

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫三--增進鐵基形狀記憶合金記憶性能之研究(3/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-002-025-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

計畫主持人：林新智

計畫參與人員：張志曜

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 8 月 16 日

增進鐵基形狀記憶合金記憶性能之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2216 - E - 035 - 025 -

NSC 92 - 2216 - E - 035 - 006 -

NSC 93 - 2216 - E - 002 - 025 -

執行期間：91年08月01日至94年07月31日

計畫主持人：林新智 教授

計畫參與人員：蕭煜晉、張志曜

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：台灣大學 材料科學與工程學系暨研究所

中 華 民 國 94年 07月 31日

中文摘要

本研究係三年期計畫,主要探討 $\text{Fe}_{59}\text{Mn}_{30}\text{Si}_6\text{Cr}_5$ 形狀記憶合金經不同程度之塑性變形和退火後,其內部織構的分布情形與形狀記憶效應之間的關係,及在不同回復溫度和拉伸應變下,其熱機訓練行為的差異。另外,也針對固定應變下,藉由不同程度之壓縮應力鬆弛試驗,觀察其差排或疊差的分布情形與鬆弛效應之關係,及在不同溫度之熱循環和恆溫環境中,循環次數與溫度對合金鬆弛量的變化。

實驗結果顯示,合金經不同熱機處理後,其主要的 fiber 均為平行 ND(normal direction) 的 ζ -fiber。隨著不同加工量和形變溫度,會形成不同方向之形變織構或再結晶織構,其對形狀記憶效應則未有明顯之影響。合金經熱機訓練後,可造成母相中疊差的形成,提高疊差機率而降低應力誘發 麻田散體所需的臨界應力,使母相更容易變態為應力誘發 麻田散體。在較高回復溫度下,由於可有效消除因熱機訓練所導入之差排,減緩循環硬化效應,使應力誘發 麻田散體能完全變態為母相 γ , 進而提升形狀回復率。在常溫下,合金之壓縮鬆弛現象約在 6 小時後便呈現穩定的狀態,隨時間增加幾乎不再有明顯的鬆弛。在拘束力下,熱循環過程牽涉到相變態,導致合金產生熱應力與形狀回復效應,在這雙重因素影響下,造成合金應力鬆弛之現象。當循環熱滯越大時,鬆弛現象越明顯,但經多次熱循環後,將趨於應力平衡狀態。由微結構之觀察得知,鬆弛效應是由於合金經過內部之調整,將結構內高應變能區域慢慢轉換為低應變能區域之穩定狀態,藉由差排或疊差的形成來降低內部應變能,使應力鬆弛現象和緩。但隨著熱循環次數增加,合金內部的疊差除了優選方位排列外,將會誘發第二方位甚至第三方位疊差之生成,其變形程度與循環溫度差成正比,造成合金微結構的不穩定,直接影響到鬆弛量變化,此結果將隨著熱循環次數增加而更為明顯。

關鍵詞：鐵基形狀記憶合金、塑變織構、熱機訓練、壓縮應力鬆弛、熱循環

Abstract

The purpose of this three-year research is to investigate the relation between the deformation texture of FeMnSiCr shape memory alloy and the shape memory effect when the FeMnSiCr shape memory alloy is under various conditions of plastic deformation and annealing, and to show the difference of thermo-mechanical behavior of the FeMnSiCr shape memory alloy in various recovery temperature and tensile strain. In addition, the relation between the dislocations or stacking faults of the alloys and the relaxation effect is studied when the FeMnSiCr shape memory alloys are under various conditions of compressive stress relaxation tests. The difference of the stress relaxation of the alloys at various thermal cycling and constant temperatures is also examined. Experimental results showed that the major fiber of the FeMnSiCr alloy by different thermo-mechanical treatment is the ζ fiber which parallels to the normal direction. With various strain and deformation temperature, several directions of the deformation texture or reorientation texture can be formed. Stacking faults can be formed by thermo-mechanical training. Thus, the stacking fault probability increases, and the critical shear stress for inducing martensite is reduced. At higher recovery temperatures, the cyclic hardening effect can be reduced by eliminating the density of the dislocations, and the stress-induced martensite can recover to the parent phase γ completely. The relaxation phenomenon of the FeMnSiCr alloy becomes negligible after about six hours at room temperature. The thermal stress and shape recovery effect of the FeMnSiCr shape memory alloys cause the stress relaxation under the stress and thermal cycling. The relaxation is quite obvious when the hysteresis of the cycling raises, and it tends to the equilibrium state of stresses after several thermal cycling. The relaxation effect of the alloys is attributed to the transformation of the higher strain energy region into the lower one by the rearrangement of dislocations and stacking faults to reduce the internal strain energy. The stacking faults of the secondary orientation are also induced with increasing the numbers of thermal cycling in addition to the primary orientation arrays. The extent of the change is proportional to the cyclic temperature, and the unstable structure of the alloys directly affects the relaxation which increases with increasing the numbers of thermal cycling.

Keywords: Fe-based shape memory alloy, Deformation texture, Thermo-mechanical training, Compressive stress relaxation, Thermal cycling

第一章 前言與研究目的

TiNi 形狀記憶合金(SMA)具有所謂的熱彈性型麻田散體變態，因而擁有優良的形狀記憶效應(SME)及超彈性(SE)，並且廣泛應用於醫學與電機機械等方面。但是對於一般工業上之應用，例如管路接頭、鋼筋接合、模具束縛等，由於記憶材料元件的體積較大，故倘若仍然採用 TiNi 形狀記憶合金，則由於成本偏高，將會降低其應用效能與市場競爭力。事實上，在最近十幾年，學術研究機構與工業發展單位已經成功的開發出新的記憶合金系統—即所謂的“鐵基形狀記憶合金”，雖然鐵基記憶合金只具有單向記憶效應(one way SME)，但由於其製造成本相當低廉，而且在適當的成分設計與熱機處理之下，能夠達到良好的記憶效應，其中又以 Fe-Mn-Si 基合金最受矚目。在工業上具有極大的應用潛力與市場競爭力，故廣受國內外之學術研究機構與工業界之重視。目前正積極研究此系列合金之製造技術及拓展其應用領域。

鐵基形狀記憶合金的應用，最具潛力的是製成套筒元件—即管接頭，用於水電管路、輸油管、瓦斯管線等之接合。利用鐵基形狀記憶合金連接管路的原理說明如下：在室溫下，使管接頭擴孔形變，形變後管接頭內徑大於被連接管子的外徑，因此可使被連接管子較容易插入管接頭中間，然後加熱管接頭到一定溫度(A_f 以上)，管接頭欲恢復其原來小口徑形狀而收縮抱緊管子，達到連接管路的目的是。目前大陸方面已經將鐵基形狀記憶合金製造的管接頭，實際應用於油田工程管線之連接，例如勝利油田之工程管線，華北油田與中原油田之高壓注水管線，天津無機化學工廠與大慶煉油廠輸送酸、鹼介質管線等之接合。利用鐵基形狀記憶合金管接頭連接管路是屬於一項全新的接合技術，與傳統的銲接法相比，它具有一系列的優點，故可廣泛應用於石油、化工、機械、建築等工業及國防領域。

雖然鐵基形狀記憶合金之應用潛力相當大，但仍存有許多亟待研究與解決之問題，簡單說明如下：

1. 形狀記憶效應之提昇：鐵基(Fe-Mn-Si)記憶合金之形狀回復率無法完全，約僅達 80%左右，而其可回復應變量亦不大，單晶之回復量可達 4%，而多晶僅可回復 2%。雖然添加 Cr、Ni 元素及熱機訓練可有效提昇形狀記憶效應，但仍然無法臻於完美。
2. 應力鬆弛現象：管接頭是應用 ε 麻田散體逆變態成 γ 母相時，產生回復形狀及壓縮應力而緊固管子。在長時間應力負荷下，外在環境溫度變化或熱循環溫度變化將可能產生熱誘發麻田散體相變態，並產生應力鬆弛現象而使管子鬆脫。

這些現象都將降低材料的使用壽命及應用效能，而造成材料在應用上的限制。因而，為了提高鐵基(Fe-Mn-Si)形狀記憶合金之使用效能與應用領域，其應力鬆弛特性的研究探討與記憶能力的提昇是相當重要的研究課題。本研究即針對這些重要課題進行系列實驗，包括塑變織構與熱機訓練等工程技術來提昇其形狀記憶效應；壓縮試驗來模擬管接頭實際應用時所產生的應力鬆弛現象，包括長時間應力負荷與週期性溫度變化之相關效應。藉由深入的研究與實驗，闡明鐵基(Fe-Mn-Si)形狀記憶合金之熱機訓練、塑變織構、應力鬆弛等效應與現象，並進而提昇其使用效能與應用領域。

第二章 研究方法與流程

2.1 合金熔煉與試片製備

圖 2.1 為本實驗之流程圖。實驗中所使用的生材均為高純度 Si、Cr 及工業用 Fe-Mn 母合金，利用真空感應熔煉爐(Vacuum Induction Melting, VIM)，配成 $Fe_{64}Mn_{30}Si_6$ 和 $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ (wt%) 兩種合金。所熔合金錠厚度約 100mm，置於 1200 °C 高溫爐中 1.5 小時，之後施以熱間軋壓至 35mm，再於 1200 °C 退火 1 小時，部份試片再進行熱間軋壓至 6mm，前後兩次加工變形量(厚度減縮)達 94%。將兩種試片加工成適當規格，以便進行相關試驗。

