

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫進度報告

## 形狀記憶合金性能增進之研究

### 子計畫一：增進鈦鎳形狀記憶合金超彈性及制震能之研究 (2/3)

計畫編號：NSC92-2216-E002-008

計畫主持人：吳錫侃教授

執行單位：國立台灣大學 材料科學與工程學研究所

#### 一、中文摘要

Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> SMA 經由大量的冷加工和退火之後，會有回復、再結晶及晶粒成長三階段，並與材料的性能有密切相關，此因晶粒的大小及分佈會影響到本身的變態順序、超彈性(PE)及制震能(DC)等，進而促成性能之增進。根據 DSC 之結果，由於冷加工使再結晶之晶粒大小分佈不均，進而產生數個階段之相變態。在 PE 的 90 拉伸結果發現，Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 在低溫短時間退火後，晶粒較小，會有最佳之 PE 特性；而在 DMA 實驗中，則於中溫長時間退火後，會有最顯著的馳豫峰。由這些現象與理論的分析可知，當 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 經大量的冷加工後，退火條件對於不同材料性能的影響，並非完全相同。

**關鍵詞：**Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 形狀記憶合金，晶粒大小，再結晶退火，超彈性，制震能。

#### Abstract

The transformation sequence, PE and DC of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy are affected by the grain size and distribution. The optimal annealing condition of severely cold-rolled Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy can improve its characteristics through the recovery, recrystallization and grain growth. DSC results show that the inhomogeneity of grain size will exhibit multi-step transformation. The 90 tensile test results indicate that the better PE characteristic can be obtained by the annealing at lower temperature and shorter time. DMA results show that the most significant relaxation peak occurs by the annealing at medium temperature and long time. These features indicate that the severely cold-rolled and annealed Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy can achieve its properties improvement if the optimal annealing conditions can be made.

**Keywords:** Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> shape memory alloy, recrystallization and grain size, DSC, tensile

test, DMA.

#### 二、緣由與目的

鈦鎳形狀記憶合金 (Shape Memory Alloys, SMAs) 由於具有形狀記憶特性 (SME)、超彈性 (PE) 及極佳之制震能 (Damping Capacity, DC) 特性，故廣受各工業先進國家之重視與研究，並廣泛應用於能源、機械、民生、家電、國防、醫工及運動器材等領域，是一個極富工程及應用潛力的尖端材料。

SMAs 包括有 TiNi 基 Cu 基及 Fe 基等，其中以 TiNi 基最具工業應用重要性，此因 TiNi 基遠比 Cu 基及 Fe 基 SMAs 擁有更佳的 SME、PE 及 DC 等特性，且其加工性、耐疲勞性、耐腐蝕性(特別在醫工上之生物相容性上)等都較優之故。在實際應用上，為了達到輕量化與小型化，形狀記憶合金大部分被加工成線材，再製成彈簧及其他形狀，其目的是減少其截面積，以加速其在變態時之冷卻速率，減少致動的遲滯時間。另外，形狀記憶合金也常被加工成板材，或再製成各種形狀之成品。因此，冷加工所造成的加工性質值得深入探討，由加工硬化後再結晶退火的回復及晶粒成長來做分析，利用退火之溫度高低及時間長短，來得到不同的晶粒大小及顯微結構，以期改善形狀記憶合金之機械性質，應是深具工程應用價值的。當然，再結晶退火必須防止晶粒過度成長所導致的機械性質劣化，故在退火參數的選擇上確實有探討與研究的必要。

本研究將先大量冷軋延 TiNi 合金，軋延中途不退火使晶粒變為纖維組織 (Fiber Structure)，再控制退火溫度及時間，以得材料的回復及再結晶機制，並探討退火條件與材料特性之關係，盼能依工業界所需得到材料性能之增進。

