

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

銅鋁鎳鈹合金之形狀記憶效應及相變態研究(3/3)

A Study on the Shape Memory Effect and Phase Transformation of Cu-Al-Ni-Be Alloys

計畫編號：NSC 91-2216-E-002-017

執行期限：91年08月01日至92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系副教授

計畫參與人員：吳文傑、徐正恩 國立台灣大學材料所研究生

摘要

本實驗針對三種不同含鋁、鎳、鈹量的 Cu-Al-Ni-Be 形狀記憶合金，進行 200°C 及 350°C 恆溫時效處理。經由電阻量測試、熱循環測試、形狀回復率測試及掃描式電子顯微鏡之顯微組織觀察等實驗，來探討析出物和 Al-Ni-Be 元素對 Cu-Al-Ni-Be 形狀記憶合金的影響，並以 X 光繞射與穿透式電子顯微鏡進行相變化與結構分析的研究。

實驗結果顯示，Cu-Al-Ni-Be 合金在恆溫時效期間，麻田散體變態溫度的變化與析出物的形成有關。而由於析出物的生成，將使得變態溫度遲滯變大，形狀記憶效應亦有明顯降低的趨勢。經由 X 光繞射及穿透式電子顯微鏡分析可知，Cu-Al-Ni-Be 合金之母相為 DO₃ 結構，麻田散體則為 M18R 結構。當合金鋁含量低於共析組成(11.8wt%)時，於 200°C 恆溫時效所產生的析出物為

α_1 -plate，與麻田散體同屬 18R 結構，而在 350°C 恆溫時效下所生成之析出物，則是屬於 A₁(FCC)結構的 α 相，至於合金鋁含量高於共析組成時，則會有屬於 D8₃ 結構的 γ_2 (Al₄Cu₉)析出。這些析出物均會阻礙麻田散體變態，進而造成合金的形狀記憶效應劣化。

一、計畫緣由與目的

形狀記憶合金(Shape Memory Alloy, 簡稱 SMA)是一種能夠記憶原有形狀的機能材料，當合金在低於變態溫度下受到有限度的塑性變形後，可由加熱的方式使其恢復到變形前的形狀，這種特殊的現象稱為形狀記憶效應(Shape Memory Effect, 簡稱 SME)。

形狀記憶效應最早被發現於 Au-47.5at%Cd 合金中(1951年由美國依利諾大學 L.C.Chang 及 T.A.Read 所發現)^[1]，而到 1963年 Ti-Ni 合金的發現及運用^[2]，更使得形狀記憶合金備受重視。然而形狀記憶效應並不單只在金屬材料中發現，在陶瓷材料(Shape Memory Ceramics)^[3]與高分子材料(Shape Memory Polymers)^[4]中亦可發現到此種性質。一般形狀記憶合金種類可分為鐵系及非鐵系合金兩大類，彼此各具有不同的優缺點。非鐵系形狀記憶合金具有較優秀的形狀記憶效應及機械性質，因此工業用形狀記憶合金主要以非鐵系合金為主，其中又以 TiNi 基及 Cu 基合金^[5,6]的使用最為廣泛。TiNi 基形狀記憶合金具有各種優秀的性質(形狀記憶能力、機械性質、抗疲勞強度、耐蝕性及生物相容性佳)，而 Cu 基形狀記憶合金具有價格便宜、製程容易^[7]等優點。

Cu 基形狀記憶合金會因在使用溫度下發生時效而降低合金的形狀恢復率或造成材料脆化，因而減少材料的使用壽命，而 Cu-Al-Ni 及 Cu-Al-Be 合金具有不錯的形狀記憶特性及耐時效性^[8]。本實驗將以 Cu-Al-Ni-Be 合金做為研究材料，目的為降低鋁含量以改善 Cu-Al-Ni 的 γ_2 析出的情況，再以 Be 元素來調整其變態溫度，實驗分別配製各種不同成分的亞共析及共析附近之合金試片，並觀察在不同時效過程中析出物的種類、大小及分佈狀況，以探討時效對形狀記憶效應、變態溫度及機械性質的影響。

