

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文



Graduate Institute of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

$Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 與 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 形狀記憶合金箔帶之

麻田散體相變態行為與機械性質之研究

Research on Martensitic Transformation Behaviors and
Mechanical Properties of $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ and $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$
Shape Memory Alloy Ribbons

蘇唯仁

SU, WEI-JEN

指導教授：陳志軒 博士

Advisor: Chih-Hsuan Chen, Ph.D.

中華民國 111年7月

July, 2022

口試委員審定書



國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書 MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 與 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 形狀記憶合金
箔帶之麻田散體相變態行為與機械性質之研究

Research on Martensitic Transformation Behaviors and
Mechanical Properties of Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ and Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂
Shape Memory Alloy Ribbons

本論文係 蘇唯仁 (R09522702) 在國立臺灣大學 機械工程學系 完成
之碩士學位論文，於民國 111 年 07 月 21 日承下列考試委員審查通過
及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Institute of Mechanical Engineering on 21st July, 2022, have examined a Master's thesis entitled above presented by SU,WEI-JEN(R09522702) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

陳志軒 _____
(指導教授 Advisor)

陳建彰 _____

林新智 _____

系主任/所長 Director: 林 汐 辦

誌謝



不知不覺碩士的生涯即將到達一個段落，首先最要感謝的是陳志軒老師這兩年來的悉心教導，無論是研究上或是生活上，老師都提供了很多建議以及過往經驗供我參考，使我在做研究的過程中能夠循序漸進，老師對於我的問題也很積極的給予意見以及幫助，在撰寫論文方面也提供許多建議，讓我的論文更加充實以及豐富。感謝兩位口試委員：林新智老師、陳建彰老師對於論文的指導以及建議，使論文能夠更加完善。能夠順利的完成研究，也要感謝實驗室的夥伴們，感謝念虎、宥允、子琪、至善、政典學長在我不熟悉實驗室環境的情況下給予我許多指導以及建議，幫助我學習各種儀器以及實驗流程；感謝同屆的晉宇、懿霆、庚佑陪我度過了這兩年，可以交換實驗的心得，互相支援處理實驗室的事務；感謝學弟博暘、健權、喜來、昀樸、維晏幫忙處理實驗室的事情，也提供實驗室和諧的氣氛；因為有大家的陪伴，研究所的這兩年才能有如此豐富的回憶。最後要感謝我的家人，無論是精神上或是物質上的支持，對我來說都是使我繼續向前的動力。一路上要感謝的人太多，謹以此文感謝並獻給所有幫助過我的人。

2022 07 蘇唯仁

摘要



本研究利用快速凝固製程(RSP)製備 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 與 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 形狀記憶合金箔帶，並針對其麻田散體相變態行為、微結構、形狀記憶效應、超彈性以及彈熱效應進行探討。本研究結果顯示，400 °C、500 °C 的時效條件會對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 純金屬的相變態溫度有提升的效果，說明熱處理對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 純金屬基地成分以及顯微結構產生影響，並影響其機械性質，但對於熱循環穩定性的影響並不顯著，因為 B2 相與 R 相間的晶格相容性很好，本來就有良好的熱循環穩定性。結果也顯示出，400 °C、500 °C 的時效條件會使 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 純金屬長出 Ti_2Pd 析出物，對基地成分造成影響，進而使相變態溫度降低，結果也顯示 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 純金屬經過時效後產生 Ti_2Pd 析出物對熱循環穩定性有提升的效果。研究發現箔帶因為製程而具有厚度不均的問題，造成應變分布不均，進而影響其機械性質，為了使箔帶機械性質獲得改善，對箔帶嘗試利用冷加工方式來改善厚度均勻性，比較冷加工前後箔帶之形狀記憶特性以及機械性質。結果顯示，箔帶經過冷加工後其厚度的均勻度獲得提升，使應變在箔帶各處較為均勻，並可以進一步的提升其各項功能性表現，包含形狀記憶效應、超彈性以及彈熱性能。

關鍵字：形狀記憶合金箔帶、冷加工、形狀記憶效應、超彈性、彈熱效應

Abstract

This study investigated the phase transformation behavior, microstructure, shape memory effect, superelasticity, and elastocaloric effect of $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ and $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ shape memory ribbons, which were fabricated by rapid solidification process (RSP). Experimental results showed that the aging conditions of 400 °C and 500 °C increased the phase transformation temperatures of $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ ribbon, indicating that heat treatment had an impact on the matrix composition and microstructure of $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ ribbon, which in turn affected the mechanical properties. Besides, the effect of aging treatment on thermal cycling stability was not significant for the $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ ribbon due to the interfacial compatibility was already excellent for the B2 to R-phase transformation. For the $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ ribbon, the aging conditions of 400 °C and 500 °C reduced the phase transformation temperatures due to the formation of Ti_2Pd precipitates. Furthermore, the thermal cycle stability was improved by the formation of Ti_2Pd . It was found that the thickness of the ribbons was uneven due to the RSP process, resulting in uneven strain distribution, which in turn affected its mechanical properties. In order to improve the mechanical properties of the ribbons, cold rolling was applied to improve the thickness homogeneity. The cold-rolled ribbons showed better shape memory characteristics due to less stress concentration, and thus the martensitic transformation was more uniform throughout the ribbon. With the additional cold-rolling process, the functional performance of shape memory ribbons, including shape memory effect, superelasticity, and elastocaloric effect, could be further improved.

Keywords: shape memory ribbon, cold roll, shape memory effect, superelasticity, elastocaloric effect.

目錄



口試委員審定書	i
誌謝	ii
摘要	iii
Abstract	iv
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xii
第一章 前言	1
第二章 文獻探討	3
2-1 形狀記憶合金簡介	3
2-2 形狀記憶特性	4
2-2-1 麻田散體相變態	4
2-2-2 麻田散體相變態溫度	6
2-2-3 形狀記憶效應	9
2-3 超彈性	12
2-4 彈熱效應	17
2-5 Ti-Ni 基形狀記憶合金	17

2-5-1 Ti-Ni 形狀記憶合金.....	17
2-5-2 Ti-Ni-Cu 形狀記憶合金.....	19
2-5-3 Ti-Ni-Pd 形狀記憶合金	21
2-5-4 Ti-Ni-Pd-Cu 形狀記憶合金	21
2-5-5 Ti-Ni-Fe 形狀記憶合金	22
2-6 快速凝固製程	23
第三章 實驗設備與方法	26
3-1 合金熔煉以及配置	27
3-2 RSP 製備之箔帶	28
3-3 箔帶冷加工	29
3-4 箔帶之時效處理	29
3-5 DSC 實驗	30
3-5-1 相變態溫度量測.....	30
3-5-2 比熱量測.....	31
3-6 掃描式電子顯微鏡觀察	31
3-7 XRD 晶體結構分析	32
3-8 拉伸超彈性實驗	33
3-9 彈熱效應實驗	35
第四章 實驗結果與討論	36
4-1 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶之研究結果	36

4-1-1 時效箔帶 DSC 實驗.....	36
4-1-2 As-spun 箔帶 XRD 實驗.....	40
4-1-3 比熱量測實驗.....	40
4-1-4 時效箔帶微結構實驗.....	42
4-1-5 時效箔帶熱循環穩定性實驗.....	45
4-1-6 時效箔帶拉伸試驗.....	48
4-1-7 冷滾 10% 箔帶厚度分布	53
4-1-8 冷滾時效箔帶拉伸試驗.....	54
4-1-9 時效箔帶形狀記憶效應.....	61
4-2 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 合金箔帶實驗結果	76
4-2-1 As-spun 與時效箔帶 DSC 實驗.....	76
4-2-2 As-spun 箔帶 XRD 量測實驗.....	80
4-2-3 箔帶比熱量測實驗.....	80
4-2-4 時效箔帶微結構實驗.....	82
4-2-5 時效箔帶 XRD 量測實驗	83
4-2-6 箔帶熱循環穩定性實驗.....	84
4-2-7 箔帶形狀記憶效應.....	89
4-2-8 箔帶拉伸試驗.....	100
4-2-9 不同加工量箔帶之厚度分布.....	104
4-2-10 冷滾箔帶拉伸試驗.....	106
4-2-11 箔帶超彈性循環.....	113
4-2-12 箔帶彈熱效應.....	114
第五章 結論	118
第六章 參考文獻	120

圖 目 錄



圖 2-1 Ti-Ni 合金之序化(ORDERED)結構及非序化(DISORDERED)結構[31]	5
圖 2-2 Ni 含量對 TiNi 形狀記憶合金之麻田散體相變態溫度的影響[22]	7
圖 2-3 TiNi 雙相之相圖[22]	7
圖 2-4 添加不同第三元素對 Ms 溫度影響[1]	8
圖 2-5 形狀記憶效應原理[31]	10
圖 2-6 形狀記憶效應的過程[31]	10
圖 2-7 兄弟晶示意圖[31]	11
圖 2-8 單一方向麻田散體[31]	11
圖 2-9 單雙向形狀記憶效應示意圖[31]	12
圖 2-10 超彈性示意圖	13
圖 2-11 超彈性曲線示意圖[31]	14
圖 2-12 環境溫度對相變態臨界應力影響[31]	15
圖 2-13 形狀記憶合金環境溫度與臨界應力關係圖[31]	15
圖 2-14 Ti-Ni 形狀記憶合金應力-應變-溫度關係圖[31]	16
圖 2-15 形狀記憶效應與超彈性發生之應力溫度範圍示意圖[15]	16
圖 2-16 彈熱效應示意圖[7]	17
圖 2-17 CU 含量對於麻田散體相變態之影響[43]	20
圖 2-18 CU 含量對溫度遲滯的影響[44]	20
圖 2-19 TiNi 基形狀記憶合金之晶格匹配性[78]	22
圖 2-20 快速凝固製程示意圖[76]	23
圖 2-21 材料 CCT 圖[76]	24
圖 2-22 凝固製程中常見的顯微組織[73]	25
圖 3-1 實驗流程圖	26
圖 3-2 真空熔煉爐示意圖	28
圖 3-3 金屬圓環	32
圖 3-4 鑄埋粉	32
圖 3-5 拉伸試驗機	33
圖 3-6 非接觸式應變量測工具	34
圖 3-7 噴漆後之箔帶照片	34
圖 3-8 隔熱膠	35
圖 4-1 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 400°C 不同時效時間之 DSC 結果(A)降溫(B)升溫 ..	37
圖 4-2 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 500°C 不同時效時間之 DSC 結果(A)降溫(B)升溫 ..	38
圖 4-3 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 經 400°C、500°C 不同時效時間之 DSC 結果統整	39
圖 4-4 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ AS-SPUN 箔帶在常溫下的 XRD 結果	40

