

逢甲大學學生報告 ePaper

奈米沉積在形狀記憶上的影響和
富含鎳的 NiTiHf 高溫形狀記憶合金的材料性能
Effects of nanoprecipitation on the shape memory and
material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature
shape memory alloy

作者：簡恩暄

系級：材料三甲

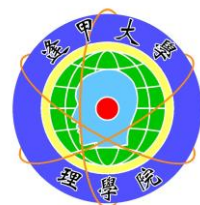
學號：D0453755

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：106 學年度 第二學期



中文摘要

1. **目的：**了解奈米沉積在形狀記憶上的影響以及富含鎳的 NiTiHf 高溫形狀記憶合金的材料性能。
2. **過程及方法：**
 - ①使用石墨坩堝將 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ 合金感應熔化
 - ②鑄錠在 1050°C 下均質
 - ③使用低速旋轉鋸切下試片，並使用箱式爐在不同時間溫度下時效
 - ④使用放電加工機切割壓縮試片
 - ⑤使用差示掃描量熱儀測定 TTs
 - ⑥在 X 光繞射儀中進行 X 射線繞射 (XRD)
 - ⑦使用液壓高頻疲勞動態材料測試機框架和定置壓縮夾具進行
 - ⑧使用高溫延伸計測量軸向應變
 - ⑨使用穿透式電子顯微鏡進行材料的微觀結構分析。對試片進行機械拋光，然後在維氏顯微硬度測試儀中使用 100g 負重在室溫下進行測量
3. **結果：**
 - ①時效可以用來定制 TTs
 - ②熱處理可用於改變析出物的尺寸和整合，進而可影響所得麻田散鐵相的形態，並且這兩個因素直接影響富含鎳的 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ 的形狀記憶和機械性能
 - ③在 550°C 時效 3h，顯著改善了 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ 形狀記憶合金的機械性能
 - ④因為過時效的原因，大析出物表現出相對較差的形狀記憶和超彈性特性

關鍵字：形狀記憶合金、時效、超彈性行為、遲滯現象

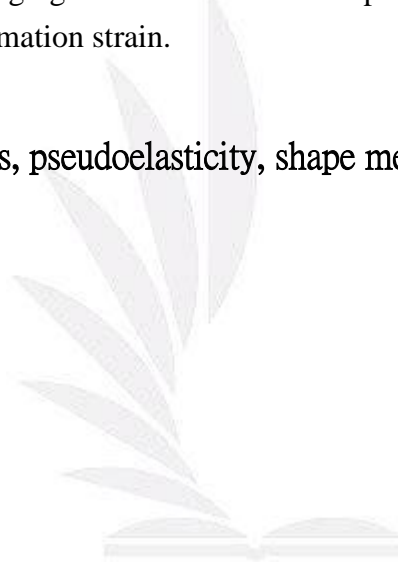
Abstract

In this study the effects of various heat treatments on the shape memory properties of a polycrystalline Ni_{50.3}Ti_{29.7}-Hf₂₀ alloy were investigated. The main findings can be summarized as follows.

Aging can be used to tailor the TTs. Thermal treatments can be used to alter the size and coherency of the precipitates, which in turn can affect the morphology of the resulting martensite phase, and both factors directly influence the shape memory and mechanical properties of the Ni-rich Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀. In particular, it was found that aging for 3 h at 550°C resulted in large martensitic plates with no internal twins.

The alloy aged for 3 h at 650°C exhibited higher TTs than those of the as-extruded and the 550°C/3 h aged conditions. However, it exhibited relatively poor shape memory and superelastic properties due to a large precipitate size as a consequence of overaging. Aging increased the work output significantly due to the improvement in the transformation strain.

