

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※

※

※

熱處理對銅鋁錳形狀記憶合金之麻田散體相

※

※

之結構及穩定化效應之研究

※

※

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 88-2216-E-002-042

執行期間：88年 05月 01日至 89年 07月 31日

計畫主持人：王文雄 國立台灣大學材料科學與工程學研究所教授

共同主持人：徐永富 國立台北科技大學材料與資源工程技術系副教授

計畫參與人員：黃育麒、楊子賢 國立台灣大學材料科學與工程學研究所研究生

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學材料科學與工程學研究所

中華民國 89年 09月 01日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告  
熱處理對銅鋁錳形狀記憶合金之麻田散體相之結構及穩定化效應之研究  
The Effect of Heat Treatment on Martensite Structure and Stabilization  
in a Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy

計畫編號：NSC 88-2216-E-002-042

執行期限：88年05月01日至89年07月31日

主持人：王文雄 國立台灣大學材料科學與工程學研究所教授

共同主持人：徐永富 國立台北科技大學材料及資源工程技術系副教授

計畫參與人員：黃育麒、楊子賢 國立台灣大學材料科學與工程學研究所研究生

### 中文摘要

本實驗中兩種銅鋁錳合金，在進行直接淬火及不同溫度下的階段淬火後，皆具有熱彈性麻田散體之特性。Cu-8Al-10Mn(wt%)合金的性質普遍優於在同樣熱處理條件下的Cu-8Al-9Mn合金。而在同樣的合金成份下，直接淬火試片則會優於階段淬火試片。當合金採取階段淬火後，試片在光學顯微鏡下觀察到有許多的 $\alpha_1$ -plates析出，並且在TEM高倍觀察下看到許多的 $\gamma_2$ (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>)析出物，兩者共同造成了合金的性質劣化，並且使得變態溫度升高；另一方面，採取階段淬火的試片，雖未明顯地增大序化程度，然而卻可有效地降低麻田散體安定化的現象。

### Abstract

Both of the two Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys (SMA) possess shape memory effect (SME) after direct-quench and step-quench heat treatment. In general, the properties of Cu-8Al-10Mn(wt%) alloys are superior to those of Cu-8Al-9Mn alloys; while under the same chemical compositions, direct-quenched specimen possess better SME than step-quenched ones. After step-quenching, lots of  $\alpha_1$ -plates were observed under OM/SEM observation. Moreover,  $\gamma_2$  precipitants were seen under highly magnified TEM. Working together they deteriorate the shape memory effect and increase the martensitic transformation temperatures. On the other hand, although the order structure was not significantly enlarged, however the martensite stabilization was efficiently being reduced.

### 一、計畫緣由與目的

銅基形狀記憶合金中的安定化現象，係指在淬火至麻田散體及持溫一段時間後，由麻田散體變態回母相之起始( $A_s$ )及結束( $A_f$ )溫度會提高的現象。麻田散體安定化現象對於銅基形狀記憶合金而言，是個相當普遍而嚴重的問題，也限制了銅基形狀記憶合金之應用，極待克服。因此為了了解CuAlMn合金之麻田散體安定化現象，有必要研究麻田散體之顯微組織及結晶構造隨著時效及熱處理產生之變化。根據Roh<sup>[1]</sup>等人的研究結果顯示，母相之序化結構及序化程度不同會使麻田散體結

構隨之變化。若母相為DO<sub>3</sub>序化結構，麻田散體結構為N18R(orthorhombic)，若母相為L2<sub>1</sub>序化結構，麻田散體結構則為M18R(monoclinic)。在本計畫中選擇適當成份之CuAlMn合金，以直接淬火及階段淬火的方式，配合不同溫度的時效處理，探討麻田散體之序化結構、序化程度及顯微組織之變化情形。希望能進一步了解CuAlMn合金之麻田散體安定化現象及其形成的機制。