二、實驗方法

本實驗所配置的合金成分如表一所示，合金的熔配方式為利用真空石英膠囊在 1200°C 熔煉，因為純 Ni 顆粒之熔點高達 1453°C，熔煉後會殘留於鑄錠表面，需再以 VAR 重新熔煉一次。所得合金鑄錠再經由 850°C 熱軋成 1mm 厚平板，然後以慢速切片機切成 60mmx2mmx1mm 尺寸之電阻試片及彎曲試驗試片。試片在 850°C 下進行 10 分鐘之固熔處理後，以自由落體方式直接淬在 4°C 水中，接著分別在 200°C (25、50、100、200、300、400、500 小時)及 350°C (0.5、1、3 小時)的油浴及鹽浴槽中進行恆溫時效處理。

實驗內容包括：四點電阻之變態溫度量測、熱循環測試、形狀回復率測試、Hv 微硬度試驗、SEM 顯微組織觀察、X-ray 繞射結構分析及 TEM 顯微結構觀察。

三、結果與討論

3.1 熱循環及時效處理對變態溫度之影響

表二及表三為四點電阻所量測各種合金於熱循環及時效後所得之變態溫度。實驗所配置之合金編號將以 alloy A、alloy B 及 alloy C 來表示之(如表一所示)，而時效處理代號為使用斜線(/)分開，斜線前的數字表時效溫度(°C)，斜線後數字表時效時間(hr)，例如 200/50 表示 200°C 時效 50 小時，350/0.5 表示 350°C 時效 0.5 小時。

經由熱循環的結果可知，未經時效處理試片在經過循環測試後，試片 alloy A 有輕微的母相安定化(Ms 下降)，另外其溫度遲滯範圍也有增加的情形發生，而試片 alloy B 的變態溫度並無顯著之變化，不過其溫度遲滯範圍也略有增加，另外 alloy C 的變態溫度及溫度遲滯範圍幾乎不變，參與可逆變態的

Martensite 量亦無增減的情況，可見試片 alloy C 在未時效時具有不錯的形狀記憶效應。

在 200°C 時效期間，可以發現 alloy A 及 alloy C 雖然皆為亞共析成分 ($Al < 11.8wt. \%$)，但其經過時效後卻有明顯不同之處，alloy A 及 alloy C 時效後都有 α_1 -plate 的析出，其變態溫度應該會因為低鋁的 α_1 -plate 析出造成基地內鋁含量上升，進而使得其 Ms 溫度下降，此現象在 alloy C 中可以觀察到。然而 alloy A 經過時效處理後 Ms 溫度反而上升，其詳細原因及合理解釋必須更進一步的加以討論。共析附近試片 alloy B 在經過時效後，因為 γ_2 析出物的出現，使得其 Ms 溫度有緩慢上升的情況；另外在其電阻-溫度曲線的表現上可知亞共析試片 alloy A (如圖一(a)所示) 及 alloy C (如圖一(c)所示) 的遲滯範圍皆有增加，但是相對而言 alloy C 增加的幅度非常明顯，這是因為在 alloy C 中的 α_1 -plate 數量及密度比 alloy A 來得多且大，使得逆變態過程中 Martensite 受阻較大，進而逐漸偏離熱彈性 Martensite 型態，因此將降低形狀記憶效應，而試片 alloy B 因為 γ_2 析出物的成長，其遲滯範圍亦有增加的情況 (如圖一(b)所示)，但 γ_2 析出物的出現有助於 Ms 溫度下降，可從其電阻-溫度曲線得知參與逆變態 Martensite 量有增加的趨勢。另外由 350°C 時效結果可知亞共析試片 alloy A 及 alloy C (如圖二(a)、(c)所示) 其遲滯溫度皆有明顯增加，隨時間增加其曲線皆有呈直線的趨勢，這說明了試片的形狀記憶效應已經喪失，此外亦有 Martensite 及母相安定化情況發生，即試片需要更大的過冷度及能量才能完成變態，由圖二(b)可說明試片 alloy B 中因為高溫時效， γ_2 析出物可以在短時間快速成長，阻礙了母相與 Martensite 界面的移動，進而使其遲滯範圍明顯增加。

由以上實驗結果可知，隨時效溫度及時間增加，試片已經慢慢偏離熱彈性 Martensite 的特性，其變態溫度的變化除了析出物的生核成長造成基地成分改變之外，與其各相的自由能變化也有關連。