2.2 塑變織構試驗

使用軋延試驗機將去除氧化層後之板材分別於室溫以及 200 °C 下，進行軋延處理。施以不同之壓縮應變(5%、10%、20%)後，再置於 500 °C × 1hr 做退火處理。針對不同之塑變程度來探討軋延處理對其織構成長之影響。

2.3 熱機訓練試驗

試片以鑽石切割機裁切成尺寸約為 80mm × 6.4mm × 1mm。使用拉伸試驗機，將試片兩端以夾具夾緊，並架設上高溫應變計之延伸裝置於試片上，以應變計讀取應變值，gauge length 為 20mm，設定應變量為 3% 及 4%，回復溫度為 200、300、400、500、600；先將試片拉至所需之應變量，暫停 0.1 秒，然後釋放應力至應力回到零，再以所設定之回復溫度加熱 10 分鐘，使其形狀回復後，再打開加熱爐，待其模具與試片降至室溫後，並重複上述程序 6~7 次。其間均由電腦軟體紀錄試片的應力值和應變值，再以 Origin 6.0 Professional 繪出曲線圖。

2.4 恆溫壓縮應力鬆弛

使用 CY-6040A4 多功能應力鬆弛試驗機。試片利用 CNC 線切割放電加工機裁切成 10 mm × L15 mm 之圓柱體，將其二端面作平整度處理。藉由應力控制將試片壓縮至所設定之應力，使用油浴加熱方式，分別浸漬於 5、25、50、80 及 100 中，作一長時間之鬆弛，探討應力在長時間的壓縮下，其應力值隨溫度不同有何變化。

2.5 熱循環壓縮應力鬆弛

使用 CY-6040A4 多功能應力鬆弛試驗機。試片利用 CNC 線切割放電加工機裁切成 10 mm × L15 mm 之圓柱體，將其二端面作平整度處理。藉由應力控制將試片壓縮至所設定之應力，並在隔絕外界環境下，利用直流電源供應器(DC power supply)對線圈加熱試片 16 次，設定分別為室溫鬆弛 1 小時，加熱 10min，作為 1 次熱循環，最後回到室溫下，作一長時間之鬆弛，探討應力在長時間的壓縮下，其應力值隨起始負荷及循環溫度有何改變。

2.6 形狀回復率測試

以彎曲試驗(bending test)測試其形狀回復率，在室溫下將試片沿著圓棒彎曲成適當角度 θ_i ，當溫度上升至 A_f 時，試片會回復到 θ_f ，則形狀回復率可定義為： $R_{SME} = (\theta_i - \theta_f) / \theta_i$ 。將試片切成 80mm × 1mm × 1mm 之彎曲試片。選定 4% 表面應變量，回復溫度設定在 400，將試片彎成一定角度後，置於加熱爐 2 分鐘後，觀察試片之形狀回復率，並加以記錄。

2.7 TEM 分析

將不同條件下之壓縮鬆弛後的試片，以 # 150~# 1500 的砂紙研磨至約 0.1mm 厚度上下，以衝壓器(Punch)衝成直徑 3mm 的小圓片。首先使用 # 1500 的砂紙處理掉小圓片毛邊，再用 # 2000 及 # 4000 的砂紙研磨表面呈現光滑，而此時厚度大約為 0.04mm ~ 0.06mm，最後利用雙噴射式電解拋光法(Double-jet Electro-polishing Method)將其製備成可供 TEM 觀察之試片。其中電解拋光液 97% 無水酒精加入 3% $HClO_4$ ，泡製約 600ml 之溶液，實驗工作溫度範圍為 -20 ~ -30，電壓值約為 15V。所使用的電子顯微鏡為 JEOL 生產之 JEM-1200EX 型穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)，操作電壓為 120kV。

2.8 ODF 分析

使用雲林科技大學機械所提供之 X 光繞射儀，型號為 SIEMENS D5000。試片為經過冷軋延處理(5%、10%、20%)以及在 200 下熱軋延處理(5%、10%、20%)後，再經 500 × 1hr 退火處理的試片，試片大小約為 25mm × 15mm × 1mm；試片經研磨和拋光後，再以 HF : H_2O_2 = 97 : 3 浸漬約 10 秒，藉以消除研磨和拋光所造成的殘留應力。

2.9 X-Ray 繞射分析

X-Ray 繞射儀係採用 MAC-MXP3 型，產生 X-Ray 之靶材為銅靶，特性波長 $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$ ，操作電壓為 30kV，操作電流為 20mA。所取繞射角度 2θ 介於 30 度至 80 度之間，掃描速率為 6 degree/min。

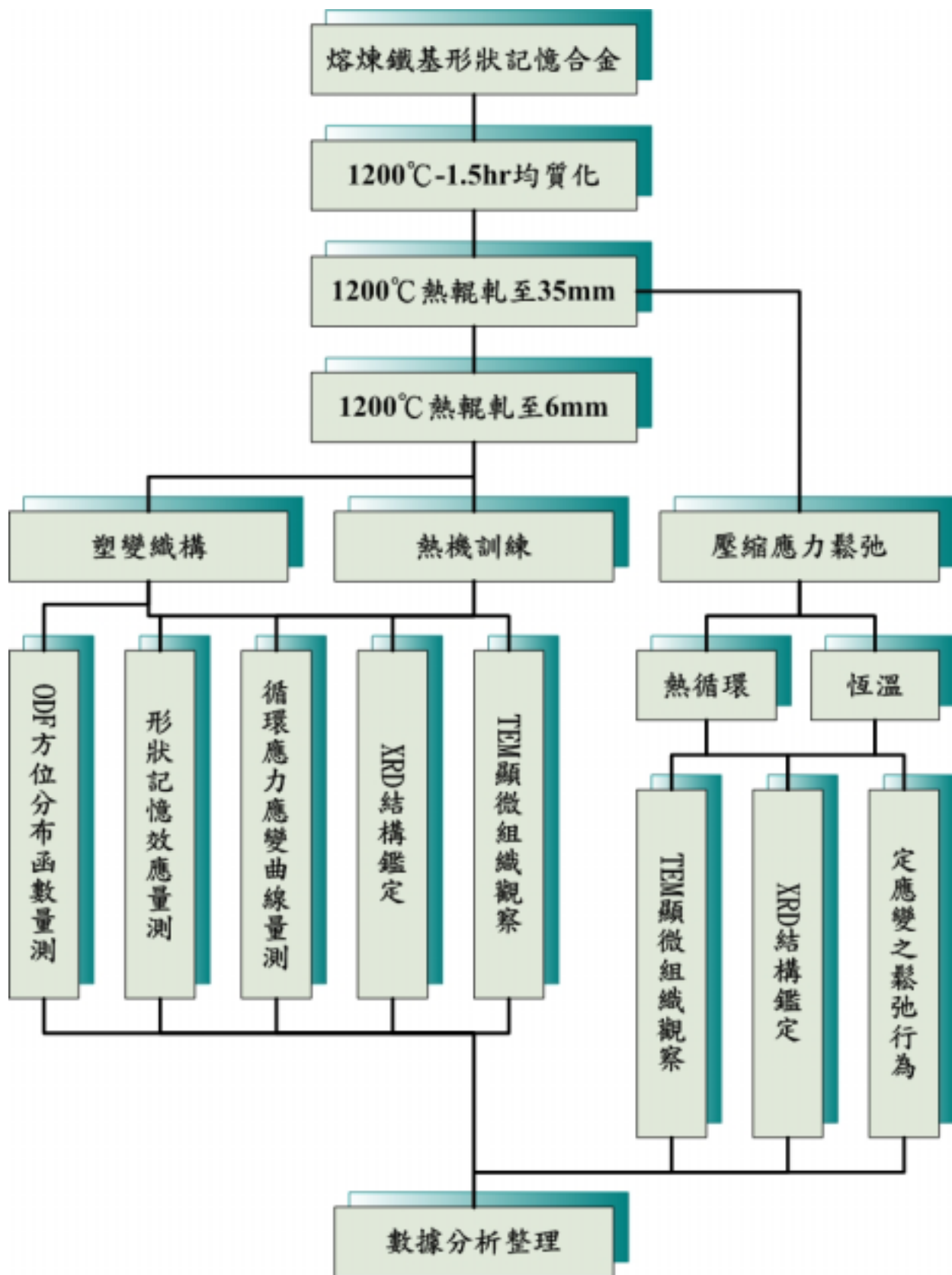


圖 2.1 實驗之流程圖

第三章 結果與討論

3.1 塑變織構效應

一般來說，材料經過塑性變形，會造成晶格內的取向將隨滑移系統而形成某些特定之方向，當許多晶粒取向集中分布在某一或某個取向位置而產生了擇優取向，亦稱之為織構，而不同熱機處理方式，會產生不同的織構型態，亦會影響到織構強度與分佈。本節是利用在不同溫度(室溫及200)下，針對 $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ 合金進行不同變形量滾軋後再施以500、1小時退火處理，探討合金內部織構分佈的情形，並觀察其與形狀記憶效應之間的相互關係。