### 三、結果與討論

#### 1. DSC 實驗

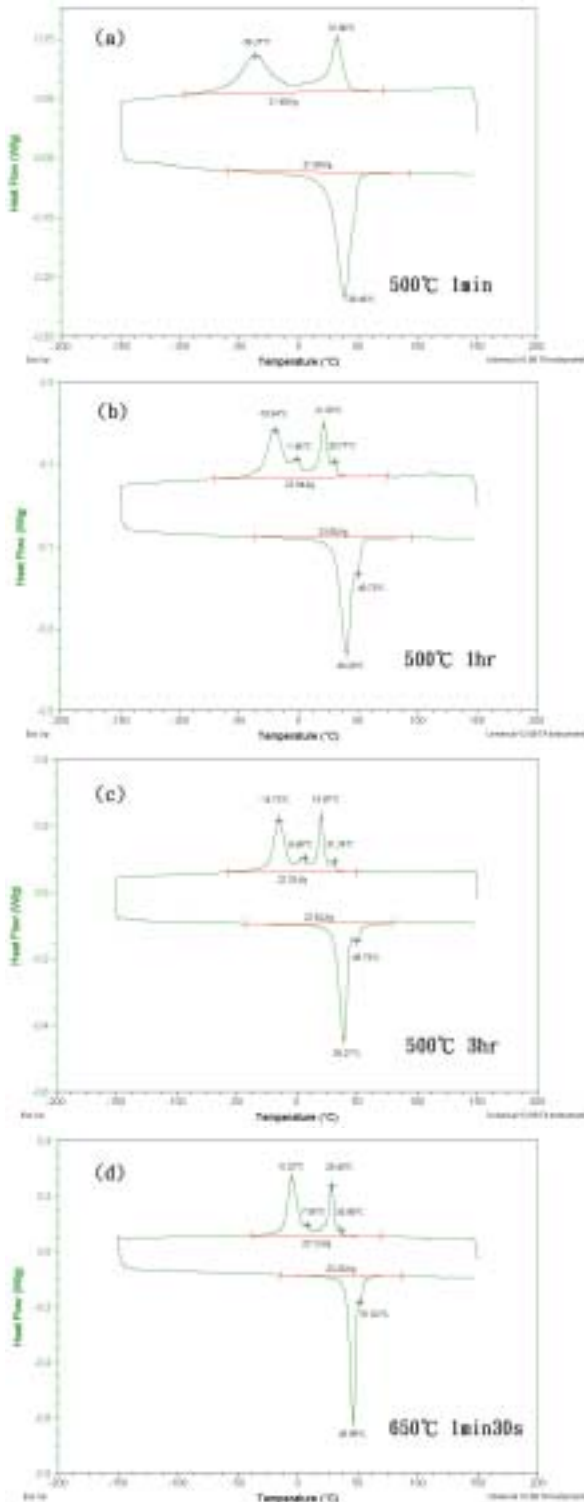


圖 1. 經過 35%冷加工，並於 500 及 650 不同時間退火之 DSC 圖

圖 1(a)(b) 及 (c) 分別為  $Ti_{50}Ni_{50}$  經 35% 冷軋延後，在 500 退火 1min、1hr 及 3hrs 之 DSC 圖形，隨著退火時間的增

加，冷卻時之兩變態峰會逐漸靠近，升溫時較大逆變態峰後緊接著一小逆變態峰。其中退火時間 1hr 時，如圖 1(b) 所示，於冷卻時，發生 R 相變態峰與 M 相變態峰前，各出現了一較小之變態峰，且此兩小變態峰分別與此兩大變態峰相疊。當退火時間為 3hr 時，如圖 1(c) 所示，兩大變態峰繼續靠近，而此兩小變態峰則似乎峰高較為降低；另升溫曲線之一大一小逆變態峰也在此時更為明顯。換句話說，此時在冷卻時有四個變態峰出現，而加熱之逆變態則有兩個變態峰出現。

再繼續提高退火溫度為 650，退火時間由 20 秒至 3 小時，其變態模式幾乎與退火溫度為 500 時大致相同，唯時間點提前許多，並可發現 650 退火 1 分鐘 30 秒所得到之 DSC 圖形 (圖 1(d))，幾乎與 500 退火 1 小時 (圖 1(b)) 相同，皆出現了兩個額外之小變態峰 (即二大二小) 與一小 (即一大一小) 逆變態峰。