圖 4- 5 $Ti_{49.2}Ni_{49.3}Fe_{1.5}$ 塊材比熱量測結果(A)藍寶石校正片(B)試片(C)比熱計算值.....	41
圖 4- 6 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 400°C 時效 336 小時 SEM 背向散射電子影像	42
圖 4- 7 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 500°C 時效 24 小時.....	43
圖 4- 8 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 500°C 時效 336 小時.....	44
圖 4- 9 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 800°C 時效 336 小時	45
圖 4- 10 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶 400°C 時效 24 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖.....	46
圖 4- 11 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時之熱循環次數與相變態溫度統整	46
圖 4- 12 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶 500°C 時效 24 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖.....	47
圖 4- 13 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時之熱循環次數與相變態溫度統整	47
圖 4- 14 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時箔帶之超彈性曲線.....	49
圖 4- 15 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.2% 應變量下之 DIC 應變場 分析結果.....	50
圖 4- 16 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.2% 應變量下之 DIC 即時應 變場分析結果.....	50
圖 4- 17 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 500°C 時效 24 小時箔帶之超彈性曲線.....	51
圖 4- 18 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 500°C 時效 24 小時之箔帶於 0.95% 應變量下之 DIC 應變場 分析結果.....	52
圖 4- 19 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 500°C 時效 24 小時之箔帶於 0.95% 應變量下之 DIC 即時應 變場分析結果.....	52
圖 4- 20 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶冷滾 10% 後的截面圖	53
圖 4- 21 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶冷滾 10% 前後的厚度比例分布	54
圖 4- 22 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶超彈性曲線	55
圖 4- 23 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.5% 應變量下之 DIC 應變場分析結果.....	56
圖 4- 24 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.5% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果.....	56
圖 4- 25 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶於拉伸測試之應變分布統計	57
圖 4- 26 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶超彈性曲線	58
圖 4- 27 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶於 1.05% 應變量下 之 DIC 應變場分析結果.....	59
圖 4- 28 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶於 1.5% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果.....	59
圖 4- 29 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶於拉伸測試之應變分布統計	60
圖 4- 30 形狀記憶效應結果之各項應變示意圖	61
圖 4- 31 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時之形狀記憶效應曲線.....	62
圖 4- 32 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖.	63
圖 4- 33 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶相變態溫度與施加應力關係圖.	63
圖 4- 34 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶溫度與應變關係圖(A)升溫(B)降溫	64

圖 4- 35 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 400°C 時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖.....	64
圖 4- 36 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 400°C 時效 24 小時之箔帶工作溫度對彈熱效應溫度變化圖	65
圖 4- 37 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 500°C 時效 24 小時之形狀記憶效應曲線.....	66
圖 4- 38 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 500°C 時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖.67	67
圖 4- 39 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 500°C 時效 24 小時之箔帶相變態溫度與施加應力關係圖.67	67
圖 4- 40 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 500°C 時效 24 小時之箔帶溫度與應變關係圖(A)升溫(B)降溫	68
圖 4- 41 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 500°C 時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖.....	68
圖 4- 42 Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 500°C 時效 24 小時之箔帶工作溫度對彈熱效應溫度變化圖	69
圖 4- 43 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 400°C 時效 24 小時之形狀記憶效應曲線.....	70
圖 4- 44 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 400°C 時效 24 小時所受應力與各項應變的關係圖.....	71
圖 4- 45 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 400°C 時效 24 小時相變態溫度與施加應力關係圖.....	72
圖 4- 46 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖	72
圖 4- 47 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶工作溫度對彈熱效應溫度變化圖.....	73
圖 4- 48 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 500°C 時效 24 小時形狀記憶效應曲線 ..	73
圖 4- 49 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 箔帶經 500°C 時效 24 小時所受應力與各項應變的關係圖.....	74
圖 4- 50 冷滾 10% V 箔帶經 500°C 時效 24 小時相變態溫度與施加應力關係圖 ..	75
圖 4- 51 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖	75
圖 4- 52 冷滾 10% Ti _{48.9} Ni _{49.1} Fe ₂ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶工作溫度對溫度變化圖 .	76
圖 4- 53 不同時效條件 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 之 DSC 曲線圖(A)降溫(B)升溫.....	77
圖 4- 54 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 經 500°C 不同時效時間之 DSC 結果	79
圖 4- 55 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 在常溫下之 XRD 結果	80
圖 4- 56 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 塊材比熱量測結果	81
圖 4- 57 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 經 500°C 時效 10 小時的光學顯微鏡影像	82
圖 4- 58 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 經 500°C 時效 10 小時後的 SEM 背相散射電子影像結果 ..	83
圖 4- 59 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 經 500°C 時效 10 小時的箔帶在常溫下之 XRD 結果 .	84
圖 4- 60 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ AS-SPUN 熱循環至 100 次 DSC 曲線圖	85
圖 4- 61 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ AS-SPUN 熱循環次數與相變態溫度統整	85
圖 4- 62 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 400°C 時效 1 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖	86
圖 4- 63 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 400°C 時效 1 小時熱循環次數與相變態溫度統整	86
圖 4- 64 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 500°C 時效 1 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖	87
圖 4- 65 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 500°C 時效 1 小時熱循環次數與相變態溫度統整	87
圖 4- 66 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 500°C 時效 3 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖	88
圖 4- 67 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ 500°C 時效 3 小時熱循環次數與相變態溫度統整	88
圖 4- 68 Ti ₅₀ Ni ₁₅ PD ₂₅ CU ₁₀ AS-SPUN 箔帶之形狀記憶效應曲線	89

圖 4- 69 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶施加應力與各項應變關係圖	90
圖 4- 70 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶相變態溫度與應力的斜率關係圖	91
圖 4- 71 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶溫度與應變關係圖(A)升溫(B)降溫	91
圖 4- 72 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶溫度對應變斜率圖(A)升溫(B)降溫	92
圖 4- 73 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶溫度對熵變圖	92
圖 4- 74 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶工作溫度對彈熱效應理論溫度變化圖	93
圖 4- 75 冷加工 5% 箔帶形狀記憶效應實驗結果	93
圖 4- 76 冷加工 5% 箔帶所受應力與各項應變的關係圖	94
圖 4- 77 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 冷加工 5% 箔帶相變態溫度與應力的斜率關係圖	95
圖 4- 78 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 冷加工 5% 箔帶溫度對熵變圖	95
圖 4- 79 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 冷加工 5% 箔帶工作溫度對彈熱效應理論溫度變化圖	96
圖 4- 80 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 冷加工 10% 箔帶形狀記憶效應實驗結果	97
圖 4- 81 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 冷加工 10% 的合金箔帶所受應力與各項應變的關係圖	98
圖 4- 82 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 冷加工 10% 箔帶溫度對熵變圖	98
圖 4- 83 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 冷加工 10% 箔帶工作溫度對溫度變化圖	99
圖 4- 84 臨界應力示意圖	100
圖 4- 85 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶溫度對溫度變化圖	101
圖 4- 86 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶於不同操作溫度之相變態臨界應力與斜率	101
圖 4- 87 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶超彈性曲線	102
圖 4- 88 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 應變場分析結果	103
圖 4- 89 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ AS-SPUN 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果	103
圖 4- 90 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶冷滾 5% 後的切面圖	104
圖 4- 91 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶冷滾 5% 前後的厚度比例分布	105
圖 4- 92 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶冷滾 10% 後的切面圖	105
圖 4- 93 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶冷滾 10% 前後的厚度比例分布	106
圖 4- 94 冷滾 5% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶超彈性曲線	107
圖 4- 95 冷滾 5% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 應變場分析結果	108
圖 4- 96 冷滾 5% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果	108
圖 4- 97 冷滾 10% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶超彈性曲線	109
圖 4- 98 冷滾 10% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶於 4.5% 應變量下之 DIC 應變場分析結果	110
圖 4- 99 冷滾 10% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶於 4.5% 應變量下之 DIC 即時應變場分析 結果	110
圖 4- 100 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶於拉伸測試之應變分布統計	112
圖 4- 101 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶超彈性循環結果	113
圖 4- 102 冷滾 5% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶於不同應變率下 4% 超彈性之彈熱效應	114
圖 4- 103 Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶不同應變量之彈熱溫度變化	116
圖 4- 104 冷滾 10% Ti ₅₀ Ni ₁₅ Pd ₂₅ Cu ₁₀ 箔帶於 4.5% 應變量下彈熱溫度變化	117

表目錄

表 2-1 常見形狀記憶合金性質[21].....	3
表 3-1 Ti、Ni 酸洗配方	27
表 3-2 箔帶成分與塊材成分比較	29



第一章 前言



鈦鎳基形狀記憶合金(shape memory alloys, SMAs)因其優異的性能已經被各領域廣泛研究多年，優異的性能包括形狀記憶效應(shape memory effect, SME)、超彈性(superelasticity, SE)、可加工性、抗腐蝕性、制震特性、生物相容性，因其生物相容性的特性，鈦鎳基形狀記憶合金是少數可應用於人體內的形狀記憶合金，除此之外，鈦鎳基形狀記憶合金也被廣泛應用於航太工業、機械、汽車工業等領域[1-4]。

近幾十年來，環保意識高漲，臭氧層的破壞、溫室效應等各種環保議題廣被先進國家討論，目前空調使用傳統冷媒作為製冷劑，不僅能源使用效率低，一旦洩漏，便會對臭氧層造成破壞。為了在降低環境傷害的目標下，保有優良的溫度調節系統，固態冷媒的潛力逐漸受到重視。固態冷媒包含：電熱效應(Thermoelectric effect, ECE)、磁熱效應 (Magneto-caloric effect, MCE)、壓熱效應(Piezocaloric effect, PCE) 和彈熱效應 (Elastocaloric effect, ECE)。其中，彈熱效應因誘發條件容易、材料成本較低以及潛熱變化量大等優勢，被研究學者認為是最具潛力之固態冷媒系統[5]。

