

鐵錳矽鉻基形狀記憶合金擬彈性之研究

*彭鈺婷¹ 林新智¹ 鄭達謙¹ 林昆明²

¹台灣大學材料科學與工程研究所

²逢甲大學材料科學與工程研究所
(NSC97-2221-E-002-034-MY3)

本研究利用真空電弧熔煉法(VAR)，分別配製Fe-28Mn-6Si-5Cr和Fe-28Mn-6Si-5Cr-0.1Ta形狀記憶合金，對其進行晶體結構分析、顯微組織觀察、麻田散體變態、擬彈性等相關性質之研究。實驗結果顯示，添加Ta於合金中，可有效強化母材，並使 M_d 溫度上升。當拉伸應變量為0.5%時，經適當之拉伸循環次數(六次)，因不會造成太多量的殘留麻田散體，而使合金具有最大的回復應變量。當拉伸應變量過大，例如1%，或是過小，例如0.3%，將因為容易超過其可回復應變量或是無法有效導入可強化基底的差排，此都會使擬彈性性質降低。經過冷加工之合金，因有大量差排之存在而強化基底，使得塑性變形之機制不易發生，進而提升擬彈性的性質。

關鍵字：鐵基形狀記憶合金、麻田散體相變態、冷加工、擬彈性

1. 前言

鈦鎳形狀記憶合金(SMA)擁有優良的形狀記憶效應(SME)及超彈性(SE)，廣泛應用於醫學與電機機械等方面[1,2]。而在最近十幾年，學術研究機構與工業發展單位已經成功地開發出“鐵基形狀記憶合金”[3]。鐵基(Fe-Mn-Si-based)形狀記憶合金之製造成本較鈦鎳基、銅基形狀記憶合金低廉，並且藉由適當的成份調整與熱機訓練後，可達到優良的形狀記憶效應。相關研究中發現，熱機訓練可提高形狀記憶效應之原因如下說明[4]：

1.熱機訓練使 γ 母相中產生疊差，並減小誘發 ε 麻田散體相所需的臨界應力；2.熱機訓練提高 γ 母相強度，減少差排滑移；3.熱機訓練產生薄片狀(1~10nm) γ 母相，可作為加熱逆相變時之孕核心，因此使逆相變進行更加完全；4.熱機訓練常形成織構(Texture)，將會幫助單變體 ε 麻田散體之形成。另外於Fe-Mn-Si記憶合金中添加微量Ta元素後會降低鐵基記憶合金之相變態溫度並提高其形狀記憶性能[5]。

雖然極少數文獻曾報導鐵基(Fe-Mn-Si-based)記憶合金可具有擬彈性之特

性[6-9]，但是在工程應用上並未考量這些特性，故應進一步闡明其原理機構與影響因子，並提高其擬彈性之性質，藉以擴展鐵基(Fe-Mn-Si-based)記憶合金之使用效能與應用領域。因此，本研究主要針對鐵錳矽鉻基(Fe-Mn-Si-Cr-based)記憶合金之擬彈性進行研究，於Fe-Mn-Si-Cr基記憶合金中添加適量之Ta(可降低 M_s 溫度[10])，並調控冷加工參數與應力應變循環製程，藉以改進其擬彈性性質。

2. 實驗步驟

應用真空電弧熔煉爐(VAR)熔煉Fe-28Mn-6Si-5Cr和Fe-28Mn-6Si-5Cr-0.1Ta記憶合金，使其具有最佳化之形狀記憶特性。添加微量Ta元素之熔煉工作相當重要，其成分的均質性將影響合金之各種性質。所熔煉合金錠利用日本大東公司製造的DBR150×200 2HI-MILL二重式軋延機進行軋延，軋輪轉速為3mm/min，將合金置於1100°C下熱軋延至厚度為2.8mm，之後於1100°C高溫爐中固溶處理2小時，再以機械