3.1.1 方位分布函數 (ODF) 量測分析

圖 3.1 至圖 3.3 為 $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ 合金經不同熱機處理後所量測到的 ODF 圖形。藉由此 ODF 圖形之分析得知， $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ 合金於熱軋壓狀態、經 20% 冷軋壓暨 500 1hr 退火、先經 950 2hr 沃斯田鐵化處理後再施以 20% 冷軋壓暨 500 1hr 退火等狀態下，其主要的 fiber 均為平行 ND (Normal Direction) 的 ζ -fiber。圖 3.1 顯示在 $\varphi_2 = 0^\circ$ 時，其 (001) $[1\bar{1}0]$ 、(010) $[101]$ 及 (011) $[100]$ 和 $\varphi_2 = 45^\circ$ 時，在 (112) $[\bar{1}1]$ 均有明顯的織構方向，但當經過 20% 冷軋壓變形及 500 1hr 退火後，由於受冷軋壓變形及退火的影響，致使晶粒不在原優選方向成長而導致原來的織構消失。另外， $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ 合金經 20% 冷軋壓變形及 500 1hr 退火後，其 (011) $[2\bar{1}1]$ 的織構方向強度較熱軋壓狀態低，而且出現另一個 (011) $[\bar{1}1]$ 的織構方向，這可能是因為部分晶粒在冷軋延過程中，偏移原本的方向，致使合金於退火後其 (011) $[2\bar{1}1]$ 方向強度減弱，轉而出現 (011) $[\bar{1}1]$ 的織構方向，如圖 3.2 所示。倘若先將合金經 950 2hr 沃斯田鐵化處理後，再施以 20% 冷軋壓變形及 500 1hr 退火後，可發現其織構方向僅呈現 (011) $[\bar{1}1]$ 之優選方向，如圖 3.3 所示。

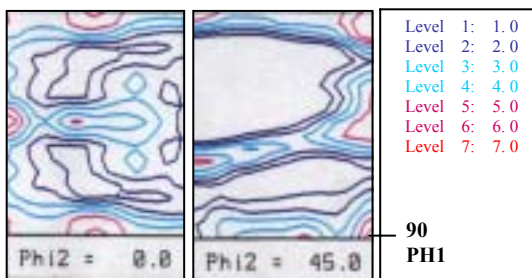


圖 3.1 $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ 合金未經冷軋壓變形之部分放大 ODF 圖

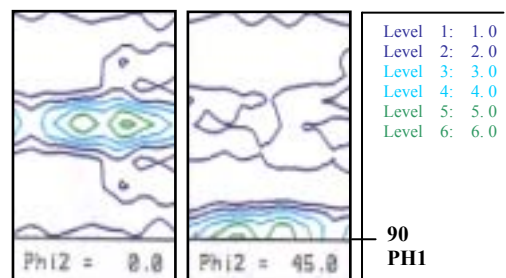


圖 3.2 $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ 合金經 20% 冷軋壓及 500 1hr 退火後之部分放大 ODF 圖

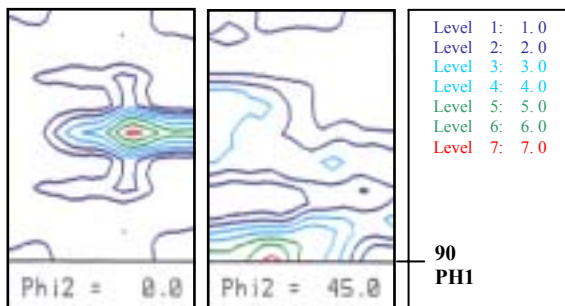


圖 3.3 經 950 2hr 沃斯田鐵化處理後之 $Fe_{59}Mn_{30}Si_6Cr_5$ 合金再經 20% 冷軋壓及 500 1hr 退火後之部分放大 ODF 圖

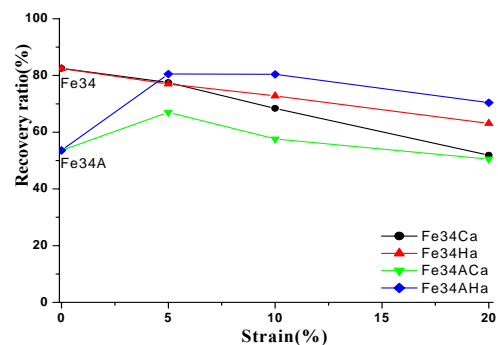


圖 3.4 $FeMnSiCr$ 合金經不同熱機處理後，其形狀回復率與加工量之關係

3.1.2 形狀回復率

圖 3.4 為 FeMnSiCr 合金經不同熱機處理後，其形狀回復率與加工量之關係。Fe34 合金之形狀回復率約為 82.5%，經過 5%冷軋及 500 - 1hr 退火處理後，形狀回復率約降至 77.5%，而隨加工量增加形狀回復率呈遞減趨勢，這是因為 Fe34 合金(as-received)於熱軋後，合金內部殘留內應力而強化母相基地，故具有較高之形狀回復率，經過 5%冷軋變形時，會導入差排造成永久塑性變形，雖再經 500 - 1hr 之退火處理，並不能完全消除差排，致使部分 麻田散體無法回復至母相，導致形狀回復率的降低，而隨冷軋變形量之增加，此趨勢也更加明顯；相較之下，當 Fe34 合金於 200 下熱軋變形再經 500 - 1hr 退火時，其形狀回復率亦隨加工量增加呈現遞減，但下降幅度較冷軋變形來的小，這是因為合金於 200 熱軋延時，導入之差排所造成永久塑性變形之程度較室溫滾軋為低，致使形狀回復過程中內部所殘留之 麻田散體較少，故形狀回復率較優於冷軋變形之合金。

當 Fe34 合金經過 950 - 2hr 之高溫退火處理後，即 Fe34A 合金，因合金完全退火而軟化母相基地強度，造成形狀回復率大幅下降。當 Fe34A 合金再經過 5%冷滾軋和 500 - 1hr 退火後，因差排的引入致使合金基地的強化，導致其形狀回復率的提升，但當其應變增加時，過多的差排反而阻礙 麻田散體的回復，致使 麻田散體殘留量增加，造成形狀回復率之遞減；相較之下，當 Fe34A 合金於 200 下經 5%熱軋變形再經 500 - 1hr 退火時，其強化母相基地之程度較 5%冷滾軋更為明顯，致使形狀回復率大幅增加，但隨應變量之增加仍會造成殘留 麻田散體的累積而導致形狀回復率呈現遞減之趨勢。將形狀回復率與 ODF 之結果作對照，發現形狀回復率與 ODF 並未有明顯的直接關係，由 ODF 分析中，Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅ 合金經不同熱機處理後，其大部分主要的 fiber 均為平行 ND (normal direction) 的 -fiber，但這對形狀記憶效應來說並未造成直接正面之影響。

3.2 熱機訓練效應

在形狀記憶材料中，鐵基形狀記憶合金雖只具單向記憶效應，但經過適當之熱機訓練可以有效改善其形狀記憶效應，本節將針對 FeMnSiCr 合金於不同回復溫度下的熱機訓練作進一步的探討。

將 VIM 熔煉之 FeMnSiCr 合金鑄錠，經熱滾軋處理及線切割加工成適當之大小，再施以 900 - 30min 之沃斯田鐵化處理後水淬，並以鑽石切割機切成尺寸約為 80mm × 6.4mm × 1mm 之試片。在文中為便於敘述，將 FeMnSiCr 合金經 900 - 30min 沃斯田鐵化處理後水淬之合金簡稱為 Fe34a 合金。

3.2.1 回復溫度之影響

熱機訓練係指試片經一定拉伸應變後去除應力，再經不同溫度、10min 之回復處理。圖 3.5 與圖 3.6 分別為 3%應變在 200 與 600 之回復溫度下，Fe34a 合金經不同循環次數之應力-應變曲線的變化。可明顯發現於不同回復溫度下，Fe34a 合金在第一次拉伸時，其應力-應變曲線的起始部分斜率較陡，而當其再經第二次之後拉伸時，其斜率有明顯的下降。文獻中曾報導熱機訓練可造成在母相中疊差的形成，因為在 Fe-Mn-Si-Cr 合金中，母相 為 FCC 結構，麻田散體相 為 HCP 結構，形狀記憶效應的機制是由母相與麻田散體相之間相互轉換，FCC 為 ABCABC...排列，HCP 為 ABAB...排列，彼此的轉換可藉由疊差來完成，而這些疊差結構會成為應力誘發麻田散鐵的最佳成核位置，因此減小應力誘發 麻田散體相所需的臨界應力，致使其較容易誘發麻田散鐵。由此可知，Fe34a 合金經過第一次拉伸應變時會增加疊差機率，導致第二次之後拉伸所需之應力誘發 麻田散體相臨界應力的減小，因此造成應力-應變曲線的起始部分斜率明顯的降低。