所謂的彈熱效應，是利用材料相變態使材料展現溫度變化，倘若對於特定材料施加外力，能誘發材料之相變態，在相變態的過程中會產生潛熱的釋放或吸收，進而達到升溫、降溫的效果。彈熱效應之優點包含誘發簡單、材料成本低以及潛熱變化量大，因此彈熱效應的潛力值得深入研究。形狀記憶合金被美國能源局認定為最具有潛力之固態冷媒材料[2]，亦受德國 German Science Foundation (DFG) 列為優先研究項目 (DFG Priority Program 1599) [6]。

彈熱效應主要是利用形狀記憶合金的超彈性行為，透過施加應力誘發麻田散體相變態達到潛熱的釋放，進而使材料溫度上升，並在應力釋放時造成麻田散體逆變態達到潛熱的吸收，使材料溫度下降。在眾多種類的形狀記憶合金中，TiNi系統具有最大的潛熱變化以及較低的成本而受到重視，被認定為極具潛力的固態

冷媒材料。

此外，近年來對於高溫環境下的機械需求(例如:發電機、電子設備、汽車應用)大幅上升，因此，高溫環境下適用的形狀記憶合金獲得極大的重視。倘若結合高溫環境應用與彈熱的特性，在高溫下的彈熱性質或許會成為重要的散熱方式。

本研究主要內容是針對利用快速凝固製程(rapid solidification process, RSP)製作的 Ti-Ni-Pd-Cu、Ti-Ni-Fe 形狀記憶合金箔帶之性質的研究，與傳統塊材不同的是，RSP 製程所製作的箔帶能夠有效降低合金元素偏析現象(segregation)的發生[8, 9]，且因為 RSP 製程的快速冷卻，使得箔帶也能夠擁有細晶強化的效果，進而提升超彈性與形狀記憶效應等性能[10-13]。應用方面，相較於線材或塊材，箔帶具有較大表面積的優勢，對於進行熱交換達到溫控的目的有極大的助益。

第二章 文獻探討



2-1 形狀記憶合金簡介

形狀記憶合金是一種能記憶形狀以及擁有優秀彈性表現的特殊合金，具有形狀記憶效應[5]以及超彈性[6, 7]、高制振能(damping capacity, DC)等之性質，在機械、電子、航空、生醫領域[16]皆有極大的發展空間。

1962 年 W.J. Bueler 等人在研究等原子比的 TiNi 合金阻尼特性時發現放在香菸旁的 TiNi 合金因為受熱，從變形的狀態自動恢復成原先的形狀[17]，從此以後 TiNi 形狀記憶合金開始受到各領域之學者以及研究人員重視。

根據主要元素的不同，目前發展中的形狀記憶合金可分為 Ti-Ni 基、Fe 基和 Cu 基。目前工業上廣泛使用的是 Ti-Ni 基和 Cu 基，而 Ti-Ni 基因優秀的機械性質、高強度、抗腐蝕性、生物相容性、抗磨耗等特性[18-20]，成為主要研究之方向，其中常見的 TiNi 基與 Cu 基的 SMAs 的性質可參考表 2-1。

表 2-1 常見形狀記憶合金性質[21]

Process factors	TiNi-base	Cu-based	Fe-based
Maximum Recoverable Strain	8%	5%	< 5%
Cost	High	Low	Low
SME	High	Moderate	Low
Workability	Moderate	Low	Good
Fabrication	Low	Good	Moderate
Processing	Hard	Easy	Easy



2-2 形狀記憶特性

2-2-1 麻田散體相變態

許多金屬材料都具有麻田散體變態，但是形狀記憶合金與其他金屬材料不同的地方在於其同時具有 SME、PE 等特性，而這些特性主要與熱彈性的麻田散體相變態有關。麻田散體相變態有兩種，分別是熱彈性(thermoelastic)與非熱彈性(Non-thermoelastic)，一般鋼鐵材料具非熱彈性麻田散體相變態，而形狀記憶合金具熱彈性麻田散體相變態，因此擁有形狀記憶特性。兩者的差別在於麻田散體的成長方式與相變態的驅動力不同。

母相轉變為麻田散體相的過程中，因為結構的變化使母相晶格產生適當的應變，稱為調適應變(accommodation strain)，調適分為彈性、塑性或兩者混和，熱彈性相變態以彈性為主，非熱彈性以塑性為主。

具有熱彈性麻田散體相變態的合金其高溫母相與低溫麻田散體相晶格間具有特定結晶方位，兩相之間的界面是可移動的，因此在變溫的過程中，藉由麻田散體相與母相之間的界面移動來進行相變態，熱彈性麻田散體變態的合金其母相通常為序化(ordered)結構，如圖 2-1 右圖所示，降溫時熱彈性麻田散體相的成長是藉由麻田散體相與母相界面移動來達成的，隨著溫度降低成核的麻田散體會持續成長，直至相變態完成；同樣的，升溫時麻田散體相藉由介面的移動，著先前成長方向(唯一方向)連續收縮逆變態回母相，最後完全回到原來母相的方位。

其他金屬如鋼鐵之麻田散體相變態則屬於非熱彈型，為高溫沃斯田體相急速冷卻而成，其母相為非序化(disordered)結構，如圖 2-1 左圖所示，相變態是不可逆的，所以變形後無法完全回復成原來的形狀。相變態過程中麻田散體相與母相間界面不可移動，在溫度低於臨界溫度後，麻田散體迅速生成。若溫度持續下降，由尚未變態的母相繼續成核長出新的麻田散體相，生成之麻田散體相不會進一步成長；變態也非麻田散體相收縮變回母相，而是麻田散體相中成核長出新的母相晶粒而成長，不一定會回到原來的方向。因此，鋼鐵在變形後無法完全回復變形

前的形狀，說明整個相變過程是不可逆的。

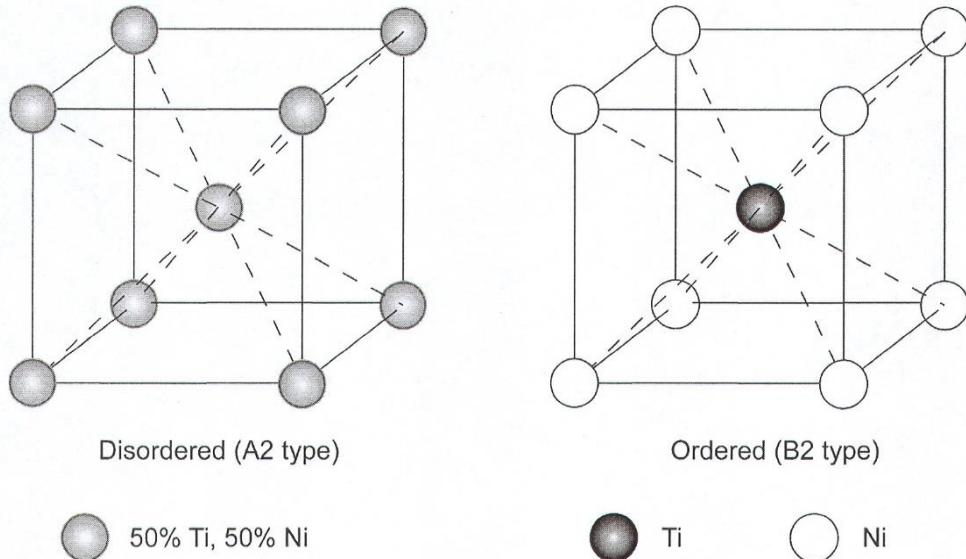


圖 2-1 Ti-Ni 合金之序化(ordered)結構及非序化(disordered)結構[31]

從熱力學的觀點來說，以自由能表示相變時的驅動力。麻田散體相變過程中產生的自由能變化，可透過下式來表示[4]：

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \Delta G_{nch}$$

$$= \Delta G_{ch} + (\Delta G_{el} + \Delta G_{pl} + \Delta G_s)$$

其中 ΔG 為相變態時自由能的變化、 ΔG_{ch} 為化學自由能變化、 ΔG_{nch} 為非化學自由能的變化，包含彈性變形自由能變化 ΔG_{el} 、塑性變形自由能變化 ΔG_{pl} 以及界面能 ΔG_s 。

對熱彈型麻田散體而言，界面能與塑性變形自由能的變化極小可忽略；化學自由能會隨著溫度降低、麻田散體相增加而降低；彈性自由能則是隨麻田散體相增加而增加並儲存在材料內部。加熱過程的逆反應中，彈性自由能可以釋放成為逆變態的驅動力，因此，熱彈型麻田散體相變態可視為相變態過程中化學自由能與非化學自由能的平衡。

一般而言，熱彈型麻田散體特徵可以歸納如下：

- (1) 母相多為序化結構，有較高的彈性限與降伏強度，能以彈性應變來調適相變態時所產生的應變能。

(2) 相變態過程的溫度遲滯(temperature hysteresis)較小，即相變態所需要的驅動力較小。

(3) 相變態過程中體積變化量小，主要是因為自我調適的特性，因此不會產生大量的塑性變形與缺陷，非彈性自由能小。



2-2-2 麻田散體相變態溫度

麻田散體相變態是形狀記憶效應的重要關鍵，因此可以說相變態溫度會深深影響到形狀記憶合金的材料特性，以下提到能夠改變麻田散體相變態的方法：

(1) Ni 含量改變：

Frenzel 等人之研究探討記憶合金中 Ni 含量對麻田散體相變態溫度的影響 [22]。如圖 2-2 所示，此圖為多組 DSC 結果經整理而完成的圖，區域I的 M_s (麻田散體相變態起始溫度)溫度不隨 Ni 含量發生變化，而區域II的 M_s 溫度會隨著 Ni 含量上升而下降，要解釋此現象，可由 TiNi 雙相之相圖來說明，如圖 2-3 所示。區域I為 $Ti_2Ni+TiNi$ 的兩相區且處於熱力學平衡狀態，而區域II為 $TiNi$ 單相區，當淬火後會形成不同 Ni 含量的 $TiNi$ ，因此會發現區域II的 M_s 溫度會隨著 Ni 含量上升而下降。