### 二、實驗方法

本實驗係以真空電弧熔煉法配製兩種不同成份之銅鋁錳合金，成份見表1。將鑄錠置於高溫真空爐中950°C保持24小時，使材料均質化，再經由600°C熱軋成1mm及0.6mm厚平板，然後以慢速切片機切成60mm×2mm×1mm尺寸之電阻試片及60mm×2mm×0.6mm彎曲試驗試片。試片在910°C下進行10分鐘之固熔處理後，分別進行直接淬火(Direct quench)及階段淬火(Step quench)兩種熱處理。前者利用自由落體方式直接淬在室溫的水中，而後者則分別淬在100°C、150°C及200°C油浴中，持溫十秒鐘後浸入室溫的水中。麻田散體變態溫度係經由四點探針電阻測定，其升降溫速率為10°C/min。形狀回復率則以彎曲試驗法求得，顯微組織係利用光學顯微鏡(OM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)及穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察，結晶構造則使用X光繞射儀搭配TEM來求得。

### 三、結果與討論

#### 3.1 熱處理與變態溫度及熱循環之關係

表2及表3中列出了兩種不同合金，在直接淬火之下、以及100°C、150°C及200°C階段淬火之下，以四點電阻所量測得到的第1次循環以及第50次循環的四點變態溫度。以下分別以810WQ、810100、810150、810200、809WQ、809100、809150及809200來簡化稱之。其中前三碼810代表試片含有8wt%Al及10wt%Mn，WQ則表示試片採取直接淬火的熱處理，而後三碼100、150、200則代表了試片的階段淬火溫度。由熱循環的結果得知，直接淬火試片無論是在麻田散體變態速率、可逆麻田散體的變態量、以及承受熱循環的能力上，皆較階段淬火試片優異。雖然有文獻指出，階段淬火試片由於在M<sub>s</sub>溫度以上持溫一段時間，會具有較完

整的序化程度，應該是會對於形狀記憶合金的變態機制有正面的幫助，然而若從本實驗中的結果來看，於 Cu-8Al-10Mn 合金中隨著階段淬火溫度的升高，其性質反而隨之劣化；Cu-8Al-9Mn 合金雖然因相結構的因素，造成了 809100 的性質反較 809150 及 809200 試片為差，然而整體而言階段淬火試片仍是普遍劣於直接淬火試片的。

由於 Cu-8Al-9Mn 試片的熱循環結果與 Cu-8Al-10Mn 的結果相差甚多，因此我們需要有更進一步的資料，才能解釋為何 809100 的熱循環性質會較 809150 及 809200 試片相差那麼多。圖 1 中，(a)、(b)、(c) 分別代表了 809100、809150 及 809200 試片的偏光顯微組織。利用偏光鏡將其組織中的各種不同相結構反射出不同的顏色來加以細分。其中，紅色及黃色的針狀部份是屬於  $\alpha_1$ -plates，顏色的不同僅是不同方向所造成。而淡藍色的叢狀部份則是麻田散體，而剩餘的部份則是殘留的母相結構。從三者的並列比較中，我們可清楚的發現在 809100 試片的結構中，其麻田散體所佔的比例遠較 809150 及 809200 試片為少，其密度明顯地較為稀疏，且麻田散體也較為細小；而反觀 809150 試片中，雖然其  $\alpha_1$ -plates 比起 809100 試片較為粗大，但是密度卻較不密集，意謂其阻擋麻田散體成長的阻力也就較小，另外，其麻田散體的尺寸在三者中最為粗大，因此其熱循環的穩定性最佳；而 809200 試片雖然其麻田散體的大小不如 809150 試片，但是其分佈卻更為密集，因此雖然在熱循環的穩定性不如 809150 試片，但是其可逆麻田散體量卻明顯地較多，形狀回復率在三者中最好，如後述之圖 5 所示。

### 3.2 合金成份對變態溫度及熱循環之影響

在不同的合金成份下，儘管只相差了一個 wt% 的 Mn 含量，在經過同樣的熱處理之後，其四點電阻曲線便有相當大的差異。其中當同樣採取直接淬火熱處理時，Cu-8Al-10Mn 的  $M_s$  溫度在室溫以下，而 Cu-8Al-9Mn 卻在室溫以上，因此常溫下兩者的相結構截然不同，受熱循環低溫時效的影響也有差別，前者可說幾近完全不受熱循環影響，然而後者則可看出有些微的麻田散體安定化的現象；此外，當兩種合金受同樣的階段淬火處理時，一般而言，Cu-8Al-10Mn 的熱處理試片皆比 Cu-8Al-9Mn 試片表現出了較佳的熱循環性、以及在數十次熱循環後擁有較快的變態速率及較多的可逆麻田散體變態量，這些事實說明了 Cu-8Al-10Mn 合金的確較 Cu-8Al-9Mn 合金在熱循環上有較佳的表现，而這些也將影響之後的形狀回復率測試結果。

