

# 电脉冲处理对 FeMnSiCrNiNbC 合金 NbC 析出及记忆效应的影响

刘文博, 李 宁, 杨世洲, 文玉华

(四川大学, 四川 成都 610065)

**摘 要:** 研究了电脉冲处理对 FeMnSiCrNiNbC 合金形状记忆效应的影响, 并对其微观机理进行初步探讨。结果表明, Fe17Mn5Si8Cr5Ni0.5NbC 合金经 5% 预变形, 300 V, 1 Hz 电脉冲处理 13 次后形状回复率达到 80%, 比 800 °C 时效 1000 s 获得的最大值提高 12%。SEM 分析表明, 电脉冲处理可在极短的时间内加速诱导大量、细小的 NbC 颗粒在基体内析出, 进而有效地改善了合金的记忆性能并提高了效率。

**关键词:** 电脉冲处理; 加速诱导; NbC 沉淀; 形状记忆效应

中图分类号: TG139+.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0164-04

自 1982 年 Sato et al<sup>[1]</sup>在单晶 Fe-Mn-Si 合金中发现优异的形状记忆效应 (SME) 以来, 围绕这类合金进行了大量的研究<sup>[2-4]</sup>。因为 FeMnSi 系形状记忆合金除具有合金强度高、塑性好、易加工、可以焊接和价格低廉等优点外, 还具有耐蚀性好、相变点高、热滞大的特点, 在一次性连接紧固件, 特别是管接头中有着广泛的应用前景。但是形状恢复率比 NiTi 基和 Cu 基低, 影响了它的工程应用。为了获得更好的形状记忆性能、扩大其应用领域, 一些学者提出热机械循环训练处理即变形加中间退火的反复过程来改善合金的性能<sup>[5,6]</sup>。但其处理工艺繁琐、对复杂形状难于操作的弊端, 又限制了其在工程实际领域的应用。

FeMnSiCrNi 系合金的形状记忆效应源于应力诱发  $\epsilon$  马氏体转变及其逆转变, 而造成其记忆性能较差的一个重要原因是应力诱发  $\epsilon$  马氏体转变时往往伴随有塑性滑移发生<sup>[7-9]</sup>。S. Kajiwara et al<sup>[10]</sup>、Y. H. Wen et al<sup>[11]</sup>和刘文西等人<sup>[12]</sup>提出在 FeMnSiCrNi 系合金中添加 Nb 和 C 元素, 并通过形变时效析出 NbC, 强化  $\gamma$  母相, 增加全位错滑移应力与  $\epsilon$  马氏体诱发应力之差  $\Delta\sigma$ , 能有效地抑制变形过程中塑性滑移的引入, 让更多的形变由应力诱发  $\epsilon$  马氏体来承担, 从而改善合金的形状记忆效应。

电脉冲处理技术作为一种新兴的材料处理和制备手段, 具有快速加热、复合电磁力、降低热动力学势垒、高速电子冲击等特点<sup>[13]</sup>, 其作用于材料时所产生的磁、热、力等效应对材料的成分、组织状态以及

材料内部原子的扩散、位错的增值与运动等都有特殊的影响<sup>[14]</sup>, 因而越来越广泛地应用于材料研究的各个领域。基于母相强化和电脉冲的特殊功效, 认为电脉冲处理能加速诱导第二相析出、提高其形核率并抑制随后第二相长大过程, 获得数量更多、尺寸更为细小的第二相来强化  $\gamma$  基体, 进而有望进一步提高合金的形状记忆效应。

本研究基于以上思路, 借助热力学与动力学的理论, 研究电脉冲处理对第二相析出的影响, 并阐明其对形变后 Fe17Mn5Si8Cr5Ni0.5NbC 合金 SME 的影响机制。结果表明, 该方法能够有效地加速诱导大量细小 NbC 析出且极大缩短析出时间, 改善了合金的记忆性能。