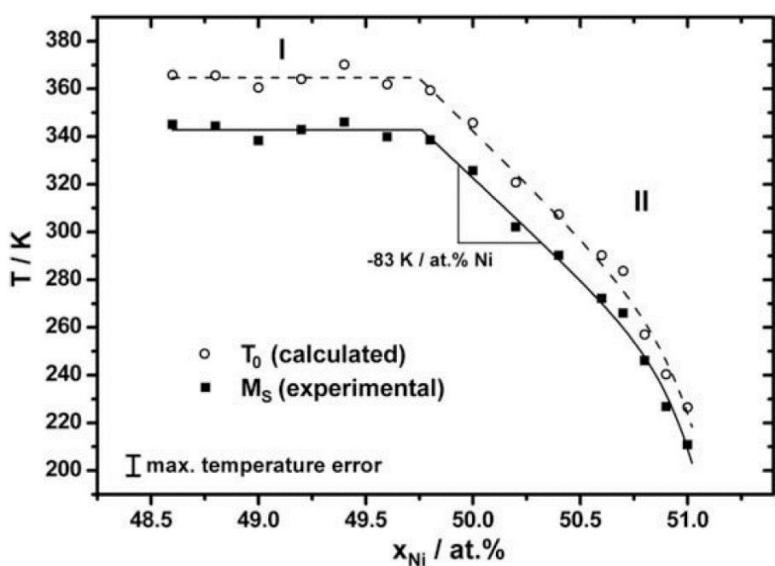


圖 2-2 Ni 含量對 TiNi 形狀記憶合金之麻田散體相變態溫度的影響[22]

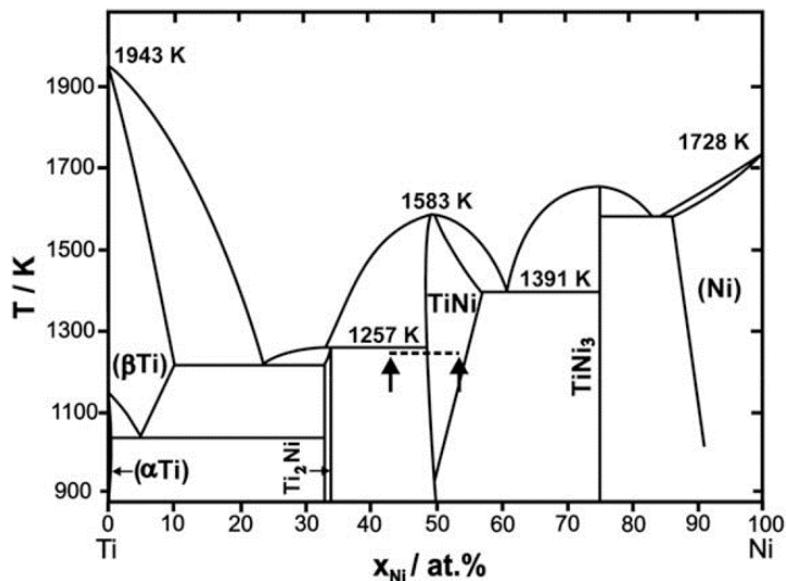


圖 2-3 TiNi 雙相之相圖[22]

(2) 添加第三元素

圖 2-4 顯示添加不同第三元素對 M_s 溫度影響[1]。可以觀察到大多數合金元素，例如: Fe、Co、V、Cr、Mn、Al 都會降低 M_s 溫度，只有少部分合金元素，像是 Pd、Pt、Au、Zr、Hf 會使 M_s 溫度上升[23, 24]。

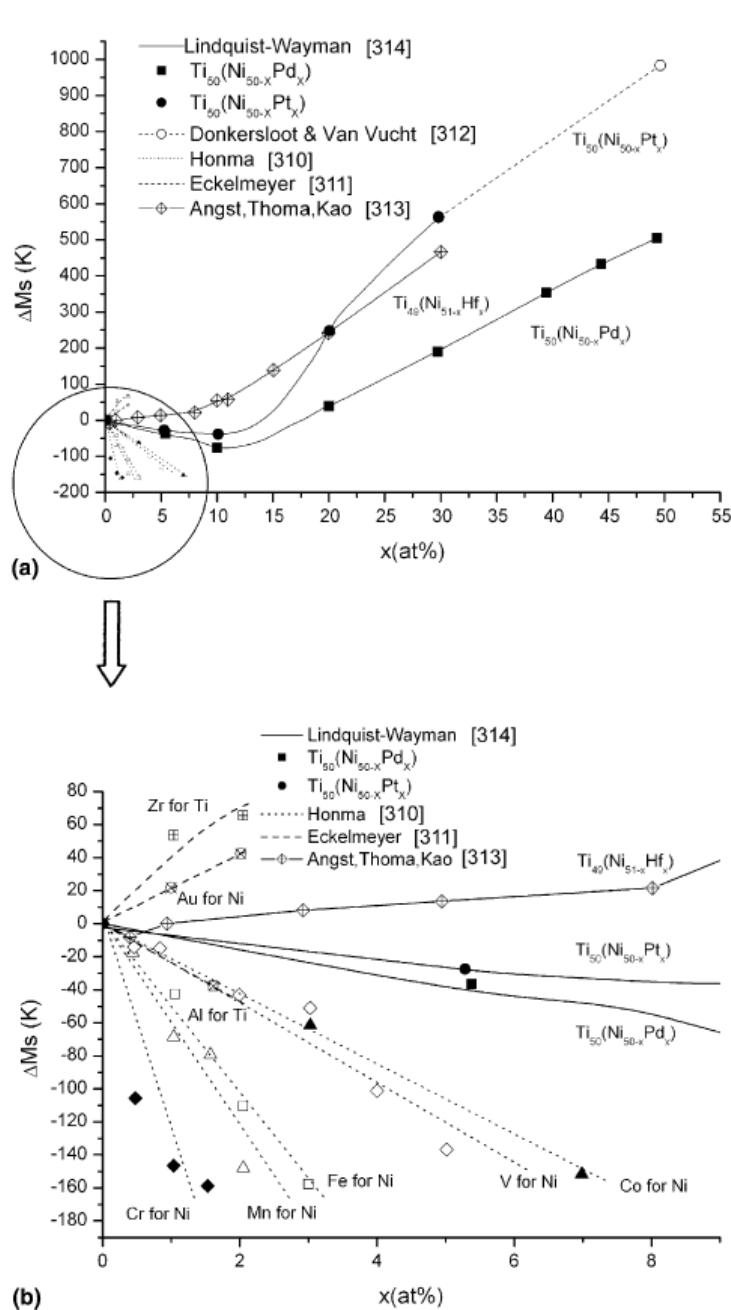


圖 2-4 添加不同第三元素對 Ms 溫度影響[1]

(3)時效處理

Miyazaki 等人對冷加工 40% 的 Ti-Ni-Pd-Cu 形狀記憶合金進行 400~600°C 時效處理 1 小時，觀察到合金的麻田散體相變態溫度隨著時效溫度的增加而有上升的現象，根據 SEM 以及 TEM 的結果，有觀察到時效處理會產生 $TiPdCu$ 、 Ti_2Pd 析出物，析出物的產生會改變基地的成分，造成相變態溫度的變化[25-27]。



(4) 热循環處理

Miyazaki 等人針對熱循環過後的 TiNi 形狀記憶合金進行研究，結果發現經過固溶處理的 $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ 、 $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ 、 $Ti_{48.4}Ni_{51.6}$ 經過熱循環後合金的 M_s 溫度會有下降的現象，原因是在熱循環期間導入差排，差排的應力場會抑制麻田散體相變態，導致 M_s 溫度下降[8]。

(5) 冷加工

冷加工會在材料內部引入的差排並在內部形成應力場，進而促進或是抑制麻田散體相變態，造成麻田散體相變態溫度的變化[29-30]。

2-2-3 形狀記憶效應

一般金屬或合金在受力變形後，便會維持變形的狀態，然而形狀記憶合金可以在低溫下受到限度內的變形後，經由升溫回復到未變形前的形狀，這便是所謂的形狀記憶特性，如圖 2-5 所示。記憶特性來自於麻田散體以及母相間的相變態，在低於麻田散體相變態結束溫度(M_f)時，形狀記憶合金為麻田散體相，加熱到沃斯田體相變態結束溫度(A_f)會使合金從麻田散體相變成母相。

圖 2-6 說明形狀記憶效應的過程，低於 M_f 溫度時，合金為麻田散體相，合金在麻田散體相受到應力產生變形後，將應力釋放，合金會維持受變形的狀態，之後升溫 A_f 溫度，合金會變為母相，並回復成受應力前的形狀，是為形狀記憶效應[31]。

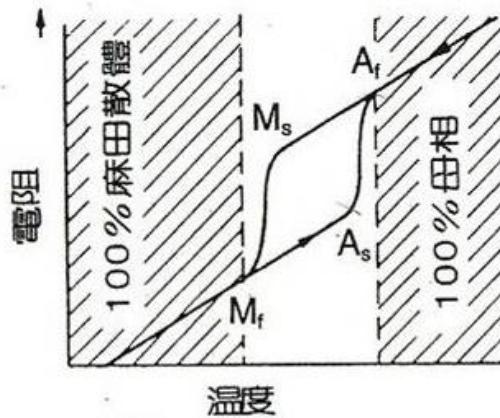


圖 2-5 形狀記憶效應原理[31]

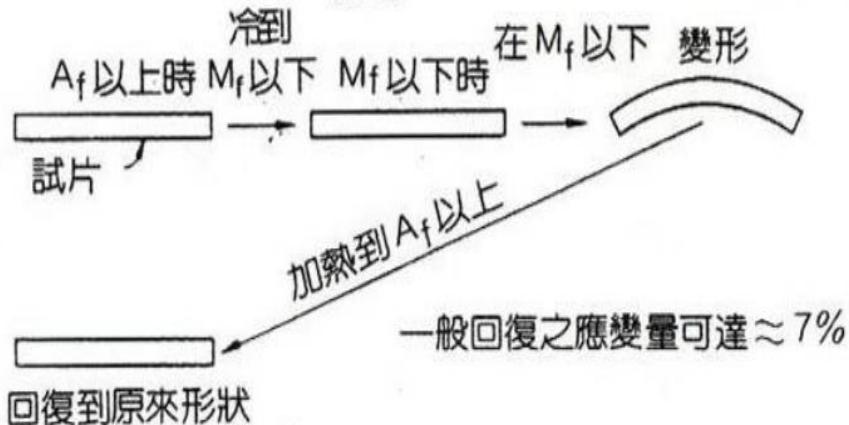


圖 2-6 形狀記憶效應的過程[31]