3.2 時效處理對形狀記憶效應之影響

利用形狀回復率的結果，可以進一步評估時效及熱循環對各合金試片之影響，表四為各試片經彎曲 90° 後之形狀回復率測試結果，在 200°C 時效過程中，可知試片 alloy B 在時效 150 小時之前還有約 94% 的回復率，但後來卻因為 γ_2 的析出造成試片有脆化的現象發生，使得試片斷裂而無任何形狀記憶效應的存在，另外試片 alloy A 與 alloy C 因為有 α_1 -plate 的析出，造成參與可逆變態的 Martensite 量下降，使得形狀回復率大幅下降，但試片 alloy C 時效後期有與基地整合性較差的 α 相析出，在實驗過程中造成試片斷裂。350°C 時效期間，因為大量析出物的析出，使得試片的形狀回復率急遽下降甚至出現試片斷裂的情況。

整體而言，200°C 時效過程中，亞共析試片 alloy A 有較佳之抗時效性，而共析試片 alloy B 則是具有較佳的形狀回復率，另外在 350°C 時效部分，因為析出物大量產生，其形狀回復量明顯下降，造成形狀記憶效應劣化，使得合金的實用性降低。

3.3 時效處理對合金硬度之影響

時效過程中，由於析出物的生核成長，對於試片的變態溫度、熱循環測試結果及形狀回復率的影響皆

有明顯的改變，當然也會改變合金的機械性質，藉由試片的硬度變化，可以更清楚地瞭解析出物對合金性質的影響。

圖三(a)、(b)為 200°C 及 350°C 時效過程中硬度變化的曲線，所有試片隨時效時間的增加，其硬度值皆有上升的趨勢，即析出物的生核成長產生析出硬化的效果，亞共析成分之試片 (alloy A、alloy C) 因為成分差異造成原材之硬度有所差異，這是因為其所固溶原子成分有關，一般而言當固溶原子越多及其半徑差值越大的效果越好，當合金硬度增加時其形狀回復率會隨之下降，這與先前之實驗結果相符。而共析成分附近之試片之硬度上升幅度就相對比較緩和，這是因為當 γ_2 析出物逐漸成長時，將析出物周遭附近之母相轉變成硬度值較低的麻田散體。

3.5 時效處理試片之 SEM 觀察

圖四(a)~(i)為各合金經時效處理後之 SEM 顯微組織，可以觀察到雖然試片 alloy A 與 alloy C 皆為亞共析成分，但是兩者在 200°C 時效過程中， α_1 -plate 的數量明顯有差異，即 alloy C > alloy A，另外在試片 alloy C (200/300) 也有觀察到 α 相的存在 (圖四(h))，解釋了其形狀回復率較 alloy A 差的原因；另外在試片 alloy B (350/3) 中觀察到 Martensite 出現於晶界附近，因為晶界處析出明顯之 γ_2 ，使得晶界附近產生 Al 元素缺乏區，導致 Ms 溫度上升，有利於 Martensite 生核成長，但其 γ_2 析出物較不易觀察，為了確實觀察 γ_2 析出物及對試片的影響，利用二次時效方式，在 350°C 持溫 3 小時後加以 450°C 持溫 2 小時，目的是為了使 γ_2 析出物生核後能夠繼續成長以方便觀察，圖五為經二次時效所觀察到約 200nm 大小之 γ_2 析出物。

3.6 時效處理試片之 TEM 觀察

(1) 母相之 TEM 顯微組織觀察

圖六為試片 alloy A、alloy B 及 alloy C 經 850°C 固溶後之母相觀察，經由分析各合金的擇區繞射圖 (SADP) 後，可確定母相為 DO₃-型超晶格結構，其試片之晶格常數分別為 alloy A ($a_0=5.78\text{\AA}$)、alloy B ($a_0=5.82\text{\AA}$) 及 alloy C ($a_0=5.80\text{\AA}$)，此外所有母相均有細微的 γ_2 顆粒均勻分佈，且以鋁含量最高之 alloy B 數量最多。

