

# 热-机械循环训练及高温对 Fe-Mn-Si 系记忆合金耐腐蚀性能的影响

张楷 郭芝斌 李明 罗小飞

中国电建集团透平科技有限公司, 四川 成都 610045

**[摘要]**文中研究了热-机械循环训练及高温对 Fe-Mn-Si 系记忆合金耐腐蚀性能的影响, 并采用失重法、光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 等表征, 结果显示: 热-机械循环训练后的记忆合金耐腐蚀性能低于未经过训练的合金, 随着循环次数的增加, 合金在 5%NaOH 溶液中的耐腐蚀性能呈下降趋势。对于 304 不锈钢及 Fe-Mn-Si 系形状记忆合金来说, 将其放置于高温高压腐蚀环境中, 后者的耐腐蚀性更为优越, 并且, 温度逐步上升, 其耐腐蚀能力不会出现明显减弱。

**[关键词]**机械循环; 试验材料; 影响

DOI: 10.33142/aem.v4i6.6288

中图分类号: TG139.6

文献标识码: A

## Effect of Thermal Mechanical Cycle Training and High Temperature on Corrosion Resistance of Fe Mn Si Memory Alloy

ZHANG Kai, GUO Zhibin, LI Ming, LUO Xiaofei

PowerChina Turbo Technologies Co., Ltd., Chengdu, Sichuan, 610045, China

**Abstract:** The effects of thermal mechanical cycle training and high temperature on the corrosion resistance of Fe Mn Si memory alloy were studied, and characterized by weight loss method, optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM). The results show that the corrosion resistance of memory alloy after thermal mechanical cycle training is lower than that of untrained alloy. With the increase of cycle times, the corrosion resistance of the alloy in 5% NaOH solution showed a downward trend. For 304 stainless steel and Fe-Mn-Si shape memory alloy, the corrosion resistance of the latter is better when they are placed in the environment of high temperature and high pressure corrosion, and the corrosion resistance will not be significantly weakened when the temperature rises gradually.

**Keywords:** mechanical cycle; test materials; influence

### 1 试验材料及工艺

本文采用工业纯铁、金属锰、金属硅、金属铬、电解镍作为原材料, 并在 ZG-25A 型真空感应熔炼炉中熔炼并浇铸。原始铸锭尺寸为  $\Phi 78\text{mm} \times 160\text{mm}$ , 重 5.5Kg。材料化学成分见表 1。

表 1 实验材料化学成分

Mn	Si	Cr	C	Ni	Fe
17.32	4.47	7.89	< 0.02	4.60	Bal

热-机械循环训练材料选用快速凝固材料及铸态材料, 初始样品尺寸为  $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 3\text{mm}$ , 预变形量选取  $\varepsilon = 5\%$ 、 $\varepsilon = 10\%$ 。本实验中耐腐蚀性能测定采用电化学腐蚀、失重法两种。电化学腐蚀实验中, 辅电极、参比电极分别采用铂电极、标准甘汞电极; 腐蚀溶液为: 5%NaOH 溶液, 15%NaOH 溶液, 5%HCl 溶液, 15%HCl 溶液。

### 2 实验结果及分析

#### 2.1 热-机械循环训练对 Fe-Mn-Si 系记忆合金耐腐蚀性能影响

热-机械循环训练依靠引进缺陷显著提高了 Fe-Mn-Si 系记忆合金的形状记忆效应, 证明了该方法的

实用价值。但是, 目前 Fe-Mn-Si 系记忆合金实用工况复杂, 甚至在极端的条件下使用, 这就要求 Fe-Mn-Si 系记忆合金除了要有优良的形状记忆效应之外, 还要有优良的综合性能, 良好的耐腐蚀性能就是其中之一。