### 3.3 熱處理對麻田散體安定化效應的影響

採取階段淬火的試片，根據 Humbeck 等學者的研究<sup>[2-4]</sup>，有以下的目的：(1)真實的變態溫度，(2)平衡的空孔濃度，(3)平衡的序化程度，以及(4)改善安定化現象。就本實驗的結果來看，經階段淬火後的試片，其在經過 50 次的熱循環之後， $A_s$  溫度並不會像直接淬火試片般地出現大幅上升的情形，可由空孔濃度的觀點來加以解釋：銅基形狀記憶合金中的空孔移出所需能量相當低，只要很短的

時間便可使得合金中殘存的空孔數目大量減少。而空孔正是造成麻田散體安定化的一個主要原因之一，由實驗結果可知，經過階段淬火之後，合金在歷經 50 次的熱循環後，其麻田散體安定化的現象的確獲得了改善。

### 3.4 熱處理與顯微組織之關係

圖 2 為 Cu-8Al-10Mn 在經過直接淬火、100°C、150°C 及 200°C 階段淬火後之光學顯微組織圖。圖 3 則為 Cu-8Al-9Mn 所得。由圖 2(a) 中可看出，經過直接淬火的 Cu-8Al-10Mn 試片，在常溫下的組織都是母相結構。而這些母相結構，大部份是高溫非序化的  $\beta$  母相。經過階段淬火後的試片，由圖 2(b)-(d) 中可看出，組織中開始出現了許多的麻田散體，表示其  $M_s$  溫度上升到了室溫之上。此外，也看到了許多的  $\alpha_1$ -plates，並且在 TEM 下，看到了許多微細的  $\gamma_2$  析出物，如圖 4 所示。而隨著階段淬火溫度的升高，其  $\alpha_1$ -plates 的數量也隨之增加，而其熱循環的性質也隨之劣化。而在 Cu-8Al-9Mn 中(圖 3)，其直接淬火的試片，常溫下的相結構中，組織大部份均為麻田散體，反應了其四點電阻曲線中  $M_s$  約為 30°C 的事實。而 Cu-8Al-9Mn 合金的階段淬火試片，其金相組織也如 Cu-8Al-10Mn 般的出現了許多的  $\alpha_1$ -plates 及  $\gamma_2$  析出物，這些也的確會造成了形狀記憶合金性質的劣化。

### 3.5 熱處理對序化程度的影響

利用合金的 X 光繞射圖中的特定繞射峰的角度差之大小，可用以判定出試片中的序化程度大小<sup>[5]</sup>。在本實驗中，採用確認  $\{1210\}$ - $\{2010\}$  及  $\{320\}$ - $\{040\}$  兩組特定的面間角度差來作為判定的準則。表 4 列出兩種合金，在不同的熱處理下，其特定面間角度差、偏離參數 S 及  $\chi$ 、以及其 a、b、c 及  $\beta$  角的變化情形。而由實驗的結果顯示，Cu-8Al-10Mn 的三個階段淬火溫度下，應是以 150°C 階段淬火的麻田散體在常溫時的相對序化程度最大，而 Cu-8Al-9Mn 中，若以整體而言是以直接淬火者居首，而若就階段淬火試片的部份來說則是以 100°C 的試片最大。然而在此處有一點必須提出說明的是，此處所得的序化程度之判定結果，其實皆有實驗上無可避免之誤差存在，若能於 TEM 下觀測到反相晶界並量測其大小，則結果方能較為準確。

### 3.6 熱處理對形狀回復率之影響

圖 5 為熱處理方式對形狀回復率的柱狀圖。實驗結果顯示，Cu-8Al-10Mn 合金的普遍形狀回復率均較佳，其中尤以 810WQ 更高達了近 93% 的回復率，顯示具有大量常溫母相的 810WQ 合金於變態過程中幾近可以完全不受阻礙。而隨著階段淬火溫度的提升，形狀回復率則是逐漸下降，但是若以兩種合金來看，Cu-8Al-10Mn 還是普遍優於 Cu-8Al-9Mn 合金。而實驗中也發現，Cu-8Al-10Mn 系列熱處理試片，在升溫至  $A_f$  以上的母相溫度後，當其冷卻回到室溫時，出現了雙向回復的情