圖 2-7 左圖以正方形代表母相，菱形代表麻田散體相，當合金從母相變為麻田散體相時會產生不同方向的兄弟晶，兄弟晶之間為維持最小的應變能，因此如圖 2-7 右圖之方式排列，使整體應變很小，稱之為自我調適作用 (self-accommodation)，在受到特定方向的應力時，特定方向的兄弟晶會開始成長，併吞其他方向的兄弟晶，最後形成單一方向的麻田散體，如圖 2-8 所示，此時可利用升溫使麻田散體回到母相，同時使變形量回復，達成形狀記憶效應。

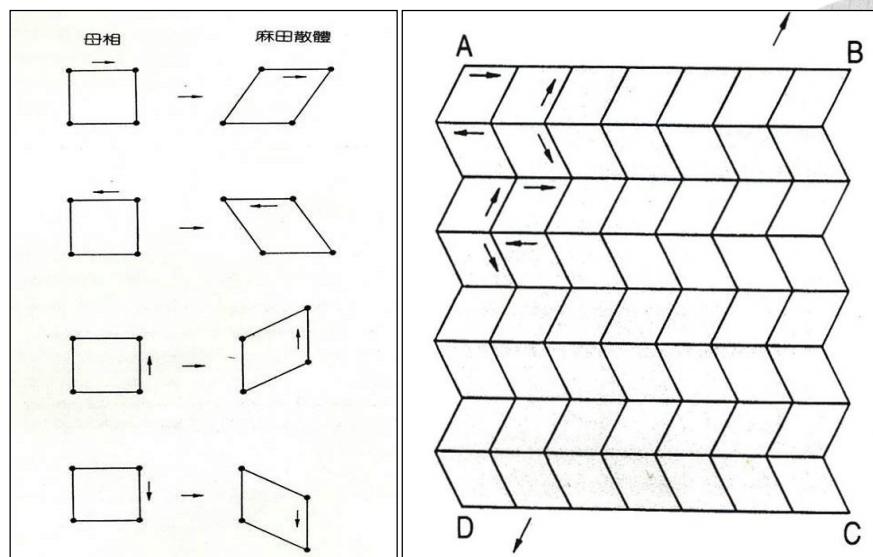


圖 2-7 兄弟晶示意圖[31]

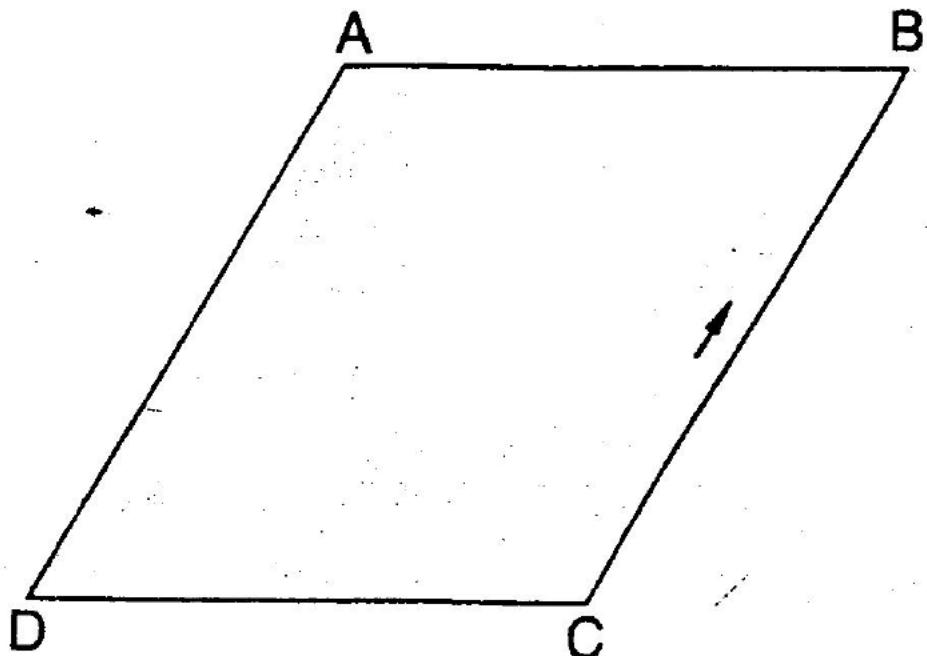


圖 2-8 單一方向麻田散體[31]

形狀記憶效應可分為三種，分別為單向形狀記憶效應(one-way SME)、雙向形狀記憶效應(two-way SME)，如下圖 2-9 所示。

(1)單向形狀記憶效應(one-way SME)：

合金在麻田散體相下受到應力而變形，在加熱至母相並回復成原來形狀後，即使再加熱或冷卻也不會改變形狀。



(2) 雙向形狀記憶效應(two-way SME)：

在經過特定訓練後可以擁有記憶高溫以及低溫兩相形狀的能力[33]。訓練方式是在母相或麻田散體相施加應力，使其產生少量永久變形[34]、覆進行單向形狀記憶循環多次[35]，或是在麻田散體施加拘束應變，在此拘束應變下加熱至 A_f 溫度以上，並多次重覆此步驟[36]。主要原因是在訓練過程中導入一些不可逆的晶格缺陷(lattice defect)，其殘留應力場會產生上述雙向形狀記憶效應[37]。

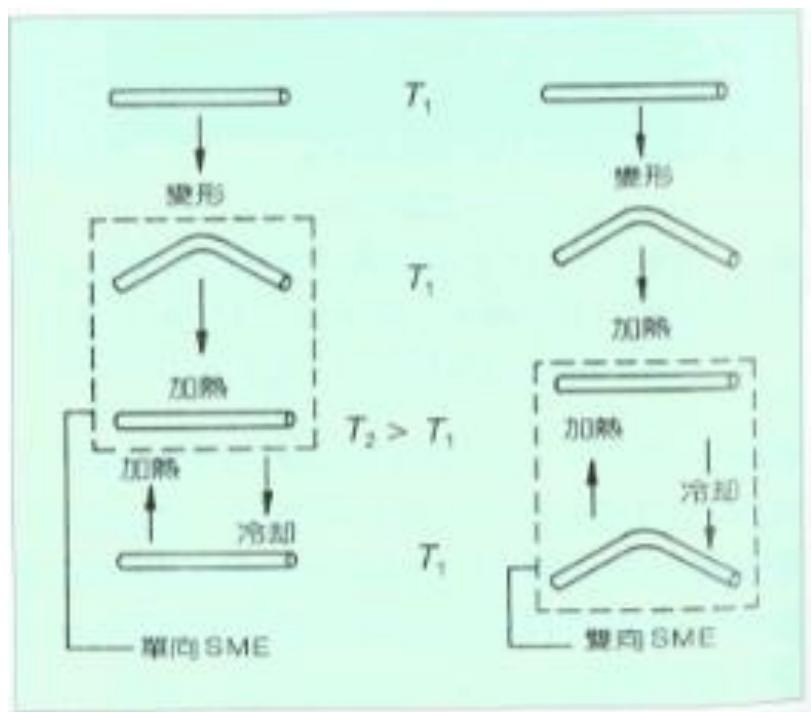


圖 2-9 單雙向形狀記憶效應示意圖[31]

2-3 超彈性

前面提到形狀記憶合金可以在麻田散體狀態下施力進行變形，並藉由升溫使材料回到母相，造成形狀回復的結果，但形狀記憶合金不僅可以利用溫度來達到形狀記憶效應，還具備超彈性的特性。觀察圖 2-10 上圖，形狀記憶合金可以在 A_f 溫度以上，藉由施加應力來誘發麻田散體相變態，使記憶合金產生形狀變化，接著將應力釋放，合金便會回復至原本之形狀，達到應力誘發的形狀記憶效

應，此特性稱為超彈性。下圖可以看到形狀記憶合金的應力應變曲線，圖中可以看到有應力的平台，代表形狀記憶合金經歷應力誘發麻田散體的過程，而將應力釋放時，形狀記憶合金會沿著平台回到受力前的狀態。



Pseudoelasticity/Superelasticity

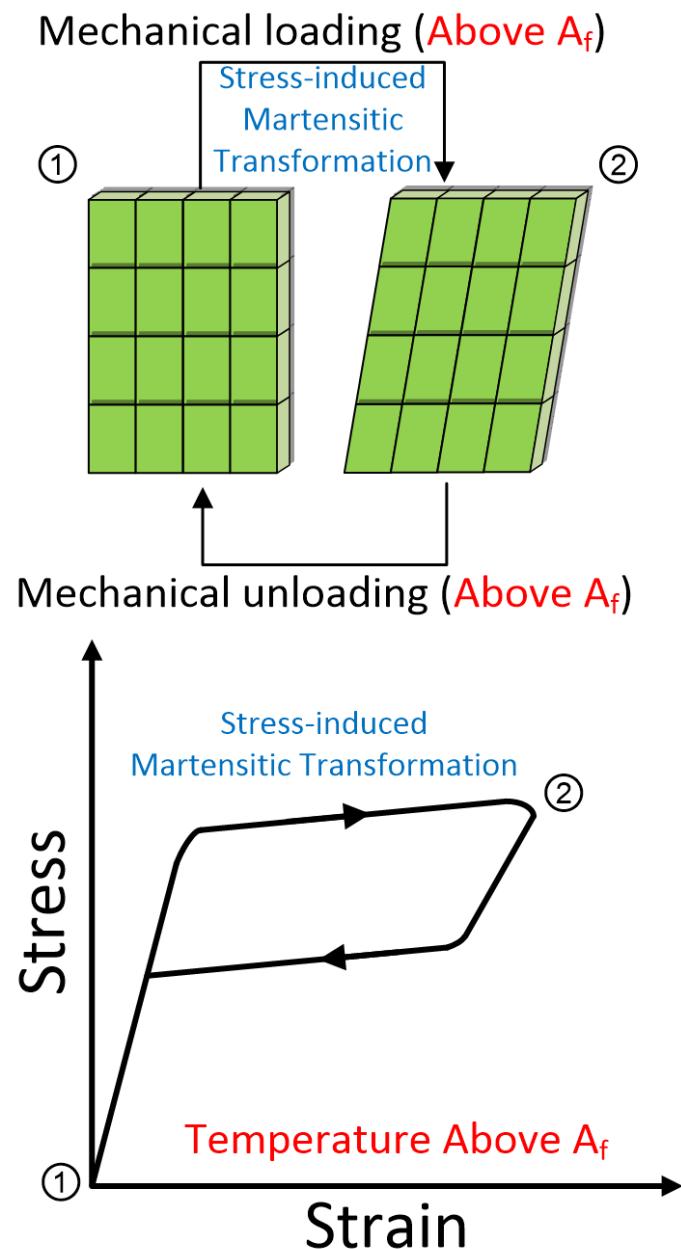


圖 2- 10 超彈性示意圖

要產生超彈性，需要在 A_f 溫度以上且 M_d 溫度以下，藉由對材料施加應力的方式，使合金從母相變成麻田散體相，此種麻田散體稱為應力誘發麻田散體 (stress-induced martensite, SIM)， M_d 溫度為能夠應力誘發麻田散體的最高溫度， M_d 溫度會受到應力狀態、試片方向以及母相降伏強度等因素而有所不同，並非材料的固有性質。