Keyword : age, hysteresis, pseudoelasticity, shape memory alloys



目 次

一、文獻整理內容

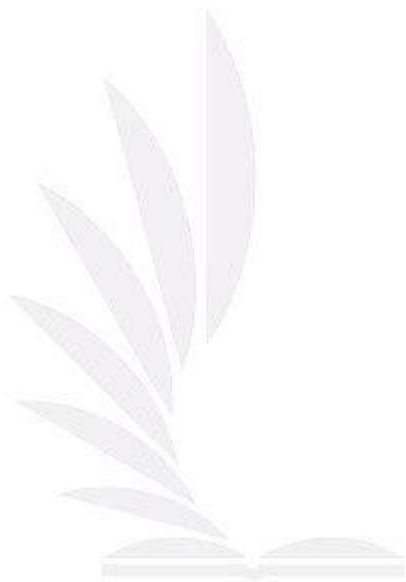
1.介紹.....P.04

2.實驗步驟.....P.05

3.結果與討論.....P.06

4.結論.....P.10

二、問題與討論.....P.11



一、文獻整理內容

1.介紹

形狀記憶合金 (SMA) 是一種非常特殊的材料，由於可逆的麻田散鐵相轉變，可大幅度的恢復形狀變化、應力和工作輸出。由於其卓越的性能，可用於多種應用如驅動、減振和降噪，形狀記憶合金已遍布到許多行業的主流，特別在生物醫學、汽車、能源和航空領域。

由於 NiTi 具有良好的尺寸穩定性、卓越的形狀記憶性能，耐腐蝕性、生物相容性、延展性佳和高工作輸出能力，因此它是應用最廣泛的形狀記憶合金。但由於其麻田散鐵變態溫度低，只能在 100°C 以下運行。普通 NiTi 合金此局限導致了高溫形狀記憶合金 (HTSMAs) 的發展，其被設計運轉的溫度高於 100 °C。近來，航空、汽車、石油和許多其他行業都對緻密、輕質、高力和高應變 HTSMAs 感興趣，因為 SMA 本質上擁有比大多數傳統致動器更高的能量密度。此外，它們堅固耐用、無摩擦，不需要無關的系統(例如液壓或氣動管路)，且更易於檢查和維護。

2. 實驗步驟

- ①使用石墨坩堝將 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ (at.%) 合金感應熔化並鑄入直徑 1 英寸的銅冷硬鑄模中。
- ②鑄錠在 1050°C 下均質 72h，然後在 900°C 下以 7:1 的面積減少擠壓。
- ③使用低速旋轉鋸從擠壓棒上切下試片，並使用 Lindberg Blue M (BF51841C) 箱式爐在不同時間和不同溫度下時效。
- ④使用放電加工機 (EDM) 切割壓縮試片 ($4\text{mm}\times 4\text{mm}\times 8\text{mm}$)。
- ⑤使用差示掃描量熱儀，以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的加熱/冷卻速率測定 TTs。
- ⑥使用 $\text{Cu K}\alpha$ 輻射在 X 光繞射儀中進行 X 射線繞射 (XRD)。
- ⑦熱機械實驗使用液壓高頻疲勞動態材料測試機框架和定置壓縮夾具進行。
- ⑧使用能夠承受 100kN 的測力傳感器測量施加的力，並通過具有 12mm 的標距長度的高溫延伸計測量軸向應變。
- ⑨試片的加熱/冷卻通過壓力板以 10°C/min 的速率傳導來完成，該速率由 PID 控制溫度控制器，其精度範圍為 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- ⑩材料的微觀結構分析通過使用在 200kV 下操作的穿透式電子顯微鏡 (TEM) 進行。對硬度測試試片進行機械拋光，然後在維氏顯微硬度測試儀中使用 100g 負重在室溫下進行測量。