## 1 实验方法

试验合金用工业纯铁、金属锰、金属硅、金属铬、电解镍、石墨、氮化铬铁、铌铁为原料, 在氩气保护下于 ZG-25A 型真空感应炉内熔炼、浇注。铸锭尺寸为  $\Phi 78 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ , 重 5.5 kg。为了消除铸锭的成分不均匀性, 铸锭先经 1373 K 均匀化退火 15 h, 车掉表面氧化皮后, 在始锻温度 1373 K 下热锻成  $\Phi 15 \text{ mm}$  的圆棒, 再在同样温度下经 3 次旋锤成  $\Phi 3.5 \text{ mm}$  的丝材。 $\Phi 3.5 \text{ mm}$  的丝材经 8 道冷拉 (中间退火工艺为 1273 K, 10 min) 成  $\Phi 1.5 \text{ mm}$  的丝材。合金的化学成分 (质量分数, 下同) 为: Mn 16.78%, Si 5.50%, Cr 8.23%, Ni 4.77%, Nb 0.48%, C 0.04%, 其余为 Fe。

收稿日期: 2008-01-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50501015)

作者简介: 刘文博, 男, 1983 年生, 硕士生, 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85405320

从  $\Phi 1.5\text{ mm}$  丝材上剪取长度为  $140\text{ mm}$  的丝，并校直，为了消除冷加工和校直过程中产生的应力诱发  $\epsilon$  马氏体和晶体缺陷，并使试样测试前记忆的原始形状为直线，须将较直后的丝材置于直不锈钢管内、约束条件下于  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  保温  $30\text{ min}$  后水淬。

室温条件下将固溶淬火态丝材在 CSS-221 电子万能试验机上进行 5% 预变形量的拉伸后分为两组，一组采用自制的电脉冲发生器，将导线连接到变形后的丝材两端，在室温下进行  $300\text{ V}$ ， $1\text{ Hz}$  电脉冲处理不同次数（总处理时间=处理次数/频率）；另一组采用 Y. H. Wen et al [11] 获得的形变时效的最佳热处理工艺参数，在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时效不同时间（作为对比）。最后，采用弯曲变形法测定合金的形状恢复率  $\eta$  [15]。选取弯曲预变形量为 5%。

显微组织的观察在 JSM-5910LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行。

## 2 结果及讨论

### 2.1 形变后电脉冲处理对合金形状记忆效应的影响

将进行 5% 预变形后的两组丝材经上述不同工艺处理后，分别测量其形状恢复率  $\eta$ ，其结果如图 1 所示。

由图 1 可见，合金经 5% 预变形后，通过  $300\text{ V}$ ， $1\text{ Hz}$  电脉冲处理  $13\text{ s}$  时，形状恢复率 ( $\eta$ ) 达到 80%，比  $800\text{ }^\circ\text{C}$

$^\circ\text{C}$  时效  $1000\text{ s}$  获得的最大值 72% 提高 12%。电脉冲处理不仅进一步改善了记忆性能，而且显著提高了效率。

### 2.2 形变后电脉冲处理对 NbC 颗粒析出的影响

图 2 给出了预变形 5% 的合金，分别经  $300\text{ V}$ ， $1\text{ Hz}$  电脉冲处理  $13\text{ s}$  和  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时效  $1000\text{ s}$  的第二相 SEM 照片。从中可以看出与  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时效  $1000\text{ s}$  相比，电脉冲处理  $13\text{ s}$  的基体中析出更多第二相，且尺寸更为细小。表 1 为图 2 中第二相的能谱分析。结果表明，这些第二相都为富 Nb、富 C 相，其他元素含量都较低，并且 Nb 与 C 的原子分数比近似为 1:1，因此可以确定这些第二相为 NbC。

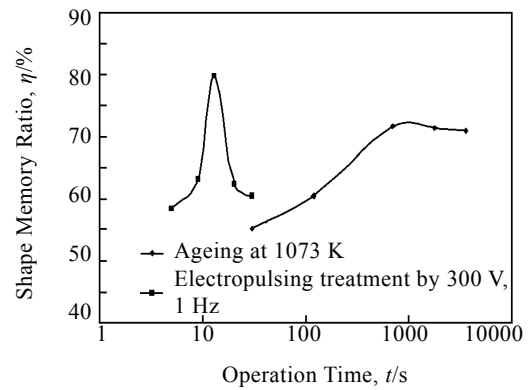


图 1 形变后电脉冲处理时间对合金形状恢复率  $\eta$  的影响  
Fig.1 Effect of electropulsing treatment on the shape recovery ratio( $\eta$ ) after 5% pre-deformation