(2) Martensite 之 TEM 顯微組織觀察

為了更進一步確定其 Martensite 的結構為 N18R 或 M18R，必須加以確認下列條件：1. a 軸與 c 軸的夾角 β ，2. 在 $[2\bar{3}0]$ Zone 中 (326)、(3212) 的超晶格繞射點是否存在，因為根據結構因子公式計算正交結構 (N18R) 中，(326) 與 (3212) 平面繞射強度為零，但在單斜結構 (M18R) 卻會出現^[8]，圖七為試片 alloy B (200/200) 及 alloy B (200/300) 之 Martensite 觀察，其中由圖七(d)中可知在 $[010]$ zone 中 (0018) 與 (600) 的夾角經測量後，可得 $\beta=89.3^\circ$ ；而在圖七(i)中 $[2\bar{3}0]$ Zone 也確實觀察到 (326) 與 (3212) 繞射點出現。而試片 alloy C (200/25) 中由圖八(d)可知其 $[2\bar{3}0]$ Zone 中 (0018) 與 (320) 之 β 角為 89° ；由上述之實驗結果可知試片 alloy B 與 alloy C 之 Martensite 相為 M18R 結構，而其晶格常數：試片 alloy B 為 $a=4.471\text{\AA}$ ， $b=5.437\text{\AA}$ ， $c=38.192\text{\AA}$ ， $\beta=89.3^\circ$ ；試片 alloy C 為 $a=4.39\text{\AA}$ ， $b=5.37\text{\AA}$ ， $c=37.93\text{\AA}$ ， $\beta=89^\circ$ 。

(3) α_1 -plate 析出物之 TEM 顯微組織觀察

圖九為試片 alloy C(200/300) α_1 -plate 的明暗視野及 SADP，經分析後可知 α_1 -plate 與麻田散體具有相似之結構，晶格常數約為 $a=4.365 \text{ \AA}$ 、 $b=5.162 \text{ \AA}$ 、 $c=38.052 \text{ \AA}$ ，另外由試片 alloy A(350/3) 與 alloy C(350/3) 的 α_1 -plate 的觀察(圖九(e)、(f))，雖然兩者同為亞共析成分，但兩者於 350°C 時效部分，TEM 所觀察到的形貌卻有所差異，alloy C 的試片中可以清楚地分辨出基相、 α_1 -plate 析出物、 α 相的形貌，但是在 alloy A 中所有結構相在分辨上卻較為不易，原因應為成分差異所致。

(4) α phase 析出物之 TEM 顯微組織觀察

圖十為試片 alloy C(200/300) 所觀察到的 α 相析出物，由於 α 相與 α_1 -plate 成分相近，兩者差異僅能由其形貌判別，一般而言 α 相較粗且短，而 α_1 -plate 則是細長針狀的組織，當 α 相析出時與基相的整合性將變差，造成形狀記憶效應劣化，經 SADP 分析可知其 α 相析出物為 FCC 結構，晶格常數為 3.67 \AA 。

(5) γ_2 析出物之 TEM 顯微組織觀察

圖十一為試片 alloy B 之 γ_2 析出物觀察，在觀察時效 200、300 小時後，可以發現時效期間 γ_2 析出物大小幾乎不變，其成長並不明顯，也說明了低溫時效後期，alloy B 的硬度及 M_s 溫度的變化趨於平緩，圖十一(c)-(d) 為經二次時效後 γ_2 析出物的組織觀察，經 SADP 分析可知 γ_2 為 $D8_3$ 之超晶格結構，晶格常數為 8.65 \AA 。

3.7 alloy C 經熱循環後之差排觀察

為探討熱循環過程中是否有其他因素造成形狀記憶效應的劣化，即對熱循環後的試片加以觀察，圖十二為 alloy C 原材料未經時效處理，分別經過 50、100、150 次熱循環後的母相觀察，其中可以明顯觀察有差排的存在，且隨循環次數增加，在數量及長度上皆有所增長，這意味著合金在熱循環過程中有差排的導入，其原因可能是晶體結構上的差異或缺陷所造成，因為材料所固溶的 Al、Ni、Be 原子尺寸上稍有差異，使得母相與麻田散體之間的變態需要差排導入來補償，才能使各相之間變態完全，但由於差排是屬於不可逆，所以會殘留在基地上。

四、結論

1. 實驗所研究之合金 alloy A(Cu-11Al-4Ni-0.6Be)、alloy B(Cu-12Al-2Ni-0.4Be)、alloy C(Cu-11Al-5Ni-0.6Be)，經固溶處理後皆有熱彈性麻田散體的特性，其中基相為母相者為 DO_3 結構，而 Martensite 相結構屬於 $M18$ 結構。
2. 經 200°C 及 350°C 時效處理後，alloy A、alloy B、alloy C 的變態溫度皆有變化，主要造成的原因為析出物的產生及各相間之自由能的差異。
3. 亞共析成分試片 alloy A 與 alloy C 經時效後會有 α_1 -plate，經 SADP 分析後可知 α_1 -plate 的晶體結構與 Martensite 相同，但由於成分差異，造成形貌上有所不同，共析附近之試片 alloy B 因時效所生成之析出物經 SADP 分析後確定為 $D8_3$ 結構的 γ_2 。