形，實驗中觀測到了 Cu-8Al-10Mn 普遍皆有此種雙向回復的情形，但少了 1wt%Mn 的 9Mn 系列卻完全付之闕如，此種情形相當有趣，值得進一步深入探討。

### 3.7 熱處理對相結構的影響

藉由 X 光繞射分析搭配 TEM 的繞射圖，我們可以定出合金在經過了直接淬火及階段淬火後的麻田散體屬於何種結構。由 X 光繞射圖中，利用單斜晶系(Monoclinic)的公式，可算出合金的 a、b、c 及  $\beta$  值，結果可知大部份的合金均是屬於單斜的組織，然而此結果必須經由 TEM 的繞射圖來加以確認後方可精確得證。圖 6 為 809150 試片的擇區繞射圖，於圖(a)中我們可以看到[010]Zone 中(0018)與(600)之夾角  $\beta \neq 90^\circ$ ，約為  $89^\circ$ ，此點與 XRD 的結果相符；而且在圖(b)之[230]Zone 繞射圖中可看到(326)及(3212)的繞射點，因此更可進一步的確定其為 M18R 結構。而這些結果與 XRD 繞射分析相互對照後，便可確認出 809150 試片確實是屬於 M18R 的結構。

### 四、結論

1. 本實驗之兩種合金，不論是在直接淬火或是階段淬火下，皆具有熱彈性麻田散體變態之特性。
2. Cu-8Al-10Mn 試片，不論直接或是階段淬火處理均大約可視為無麻田散體安定化的現象；Cu-8Al-9Mn 明顯地會受到熱循環（低溫時效）的影響，其上昇幅度以直接淬火者最為輕微，而階段淬火試片中則以 100°C 階段淬火之性質最

差。整體而言，Cu-8Al-9Mn 比起 Cu-8Al-10Mn 普遍來說安定化現象嚴重許多。

3. 兩種合金在採取階段淬火下，常溫下的相結構均相當複雜，為  $\beta_1'$  麻田散體、 $\alpha_1$ -plates 變韌體、 $\gamma_2$  析出物以及殘留的高溫非序化母相  $\beta$  相之混合，差別則在於相對數量以及分佈情形，而形狀記憶效應受這些不同相之分佈情形影響非常大。
4. 由 XRD 的結果得知，Cu-8Al-10Mn 中以 150°C 階段淬火的麻田散體相之相對序化程度最大，而 Cu-8Al-9Mn 中則是以直接淬火者居首。
5. 所有的合金中，以 Cu-8Al-10Mn 直接淬火之形狀回復率最佳，而直接淬火試片的形狀回復率，普遍優於階段淬火處理的試片。
6. 在 TEM 下，確實地觀測到了  $\gamma_2$  的析出情形，而且其大小及數量隨著階段淬火溫度的上升而增加，它與同時增加的  $\alpha_1$ -plates 以及  $\alpha$  相，共同造成了記憶合金性質的劣化。

### 參考文獻

1. D.W.Roh, E.S. Lee, and Y.G.Kim, Metall. Trans., vol. 23A 1992, p.2753.
2. L. Delaey, T. Susuki and J. Van Humbeeck. Scripta Metall. Vol.18 1984,p.899.
3. S J. Van Humbeeck, Jan Janssen, Mwamba-Ngoie and Luc Delaey, Scripta Metall. Vol.18, 1984 pp.893-898.
4. J. Van Humbeeck, J. Segers and L. Delaey, Scripta Metall. Vol.19, 1985 pp477-480.
5. Z.G. Wei and D.Z. Yang, J. Mater. Sci. Technol. Vol.11, 1995, p.409

表 1 預定合金化學組成(wt%)與 EPMA 測定結果

Cu-8Al-10Mn	配置	EPMA 結果
Cu	82%	81.91%
Al	8	8.04%
Mn	10%	10.05%
Cu-8Al-9Mn	配置	EPMA 結果
Cu	83%	83.47%
Al	8%	7.92%
Mn	9%	8.61%