為了進一步了解於圖 1(c) 及 (d) 中兩大兩小變態峰及一大一小逆變態峰出現之成因，本實驗選擇以 500 退火 3 小時之試片，將之降溫到麻田散體變態峰出現前後的幾個特定溫度：31.2、20.6、4.0、-15.2，不待其變態完成便即刻升溫逆回，以檢視變態峰與逆變態之相關性，並依 Miyazaki 等人對 R 相研究之結論 [1]，發現第一個小變態峰有可能是另一個 R 相變態 (在此稱之為 R1)，後面的小變態峰則是由此 R1 相轉為 M' 相之變態，而發生在約 49.7 處之逆變態則可能是由此 M' 相轉為 A' 相之變態。同時，本研究也對 650 x 1min30s 試片 (如圖 1(d)) 重覆此循環降溫實驗，以驗證變態峰之間的關聯性，也發現與 500 x 3hr 有相同的結果。由本研究可發現  $Ti_{50}Ni_{50}$  試片經過 35% 的冷軋延，後於 500 與 650 退火，在 DSC 冷卻曲線中，皆出現了另一組 R 相及 M 相變態峰 (即二大二小之變態峰)，且此等變態峰與原變態峰應都為獨立之相變態。

## 2. DMA 實驗

鈦鎳形狀記憶合金因為麻田散體變態時會導入雙晶，且母相和麻田散體相之間的界面移動會提供內耗，因此具有優良的制震性能，再加上鈦鎳形狀記憶合金的金屬性質(例如彈性係數高，導電、導熱性好等)，所以極適於作為制震機能材料的應用。鈦鎳形狀記憶合金相變態的內耗(變態峰，如圖 2 (b) 之箭號所示)主要來自於兩個部份，一部份與冷卻加熱速率有關，是由於相變態時在應力方向上的兄弟晶優先選向成長(Preferential Growth)導致的變形所造成；另一部份為雙晶差排黏滯移動所造成[2]。另有 relaxation type 的內耗(鬆弛峰，如圖 2 (b) 之雙箭號所示)，其發生的溫度大約在 200K。通常在實際的應用上，relaxation type 的內耗較相變態造成的內耗來得重要，主要的原因在於 relaxation type 的內耗在一定的溫度下比較穩定，而相變態造成的內耗在固定的持溫下，內耗的值會急速的降低[3]。

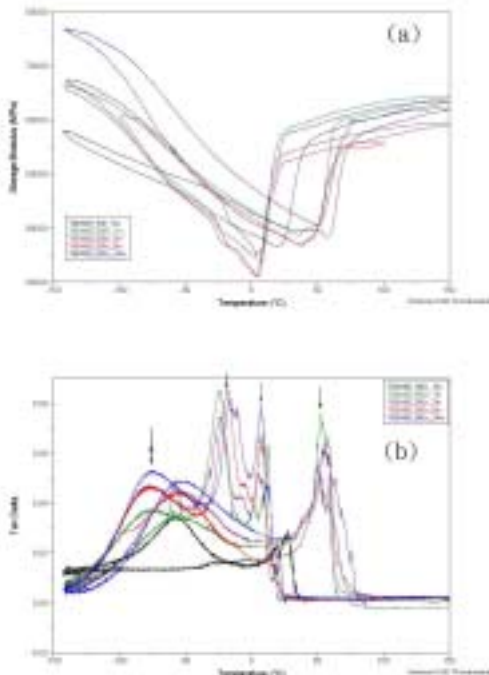


圖 2. 經 35%冷軋延後，於 500 °C 以不同時間退火後，其剛性與制震能對溫度之關係圖。

當退火溫度為 350 °C，退火時間由 1hr 至 24hr，隨退火時間增加，Storage Modulus 值會有先升後降的情形，於退火時間為 24hr 時，剛性達到最低。在此低溫下，tan  $\delta$  阻尼值大致隨退火時間的增加而增加，尤以冷卻曲線在 30 °C 時最為顯著，此時 350 °C x 24hr 試片之阻尼值也相對最大，這剛好對應至相對最低之剛性值。