4. 低溫長時間時效後之亞共析成分試片 alloy C 較 alloy A 容易生成 α 相析出物， α 相與基相的整合性較 α_1 -plate 析出物差，造成形狀記憶效應劣化；共析附近試片 alloy B 則隨時效時間及溫度增加會有 γ_2 析出，而 γ_2 的生核成長將造成基相鋁含量隨之下降，使得 M_s 溫度上升。

5. 所有試片在高溫時效後，從其電阻-溫度熱循環曲線可知合金已慢慢偏離熱彈性 Martensite，造成形狀回復率急遽下降，而低溫時效部分以共析附近試片 alloy B 的形狀回復率及 alloy A 之抗時效性表現較佳，另外試片的硬度越高者，形狀回復率越差。

致謝

感謝國科會計畫編 NSC91-2216-E-002-017 的經費支援。

參考文獻

1. L. C. Chang and T. A. Read, Trans. Met. Sci. AIME, 189(1951) p.47.
2. W. J. Buehler, J. W. Gilfrick and R. C. Wiley, J. Appl. Phys., 304(1963) p.1475.
3. D. Berlincourt, H. H. A. Krueger and B. Jaffe, J. Phys. & Chem. Solids, 25(1964) p.659.
4. C. S. Takei, In Development and Applications of Shape Memory Polymers (in Japanese), (1989) p.11.
5. C. M. Wayman, J. Met., 32(1980) p.129.
6. Hiroyasu Funakubo, Shape Memory Alloys, p.176.
7. K. Otsuka and K. Shimizu, Int. Metals Review, 31(1986) p.93.
8. S. Belkahlia, H. F. Zuyiga and Guenin, Materials Science and Engineering, A169(1993) p.119.

表一. 成分分析表

合金編號	實際成分 (wt.%)					
	Cu	Al	Ni	Be	O	N
alloy A	84.44	11.2	3.84	0.52	0.0028	0.0006
alloy B	85.22	12.13	2.23	0.42	0.0026	0.0005
alloy C	83.61	10.53	5.37	0.49	0.0028	0.0007

* Be 使用 ICP-AES 分析；O、N 使用氧氮分析儀分析；其餘使用 EPMA 分析

表二. 各試片第 1 次及第 50 次熱循環之變態溫度(°C)

合金編號	M _s	M _f	A _s	A _f	A _r -M _s	
alloy A	1 st cycle	-42	-68	-47	-30	12
	50 th cycle	-50	-68	-50	-22	28
alloy B	1 st cycle	-21	-28	-18	-10	11
	50 th cycle	-13	-33	-18	2	15
alloy C	1 st cycle	2	-10	2	12	10
	50 th cycle	1	-12	1	12	11