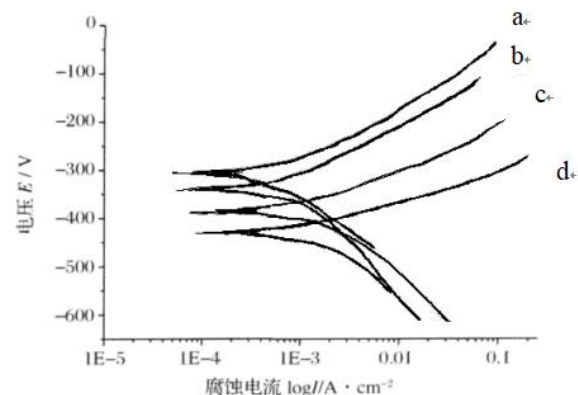


图 1 热-机械循环次数对 Fe-Mn-Si 系记忆合金耐腐蚀性能的影响

(a) 一个循环; (b) 两个循环; (c) 三个循环; (d) 四个循环

图 1 为热-机械循环次数对铸态 Fe-Mn-Si 系记忆合金耐腐蚀性能的影响。由图可知, 随着训练次数的增加, 合金的耐腐蚀性能呈下降趋势<sup>[1]</sup>。



图2 热-机械循环后 Fe-Mn-Si 系记忆合金位错图

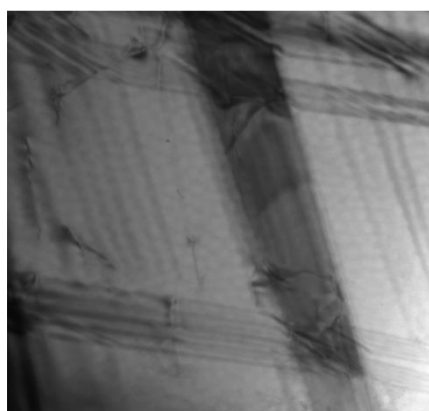


图3 热-机械循环训练后 Fe-Mn-Si 系记忆合金层错图

从热-机械循环的处理机制来看,对材料进行多次机械加工、加热,会让材料出现疲劳,进而诱发某种缺陷,比较多见的有位错、层错等。对其进行加热时,所表现出来的缺陷会加快碳化物的产生,而且缺陷数量与热-机械循环次数成正相关关系。

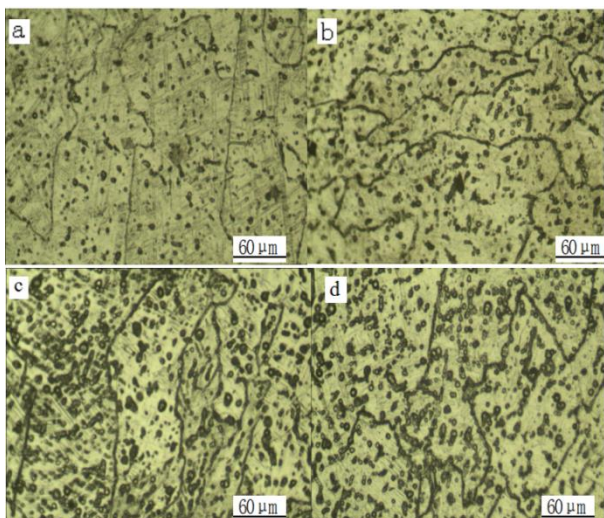


图4 热-机械训练次数对碳化物析出影响

(a)一次;(b)两次(c);三次;(d)四次

观察图4发现,热-机械循环次数越多,材料产生的碳化物的量也越大。通常来讲,碳化物大幅度增加,会削弱材料的耐腐蚀能力,还可能带来晶间腐蚀。就现阶段来看,普遍为大众所接受的观点是,碳化物的不断产生,会降低附近区域的Cr含量。从图5可以发现,碳化物颗粒剥离材料后,材料的Cr含量有一定程度的增加,对此观察也形成了证明作用。

对于与铁元素有关的材料来说,其耐腐蚀能力与Cr元素有一定联系。铁基材料在腐蚀的过程中,铁粒子是最先被腐蚀的,溶解后会产生Cr,并在材料表面堆积,产生钝化,形成表面膜,进而对材料起到保护效果,降低材料的腐蚀程度。观察图1-5b可以发现,材料腐蚀后,其表面会出现腐蚀产物膜,而该膜中Cr的含量会快速增加。然而,对于碳含量较高的材料来说,形成碳化物的过程中,会降低附近区域的Cr含量,让材料表面难以形成表面膜,这便让材料持续受到严重腐蚀,降低了材料的耐腐蚀性能。另外,碳化物的出现也会扩大材料基体与第二相的电极电位,提高腐蚀动力,降低材料额耐腐蚀性能<sup>[2]</sup>。