3. 結果與討論

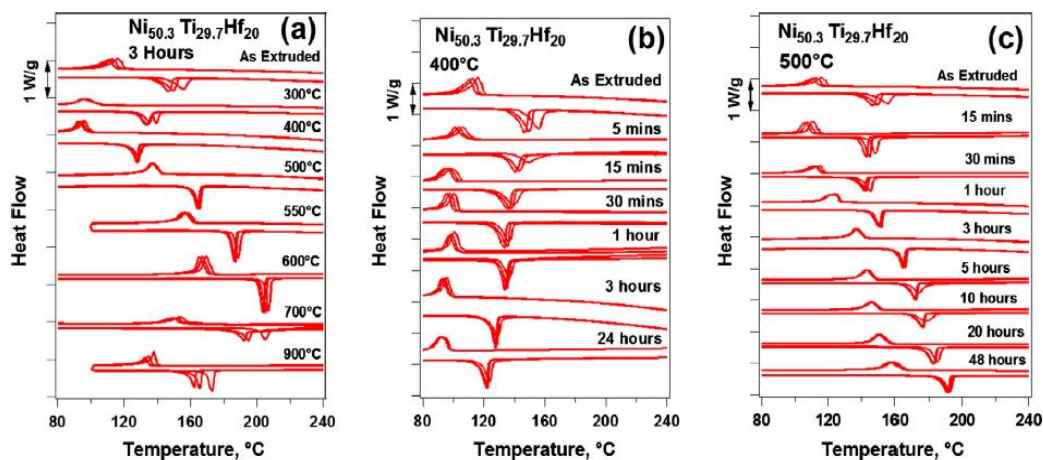


圖 1 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ 的 DSC 曲線 (a) 在 300~900°C 的各種溫度時效 3 h 和 (b 和 c) 分別在 400 和 500°C 下時效，持續不同的時間。

圖 1a 顯示了合金在 300~400°C 時效 3h 時 TTs 初始下降。初始下降後，隨著時效溫度升高到 600°C 時，TTs 增加，然後隨著時效溫度的進一步升高而下降。在 500°C 時效後，合金顯示出麻田散鐵完成溫度 (M_f) 為 132°C，這使其成為 HTSMA，且這些 peaks 非常明顯且穩定，這可歸因於由於析出硬化使該基體的強度增加。

圖 1b 和 c 分別顯示了在 400 和 500°C 時效時間(從 5 min 到 48 h)的影響。當試片在 500°C 時效時，隨著時效時間增加到 1 小時，TTs 略為下降，而延長時間則增加。在 500°C 時效 48h，麻田散鐵轉變起始溫度 (M_s) 從擠壓材料中的 120°C 增加到 160°C，而在 400°C 時效任何時間段會使 M_s 值下降，比擠壓狀態低。

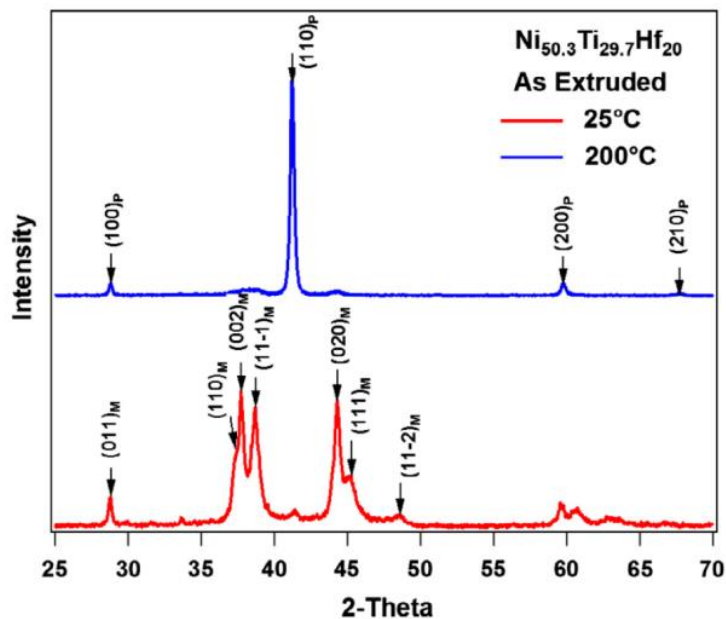


圖 2 說明了在 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ 擠壓合金在 25°C 和 200°C 下進行的 XRD 掃描結果。

擠壓試片在 25°C 時處於麻田散鐵狀態，在 200°C 時完全沃斯田鐵化，與圖 1 所示的 DSC 結果一致在 200°C 時，在約 42° 處觀察到主峰，並且沃斯田鐵的晶格結構被確定具有晶格常數 $a = 0.3092\text{nm}$ 的 B2。在室溫下，在 35° 和 50° 之間觀察到主要的麻田散鐵 XRD peaks。發現合金的麻田散鐵相為單斜晶系 B19'，晶格參數 $a = 0.3062\text{nm}$ ， $b = 0.4091\text{nm}$ ， $c = 0.4872\text{nm}$ ，和 $\beta = 103.3^\circ$ 。晶格參數與富含鈦的 NiTi-20Hf 的資料相符。