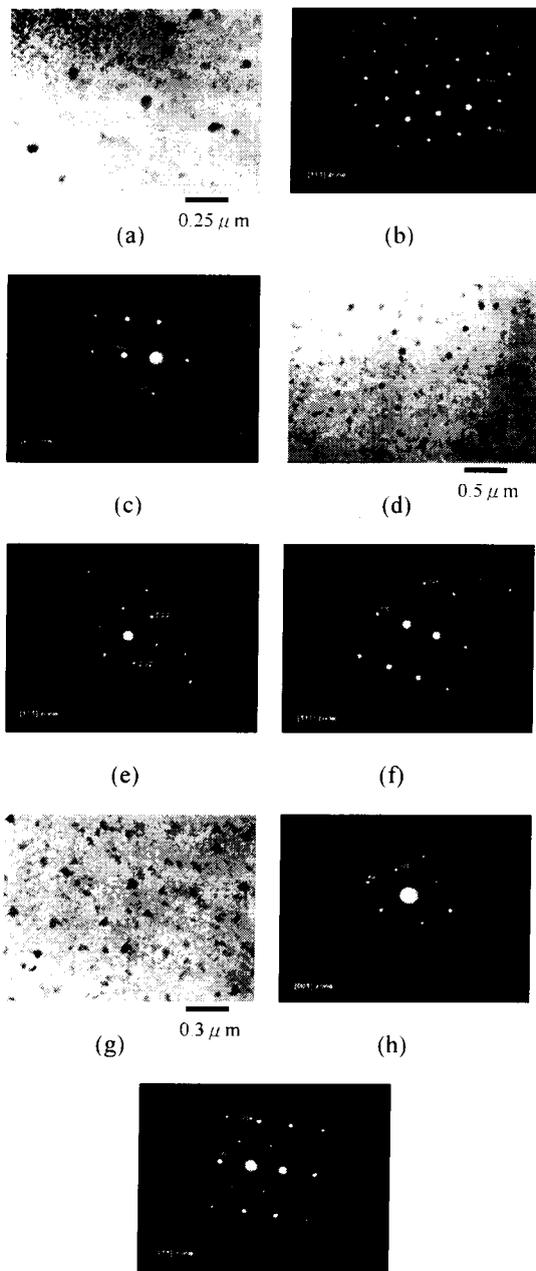
表三. 時效後各試片之變態溫度(°C)

合金編號	M _s	M _f	A _s	A _f	A _r -M _s
alloy A (100/25)	-22	-50	-24	-2	20
alloy A (200/50)	6	-15	18	32	26
alloy A (200/100)	0	-25	1	24	24
alloy A (200/150)	3	-20	8	32	29
alloy A (200/200)	1	-22	14	30	29
alloy A (200/300)	-1	-12	18	34	35
alloy A (350/0.5)	2	-26	22	45	43
alloy A (350/1)	-20	-60	2	48	68
alloy A (350/3)	-21	-76	-2	60	81
alloy B (100/25)	-6	-24	-12	1	7
alloy B (200/50)	-3	-18	-5	7	10
alloy B (200/100)	2	-20	3	18	16
alloy B (200/150)	2	-19	9	21	19
alloy B (200/200)	5	-10	8	28	23
alloy B (200/300)	12	-2	21	42	30
alloy B (350/0.5)	0	-20	3	14	14
alloy B (350/1)	-2	-22	0	20	22
alloy B (350/3)	2	-16	18	24	22
alloy C (100/25)	-20	-45	-12	12	32
alloy C (200/50)	-33	-68	-30	10	43
alloy C (200/100)	-43	-73	-25	6	49
alloy C (200/150)	-45	-80	-54	-5	40

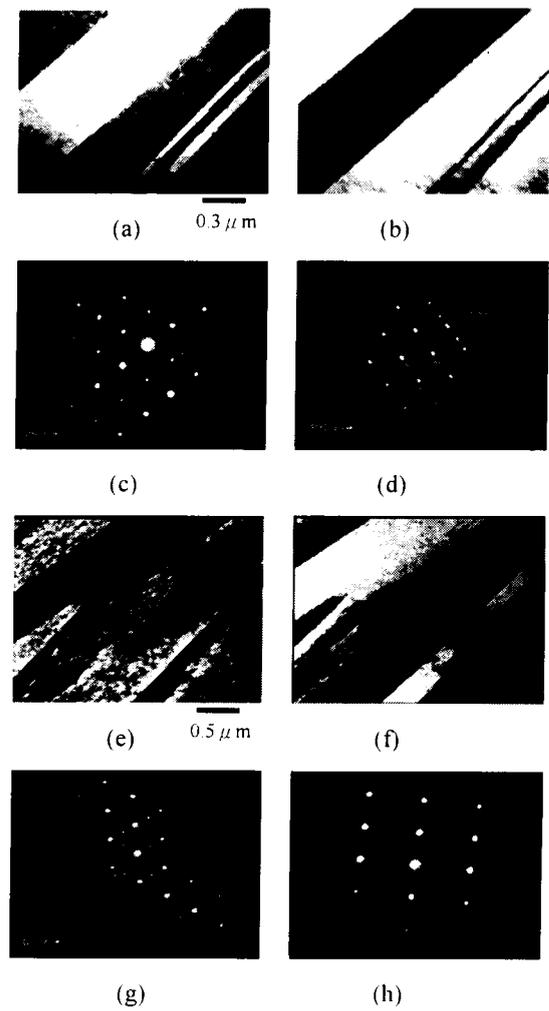
alloy C (200/200)	-44	-84	-33	-4	40
alloy C (200/300)	-60	-88	-36	-15	45
alloy C (350/0.5)	-58	-86	-56	-2	56
alloy C (350/1)	-68	-84	-42	-6	60
alloy C (350/3)	-50	-85	-46	52	102