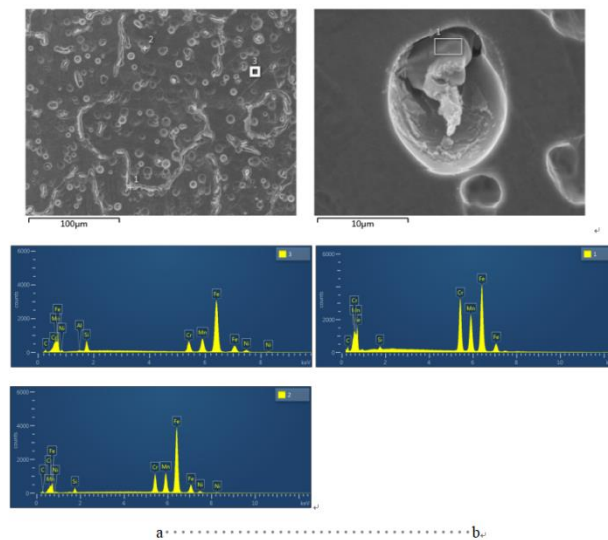


图5 腐蚀表面微区分析

(a) 基体微区分析;(b) 腐蚀产物膜微区分析

### 2.1 高温对 Fe-Mn-Si 系记忆合金耐腐蚀性能影响

随着形状记忆合金的使用范围不断扩大,其使用环境也复杂多变,如极寒极热环境,这些对材料的综合性能是一个重大考验。本文拟材料在高温下使用的前提下出发,对比研究了304不锈钢和Fe-Mn-Si系记忆合金的耐腐蚀性能,实验方法采用失重法。具体情况如下。

经过研究发现,两种材料耐腐蚀能力和温度之间的关系见图6,从该图中能观察到,温度由60℃上升至120℃,期间两种材料的腐蚀速率呈上升趋势,且304不锈钢均高于Fe-Mn-Si系记忆合金,也就是说,温度越高,材料的耐腐蚀能力就越低,且各种温度环境下,Fe-Mn-Si系记

忆合金的耐腐蚀能力均高于 304 不锈钢。其中,90℃以前,304 不锈钢腐蚀速率上升速度较快,即耐腐蚀能力下降较快,90℃之后,其腐蚀速率的上升速度相对较缓,耐腐蚀能力呈缓慢下降趋势。与 304 不锈钢相比,Fe-Mn-Si 系记忆合金在 60℃至 120℃之间,其腐蚀速率均呈缓慢上升趋势,也就是说,其耐腐蚀能力下降较为缓慢,相对稳定。

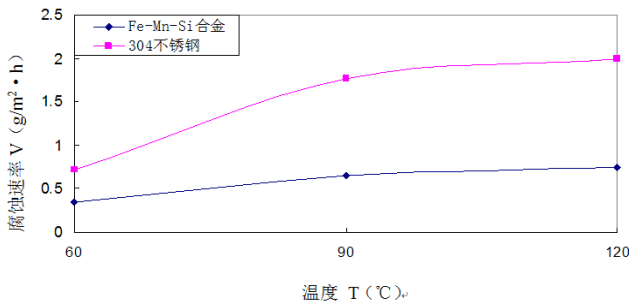


图 6 温度对 Fe-Mn-Si 系记忆合金耐腐蚀性能影响

对试验结果进行研究分析,认为温度会影响材料的耐腐蚀能力,是因为材料的表面膜具有一定的温度敏感性,表面膜会随着温度的变化而发生一定改变。从图 7 观察到,材料表面存在这一定的腐蚀坑,当然,由于材料的品种不同,腐蚀坑的分布密集度也有所不同,在温度一定的情况下,Fe-Mn-Si 系记忆合金的腐蚀坑要少于 304 不锈钢,也就是说,相对于 Fe-Mn-Si 系记忆合金,304 材料的表面膜的温度敏感程度更高,温度越高,其表面膜的破坏性就越大,耐腐蚀能力就越低。结合图 6,可以认为,温度在 60℃至 120℃之间时,Fe-Mn-Si 系记忆合金的表面膜会随温度的变化,产生持续的破坏,破坏速度相对稳定,其腐蚀速率也区域稳定,材料的耐腐蚀能力下降平缓。对于 304 不锈钢来说,90℃前后,表面膜对温度的敏感度存在一定差异,90℃之前,温度敏感度较高,变化幅度较快,对表面膜破坏的增速较快,使得该材料腐蚀率上升较快;90℃破坏速度之后,表面膜对温度的敏感度变小,对表面膜破坏的增速放缓,材料的耐腐蚀性能下降也相对较缓。