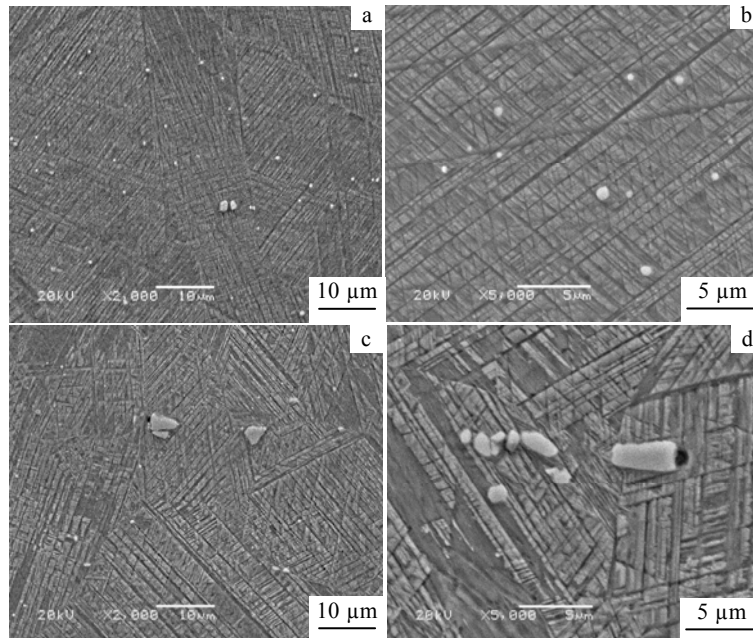


图 2 合金经 5% 预变形后经电脉冲处理及时效处理的第二相 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the second phases: (a) and (b) electropulsing treatment at  $300\text{ V}$ ， $1\text{ Hz}$  for  $13\text{ s}$  and (c) and (d) ageing at  $1073\text{ K}$  for  $1000\text{ s}$  after 5% pre-deformation

表 1 电脉冲和时效处理析出第二相的能谱分析

**Table 1 Chemical compositions of the second phases by EDS analysis through electropulsing treatment and ageing (at%)**

Elements	Electropulsing treatment	Ageing
C	46.98	47.76
Si	0.13	0.33
Cr	0.70	0.42
Mn	1.27	0.8
Fe	3.46	2.3
Ni	0.14	0.16
Nb	47.32	48.23

### 2.3 讨论

第二相的析出是一个原子扩散、形核和长大的过程。电脉冲处理除具有热效应外，还具有复合电效应<sup>[13]</sup>，其产生的电磁力不仅能够加速原子迁移，而且可以使原子脱离其平衡结点位置，形成空位<sup>[16]</sup>，有利于空位扩散激活能 Q 的降低，加速 Nb 和 C 原子的扩散。当这些运动的原子遇到晶体缺陷，如  $\gamma/\epsilon$  界面时，由于受阻而堆积，造成原子的偏聚。而后当浓度起伏、能量起伏以及结构起伏超过某一容限时，即有利于 NbC 晶坯的形成。

合金在预变形过程中，产生了大量的应力诱发  $\epsilon$  马氏体，这些  $\gamma/\epsilon$  界面为 NbC(非均匀)形核提供了更多有利位置，大大降低了临界形核功，显著提高了形核率。NbC 核心数量的骤然增多导致基体中很难再有充足的 Nb、C 原子通过原子的长程扩散进一步使 NbC 长大，因而获得尺寸更为细小的 NbC 颗粒。此为预变形后电脉冲处理可在极短的时间内加速诱导大量、细小的 NbC 在基体内析出的原因。