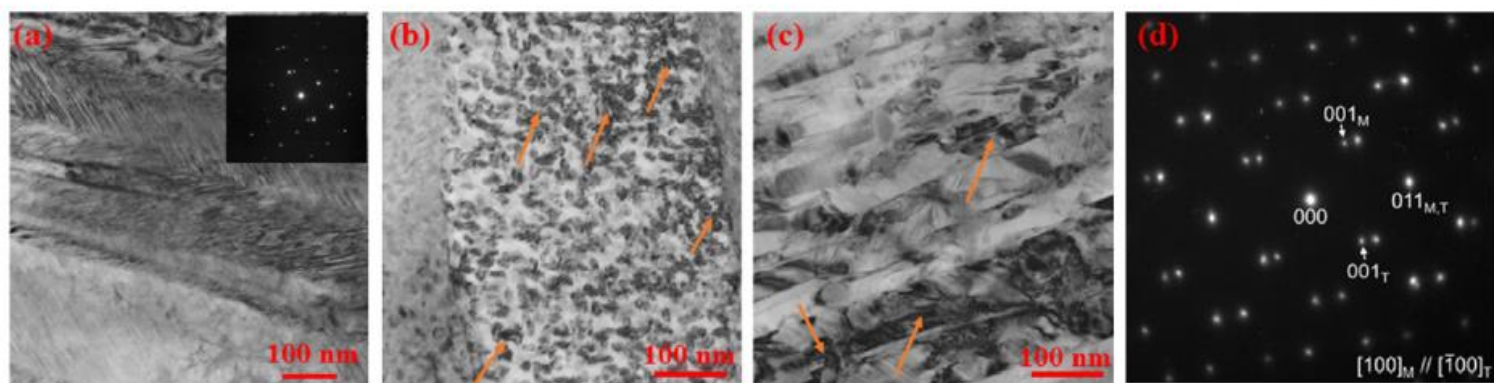


圖 3 分別為 (a) 擠壓態，(b) 550°C/3h 時效態，(c) 650°C/3h 時效態 下 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ 合金的 TEM 圖像，以及 (d) 電子繞射圖 (b) 中的麻田散鐵變體

圖 3 說明在擠壓和時效條件下 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ 合金的代表性顯微結構。圖 3a：顯示雖然實際上在 900°C 下進行擠出，但在擠出試片的整個麻田散鐵基體中觀察到差排。在此情況下沒有觀察到沉澱形成。圖 3b：顯示在 550°C 時效 3h 後，形成均勻分佈和高體積分數的球形奈米尺寸的沉澱物（箭頭標記處）。沉澱物的平均尺寸約為 20nm。圖 3c：是在 650°C/3h 的試片微觀結構的代表。

沉澱尺寸約為 40-60nm，比起在 550°C 下時效 3h (圖 3b)，在 650°C 下時效 3h 後，觀察到的沉澱尺寸較大、顆粒間距離也增加。在擠壓和時效試片中觀察到的麻田散鐵被確定為單斜晶系 B19'，與圖 2 所示之擠壓材料的 XRD 結果和該合金的其他研究一致。

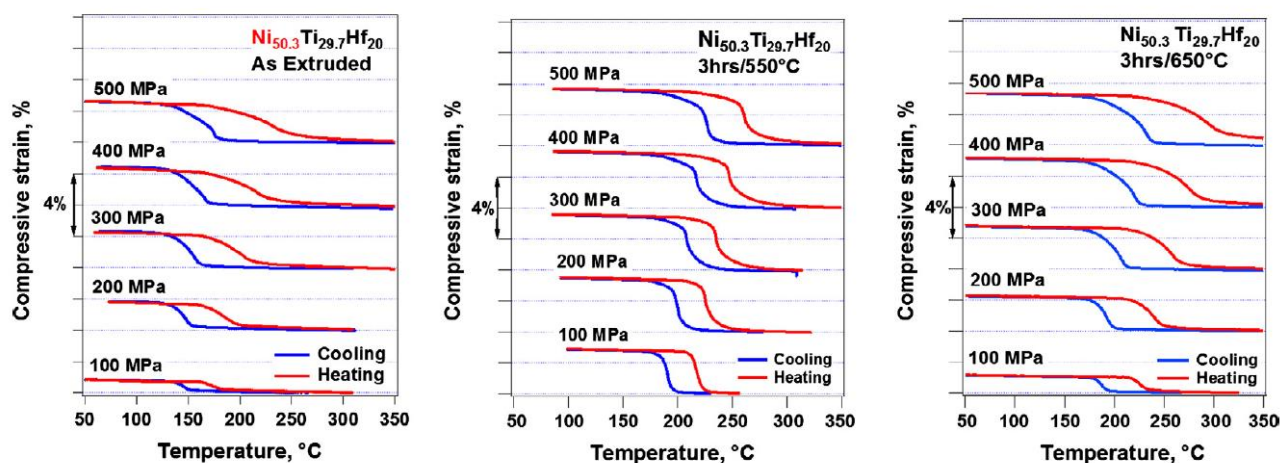


圖 4 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ 在擠壓 550°C/3h 時效和 650°C/3h 時效下的應變對溫度反應