加工製成各種規格之試片。冷加工方式是利用冷軋延，於室溫下軋延至所需之厚度，而本實驗之合金有 10%、20% 以及 30% 等不同冷加工量的處理。再將不同冷加工量之合金，利用 SHIMAZU AG-IS 50kN 拉伸試驗機及該公司所製造的恆溫箱進行擬彈性之檢測，拉伸試驗的試片尺寸係依照 ASTM 標準規範製作。

3. 結果與討論

圖 1 為 Fe-Mn-Si-Cr 和 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金的降伏強度隨溫度變化之關係圖。因為有兩個機制互相影響，一為應力誘發麻田散體 (SIM) 之相變態，另一為差排滑移而產生永久塑性變形。所以記憶合金的降伏強度之大小隨溫度變化的關係，並不像一般金屬一樣，只隨著溫度的升高而持續下降。當溫度低於 150°C 時，以 SIM 的機制為主，而當溫度慢慢升高，SIM 所需之應力增加，所以才會隨著溫度上升而臨界應力跟著上升，但是也因為越接近 A_s 點的溫度，所以當麻田散體要回復成沃斯田體變得更為容易，可想而知擬彈性之特性就容易顯現出來。而當溫度在高於 150°C 時，以差排滑移產生永久變形的機制為主，所以就象一般金屬一樣，當溫度升高時，熱活化滑移系統變多，不需要太大的應力就可使差排滑移，所以降伏強度也就跟著下降。

進一步將各個溫度的數據做一趨勢線，可得一條正斜率 (25°C、50°C、100°C 及 150°C) 和一條負斜率 (150°C、200°C、250°C) 的直線，而這兩條直線所交會的溫度，即為此合金之 M_d 溫度 (可以產生 SIM 的最高溫度)。由圖可知，Fe-Mn-Si-Cr 的 M_d 溫度大約為 145°C；而 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 的 M_d 溫度大約為 155°C。由此可知添加 Ta 之後，可使合金之 M_d 溫度上升，這是因為元素 Ta 的原子半徑較大，添加於材料當中有明顯固溶強化的效果，可有效的強化母相，使差排滑移之機制變得不容易發生，所以其 M_d 溫度較高，而且在所有溫度之下，有添加 Ta 的合金之降伏強度皆大於未添加 Ta 之合金。

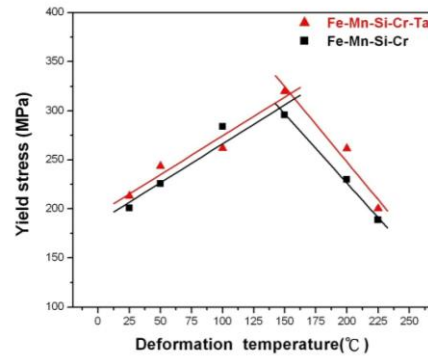


圖 1 Fe-Mn-Si-Cr 和 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金的降伏強度隨溫度變化之關係圖。

本研究探討 Fe-Mn-Si-Cr 和 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金於不同冷加工條件下，在經過反覆的應力循環之後，其擬彈性的性質以及穩定度之變化。而應力應變循環的方式，是利用每次都只拉固定的應變量，再逐步的往上拉 10 個循環。在拉伸的過程當中，拉伸速率都固定為 0.1mm/min。在溫度方面，選擇接近此兩種合金的 M_d 溫度 (Fe-Mn-Si-Cr 選擇 130°C，Fe-Mn-Si-Cr-Ta 選擇 140°C) 以及常溫下來進行實驗。圖 2 為經拉伸循環過程所呈現之應力應變圖。此為其中三個循環之應力應變圖，以最後一個循環為例，從點 A 開始拉至點 B，然後釋放應力，若是一般之金屬則會回到點 D，其中 \overline{CD} 為彈性回復，可是形狀記憶合金因有擬彈性的特性，除了有彈性回復以外，因 SIM 相逆變態回母相，則會有一段不需加熱即可回復之區段 (\overline{DE})。為了客觀的比較此兩種合金，以及不同循環次數之間的差異，扣掉彈性回復的部分之後，利用圖內之公式來表示擬彈性的優劣