表四. 50 次熱循環的形狀回復率(彎曲角度為 90°，應變量為 2.38%)

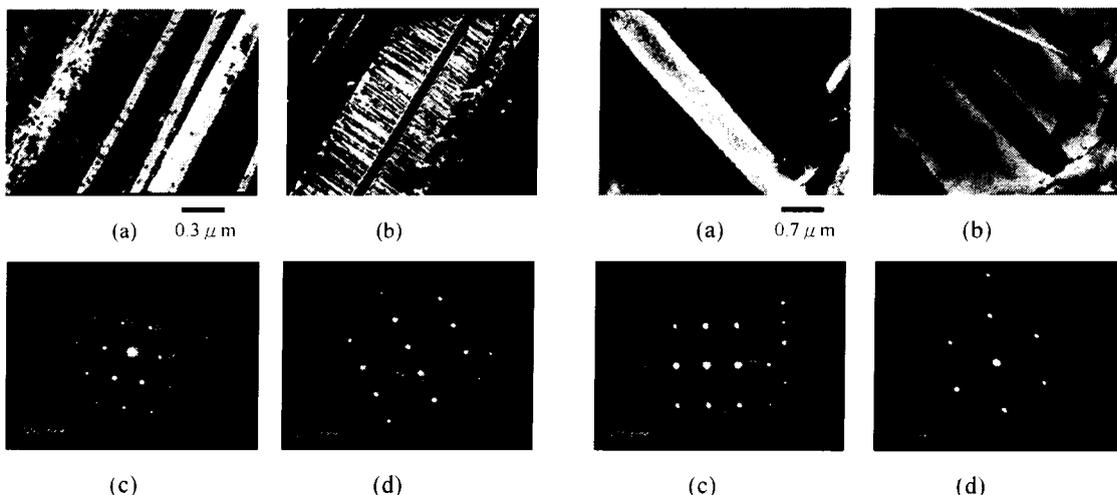
合金編號	alloy A	alloy B	alloy C
原材 (850°C 固溶)	98.6%	98.9%	96%
(200/25)	98.9%	98.4%	88.9%
(200/50)	98.9%	98.6%	61.1%
(200/100)	98.9%	98.1%	62.5%
(200/150)	84.3%	93.8%	試片斷裂
(200/200)	72.8%	試片斷裂	試片斷裂
(200/300)	61.1%	試片斷裂	試片斷裂
(350/0.5)	56.6%	83.2%	試片斷裂
(350/1)	試片斷裂	71%	試片斷裂
(350/3)	試片斷裂	試片斷裂	試片斷裂



圖六. 各合金在 850°C 固溶後母相之 TEM 顯微組織與 SADP: (a) alloy A 之明視野像, (b)、(c) alloy A 母相之 SADP (d) alloy B 之明視野像, (e)、(f) alloy B 母相之 SADP (g) alloy B 之明視野像, (h)、(i) alloy B 母相之 SADP。

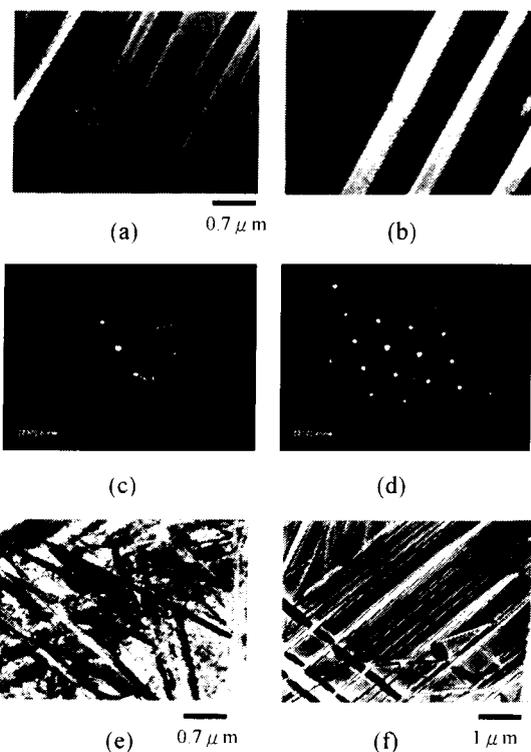


圖七. 試片 alloy B 時效後之 Martensite 之 TEM 顯微組織與 SADP: (a) alloy B(200/200)明視野像, (b) alloy B(200/200)暗視野像, (c)、(d) Martensite 之 SADP, (e) alloy B(200/300)明視野像, (f) alloy B(200/300)暗視野像, (g)、(h) Martensite 之 SADP。