圖 4 顯示了 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ 在恆定壓應力水平下擠壓 100-500MPa、550°C/3h 和 650°C/3h 時效試片的等壓熱循環反應。在沃斯田鐵終點溫度 A_f 溫度以上等溫施加應力，然後使試片在恆定應力下在低於 M_f 的溫度和高於 A_f 的溫度之間熱循環。循環完成後，應力增加到下一個水平，重複進行熱循環。

與圖 1 所示的 DSC 結果相一致，對於在 550°C/3h 和 650°C/3h 時效的試片，與擠壓條件相比，在 100 MPa 下的 TTs 更高。對於轉變溫度也有典型的應力效應，當應力從 100 增加到 500 MPa 時，擠壓材料的 M_s 從 150°C 增加到 180°C。

同樣，550°C/3h 時效後的試片， M_s 在 100 MPa 時為 195°C，在 500 MPa 時線性增加至 230°C。

4. 結論

在這項研究中，研究了各種熱處理對多晶 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ 形狀記憶合金性能的影響。主要的發現可以是總結如下：

① 時效可以用來定制 TTs。在 $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ 時效，麻田散鐵峰值溫度從擠壓條件下的 120°C 增加到 160°C 。在 500 和 550°C 時效 3h 後，反覆熱循環過程中 TTs 特別穩定。

② 熱處理可用於改變析出物的尺寸和整合，進而可影響所得麻田散鐵相的形態，並且這兩個因素直接影響富含鎳的 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ 的形狀記憶和機械性能。

③ 在 550°C 下時效 3h ，在基體中引入了奈米級 ($\approx 20\text{nm}$) 整合析出，這顯著改善了 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ 形狀記憶合金的機械性能。在這些條件下，合金表現出良好的形狀記憶特性和 3% 的相變應變，在至少 500MPa 的應力水平且高達 240°C 、超過 3% 相變應變的溫度下具有完美的超彈性行為。

④ 在 650°C 時效 3h 合金的 TTs 比擠壓態和 550°C 時效 3h 條件下合金的 TTs 要高。然而，因為過時效的原因，大析出物表現出相對較差的形狀記憶和超彈性特性。

二、問題與討論

Q1：何謂差示掃描量熱法？

A：Differential scanning calorimetry(簡稱 DSC) 是一種熱分析技術，藉助補償器測量使樣品與參比物達到同樣溫度所需的加熱速率與溫度的關係。基本原理是當樣品發生相變、玻璃化轉變和化學反應時，會吸收和釋放熱量，補償器就可以測量出如何增加或減少熱流才能保持樣品和參照物溫度一致。

Q2：何謂遲滯現象 (Hysteresis) ？

A：或稱滯回現象、滯後現象，指一系統的狀態(主要多為物理系統)，不僅與當下系統的輸入有關，更會因其過去輸入過程之路徑不同，而有不同的結果。換句話說，一系統經過某一輸入路徑之運作後，即使換回最初的狀態時同樣的輸入值，狀態也不能回到其初始。

Q3：什麼是「超彈性」？

A：在高溫（沃斯田鐵狀態）下發生的「偽彈性」（又稱「超彈性」，英文 pseudoelasticity）行為，表現為這種合金能承載比一般金屬大幾倍甚至幾十倍的可恢復應變。形狀記憶合金的這些獨特性質源於其內部發生的一種獨特的固態相變——熱彈性麻田散鐵相變。

參考文獻

H.E. Karaca , S.M. Saghaian, G. Ded, H. Tobe, B. Basaran, H.J. Maier, R.D. Noebe, Y.I. Chumlyakov. (2013). Effects of nanoprecipitation on the shape memory and material properties of an Ni-rich NiTiHf high temperature shape memory alloy. *ScienceDirect*, 61, 7422-7431. doi: 10.1016/actamat.2013.08.048