當退火溫度為 500 °C，如圖 2 (a) 所示，可以發現 Storage Modulus 值隨退火時間越長，有逐漸增加的現象。在退火時間從 1hr 至 24hr 之 Storage Modulus 圖形中，冷卻曲線出現了數個大小不同的相對高低點，此應與 R 相及 M 相的變態有關。於 tan  $\delta$  與退火時間的關係圖中，如圖 2 (b) 所示，幾乎每個條件下的降溫圖形中，皆有四個波形出現，恰與同條件之 DSC 圖相對應。在 500 °C 退火下，可發現依退火時間越長者，其 relaxation peak 有漸增的趨勢，推論可能於再結晶期間，晶粒數目的增加，導致晶界相對增多，則雙晶移動阻力變大，故峰值漸增。與退火溫度為 350 °C 者相較，其 relaxation peak 峰值都相對較大，原因可能由於在 350 °C 退火時，其麻田散體只有部分已變態，相對來說，有較少的雙晶可提供移動，故 relaxation peak 較低。

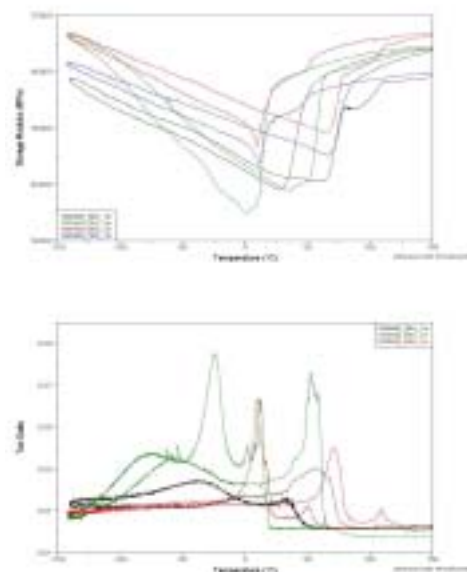


圖 3. 經 35%冷軋延，以不同溫度退火 1 小時後，其剛性與阻尼對溫度之關係圖。

圖 3 為固定退火時間 1hr，於不同的退火溫度下之剛性與阻尼對溫度之關係圖。大致可發現，隨溫度增加，Storage Modulus 及  $\tan \delta$  皆有先升後降的情形。並於 500 退火時， $\tan \delta$  達到相對最大，可推論於此退火溫度下，應可得到較優之制震能。又由實驗可知，當退火溫度為 500 時，隨退火時間的增加，DC 有漸增的趨勢，直至退火時間為 24hr 時，達最大值。

### 3. 超彈性 (PE) 試驗

當退火溫度為 350 時，尤以退火 10s 短時間之效果最佳，在第一次的 90 拉伸時便呈現完全的線性超彈性，如圖 4 (a) 所示。隨重覆拉伸次數的增加，會發現此超彈性有逐漸退化的現象。整體而言，退火時間越長，拉伸後之永久形變會越來越大，即超彈性效果越差，如圖 4 (b) 所示。若欲得較優良之線性超彈性，則試片之退火溫度不宜過高，退火時間也不宜過長 [4]。

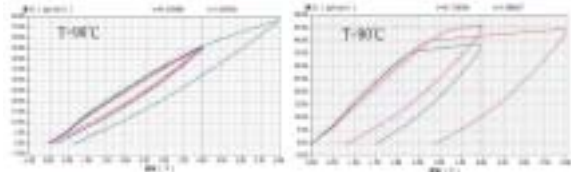


圖 4. (a) 退火 350 x10s 之 PE 測試結果 (b) 退火 650 x1h 之 PE 測試結果

### 4. 金相試驗

在冷軋延的過程中，試片內部的塑性變形量並非均勻，此因試片的上下表面與軋輪直接接觸，其所受的應力較大，故試片表面之應變量最大，並向中心遞減。所以試片經再結晶退火後試片中央之晶粒會較大，兩側的晶粒會較小，如圖 5 所示。