也就是说,Fe-Mn-Si 系记忆合金的耐腐蚀能力受温度的影响较小,温度在 60℃至 120℃之间,均能维持较好的耐腐蚀能力,这可能和该材料的含碳量低有关。

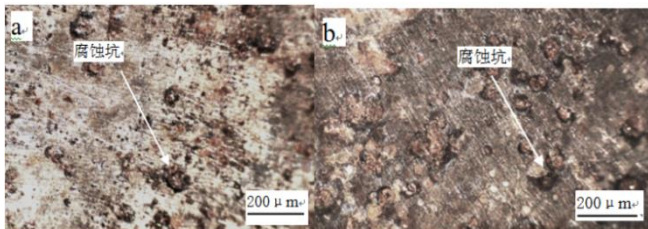


图 7 Fe-Mn-Si 系记忆合金、304 不锈钢的腐蚀表面图

(a) Fe-Mn-Si 系记忆合金; (b) 304 不锈钢

有学者指出,碳含量对材料的耐腐蚀能力有一定影响。

若材料的含碳量较高,会逐步产生一定量的碳化物,碳化物对材料的耐腐蚀能力影响不大,但在产生碳化物过程中,会让材料中的铬出现损失,这便会降低材料的耐腐蚀能力。就现阶段来看,普遍为大众所接受的观点是,铬的存在,会加快材料表面膜的形成,并促使其均匀化,进而起到保护效果。材料在腐蚀的过程中,铁粒子是最先被腐蚀的,溶解后会产生 Cr,并在材料表面堆积,产生钝化,形成表面膜,进而对材料起到保护效果,降低材料的腐蚀程度。然而,对于碳含量较高的材料来说,形成碳化物的过程中,会降低附近区域的 Cr 含量,让材料表面难以形成表面膜,这便让材料持续受到严重腐蚀,降低了材料的耐腐蚀性能,304 不锈钢材料便是如此。而本研究中的另一材料——Fe-Mn-Si 系记忆合金,其碳含量明显少于 304 不锈钢,所生产的碳化物也明显变少,不会对附近 Cr 含量造成太多影响,材料在腐蚀过程中,铁粒子被腐蚀后,能够溶解生成 Cr,进而钝化产生表面膜,对材料起到较好的保护效果,大幅度减少材料的腐蚀程度,所以,Fe-Mn-Si 系记忆合金具有较为优越的耐腐蚀性能。

### 3 结论

(1)热-机械循环训练后的记忆合金耐腐蚀性能低于未经过训练的合金,随着循环次数的增加,合金在 5%NaOH 溶液中的耐腐蚀性能呈下降趋势。

(2)对于 304 不锈钢及 Fe-Mn-Si 系形状记忆合金来说,将其放置于高温高压腐蚀环境中,后者的耐腐蚀性更为优越,并且,温度逐步上升,其耐腐蚀能力不会出现明显减弱。

### 【参考文献】

[1] PY Li,HJ Yu,SL Dai,DB Liu SC Chai.Development of High Damping Aluminum Alloys and Composites Using Rapidly Solidified Powder Metallurgy Process[J].Materials Science Forum,2003 (8):426-432.

[2] 杨军,杨眉,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应力松弛的影响[J].金属功能材料,2009,16(6):5-7.

[3] 张德康.不锈钢的局部腐蚀[M].北京:科学出版社,1982.

[4]Lubors,ke cheng .etalamorphous metals alloys[M].beijin:matallurgical industrypress,1989.

作者简介:张楷(1985.9-),四川成都,工程硕士,中级工程师,生产工艺及生产管理;郭芝斌(1988.4-),四川成都,学术型硕士,生产工艺及生产管理;罗小飞(1974.3-),四川蒲江,大学本科,工程师,通风机生产工艺技术;李明(1988.3-),四川简阳,硕士,工程师,从事车间管理工作。