

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 總計畫(2/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-002-007-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

計畫主持人：吳錫侃

共同主持人：胡塵滌，林新智

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 25 日

## 一、中文摘要

本整合型計畫以增進形狀記憶合金 (SMAs) 之性能為研究目的, 包括 TiNi 基、Cu 基及 Fe 基 SMAs 的形狀記憶效應 (SME)、超彈性 (PE) 及制震能 (DC) 等性能之改進。在第二年度裡本整合型計畫接續第一年度之成果, 繼續探討了 TiNi 基及 Fe 基 SMAs。研究結果發現大量冷軋並再結晶退火之  $Ti_{50}Ni_{50}$  SMA 會因晶粒大小之不同而有四重之相變態, 且低溫短時間退火會有最好之 PE 特性, 而中溫長時間退火會有最佳之制震能。本研究同時探討 TiNi-Fe SMA 經一次在 R 相之拘束處理便可以達到雙向 SME 的行為, 發現應與 R 相的形成有關; 對 Fe-30at.% Pd SMA 而言, 其雙向 SME 及鐵磁性因 Pt 之添加而獲改善。本研究同時探討 Fe 基 SMA 的 SME, 發現  $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  合金之 SME 會受織構之影響, 適當的熱機處理可以使其 SME 性能增進, 同時其壓縮應力鬆弛程度也不大, 在約 8 小時後可達穩定。

關鍵詞: 鈦鎳基及鐵基形狀記憶合金 晶粒大小、形狀記憶效應、超彈性、性能改進

### Abstract

The aim of this 3-year-term integrated project is focused on the properties improvement of TiNi-based, Cu-based and Fe-based shape memory alloys (SMAs). These properties include shape memory effect (SME), superelasticity (PE) and damping capacity (DC). In the second year, TiNi-based and Fe-based SMAs are investigated. The experimental results show the severely cold-rolled and recrystallization annealed  $Ti_{50}Ni_{50}$  SMA has the 4-steps transformation sequence due to the different grain-size distribution. The optimal annealing conditions can be obtained for the better PE and DC properties. We also investigate the

reason why TiNi-Fe SMAs can exhibit the two-way SME after being “constrain-treated” at R-phase temperature. This feature is related to the formation of R-phase in TiNi-Fe SMAs. The addition of Pt in Fe-30at.% Pd SMA is found to improve its two-way SME and ferro-magnetic properties. In the study of Fe-based SMAs, we find that the SME of  $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  alloy is related to its texture and can be improved by the suitable thermo-mechanical treatments. The experimental results also reveal that the compressive stress relaxation of  $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  is not obvious and approaches to steady-state after 8hrs loading. Keywords: TiNi- and Fe-based shape memory alloys (SMAs), Grain size, shape memory effect, Superelasticity, Properties improvement.

## 二、緣由與目的

本整合型計畫, 將針對 SMAs 之特性, 採取理論與實驗並進的研究方式, 探討出其性能增進的方法。就以 TiNi 形狀記憶合金 (SMAs) 之形狀記憶效應 (SME) 及超彈性 (PE) 特性為例, 由結晶學之計算得知<sup>(1)</sup>, 對於  $B_2 \rightarrow B_{19}'$  之麻田散體變態, 沿  $[233]_{B_2}$  方向可回復之拉伸應變為 10.7%, 而沿  $[111]_{B_2}$ ,  $[011]_{B_2}$  及  $[001]_{B_2}$  則分別為 9.8%, 8.4% 和 2.7%。這現象很明顯的指出, SMAs 之 SME 及 PE 的特性是與結晶方位有關的, 換句話說, 是與 SMAs 材料內所具有的織構 (Texture) 是有關的; 例如我們數年前研究過的冷軋 TiNi SMA 板材, 就發現到加工量愈大者其 PE 特性愈好, 這也顯示 PE 特性與冷軋過 TiNi 版之織構有關<sup>(2)</sup>。而要改進 SMAs 之 SME/PE 等性能, 織構與此等特性之間的關連性勢必須先加以闡明。然 TiNi 基、Cu 基及 Fe 基之 SMAs 因母相 (Parent Phase) 之不同, 或母相結構相同 (例如 TiNi SMAs 之母相為  $B_2$  相, 而有

些 Cu 基 SMAs 之母相亦為 B<sub>2</sub> 相 ) , 但因其異向性(Anisotropic)特性之不同等, 使其所得之織構亦會不同, 也因而本整合型計畫得依各子計畫主持人之專長, 分別針對 TiNi 基、Cu 基及 Fe 基之 SME、PE 等特性與織構之關係加以研究。除了織構的影響因素外, SMAs 之晶粒大小、機械性質的高低等對 SMAs 性能之影響也將在第二、三年度中加以研究。