圖 2-11 為 Cu-39.8%Zn 在 -77°C 的超彈性曲線，可以看出在施加、釋放應力的過程中，會在圖中紅圈處出現應力的平台，此時材料正在進行母相變態為麻田散體的過程，在應變為 9% 處進行卸載，麻田散體隨即相變態回母相，應變也完全回復。

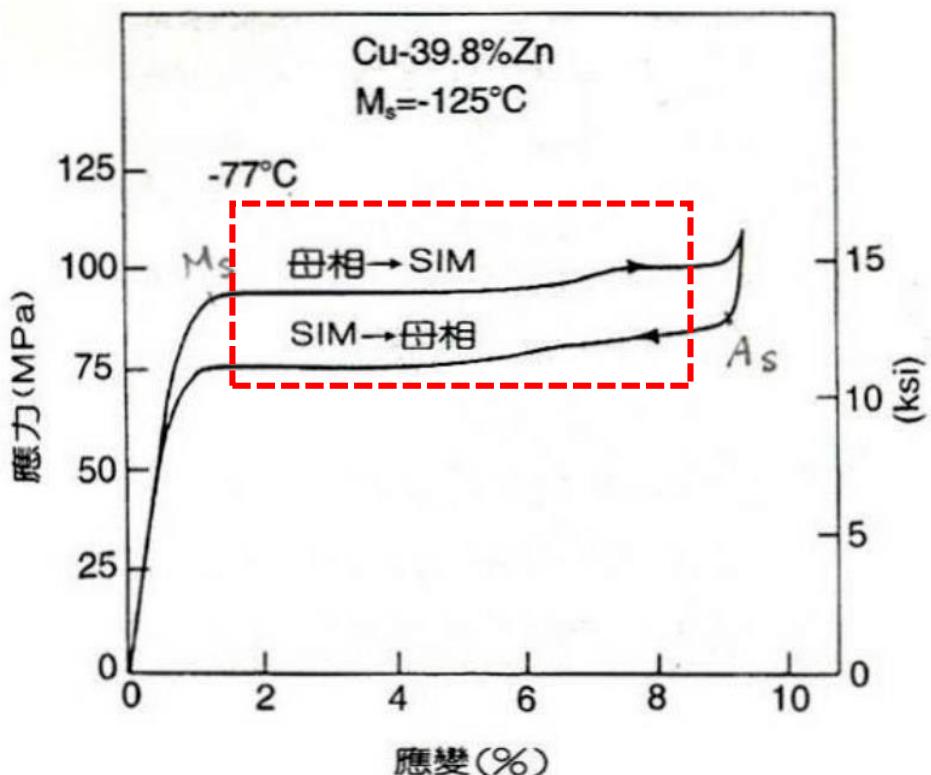


圖 2-11 超彈性曲線示意圖[31]

至於環境溫度對於誘發麻田散體相變態臨界應力的影響可由圖 2-12 得知，環境溫度高於 M_s 越多，越難以應力誘發麻田散體相變態，因此需要以更大的應力去誘發合金產生超彈性。

在一般情況下，合金要形成超彈性需要滿足下列條件[9-11]：

- (a) 合金的溫度需要在 A_f 溫度以上、 M_d 溫度以下的範圍施加應力，若施加應力時，不在此溫度範圍內，則外力移除後其形狀也不會回復。
- (b) 母相的變形必須是應力誘發麻田散體的結果，且不能有永久變形。
- (c) 應力誘發麻田散體相變必須是可逆的。

若將圖 2-12 的應力誘發麻田散體所需應力與溫度作圖，可以得到圖 2-13 的結果。由圖可知，應力誘發麻田散體所需應力和環境溫度呈現線性關係，當所需應力為零的時候，對應到的溫度即為 M_s 溫度。

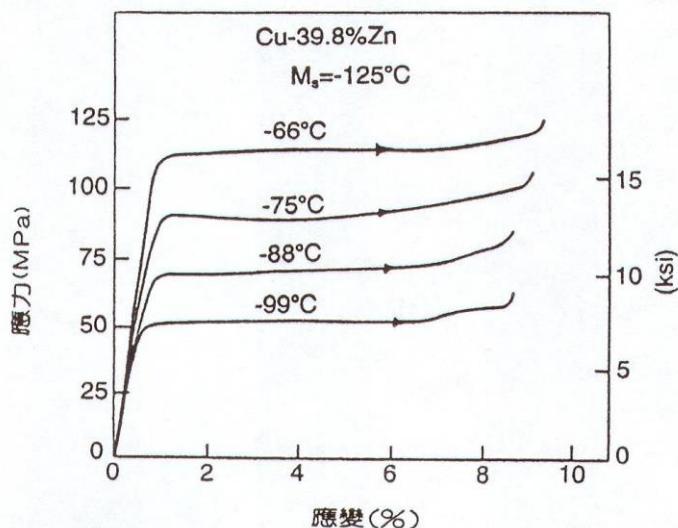


圖 2-12 環境溫度對相變態臨界應力影響[31]

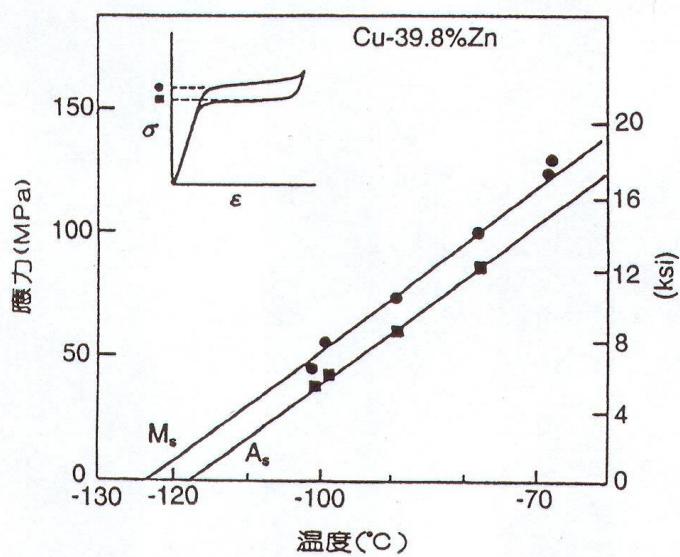


圖 2-13 形狀記憶合金環境溫度與臨界應力關係圖[31]

圖 2-13 形狀記憶合金環境溫度與臨界應力關係圖[31]。

形狀記憶效應和超彈性皆與麻田散體相變有關，可以發現兩者之間主要差異在於合金受力時的溫度。圖 2-14 為 TiNi 形狀記憶合金應力-應變-溫度關係圖，從圖中可以觀察到在 M_d 溫度之上施加外力只會使母相產生塑性變形不會有超彈性的現象，在 A_f 溫度以上、 M_d 溫度以下的範圍內會產生超彈性，在 M_f 溫度以下施力會造成麻田散體形變，只能利用溫度來進行相變態展現形狀記憶效應。

圖 2-15 展示出形狀記憶效應與超彈性出現的範圍，發現兩者皆和材料滑移臨界應力有關[12]，當承受的應力超過臨界值時，會產生晶格滑移並造成永久變形，因此材料的滑移臨界應力對形狀記憶效應與超彈性的使用範圍有很大的影響。從下圖可以觀察到材料 A 的滑移臨界應力比材料 B 大，因此具有更大的形狀記憶效應與超彈性的使用範圍。

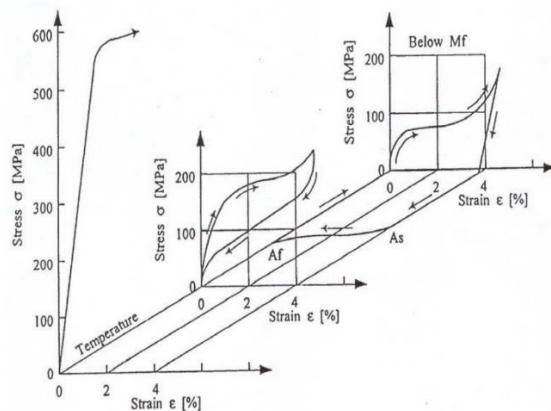


圖 2-14 Ti-Ni 形狀記憶合金應力-應變-溫度關係圖[31]

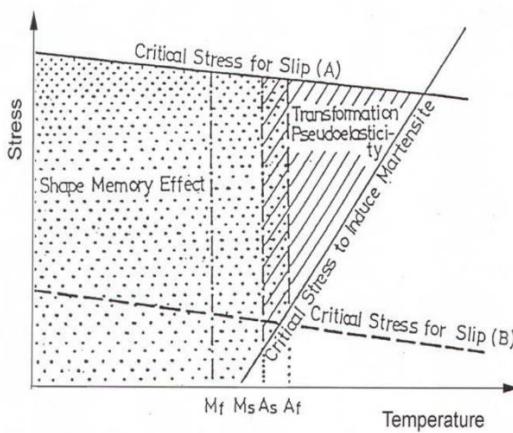


圖 2-15 形狀記憶效應與超彈性發生之應力溫度範圍示意圖[15]