圖 3.7 與圖 3.8 分別顯示在不同回復溫度下，FeMnSiCr 合金之降伏應力及最大應力隨循環次數的變化。在 200 回復溫度下，Fe34a 合金之降伏強度及最大應力隨熱機循環次數之增加而遞增，呈現循環硬化(cyclic hardening)的現象。這是因為 Fe34a 合金在拉伸循環過程中，會產生新的差排造成永久塑性變形，於較低溫 200 下作回復處理(持溫 10min)，因溫度的驅動能不足，差排無法有效消除或移動至應變能較低的位置，反而會阻礙應力誘發

麻田散體的回復，這將導致形狀回復率的降低。雖然於熱機循環中，會增加疊差機率而降低應力誘發 麻田散體相所需的臨界應力，但由於在拉伸過程中亦會產生新的差排，致使其再經第二次拉伸時，需施以更大之外加應力才能產生相同之變形，因此造成降伏強度及最大應力隨循環次數增加而增加，如此重複循環導致明顯的循環硬化現象。

在 400 回復溫度下，Fe34a 合金仍有循環硬化的現象，但其程度較 200 略為降低。而在降伏強度方面則在第二次循環時呈現下降，之後隨次數增加而遞增，這是因為在 400 回復溫度下具有較高驅動能，可使較多麻田散體回復至母相，在拉伸過程雖然會產生新的差排，但由於 400 之回復溫度可降低差排密度或使部分的差排可移動至應變能較低的位置，減少差排對 麻田散體相回復至母相 所造成負面之影響，而且當經過一次循環後疊差機率增加，造成應力誘發 ϵ 麻田散體相所需的臨界應力的減小，致使在第二次拉伸循環時降伏強度的降低，但是隨循環次數增加，由於無法將差排完全消除，致使差排隨循環次數增加不斷累積，導致降伏強度隨循環次數增加而增加。

在 500 和 600 作回復，由於具有更高之驅動能，可有效降低差排密度，使大部分的應力誘發 麻田散體可完全變態為母相，而當經過一次循環後疊差機率增加，降低應力誘發 麻田散體相所需的臨界應力，導致降伏強度隨訓練次數增加而減少，而其疊差機率的增加將隨循環次數增加而趨近緩和，在第三次循環之後其降伏強度僅有些微下降，這顯示疊差機率趨近飽和。

3.2.2 形狀回復率

圖 3.9 為 Fe34a 合金在應變 3%、不同回復溫度下，其形狀回復率隨循環次數增加的變化。在 200 較低溫下做熱機循環，雖其回復溫度大於 A_f (約 190 ~196)，但由於溫度驅動能不足，無法使差排有效消除，致使應力誘發 麻田散體受到差排的影響而無法完全回復，造成明顯的循環硬化現象，導致其形狀回復率隨循環次數的增加而遞減。當回復溫度為 400 時，因具較高驅動能，可使差排滑移至應變能較低之適當位置或藉由差排相互抵消降低差排密度，使較多之應力誘發 麻田散體變態為母相，因而提高形狀記憶效應。但經四次訓練後，由於差排不斷累積對 回復為母相 所造成負面影響程度愈加明顯，致使形狀回復率隨次數增加呈現漸減趨勢。而在更高回復溫度 500 和 600 時，經六次熱機訓練後回復率可達近 95~96%，這是由於在較高回復溫度時，有效降低差排密度可使應力誘發 麻田散體完全變態為母相，致使形狀回復率隨訓練次數增加而增加。

由此可知，藉由熱機訓練方式，可造成母相中疊差的形成，提高疊差機率，以減少應力誘發 麻田散體所需的臨界應力，使母相容易變態為應力誘發 麻田散體，尤其在較高溫回復下，可有效消除因熱機訓練所導入之差排，減緩循環硬化效應，甚至造成循環軟化，使應力誘發 麻田散體能完全變態為母相，有效提升形狀回復率。

3.2.3 XRD 分析

圖 3.10 為 Fe34a 合金之 XRD 繞射圖。將其結果與 Fe34a 合金於 200 和 600 回復溫度下，經過六次熱機循環處理後之 XRD 繞射圖作比較(如圖 3.11 所示)，以了解回復溫度之效應。選擇 111 與 $10\bar{1}1$ 之峰值作比較，圖中顯示 Fe34a 合金之 111 之相對強度約為 0.46；以 200 作為回復溫度時，其 111 之相對強度變為 1.20；而以 600 作為回復溫度時，其 111 之相對強度則降為 0.59。這是因為在 200 回復溫度下，溫度較低不能使差排移動或有效降低差排密度，造成應力誘發 麻田散體受到差排之影響而無法完全變態為母相，而殘留於合金中，致使母相 111 的強度明顯的下降。而在 600 回復時，由於溫度驅動能較大，可使差排滑移或有效降低差排密度，致使應力誘發 麻田散體幾乎可完全回復至母相，故其 111 之相對強度僅較 Fe34a 合金略為增加。

3.2.4 TEM 顯微組織觀察

圖 3.12 為合金之 TEM 明視野影像，相較之下，可明顯觀察到經過熱機訓練後之合金存在較多之應力誘發 麻田散體之孕核位置，此結果也與文獻報導相符合，亦即熱機訓練可提高疊差機率，降低應力誘發 麻田散體所需的臨界應力，使母相 容易變態為應力誘發 麻田散體，造成形狀回復率的提升。

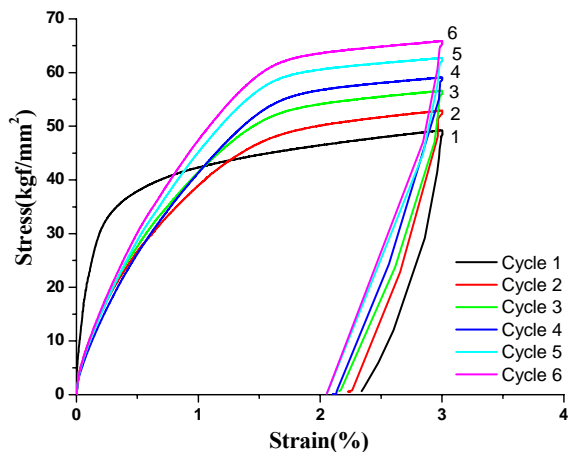


圖 3.5 FeMnSiCr 合金經不同循環次數的應力 v.s. 應變曲線圖
(應變量 3% - 回復條件：200、10 min)

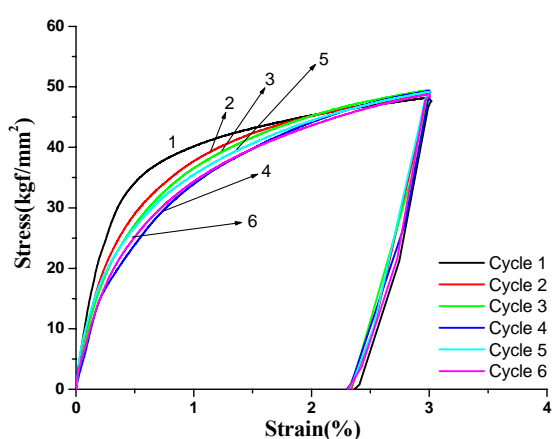


圖 3.6 FeMnSiCr 合金經不同循環次數的應力 v.s. 應變曲線圖
(應變量 3% - 回復條件：600、10 min)