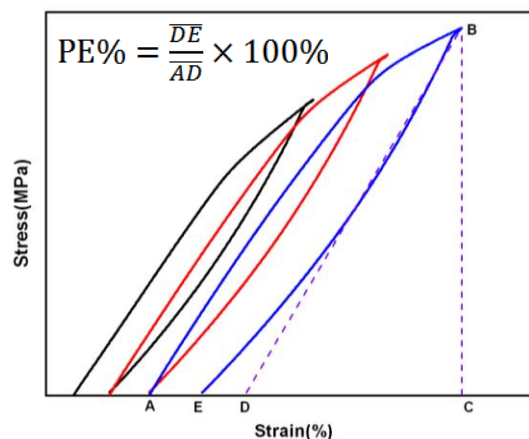


圖 2 拉伸循環所呈現之應力應變圖。

圖 3 為 Fe-Mn-Si-Cr 和 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金在常溫和接近合金本身的 M_d 溫度時，擬彈性 (PE) 特性之比較圖。比較圖 3 中常溫和接近 M_d 溫度時之擬彈性優劣，可看出接近 M_d 溫度時都比常溫下的回復應變量大。因為在低於 M_d 溫度以下時，以 SIM 的機制為主，當溫度升高表示越接近 A_s 的溫度，這表示在釋放應力時更容易回復成沃斯田體，所以在接近合金的 M_d 溫度時，其擬彈性的效應則會比常溫時來的明顯，而此結果與上述之降伏強度與溫度變化之關係相互呼應。另外有添加 Ta 的合金都較無添加 Ta 之回復應變大，這是因為添加 Ta 之後可有效增強母相的強度，所以 M_d 溫度較高，所以有較大的 SIM 可回復至母相，因此有較優良的擬彈性特性。

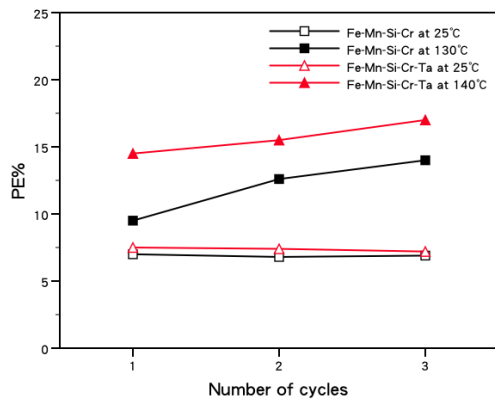


圖 3 Fe-Mn-Si-Cr 基合金之 PE 特性比較圖。

進一步選取擬彈性較優良之 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金，針對經過不同程度冷加工量之試片，進行 10 次拉伸循環，藉以比較其擬彈性。圖 4 與圖 5 分別為 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金於固溶處理或經不同程度冷加工後，分別在常溫下以及接近 M_d 溫度下，經 10 次拉伸循環的應力應變圖。由圖中可看出，經固溶處理後之拉伸循環所需的應力強度最大值約為 250MPa，而隨著冷加工量的增加，應力強度大幅上升，在冷加工量為 30% 所需的應力強度已大到約為 550MPa，其比未經冷加工的材料大了 300MPa。由此可知，經由冷軋軋的製程，可有效的提高母相的強度。另外也可明顯看出，經過冷加工後

的材料，在每次的拉伸循環下，當應力釋放時會呈現非線性的回復，而且當冷加工量越大，非線性的回復就越顯現出來，尤其是冷軋軋 30% 於 140°C 之下的圖形最為明顯。

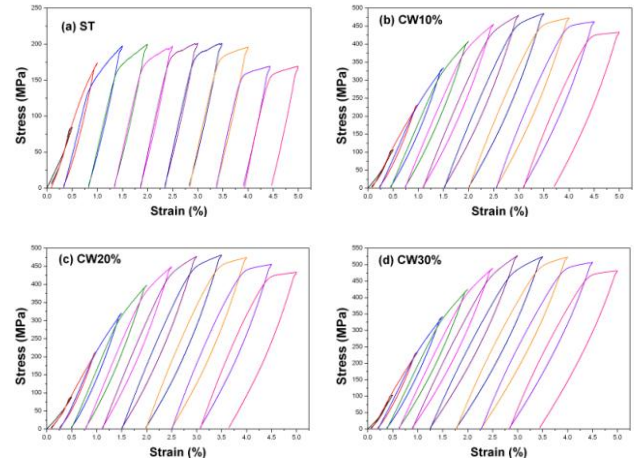


圖 4 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金於固溶處理或經不同程度冷加工後，在常溫下(25°C)經 10 次拉伸循環的應力應變圖。