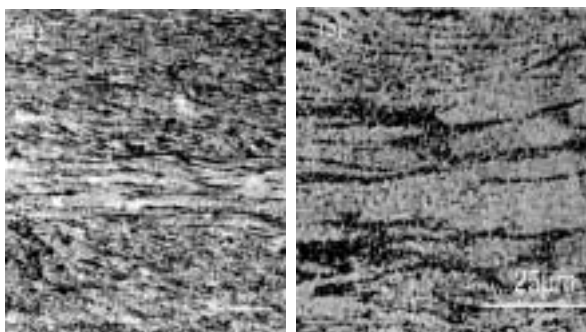
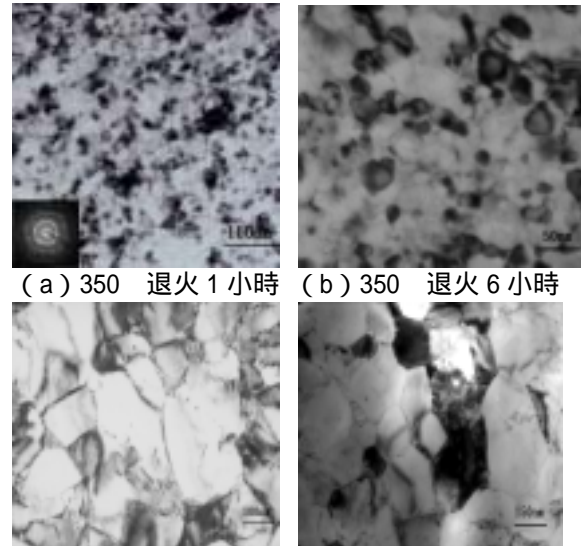


圖 5. (a) 冷軋延後 500 退火 3hr 之  $Ti_{50}Ni_{50}$  合金 OM 金相圖 (b) (a) 圖中央部份之放大圖。

由圖 6 (a) ~ (d) 可知，在 350 時退火時，晶粒大小差異並不大，然在 500 時，隨退火時間的增加，晶粒成長較快，故可推論本實驗之再結晶現象其晶粒成長速度受溫度的影響較大，而受時間的影響較小 [5]。



(a) 350 退火 1 小時 (b) 350 退火 6 小時  
(c) 500 退火 1 小時 (d) 500 退火 3 小時  
圖 6. 各退火條件之 TEM 顯微組織圖

### 四、結論

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，發生多階段的變態模式，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 x24hr 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 x10s 之試片，其 PE 特性最佳。



## 五、參考文獻

1. J.I.Kim, Yinong Liu, S. Miyazaki, Acta Mater. 52 (2004) 487~499.
2. H. C. Lin, S. K. Wu and Y. C. Chang, "Damping Characteristics of TiNi SMAs", Metall. Trans., 24A(1993) 2189-2194.
3. H. C. Lin, S. K. Wu and Y. C. Chang, "Damping Characteristics of  $Ti_{50}Ni_{49.5}Fe_{0.5}$  and  $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$  Ternary SMAs", Metall. Trans., 26A(1995) 851-858. .
4. H. C. Lin and S. K. Wu, "The Tensile Behavior of A Cold-Rolled and Reverse-Transformed Equiatomic TiNi Alloy", Acta Metall. Mater., 42(1994) 1623-1630.
5. F. Khelifaoui, G. Thollet, G. Guenin, Mater. Sci. Eng. , A338(2002) 305~312.

## 六、計畫成果自評

本計畫第二年度之研究目標在於了解鈦鎳 SMA 之晶粒大小對其 PE、DC 等的影響，由上述之結論可知，本年度的目標可說完全達成，特別在大量冷加工後再退火所造成的試片表面及中心部位晶粒大小的不同，使  $Ti_{50}Ni_{50}$ SMA 之變態順序由  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  改  $B2 \rightarrow R1 \rightarrow R \rightarrow M' \rightarrow B19'$ ；而中溫（ 500 ）長時間退火可得最顯著之 Relaxation Peak 及好的制震能；低溫（ 350 ）短時間退火則可獲得最佳之超彈性（ PE ），這些研究成果適合發表在 SCI 期刊上，並可當為鈦鎳 SMA 工業應用時之參考。