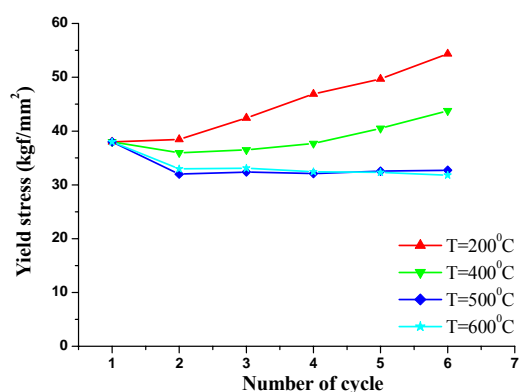


圖 3.7 在不同回復溫度下，FeMnSiCr 合金降伏應力隨循環次數的變化

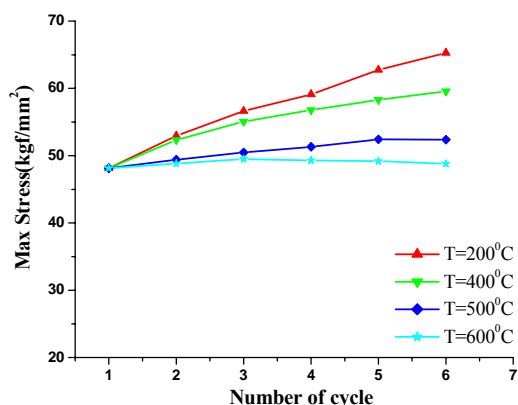


圖 3.8 在不同回復溫度下，FeMnSiCr 合金最大應力($\epsilon = 3\%$)隨循環次數的變化

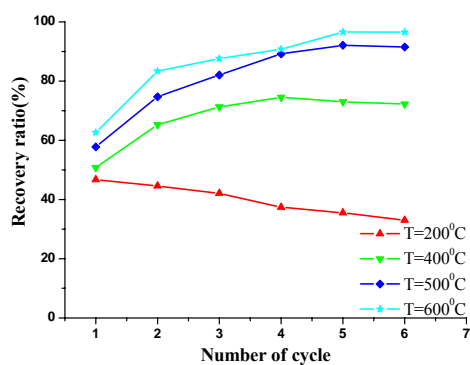


圖 3.9 在不同回復溫度下，FeMnSiCr 合金形狀回復率隨循環次數的變化

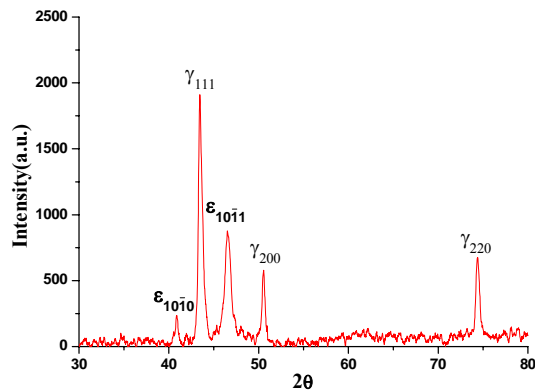


圖 3.10 FeMnSiCr 合金經 900 -30 min 沃斯田鐵化及水淬後之 XRD 繞射圖

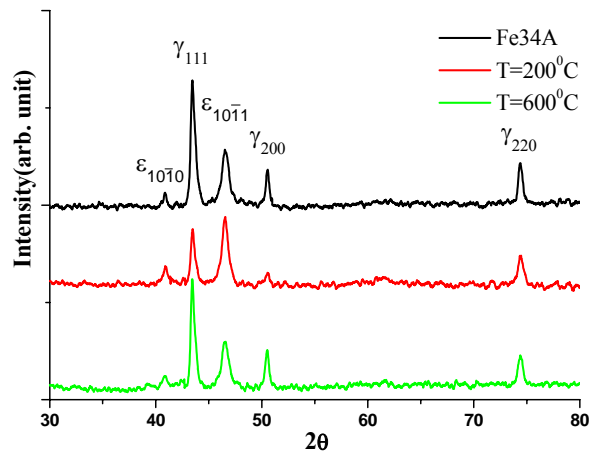


圖 3.11 FeMnSiCr 合金在 200 及 600 回復溫度下，經熱機訓練 6 次後之 XRD 繞射圖

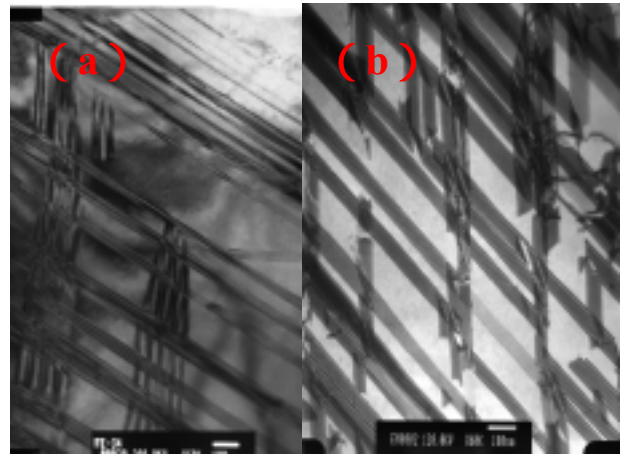


圖 3.12 合金之 TEM 明視野影像 (a)as-received (b)回復溫度 600 ，6 次循環

3.3 壓縮應力鬆弛效應

3.3.1 恆溫下之壓縮應力鬆弛

圖 3.13 為 Fe34 合金在起始負荷 2500kgf 及 3000kgf 下，固定溫度在 5 、 25 、 50 、 80 及 100 之鬆弛量變化。文獻報導曾指出，在常溫下，當固定應變時，由於合金受到軸向壓縮之影響，致使內部具有較高之應變能，同時亦會造成點缺陷及差排的產生和應力誘發 ϵ 麻田散鐵之形成，當達到應變設定值之後，應力在一開始呈現明顯的下降，這是因為當外加應力不再增加時，其內部點缺陷及差排會開始藉由擴散及滑移方式移動至應變能較低的位置。由於擴散及滑移是溫度與時間的函數，所以由圖中可知當溫度上升後，鬆弛量會慢慢降低並趨於和緩之平衡狀態，以 80 及 100 之鬆弛量而言，其溫度差異不大以致於鬆弛量相近。反之，當溫度降至 5 時，由於溫度較低，不利於內部點缺陷及差排之擴散及滑移，致使鬆弛量還是與室溫之鬆弛量相近。整體之趨勢大概以室溫為界線，高溫下，鬆弛量會逐漸下降並趨於平衡狀態，低溫下，鬆弛量相較於室溫不致於有太大之不同。此外，圖中可發現 Fe34-3000 相較於 Fe34-2500 之鬆弛量較大，主要原因是實驗製程後，Fe34-3000 內部產生大量穩定之麻田散鐵相，阻礙合金內部差排的彈性調整以達到穩定狀態，所以鬆弛量明顯較低。

圖 3.14 為 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，分別浸漬於 5 及 25 油浴中應力鬆弛之 TEM 明視野像及其擇區繞射圖。在低於 M_s 溫度以下做壓縮應力鬆弛，可預期的是其微觀結構大概以麻田散鐵相佔較多數，不管是熱誘發或是應力誘發之麻田散鐵相，其組織都屬於穩定相，不致於影響鬆弛量之變化。此外，在較低溫度下，點缺陷或是差排移至較低應變處時間都很久，將有足夠時間形成穩定疊差結構，如圖 3.14(a)及(b)所示，圖中不乏見到棋盤狀之疊差分布，且絕大部分變形情形或疊差糾結都不嚴重。

由圖 3.13 得知在起始負荷 3000kgf 下，其 50 、 80 及 100 之鬆弛量大致相同，必須藉由 TEM 分析來了解其微觀變化。圖 3.15 為 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，分別浸漬於 50 、 80 及 100 油浴中應力鬆弛之 TEM 明視野像及其擇區繞射圖。每個參數下之試片，其現象大致相同，穩定之麻田散鐵相分布在母相基地上，優選方位上疊差佔大部分，其他方位之疊差可能為溫度效應所影響。由於各溫度相差不大，且所處溫度較室溫高一點，點缺陷或是差排都比較容易移動至之低應變能區，致使疊差區域變廣，方位也不限於一個，這是為了均衡試片周遭之熱應力所產生之現象，也有可能是模具熱膨脹所影響。因此，在鬆弛量之表現上，其麻田散鐵相為穩定相，只要其疊差數量不要太多而影響疊差糾結情形，都不致於影響鬆弛量變化。

3.3.2 循環溫度下之壓縮應力鬆弛

在一定溫度下，一個受拉或受壓的金屬，在總變形保持不變下，材料內應力會自發地逐漸降低，這種現象稱為應力鬆弛。由文獻中得知，應力鬆弛主要是部分彈性變形轉變成塑性變形，致使彈性力減小造成的，且彈性變形的減少與塑性變形的增加是等量同時進行的。有鑑於此，廣泛應用於管接頭之鐵基形狀記憶合金，其連接方式是藉由加熱至 A_s 溫度以上，牽涉到母相與麻田散鐵相之轉換，使合金回復至原來形狀來連接管路。然而，在實際應用上，形狀記憶合金很難處於理想環境中，大多數都會在較高溫或較低溫甚至在溫差極大之環境中使用，這些都可能造成相變化之產生。因此，本節探討之重點在於合金受不同溫度或在溫差很大的環境下所產生之熱應力進而發生之應力鬆弛現象。

圖 3.16 為 Fe34 合金分別在起始負荷 2500kgf、2750kgf 及 3000kgf 下，加熱至 260 °C，循環 16 次之鬆弛量變化。圖中可發現，在負荷 3000kgf 下鬆弛量遠低於負荷 2500kgf，主要原因是 Fe34-4A-3000 變形量已接近 4%，內部的塑性變形量與彈性變形量的比值大於 Fe34-4A-2500，致使無過多彈性變形轉移至塑性變形，促成內部之調整以達到穩定狀態。換言之，可說是穩定的麻田散鐵相阻礙合金內部的彈性調整。因此，Fe34-4A-3000 之鬆弛量較低。反之，以彈性變形居多之 Fe34-4A-2500，多數彈性變形都轉變成塑性變形，故造成之鬆弛量較高。不過，這個結果並不代表負荷愈大就可以降低 Fe34 形狀記憶合金在應用上所遭遇之鬆弛現象，形狀回復的最大變形量在 4% 以下，超過 4% 後就無較佳之形狀記憶效應。所以選擇適當之起始負荷，可以使 Fe34 形狀記憶合金在應用上有一最低之鬆弛效應。此外，當熱循環次數增加時，不僅是 Fe34-4A-3000 或是 Fe34-4A-2500，都可發現鬆弛量慢慢趨向一個平衡狀態，由此證明，熱循環之效應在前幾次較為明顯，之後 Fe34 合金就不會受其太大之影響。為比較溫度的影響，將同一負荷下之曲線置於圖 3.17，表示 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 170 °C、260 °C 及 360 °C，循環 16 次之鬆弛量變化。圖中得知循環溫差愈大，其曲線之起始斜率也愈大，不過都隨著熱循環次數增加而逐漸緩和。