圖 6 為 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金於常溫(25°C)與接近 M_d 溫度下(140°C)，其 PE 隨 2-10 次拉伸循環變化之關係。因為經過冷軋軋後可大幅提升母材強度，所以 PE 都會隨冷加工量上升而上升。但是回復的應變量一開始雖然會隨著拉伸循環次數的增加而上升，但是到了第六次循環之後，隨著循環次數的增加卻反而降低，大約是在第六次的拉伸循環時可得最大值。雖然利用不斷的施放應力的方式，可導入大量缺陷(例如差排、疊差等)，除了可使 ϵ 麻田散體的成核位置變多以外，這些缺陷附近都會有應力場，而這些應力可作為下個循環時 SIM 的助力，所以才會隨著循環次數的增加，擬彈性也就越來越明顯。利用這種拉伸循環的過程，其效應與熱機訓練相似，由之前的結果可知，經過熱機訓練之後會使材料的 A_s 點溫度下降，所以由麻田散體回復成沃斯田體時變得更為容易，則擬彈性的性質就容易表現出來。但是每次拉伸循環在釋放應力時，雖然可藉者擬彈性的特性， ϵ 麻田散體會逆變態回母相，但並不是全部的麻田散

體都可完全逆變態回 γ 相，會有一部分無法回復的麻田散體殘留於合金當中。在較低的循環次數時，所殘留的麻田散體的量還沒有很多，可是隨著循環次數的上升，殘留的麻田散體已經過多，則可以產生 SIM 的量就變少，因此在較高之循環次數時，會隨著循環次數的增加，擬彈性的性質反而變差。由以上的實驗結果可得一結論，增強母相的強度，可有效提升擬彈性。而在反覆施力與釋放的拉伸循環之下，於適當的循環次數時(大約在第六次的循環次數)，可得回復應變量的最大值，因在此時已經累積了適當的缺陷密度，而殘留之麻田散體的量也還不多的原因。

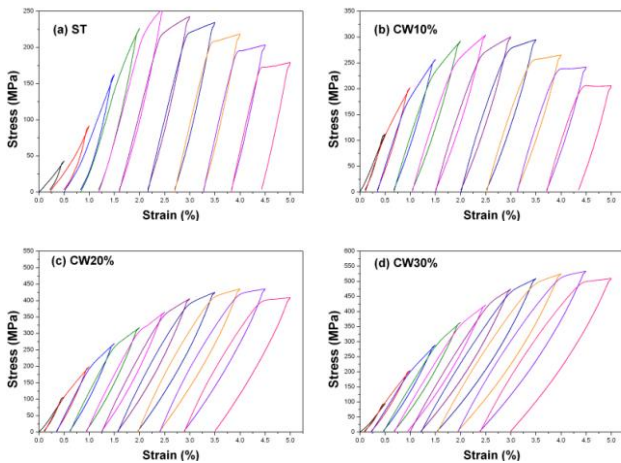


圖 5 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金於固溶處理或經不同程度冷加工後，在常溫下(25°C)經 10 次拉伸循環的應力應變圖。

將擬彈性較佳之 30%冷加工試片，進一步改變每次拉伸時的應變量(0.3、0.5% 和 1%)，於常溫下(25°C)以及接近 M_d 溫度下(140°C)，反覆拉伸循環 10 次之應力應變圖如圖 7 所示。雖然其冷加工程度都為 30%，合金的母材強度都相同，但是會隨著拉伸應變量的不同，所需的應力大小也會有所不同。由圖可明顯看出，隨著拉伸應變量的增加，其所需的應力也跟著增加，每次循環拉伸 1% 應變量所需的應力高達 600MPa，而每次拉伸 0.3% 應變量只需大約 450MPa。