如上述, 本整合型計畫是以 SMAs 性能增進為目標, 來根本了解 SMAs 特性與織構、晶粒大小、材料本身之強、硬度等因素之關係, 並由實驗結果之相互比對分析後, 進一步提供了 SMAs 性能增進之基

礎。為達到上述 SMAs 性能增進之目的, 本研究群特邀請國內在這些方面有豐富研究經驗之學者來分工合作, 並由總計畫主持人依他在 TiNi SMAs 之長期經驗, 做整體規畫及協調的工作。本計畫之研發領域及整體分工合作架構如圖 1 所示, 其中子計畫一:「增進鈦鎳 SMAs 超彈性及制震能之研究」, 由總主持人吳錫侃教授主持; 子計畫二:「增進 Cu 基及 TiNi 基 SMAs 形狀記憶效應之研究」, 由清華大學材料所胡塵滌教授主持; 子計畫三:「增進鐵基 SMAs 性能之研究」, 由逢甲大學材料所林新智教授主持。

### 形狀記憶合金性能增進之研究

#### SMAs 之合金設計、 熔煉及製程加工等實驗

(1) 增進 TiNi 基 SMAs  
超彈性及制震能之研究

(2) 增進 Cu 基及 TiNi 基  
SMAs 形狀記憶效應之研究

(3) 增進鐵基 SMAs  
性能之研究

變態點  
量測

織構等  
性質量測

拉伸特性  
(超彈性)

形狀記憶  
效應量

制震能  
特性量測

顯微組織  
觀察

#### 製程後性能評估及討論

#### 增進 SMAs 性能之具體方法

圖 1: 本計畫之研發領域及整合分工合作架構

### 三、結果與討論

#### 1. 子計畫一之結果與討論

由金相觀察可知，大量冷加工後行再結晶退火之試片有晶粒大小的差異及分佈，並導致  $Ti_{50}Ni_{50}$  合金於中高溫退火後，發生四階段的變態模式  $B2 \rightarrow R1 \rightarrow R \rightarrow M' \rightarrow B19'M$ ，此因變態期間，大晶粒先行變態，而小晶粒則較慢變態所致。在阻尼實驗中發現，於再結晶溫度附近，當退火時間越長，則 relaxation peak 有愈增的趨勢，推論可能因晶粒變細，晶界相對增多，雙晶移動阻力變大所致，故峰值漸增，阻尼特性越好，若欲獲得較佳的制震條件，建議以中溫並長時間退火，例如  $500 \times 24hr$  退火條件之試片，其阻尼特性為最佳。於 PE 試驗中，若固定退火時間，發現隨溫度上升，因冷加工造成的回復程度較大，所得應力值下降，PE 便不顯著；加以材料內部的再結晶過程，可能改變其楊氏係數使所需之應力值改變，間接影響到 PE 特性；由本實驗可知，若欲得較優良之 PE，須施以低溫短時間退火，例如  $350 \times 10s$  之試片，其 PE 特性最佳。

#### 2. 子計畫二之結果與討論

本研究分為兩大主題，A 部分為低溫拘束時效對鈦鎳鐵合金造成雙向形狀記憶效應之研究，B 部分為第三元素 添加對 Fe-30at.%Pd 鐵磁性形狀記憶合金性質之影響，以上兩種材料在 MEMS 的應用上有均極高的價值 A 部分：鈦鎳記憶合金經由一次拘束時效處理後具有雙向的記憶行為，而藉由添加微量第三元素 Fe 於 TiNi 近等原子比之二元合金中可降低麻田散相起始變化溫度  $M_s$ ，使記憶合金不需經過繁複的冷加工或是熱處理即可使合金退火後，冷卻過程就會自然出現 R 相變態，其過程為高溫相(母相)  $\leftrightarrow$  中間相(R 相)  $\leftrightarrow$  低溫相(麻田散相)。本研究在不同相溫度下對鈦鎳鐵記憶合金施加拘束時效，實驗結果顯示在 R 相拘束時效後的鈦

鎳鐵記憶合金具有極佳的雙向形狀記憶恢復率，而在 R 相正反向拘束時效處理的試片其雙向形狀記憶恢復率更高達 40%。B 部分：Fe-30at.% Pd 鐵磁形狀記憶合金同時具有磁伸縮與形狀記憶效應，添加第三元素 Co 或 Pt 可改變相變化溫度，以及磁伸縮和形狀記憶效應的性質，研究發現添加 Pt 可增進磁伸縮性質，而添加 Co 或是 Pt 皆可增進形狀記憶效應，其中含有 Pt 的合金，只要經過一次拘束，就可以達到 100% 的雙向形狀記憶效應。