表 3 Cu-8Al-9Mn 合金經直接淬火及 100°C、150°C 及 200°C 階段淬火後，其第 1 個循環及第 50 個循環的四點變態溫度

	$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$	$A_s-A_f$
809WQ 1 <sup>st</sup> cycle	32	-6	4	40	8
809WQ 50 <sup>th</sup> cycle	52	5	18	63	11
809100 1 <sup>st</sup> cycle	76	14	28	102	26
809100 50 <sup>th</sup> cycle	N/A				
809150 1 <sup>st</sup> cycle	68	28	59	96	28
809150 50 <sup>th</sup> cycle	75	35	42	80	5
809200 1 <sup>st</sup> cycle	47	-9	7	79	32
809200 50 <sup>th</sup> cycle	90	26	18	101	11

表 2 Cu-8Al-10Mn 合金經直接淬火以及 100°C、150°C 及 200°C 階段淬火後，其第 1 個循環及第 50 個循環的四點變態溫度

	$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$	$A_s-A_f$
810WQ 1 <sup>st</sup> cycle	-45	-81	-77	-37	8
810WQ 50 <sup>th</sup> cycle	-51	-87	-77	-41	10
810100 1 <sup>st</sup> cycle	61	14	28	82	21
810100 50 <sup>th</sup> cycle	67	23	35	82	15
810150 1 <sup>st</sup> cycle	69	38	70	106	37
810150 50 <sup>th</sup> cycle	75	30	42	82	7
810200 1 <sup>st</sup> cycle	70	35	60	92	22
810200 50 <sup>th</sup> cycle	81	41	50	89	8