2-4 彈熱效應

形狀記憶合金還具備彈熱效應的特性，如圖 2-16 所示，在 A_f 溫度以上時，材料為完全母相的狀態，此時若在絕熱條件下對材料進行負載，正如 2-3 章節所述，材料會受應力誘發成麻田散體，並釋放潛熱，造成材料的溫度上升。待材料與環境進行熱平衡後，在絕熱條件下進行卸載，因為應力的釋放造成材料逆變態回母相，並且吸收潛熱，造成材料溫度下降，此過程便稱為彈熱效應。

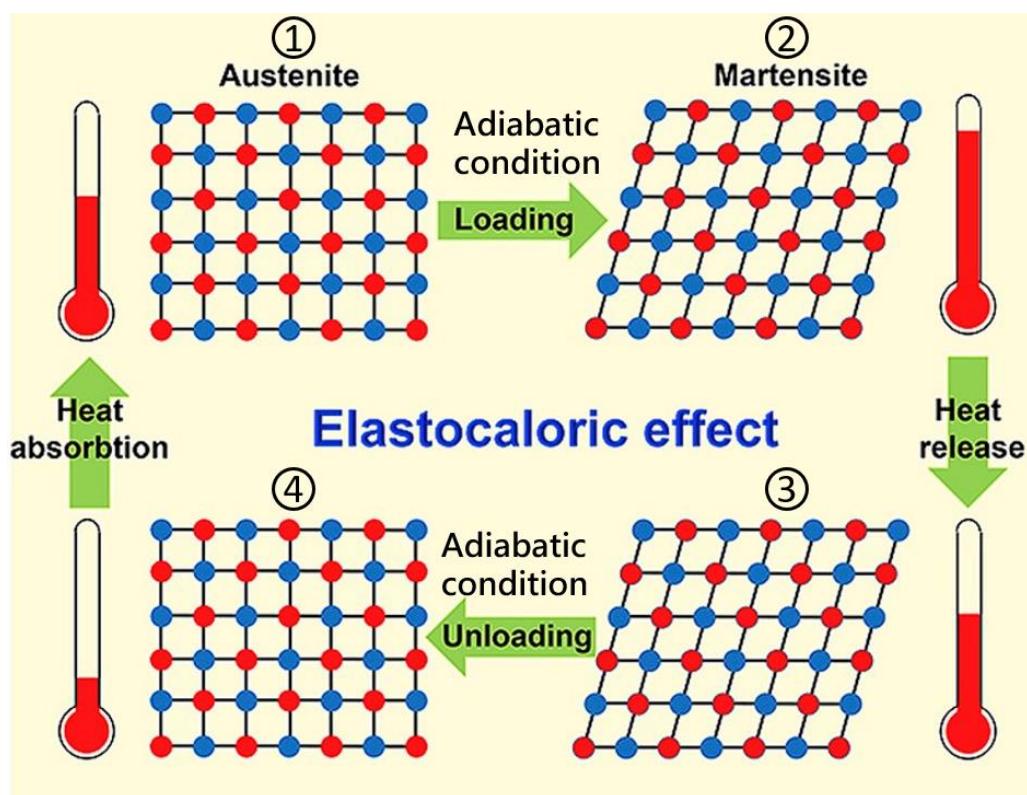


圖 2-16 彈熱效應示意圖[7]

2-5 Ti-Ni 基形狀記憶合金

2-5-1 Ti-Ni 形狀記憶合金

Ti-Ni 形狀記憶合金擁有優良的形狀記憶效應與超彈性，不僅如此，Ti-Ni 形狀記憶合金還擁有優良的彈熱效應、耐腐蝕能力以及可加工性好等優點，應用在家用電器、醫療器械[41, 42]和電子設備皆具有發展潛力。參考近年來的研究[44]，

Ti-Ni 形狀記憶合金的功輸出密度十分優秀，在微米甚至奈米的尺度有很好的發展潛力。

圖 2-3 為 K. Otsuka 等人[40]修正 Massalski 等人報告[42]之 Ti-Ni 二元合金之平衡相圖，近等原子比之 TiNi 二元形狀記憶合金在常溫下為 CsCl 型超晶格，晶格常數為 $a=3.015\text{\AA}$ [13]，其相變態的類型以及順序會隨著添加第三元素或熱處理不同而有所改變，Ti-Ni 基形狀記憶合金的晶體結構主要可分為 4 種，分別為 B2、B19、B19' 以及 R 相。

B19 相為斜方(orthorhombic)晶體結構的麻田散體相[43]，屬於 Pmmb 空間群[14-17]， $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{40.5}\text{Cu}_{10}$ 之 B19 相晶格常數為 $a=2.881\text{\AA}$ 、 $b=4.279\text{\AA}$ 、 $c=4.514\text{\AA}$ [16]。

B19' 相為單斜(monoclinic)晶體結構的麻田散體相，屬於 $P2_1/m$ 空間群[18-22]。 $\text{Ti}_{50.8}\text{Ni}_{49.2}$ 合金之晶格常數為 $a=2.898\text{\AA}$ 、 $b=4.108\text{\AA}$ 、 $c=4.646\text{\AA}$ 、 $\beta=97.78^\circ$ [22]。B19' 麻田散體相之單位晶胞相對 B2 相沿 $[223]_{\text{B}2}$ 方向伸長約 10%，因此也可定義相變態時形變之最大可回復應變為 10%[23, 24]。

R 相為菱面(rhombohedral)晶體結構，早期 R 相變態被認為是麻田相變態的前兆，因此又被稱為「先麻田散體」(pre-martensite)。發生 R 相變態會出現許多性質上異常改變[53]，包括電阻值異常增加[54-59]、TEM 繞射圖上可觀察到 $1/3$ 額外繞射點[55]、DSC 曲線上吸熱及放熱峰出現、相變態遲滯小[52, 56]，因此 R 相並非麻田散體前兆，而是另一種一階(first-order)相變態[57]。一般來說，TiNi 基 SMAs 麻田散體相變態順序為 $\text{B}2 \rightarrow \text{B}19'$ ，經特定方式處理會使麻田散體在相變態之前產生一中間相，即為 R 相，屬於 $P3$ 空間群[25]，晶格常數為 $a=7.38\text{\AA}$ 、 $c=5.32\text{\AA}$ [26]，R 相單位晶胞相對 B2 相沿 $[111]_{\text{B}2}$ 方向伸長 0.94%[27, 28]。

Ti、Ni 在結合的過程中或是 TiNi 合金在熱處裡的過程中，會產生 Ti_2Ni 、 TiNi_3 或 Ti_3Ni_4 析出物。其中， Ti_2Ni 、 TiNi_3 析出物會降低相變態的潛熱，也會降

低 TiNi 合金的機械以及功能特性[42]。藉由此項特性，TiNi 形狀記憶合金的相變溫度、機械性質是可以進行調整的[61, 62]。



2-5-2 Ti-Ni-Cu 形狀記憶合金

Ti-Ni 形狀記憶合金具有遲滯大、疲勞性質差等缺點[42]，藉由添加 Cu 元素可以將原本的 B2-B19'相變態調整為 B2-B19-B19'之相變態，進而降低遲滯、提升疲勞性質[43-46]。由圖 2-17 可以看出不同的 Cu 含量對於麻田散體相變態之影響，在大約 10%Cu 會開始產生 B19 相變態，B19 與母相的晶格相容性較佳，因此可以有效提升疲勞性質[61-65]。之前的研究[29-33]顯示，當 TiNi 合金添加第三元素 Cu 時，能夠有效地改善形狀記憶合金的形狀記憶效應以及超彈性，且能夠大幅降低溫度遲滯。由圖 2-18 可看出，在 40MPa 的應力下，隨著 Cu 含量的上升，溫度遲滯有逐漸縮小的現象。

添加 Cu 作為第三元素不僅改變相變態的結構，還可以使材料性能穩定性更好，下列將列出幾項 TiNiCu 形狀記憶合金的優勢：

- (1) 當添加的 Cu 含量小於 30at.%的範圍內仍有良好的形狀記憶效應。
- (2) 可以透過添加不同含量的 Cu 來調整溫度遲滯以及應力遲滯的大小，得以提升 TiNiCu 合金的熱循環以及超彈性循環的穩定性[66]。
- (3) 添加 Cu 以降低 TiNi 基形狀記憶合金中 Ni 對 M_s 溫度的影響，使 M_s 溫度幾乎不會受到 Ni 影響。
- (4) TiNiCu 具有 $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ 二階相變態的特性，可應用在需要兩階段作用的制動器上。

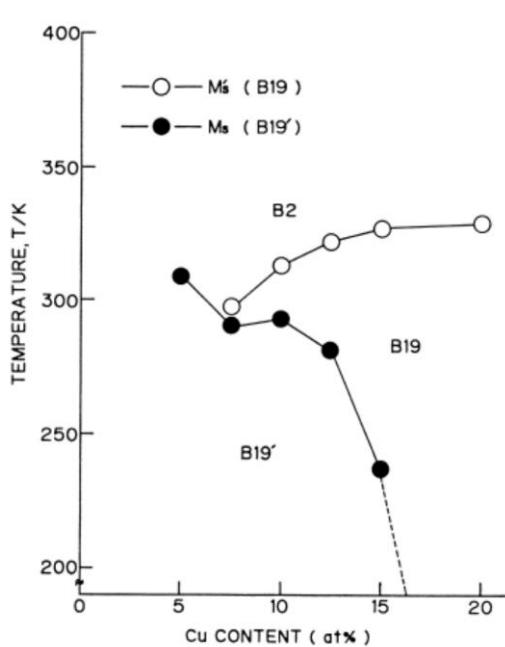


圖 2-17 Cu 含量對於麻田散體相變態之影響[43]