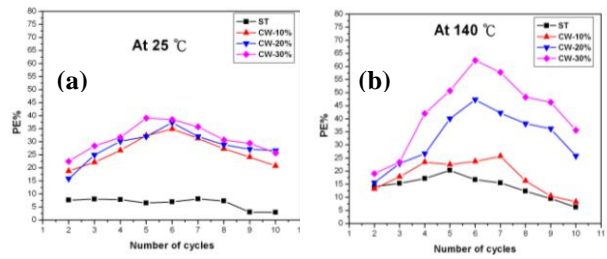


圖 6 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金經固溶處理或不同程度冷加工後於(a)常溫下(25°C)，(b)接近 M_d 溫度下(140°C)，其 PE 隨 2-10 次拉伸循環次數變化之關係。

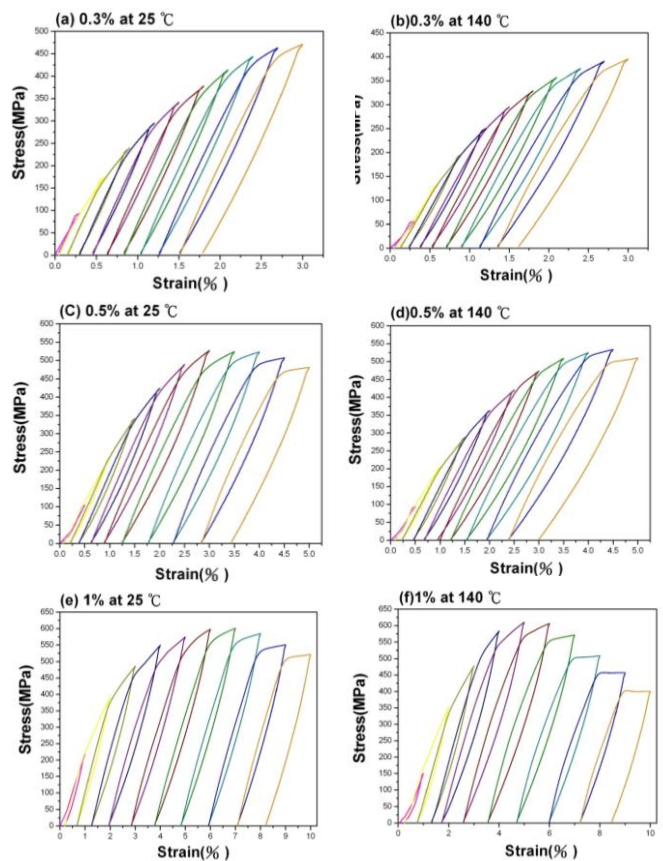


圖 7 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金經冷加工量 30% 後，於不同拉伸應變量(0.3%、0.5%和 1%)，(a)(c)(e)為在常溫下，(b)(d)(f)為在 140°C 下，反覆循環 10 次之應力應變圖。

圖 8(a) (b)分別為 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金在 25°C 及 140°C，及不同拉伸應變量之下，其 PE 隨拉伸循環次數變化之關係圖。由圖中可觀察出，在此兩個溫度之下，都是拉伸應變量為 0.5% 時有最佳之擬彈性特性，尤其溫度在 140°C 時更為明顯。對於拉伸應變量為 0.3% 來說，因為每次拉伸的量都很小，必須

在達到一定量的循環次數之時，才可累積足夠的差排量，而受到這些缺陷附近應力場的幫助，可使得 SIM 的相變態變得更為容易，除此之外還可增加 ε 麻田散體的成核位置，使得回復應變量上升。但是拉伸應變量為 0.3% 的過程，因為每次拉伸的量較小，其殘留的麻田散體的量也較少，所以不像 0.5% 的拉伸應變量一樣在第六個循環次數時會有最高之值。因此 0.3% 應變量的整條曲線，隨著循環次數的增加，其擬彈性也跟著上升。