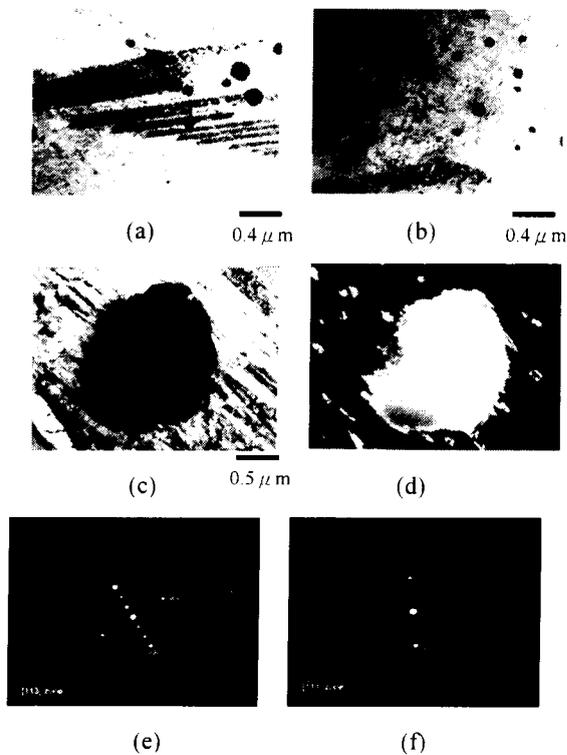


圖八. 試片 alloy C 200°C 時效 25 小時後之 Martensite 之 TEM 顯微組織與 SADP: (a) alloy C(200/25) 明視野像, (b) alloy C(200/25) 暗視野像, (c)、(d) Martensite 之 SADP。

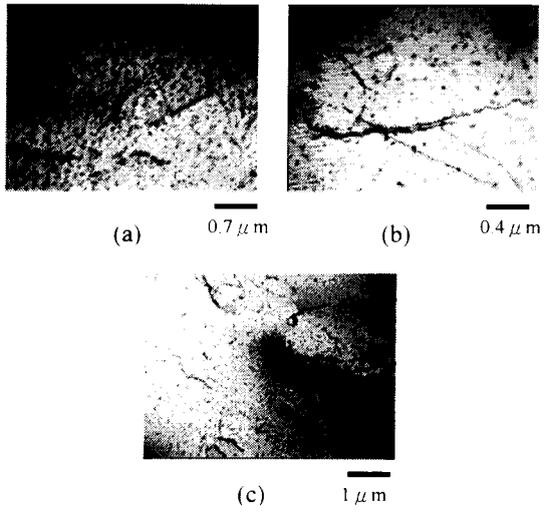
圖十. α 相之 TEM 顯微組織與 SADP: (a) alloy C(200/300) 明視野像, (b) alloy C(200/300) 暗視野像, (c)、(d) alloy C(200/300) 中 α 相之 SADP。



圖九. α_1 -plate 之 TEM 顯微組織與 SADP: (a) alloy C(200/300) 明視野像, (b) alloy C(200/300) 暗視野像, (c)、(d) alloy C(200/300) α_1 -plate 析出物之 SADP, (e) alloy A(350/3) 明視野像, (f) alloy C(350/3) 明視野像。



圖十一. γ_2 之 TEM 顯微組織與 SADP: (a) alloy B(200/200) 明視野像, (b) alloy B(200/300) 明視野像, (c) alloy B 二次時效之 γ_2 明視野像, (d) alloy B 二次時效之 γ_2 之暗視野像, (e)、(f) alloy B 二次時效之 γ_2 析出物之 SADP。



圖十二. alloy C 熱循環後差排之 TEM 觀察

(a) 50 次, (b) 100 次, (c) 150 次熱循環。