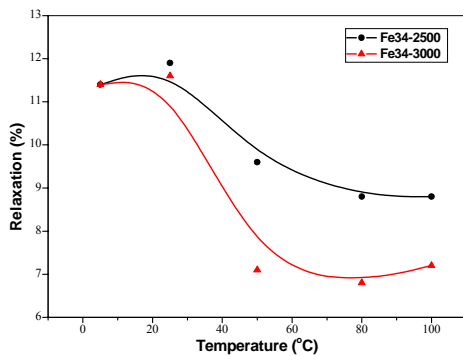


圖 3.13 Fe34 合金分別在起始負荷 2500kgf 及 3000kgf 下，固定溫度於 5 °C、25 °C、50 °C、80 °C 及 100 °C 之鬆弛量變化

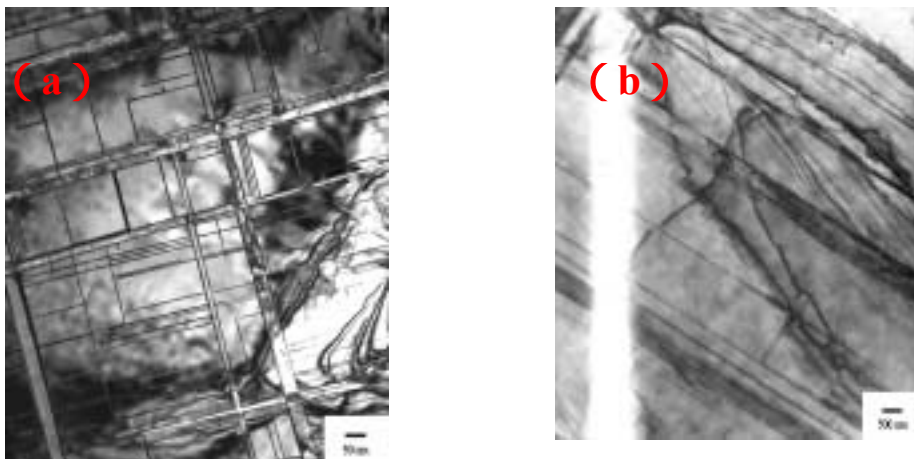


圖 3.14 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，分別浸漬於 (a) 5 °C、(b) 25 °C 油浴中應力鬆弛之 TEM 明視野像 - x50K

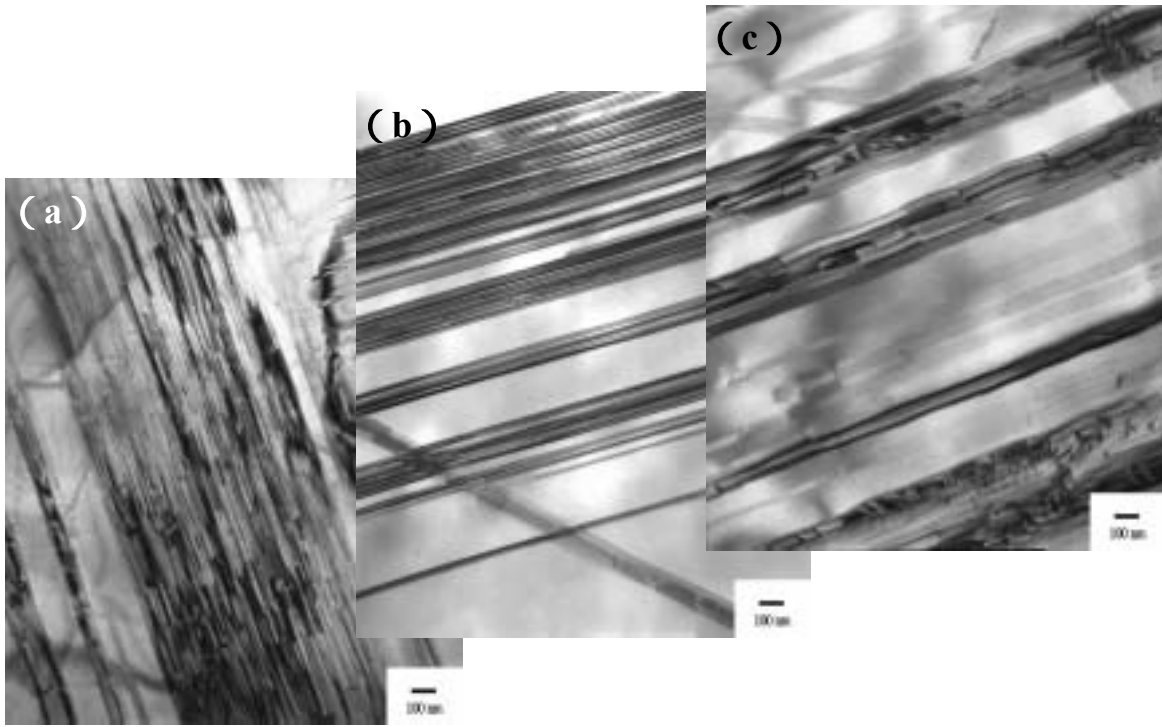


圖 3.15 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，分別浸漬於 (a) 50 、(b) 80 及 (c) 100 油浴中應力鬆弛之 TEM 明視野像 - x50K

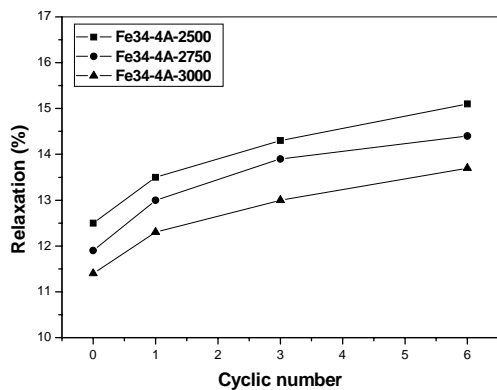


圖 3.16 Fe34 合金分別在起始負荷 2500kgf、2750kgf 及 3000kgf 下，加熱至 260 -10 min，循環 1 - 6 次之鬆弛量變化

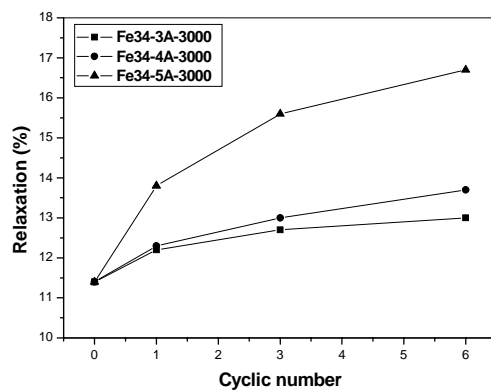


圖 3.17 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，分別加熱至 170、260 及 360 -10 min，循環 1 - 6 次之鬆弛量變化

對於 Fe34 合金而言，在製程中除了外加負荷產生變形外，還處於負荷狀態下施以熱循環，將另外導入熱應力產生應變。此外，合金在加熱的情形下也會使合金結構由麻田散鐵相 () 回復至母相 () 狀態，消除先前製程上部分之應變量。所以，Fe34 合金在這兩種效應交互作用下，大都牽涉到微觀上差排及疊差的生成、消失或轉移。

圖 3.18 為 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 260 -10min，經過 1 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像及其擇區繞射圖。在循環溫度的影響下，相較於室溫鬆弛而言，圖中疊差(A₂ 方位)生成於母相基礎上，不過其分布區域比疊差(A₁ 方位)還少，原因在於熱應力使合金內部的差排在第二方位上產生少量疊差。此外，Fe34 合金在受熱後回復效果下，也使疊差排列較不完整，產生一不連續的排列現象，此差異可在圖 3.18 中發現。圖 3.19 為 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 260 -10min，經過 6 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像。由於 Fe34 合金熱循環次數到達 6 次，其承受熱應力與回復效果之程度較為嚴重，因此在圖 3.19(a)中可發現疊差(B₁ 方位)排列更為緊密且密度遠大於疊差(B₂ 方位)。圖 3.19(b)

為放大至 50K 之明視野像，可發現到疊差的不連續程度較圖 3.18 明顯，其排列密度也較為嚴密，有些區域呈現高度疊差重疊區，而第二方位上差排或疊差也較多。

再探討高溫度差之熱循環對 Fe34 合金鬆弛之影響。圖 3.20 為 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 360 °C -10min，經過 1 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像及其擇區繞射圖。圖中可明顯發現，在高溫度驅動力作用下，除了主要疊差(E_1 方位)及第二方位(E_2 方位)之生成，還誘發第三方位疊差(E_3 方位)產生，其排列非常規律且互相糾結在一起。因為 Fe34 合金受到之循環溫度較高，其回復效果也較好，致使疊差呈現不連續現象，可在圖 3.20(a) 看出。圖 3.20(c)為圖 3.20(a)整個區域之繞射圖，經由分析後可找到兩相之結構，其方位關係(orientation relationship, OR)為 $(3211)_\epsilon // (246)_\gamma$ and $[0111]_\epsilon // [111]_\gamma$ ，而圖 3.20(d)為其繞射點位置分佈之示意圖。圖 3.21 為 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 360 °C -10min，經過 6 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像。經過 6 次熱循環後，Fe34 合金受到熱應力所造成的變形非常嚴重，在圖中可發現疊差(F_1 方位及 F_2 方位)都呈高度密集排列，其寬度較寬且變形區域也較多，而第三方位之疊差(F_3 方位)變形程度遠比圖 3.20 嚴重。此外，其疊差不連續現象也非常明顯，主要都發生在 F_3 方位上，說明此方位每個疊差區域變形量都不大，很容易受溫度影響而將麻田散鐵相回復至母相狀態。