#### 3. 子計畫三之結果與討論

鐵基(Fe-Mn-Si)形狀記憶合金之製造成本相當低廉，而且經由適當的成份設計與熱機處理後，能夠達到優良的記憶效應，在工業上具有極大的應用潛力。本研究探討鐵錳矽鉻形狀記憶合金之塑變纖維、熱機訓練及應力鬆弛現象。實驗結果發現， $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  合金經冷軋壓變形及熱處理後，其內部纖維結構會影響形狀記憶效應。在熱機訓練方面，由於在高溫下具有足夠之驅動能，可使麻田散體完全回復至沃斯田鐵相，並降低差排累積所導致的加工硬化現象，以致形狀回復率隨循環次數增加而增加。 $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  合金之應力鬆弛程度並不大，約經過 8 小時後呈現穩定狀態。本研究將繼續完成鐵基形狀記憶合金承受長時間負荷之應力鬆弛現象以及第三年度研究鐵基形狀記憶合金熱循環誘發相變態導致之應力鬆弛現象。

### 四、結論

本整合型計畫以增進形狀記憶合金(SMAs)之性能為研究目的，包括 TiNi 基、Cu 基及 Fe 基 SMAs 的形狀記憶效應(SME)、超彈性(PE)及制震能(DC)等性能之改進。在第二年度裡本整合型計畫探討了 TiNi 基及 Fe 基 SMAs。研究結果發現經大量冷軋並再結晶退火之  $Ti_{50}Ni_{50}$  SMA 會因試片接近表面與中心處晶粒大小之不同而

有四階之相變態產生，即  $B2 \rightarrow R1 \rightarrow R \rightarrow M' \rightarrow B19'M$ 。而低溫短時間之退火會有最佳之超彈性特性，中溫長時間退火會有最顯著的鬆弛峰及好的制震能，這些現象顯示，適當的冷加工及再結晶退火確實可增進  $Ti_{50}Ni_{50}$  SMA 之特性。本研究同時探討  $TiNi$  SMA<sub>s</sub> 經一次拘束處理便可以達到雙向 SME 的行為，發現應與 R 相的形成有關，為此，今年度之研究選用  $TiNi-Fe$  三元合金使其冷卻時自然有 R 相之出現，此合金在 R 相拘束時效後擁有極佳之雙向 SME 效果。今年度同時研究  $Fe-30at.\% Pd$  鐵磁性 SMA，發現其同時擁有磁伸縮性及 SME，且添加 Pt 可同時增進此兩種特性之性能，且經一次拘束就可達 100% 的雙向 SME 特性。本研究同時探討 Fe 基 SMA 的 SME，發現  $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  合金之 SME 會受冷軋延及後續熱處理所產生的織構影響；同時適當的熱機處理，可使合金之 SME（即形狀回復率）隨應力循環次數之增加而增加。本研究同時針對  $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  合金在應力控制或應變控制下之壓縮應力鬆弛現象，發現其應力鬆弛程度不大，約經 8 小時後可達穩定狀態，而此部分之研究將在第三年度中作更深入之探討。

## 五、參考文獻

1. T. Saburi and S. Neno, Proc. Int'l Conf. on Solid-Solid Phase Transformation, Pittsburgh, 1981, 1455.
2. H.C. Lin and S.K. Wu, Acta Metall. Mater., 42(1994) 1623-1630.
3. J.I. Kim, Y. Lin, S. Miyazaki, Acta Mater., 52(2004) 487-499.
4. Y. Furuya, N.W. Hagood, H. Kimura and T. Watanabe, Mater. Trans. JIM, 39(1998) 1248.

## 六、計畫成果自評

本計畫第二年度之研究目標在於了解  $Ti_{50}Ni_{50}$  SMA 之晶粒大小對其 PE、DC 的影響，鈦鎳鐵 SMA 經由一次拘束時效產生雙向 SME，使 SME 之性能獲得改進，以及  $Fe-30at.\% Pd$  鐵磁性 SMA 中添加 Pt 可同時改善雙向 SME 及磁伸縮性。同時發現  $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$  鐵基 SMA 可由熱機處理之織構來改善其 SME，而且其壓縮應力鬆弛程度不大。由上述之結論可知，本年度的目標可說完全達成，其成果適合發表於 SCI 期刊上，並可當為鈦鎳基及鐵基 SMA<sub>s</sub> 工業應用時之參考。