由位错绕过机制，位错通过第二相的临界应力可以用 Orowan 公式<sup>[17]</sup>来评价：

$$\Delta\tau = \alpha f^{1/2} \gamma^{-1}$$

式中， $f$  为第二相的体积分数， $\gamma$  为第二相的半径， $\alpha$  为比例系数。

由 Orowan 公式可以看出，NbC 数量越多，尺寸越小，强化效果就越好。

Fe17Mn5Si8Cr5Ni0.5NbC 合金形变后电脉冲处理，正是由于析出数量更多且尺寸更小的 NbC 颗粒来有效强化  $\gamma$  基体，增加全位错滑移应力与  $\epsilon$  马氏体诱发应力之差  $\Delta\sigma$ ，抑制不可逆塑性变形的发生，使更多的形变由应力诱发  $\epsilon$  马氏体来承担<sup>[11]</sup>，从而获得比时效处理更佳的形状恢复率。

电脉冲处理为材料提供了一种周期性的瞬态高能量。这种周期性的能量输入不仅可以显著影响碳化物

的数量及尺寸，而且对于碳化物的形貌及分布也有很大影响，关于后者的研究工作正在进行当中。

### 3 结 论

1) 与形变时效相比，预形变后电脉冲处理不仅可以进一步改善记忆性能，而且极大缩短  $\eta$  达峰值的时间，明显提高了效率。

2) 与形变时效相比，预形变后电脉冲处理可在极短的时间内加速诱导大量、细小的 NbC 颗粒在基体内析出。

### 参考文献 References

[1] Sato A, Soma K, Mori T. *Acta Metal*[J], 1982, 30: 1901

[2] Yang J H, Chen H, Wayman C M. *Metallurgical Transactions A*[J], 1992, A23: 1439

[3] Andrade M S, Osthuess R M, Arruda G J. *Materials Science and Engineering*[J], 1999, (A273~275): 512

[4] Kajiwarra S. *Materials Science and Engineering*[J], 1999, (A273~275): 67

[5] Otsuka H, Yamada H, Maruyama T *et al. ISIJ Int*[J], 1990, 30: 674

[6] Kajiwarra S. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, (273~275): 67

[7] Tsuzaki T, Natsume Y, Tomota Y *et al. Scripta Metall et Mater*[J], 1995, 33: 1087

[8] Maki T, Tsuzaki K. *Proc of ICOMAT-92*[C]. California: Monterey Irnst for Adv Studies, 1993

[9] Dunne D P, Li H. *Trans Mar Res Soc Jpn*[J], 1994, 18B: 955

[10] Dong Z Z, Kajiwarra S, Kikuchi T *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53: 4009

[11] Wang Shanhua(王杉华), Wen Yuhua(文玉华), Zhang Wei(张伟) *et al. Journal of Alloys and Compounds*(金属间化合物)[J], 2007, 437: 208

[12] Dong Zhizhong(董治中), Liu Wenxi(刘文西), Chen Jinming(陈金铭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 927

[13] Zhang W, Sui M L, Zhou Y Z *et al. Micron*[J], 2003, 34: 189

[14] Yang Lihong(杨丽红), Huang Jinliang(黄金亮), Yin Piao(殷鏢). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2003, 2: 51

[15] Wen Yuhua, Yan Mi, Li Ning. *Scripta Mater*[J], 2004, 50: 835

[16] Hans Conrad. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 287: 227

[17] Pan Jinsheng(潘金生) *et al. Elements of Material Science*(材料科学基础)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 590

## Influence of Electropulsing Treatment on the Shape Memory Effect and Precipitation of NbC in Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Nb-C Alloy

Liu Wenbo, Li Ning, Yang Shizhou, Wen Yuhua  
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In order to further enhance shape memory effect (SME) and improve treatment process in Fe-based shape memory alloys, a pre-deformed Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Nb-C alloy was subjected to a electropulsing treatment. The results show that the shape memory ratio reached the maximum 80% for the specimen subjected to a 5% pre-deformation and the electropulsing treatment at 300 V and 1 Hz for 13 times, which is 12% greater than that subjected to an ageing at 800 °C for 1000 s. In addition, it is found by SEM observation that the electropulsing treatment can induce a large amount of NbC precipitates with small sizes in the bulk at a short time, therefore, improve the shape memory property and increase the efficiency of shape memory effect efficiently.

**Key words:** electropulsing treatment; accelerative induction; NbC precipitates; shape memory effect (SME)

---

Biography: Liu Wenbo, Candidate for Master, School of Manufacture Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85405320, E-mail: liuwenbo\_8338@163.com