藉由以上各個製程參數試片之觀察，整理出下列幾個結果：(1) 隨著熱循環次數增加，Fe34 合金內部的疊差除了優選方向排列外，也會誘發第二方位甚至第三方位疊差之生成，其變形程度與溫度差成正比。(2) 熱循環溫度差愈大，將誘發更多方位上疊差之生成，造成 Fe34 合金微結構的不穩定，直接影響到鬆弛量變化，隨著循環次數而大為提升。不過隨著多次循環後，Fe34 合金微結構逐漸調適後，其鬆弛現象也會呈現平衡狀態。(3) 實驗中所產生之疊差皆為應力誘發麻田散鐵相，屬於穩定相，與熱誘發麻田散鐵相相同，對鬆弛效應應無太大關係。然而，可能有直接關係應是那些受熱可回復之疊差及一般差排的彈性調整，所以在較低溫度差下熱循環，造成疊差或差排糾結情形較小，經過 6 次循環後很容易趨近一平衡之鬆弛量，而溫度差愈大之熱循環，其次數要超過 6 次以上才會慢慢達到平衡狀態。

藉由以上各個製程參數試片之觀察，整理出下列幾個結果：(1) 隨著熱循環次數增加，Fe34 合金內部的疊差除了優選方向排列外，也會誘發第二方位甚至第三方位疊差之生成，其變形程度與溫度差成正比。(2) 熱循環溫度差愈大，將誘發更多方位上疊差之生成，造成 Fe34 合金微結構的不穩定，直接影響到鬆弛量變化，隨著循環次數而大為提升。不過隨著多次循環後，Fe34 合金微結構逐漸調適後，其鬆弛現象也會呈現平衡狀態。(3) 實驗中所產生之疊差皆為應力誘發麻田散鐵相，屬於穩定相，與熱誘發麻田散鐵相相同，對鬆弛效應應無太大關係。然而，可能有直接關係應是那些受熱可回復之疊差及一般差排的彈性調整，所以在較低溫度差下熱循環，造成疊差或差排糾結情形較小，經過 6 次循環後很容易趨近一平衡之鬆弛量，而溫度差愈大之熱循環，其次數要超過 6 次以上才會慢慢達到平衡狀態。

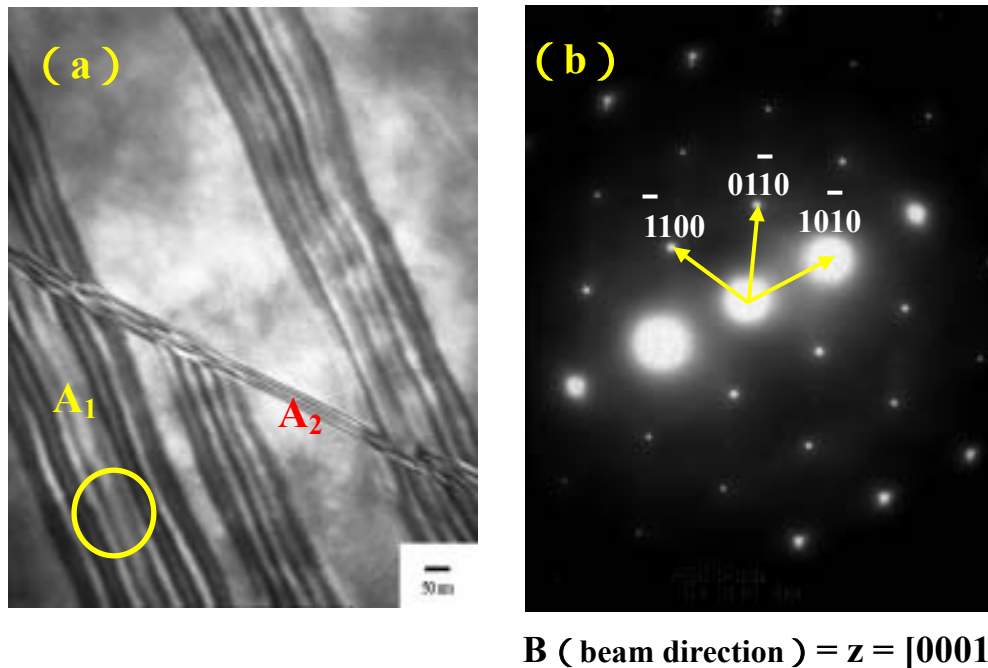


圖 3.18 Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 260 °C -10 min，經過 1 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像 (a) x100K 及其擇區繞射圖 (b)

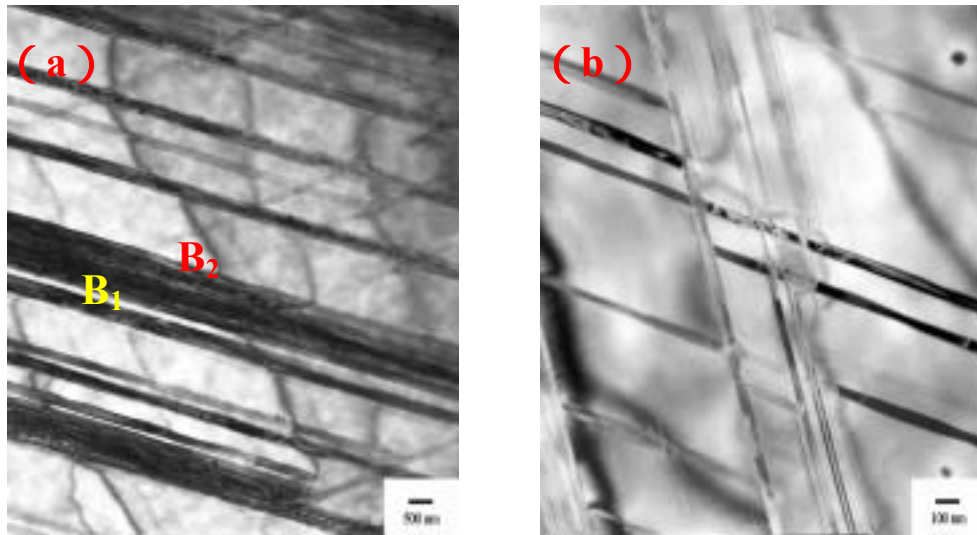


圖 3.19 Fe₃₄ 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 260 °C -10 min，經過 6 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像 (a) x10K (b) x50K