### 致謝

感謝國科會計畫編號 NSC88-2216-E-002-042 的經費支援。

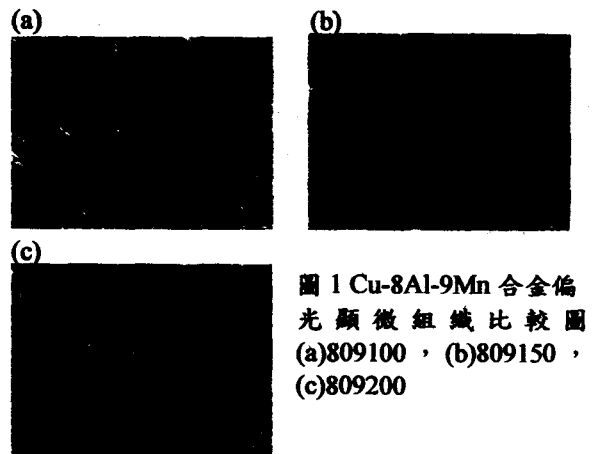


圖 1 Cu-8Al-9Mn 合金偏光顯微組織比較圖 (a)809100, (b)809150, (c)809200

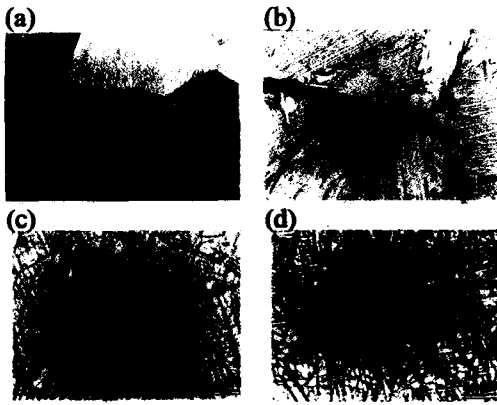


圖 2 Cu-8Al-10Mn 合金之 OM 組織 (a)810WQ, (b)810100, (c)810150, 及(d)810200

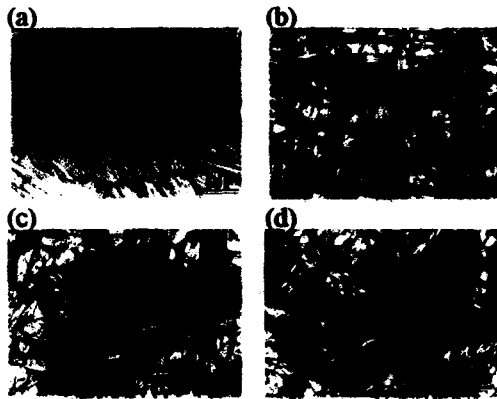


圖 3 Cu-8Al-9Mn 合金之 OM 組織 (a)809WQ, (b)809100, (c)809150, 及(d)809200

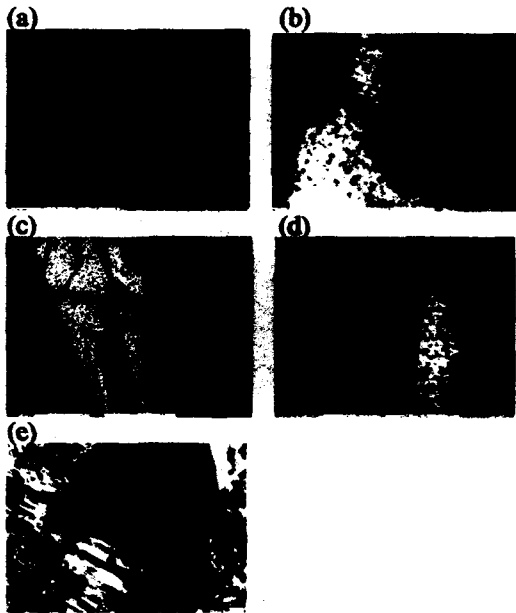


圖 4 在 TEM 下觀察到的  $\gamma_2$  析出物 (a)810100, (b)810150, (c)809100, (d)809150, 及(e)809200

表 4 兩種合金在不同熱處理下的判定序化程度大小的各項參數值

試片	a(Å)	b(Å)	c(Å)	S	$\chi$
810WQ					
810100	4.471	5.357	38.504	0.337	1.503
810150	4.493	5.296	38.307	0.356	1.567
810200	4.444	5.342	38.527	0.335	1.487
809WQ	4.448	5.285	38.257	0.365	1.576
809100	4.447	5.443	38.272	0.378	1.614
809150	4.506	5.298	39.828	0.363	1.592
809200	4.511	5.233	38.302	0.338	1.517
試片	$\phi(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\Delta 2\theta_1(^{\circ})$	$\Delta 2\theta_2(^{\circ})$	
810WQ					
810100	61.85	89.84	1.091	1.621	
810150	61.02	89.07	1.345	1.766	
810200	62.02	89.92	1.048	1.630	
809WQ	61.42	88.75	1.084	1.816	
809100	62.93	88.23	0.856	1.321	
809150	60.90	88.84	0.923	1.369	
809200	60.24	89.82	0.618	1.315	

$$\Delta 2\theta_1(^{\circ}) = \Delta 2\theta_{(112)_{\beta} \rightarrow (200)_{\alpha}}$$

$$\Delta 2\theta_2(^{\circ}) = \Delta 2\theta_{(040)_{\beta} \rightarrow (200)_{\alpha}}$$

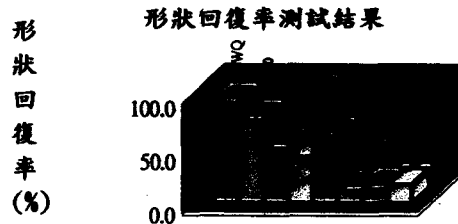


圖 5 各種合金的形狀回復率測試結果

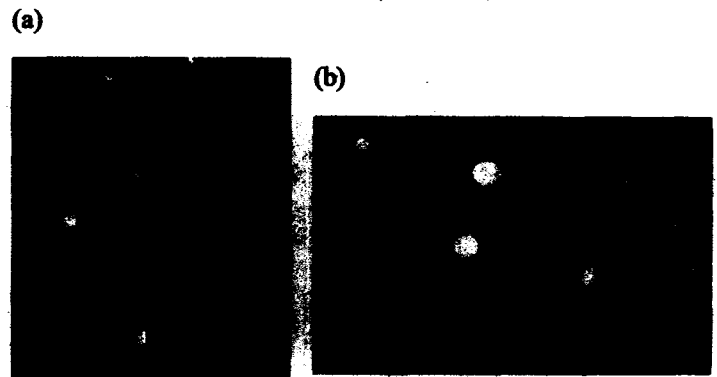


圖 6 809150 合金之擇區繞射圖, 其晶帶軸為(a)[010] (b)[230]