另外觀察拉伸應變量為 1% 的曲線，其所呈現的趨勢與拉伸應變量為 0.5% 的曲線相似。但是拉伸應變量為 0.5% 的最大值發生在第六次，而拉伸應變量為 1% 之最大值在第 4 次的循環次數就可獲得，這是因為拉伸應變量較大時，雖然可有效的累積差排，可是因為每一次拉伸的應變量太大，隨著循環次數的上升，很快就超過其可承受的應變量，再加上殘留麻田散體的量累積的很快，所以於第四次的循環次數就可得最大值。由此可知，每次拉伸循環時的應變量若是太小，無法有效的導入缺陷(例如差排、疊差等)，可是若是拉伸應變量太大，卻會容易超過其可回復的應變量值，而且不可回復的麻田散體也會經幾次循環就累積太多，所以必須在於一適當之拉伸應變量(0.5%)，才可獲得最佳的擬彈性特性。

4. 結論

1. 添加元素 Ta 於合金中，有明顯固溶強化的效果，因此 M_d 溫度會較無添加 Ta 的來得高。
2. 循環次數的增加可導入差排等缺陷，其附近的應力可做為下個循環時 SIM 的助力，但過多的循環次數會使殘留之麻田散體的量太多，所以於適當的循環次數(六次)，才可獲得較佳之擬彈性特性。
3. 經過冷加工後的合金，由於合金內產生大量差排而有效提高母相強度，則擬彈性性質較優異。
4. 每次拉伸的應變量若是太小(0.3%)，無

法有效的導入差排的缺陷，可是若是過大的話(1%)，則會超過其可回復的應變量，所以必須於一適當之拉伸應變量(0.5%)，才可獲得最佳之擬彈性效應。

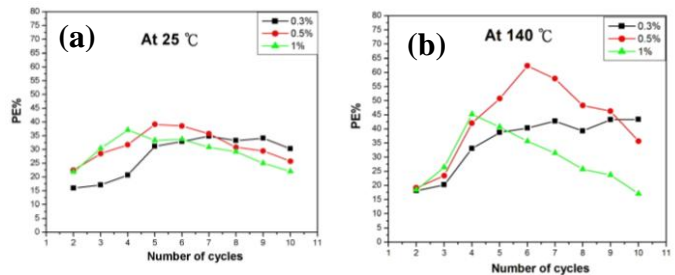


圖 8 Fe-Mn-Si-Cr-Ta 合金經冷加工量 30% 之後，於不同拉伸應變量(0.3%、0.5%和 1%)，在(a)常溫下(25°C)，(b)接近 M_d 溫度下(140°C)，其 PE 隨 2-10 次拉伸循環變化之關係。

參考文獻：

1. S.Miyazaki, K.Otsuka, and Y.Suzuki; Scripta Metall., 15(1981)287.
2. S.Miyazaki, T.Imai, Y.Igo, and K.Otsuka, Metall. Trans. A, 17A (1986)115.
3. Sato, Y.Yamaji and T.Mori; Acta Metall., 34(1986)287
4. B. Jiang, X. Qi, S. Yang, W. Zhou, and T.Y.Hsu; Acta Mater., 46(1996)501.
5. Cheng-Hsiu Yang, Hsin-Chih Lin, Kun-Ming Lin, Materials Science and Engineering A, 518 (2009)139
6. O. Matsumura, T. Sumi, N. Tamura, K. Sakao, T. Furufawa and H. Otsuka, Materials Science and Engineering, A279(2000)201
7. T. Sawaguchi, T. Kikuchi and S. Kajiwara, Smart Materials and Structure, 14 (2005)S317
8. H. Otsuka, K. Nakajima and T. Maruyama, Materials Transaction JIM, 41(2005)547
9. C.L., Li, D.J. Cheng and Z.H. Jin, Materials Science and Engineering, A325(2002)375
10. 楊政修，鐵錳矽基形狀記憶合金熱機處理與合金元素添加之效應，逢甲大學材料科學與工程研究所,(2009)，博士。