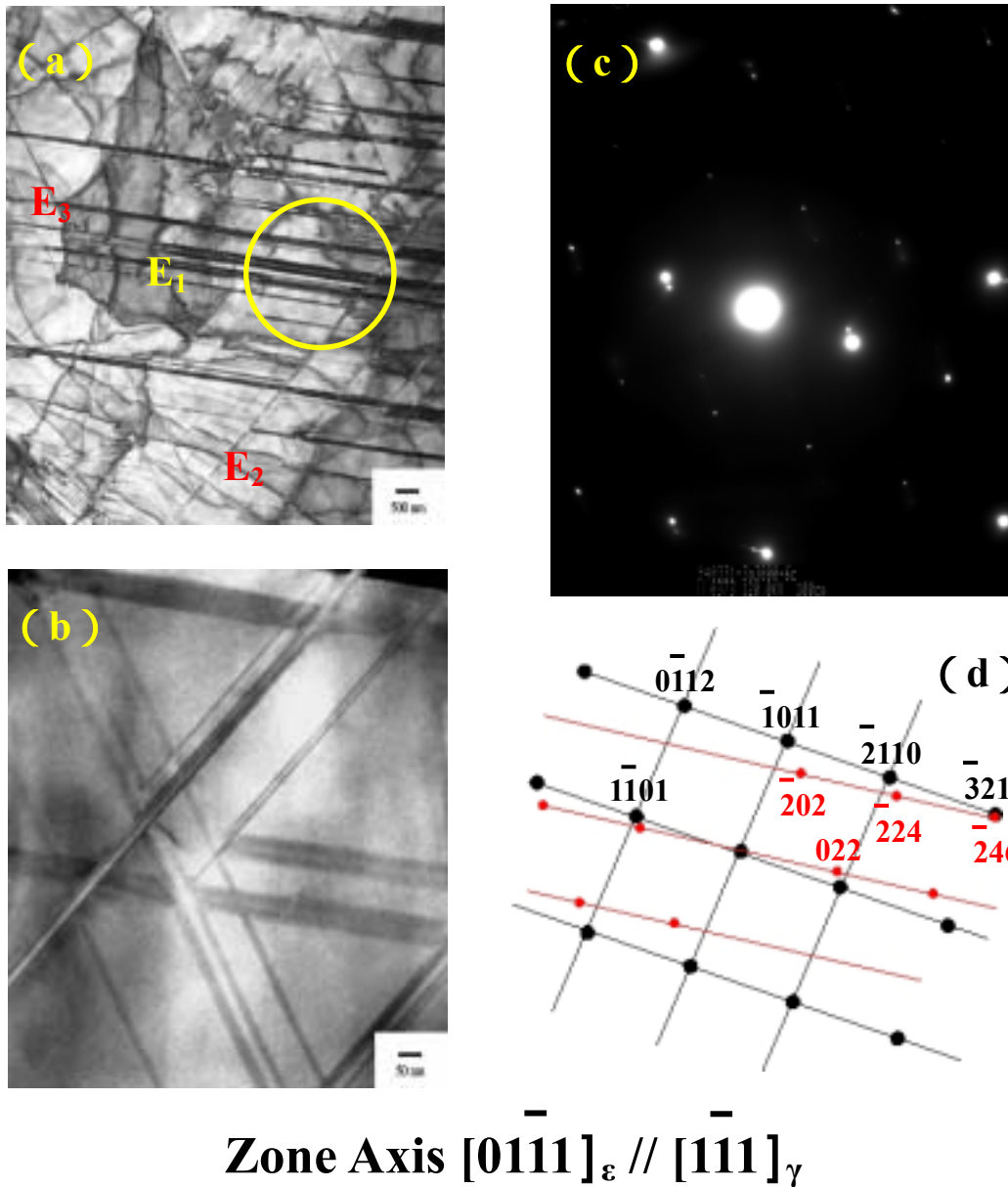


圖 3.20 Fe₃₄ 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 360 °C -10 min，經過 1 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像 (a) x10K (b) x100K 及其擇區繞射圖 (c) 及繞射點示意圖 (d)

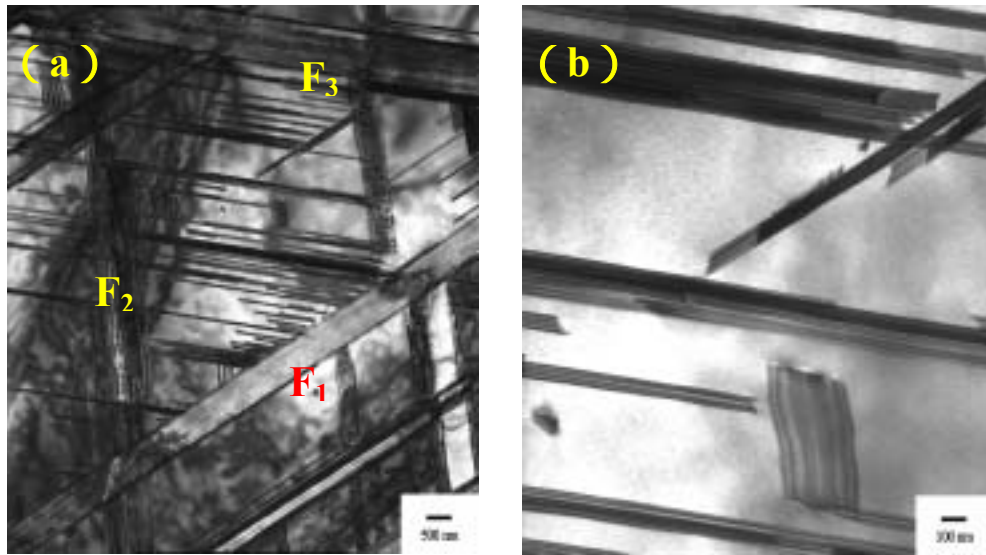


圖 3.21. Fe34 合金在起始負荷 3000kgf 下，加熱至 360 °C -10 min，經過 6 次熱循環後鬆弛之 TEM 明視野像 (a) x10K (b) x50K

第四章 成果自評

1. 研究內容包括 Fe-Mn-Si-Cr 形狀記憶合金之塑變織構、熱機訓練、應力鬆弛等效應，與原計畫相符。
2. 達成預期目標概要: 培育二位材料工程碩士 提升 Fe-Mn-Si-Cr 形狀記憶合金之製造與應用技術。
3. 研究成果的學術與應用價值: 高。
4. 研究成果可發表於其他國內外期刊: 材料科學與工程期刊、金屬熱處理期刊、Journal of Materials Science and Engineering、Journal of Alloys and Compounds 等等。
5. 研究結果闡明 Fe-Mn-Si-Cr 形狀記憶合金之塑變織構效應、熱機訓練與應力鬆弛現象。鐵基形狀記憶合金極具工業應用潛力，目前研究重點為基本性質之探討、應用與製程技術之開發。經由本研究之執行發現，Fe-Mn-Si-Cr 形狀記憶合金經不同熱機處理後，其大部分主要的 fiber 均為平行 ND(normal direction)的 ζ -fiber。隨著不同加工量和形變溫度，會形成不同方向之形變織構或再結晶織構，其對形狀記憶效應則未有明顯之影響。合金經熱機訓練後，可造成母相中疊差的形成，提高疊差機率而降低應力誘發 麻田散體所需的臨界應力，使母相更容易變態為應力誘發 麻田散體。在較高回復溫度下，由於可有效消除因熱機訓練所導入之差排，減緩循環硬化效應，使應力誘發 麻田散體能完全變態為母相 γ ，進而提升形狀回復率。在常溫下，合金之壓縮鬆弛現象約在 6 小時後便呈現穩定的狀態，隨時間增加幾乎不再有明顯的鬆弛。此外，鬆弛量的變化與點缺陷及排差在內部之調整有關，故溫度因素非常重要，而應力鬆弛的表現完全在於均衡其熱應力分布，促使差排或疊差在母相基地上形成。在拘束力下，熱循環過程牽涉到相變態，導致合金產生熱應力與形狀回復效應，在這雙重因素影響下，造成合金應力鬆弛之現象。當循環熱滯越大時，鬆弛現象越明顯，但經多次熱循環後，將趨於應力平衡狀態。由微結構之觀察得知，鬆弛效應是由於合金經過內部之調整，將結構內高應變能區域慢慢轉換為低應變能區域之穩定狀態，藉由差排或疊差的形成來降低內部應變能，使應力鬆弛現象和緩。但隨著熱循環次數增加，合金內部的疊差除了優選方位排列外，將會誘發第二方位甚至第三方位疊差之生成，其變形程度與循環溫度差成正比，造成合金微結構的不穩定，直接影響到鬆弛量變化，此結果將隨著熱循環次數增加而更為明顯。

本計畫發表之學術論文

1. 碩士論文

- 【1】2004 逢甲大學材料科學與工程學研究所碩士論文：FeMnSiCr 形狀記憶合金塑變組織、熱機訓練及應力鬆弛之研究，蕭煜晉
- 【2】2005 逢甲大學材料科學與工程學研究所碩士論文：FeMnSiCr 形狀記憶合金應力鬆弛之研究，張志曜

2. 會議論文

- 【1】 Y.C. Hsiao, C.H. Yang, H.C. Lin and K.M. Lin, 2003, “ The Investigation on the Shape Memory Improvement of Fe-based Shape Memory Alloys ”, Proc. of The 2003 Annual Conf. of The Chinese Society for Materials Science, PB-025.
- 【2】 Y.C. Hsiao, K.M. Lin, H.C. Lin, and C.Y. Chang, 2004, “ Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅形狀記憶合金熱機訓練與壓縮鬆弛之研究 ”, The 2004 Annual Conf. of the Chinese Society for Materials Science, PA2-053.
- 【3】 H.C. Lin, K.M. Lin, S.K. Wu, T.P. Wang, Y.C. Hsiao and F.H. Chen, 2005, “ Effects of Thermo-Mechanical Training on a Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅ Shape Memory Alloy ”, ICOMAT-05, June 14~17, Shanghai, China.
- 【4】 C.Y. Chang, H.C. Lin, K.M. Lin and T.P. Wang, 2005, “ Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅形狀記憶合金應力鬆弛效應之研究 ”, The 2005 Annual Conf. of the Chinese Society for Materials Science, submitted.

3. 期刊論文

- 【1】 H.C. Lin, K.M. Lin, S.K. Wu, T.P. Wang, Y.C. Hsiao and F.H. Chen, 2005, “ Effects of Thermo-Mechanical Training on a Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅ Shape Memory Alloy ”, Journal of Materials Science and Engineering A, in press.(由ICOMAT-05文章轉載)
- 【2】 C.Y. Chang, H.C. Lin, K.M. Lin and T.P. Wang, 2005, “ Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅形狀記憶合金應力鬆弛效應之研究 ”, Journal of The Taiwan Society for Metal Heat Treatments, submitted.
- 【3】 C.Y. Chang, H.C. Lin, K.M. Lin and T.P. Wang, 2005, “ 熱循環對Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅形狀記憶合金應力鬆弛之影響 ”, Journal of Materials Science and Engineering, submitted.
- 【4】 H.C. Lin, K.M. Lin, C.Y. Chang and T.P. Wang, 2005, “ A Study of Stress Relaxation of a Fe₅₉Mn₃₀Si₆Cr₅ Shape Memory Alloy ”, Metal.Trans. JIM, in preparation.