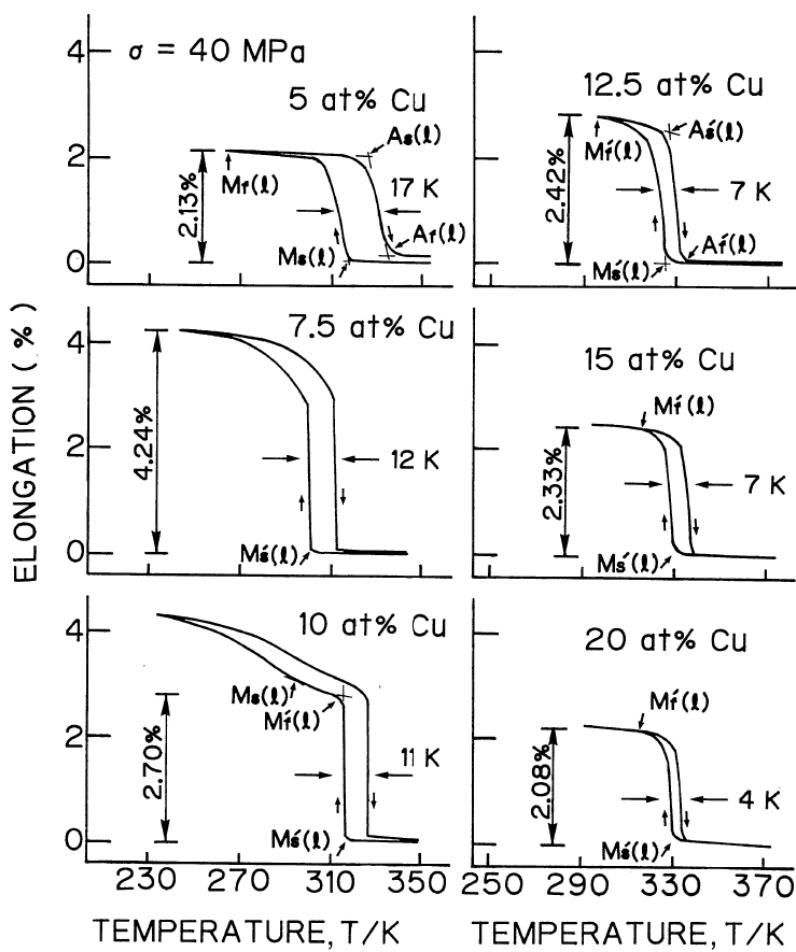


圖 2-18 Cu 含量對溫度遲滯的影響[44]



2-5-3 Ti-Ni-Pd 形狀記憶合金

因其較低的麻田散體相變態溫度，Ti-Ni 形狀記憶合金僅能在 373K 以下使用，藉由添加 Pd 元素可以提升相變態溫度，並擁有較小遲滯的特性、適當的可加工性及優良的可回復應變。根據文獻，於 Ti-Ni 中添加 Pd 從 20-50 mol%，相變態溫度會從 373K 提升至 773K[74]，然而，在工作溫度高的環境下，容易有熱機疲勞問題，包括潛變、相變態過程中引入塑性變形[75-79]。因此，許多研究將重點放在提升 Ti-Ni-Pd 形狀記憶合金在高溫的功能以及尺寸的穩定性，提升的方法包含時效處理、熱機訓練與添加第四元素[68]。

2-5-4 Ti-Ni-Pd-Cu 形狀記憶合金

大部分的材料在高溫下會產生不利其應用層面的性質變化(例如：潛變、相變態過程中發生塑性變形)，相較於普通的機械部件，高溫用途(發電設備、電子設備、航太用途)的形狀記憶合金受到更多的重視。Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 合金因其高溫環境下優秀的表現(例如：高相變態溫度、遲滯小、適當的加工性、優秀的可回復應變)而值得深入研究，國立台灣大學 Kai-Nan Lin 等人於 2009 年，結合 TiNiPd 形狀記憶合金合金與 TiNiCu 形狀記憶合金，利用成本較低的 Cu 元素取代 Ni 與 Pd 元素，在 TiNiPd 的基礎下添加第四元素 Cu 可以提升合金熱穩定性，發展出 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 合金的概念[34]，可藉由調整 Pd、Ni 和 Cu 的比例來調整麻田散體變態溫度。晶體與晶體之間會以 λ_2 作為晶格匹配性的指標，當 λ_2 越接近 1，代表晶格匹配性越好，圖 2-19 展示了 TiNi 基形狀記憶合金之晶格匹配性，由圖中可以發現 Ti-Ni-Pd-Cu 具備良好的晶格匹配性，導致相變態的溫度遲滯很低，因此有很好的熱循環穩定性[82]。Ti-Ni-Pd-Cu 形狀記憶合金相變態主要類型為 B2 \leftrightarrow B19，其麻田散體相(B19)為斜方晶結構。此外，Ti-Ni-Pd-Cu 形狀記憶合金在經過冷滾後進行時效處理會產生高密度的奈米級 TiPdCu、Ti₂Pd 析出物，上述析出物可以有效抵抗潛變與塑性變形，但也會造成熱循環後回復應變降低的現象。

高密度的析出物同時會降低麻田散體相變態溫度，因為析出物提升了基地的 Ni 元素含量。經過冷加工的 Ti-Ni-Pd-Cu 合金在 200~400°C 間退火可以消除缺陷，並再結晶形成未受應力的晶粒，但如果在 500°C 環境下退火會形成 Ti_2Pd 、 $Ti-Pd-Cu$ 析出物，此析出物會阻礙麻田散體相變態，且抑制缺陷的消除以及再結晶[77]。

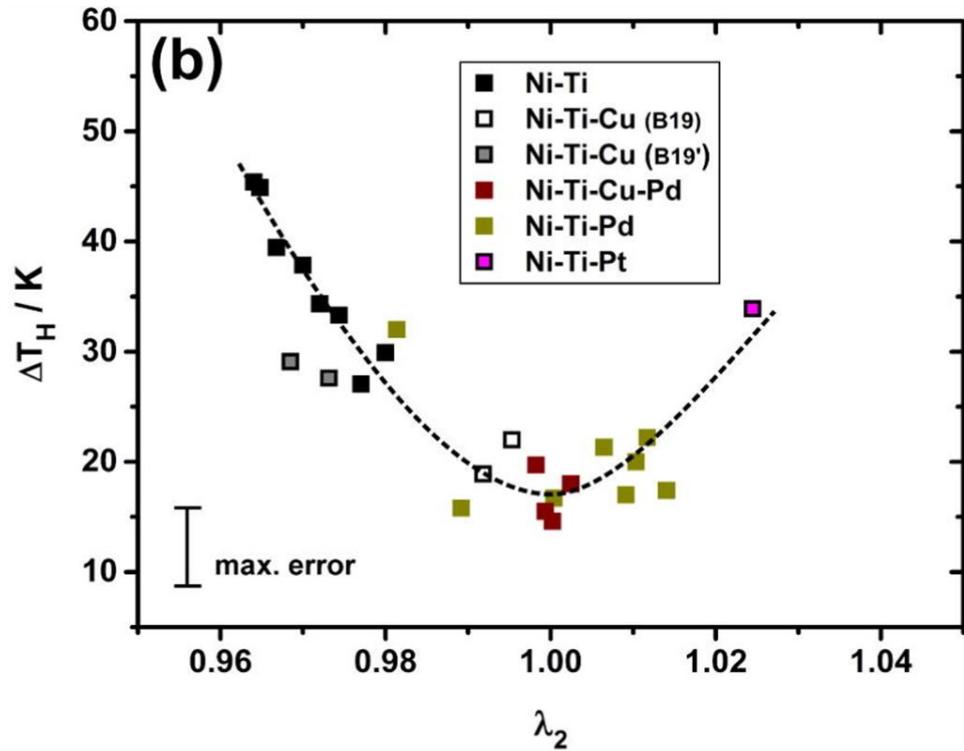


圖 2-19 TiNi 基形狀記憶合金之晶格匹配性[78]

2-5-5 Ti-Ni-Fe 形狀記憶合金

在 TiNi 合金中添加 Fe 會使 B2 相變態為 B19' 前先產生一個中間相 R 相，而得到 $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 的變態順序，至於 R 相相變態發生與否，取決於材料的 M_s 與 R_s (R 相開始變態溫度)。若 $M_s > R_s$ ，則只有 $B2 \leftrightarrow B19'$ 變態；若添加 Fe、Co、Al 等元素或利用熱機處理(時效、冷加工及熱循環...等)，則會抑制 M_s 溫度，使得 $M_s < R_s$ ，導致 R 相相變態發生，而出現 $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 的二階段相變態。



2-6 快速凝固製程

隨著形狀記憶合金在微機電領域的發展潛力受到重視，研究領域開始探討微米與奈米尺度下的形狀記憶合金之性質，快速凝固製程(RSP)便是一種可以得到微米尺度形狀記憶合金的製程[6-11]。

其原理如圖 2-20 所示，首先將金屬放置於石英管中，經由線圈感應加熱使材料熔融，並從噴嘴將熔融金屬噴出，噴出的金屬在接觸下方銅輪的瞬間快速冷卻，並順著銅輪的旋轉將凝固的金屬箔帶帶出來。

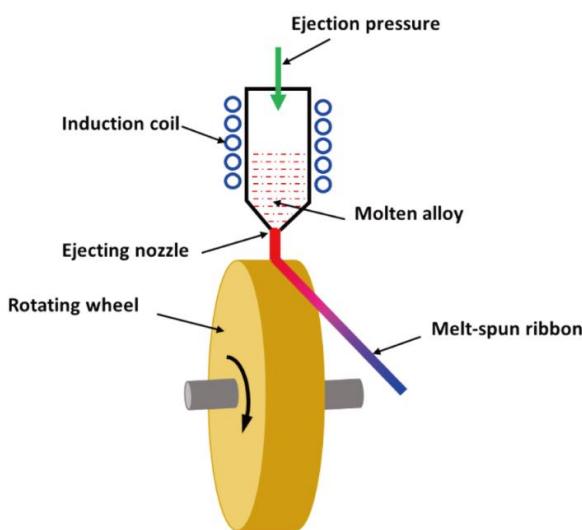


圖 2- 20 快速凝固製程示意圖[76]

一般來說，快速凝固製程比起傳統凝固製程上更具下列優勢[35]：

- (1) 能在材料中形成介穩相(metastable phases)。
- (2) 能夠得到高於平衡狀態溶解度(solubility)的材料。
- (3) 降低添加額外元素後所發生的偏析(segregation)現象。
- (4) 細化顯微組織。

上述四點被認為可改善形狀記憶特性。

圖 2-21 為材料 CCT(continuous cooling transformation)圖，由圖中三條冷卻曲線(綠線)可以看出隨著冷卻速率的不同，會使材料產生不同的相或是結晶狀態，例如：若以綠色實線的冷卻速率進行降溫，過程中不會經過 Phase A 或 Phase B

的區域，但若以綠色虛線的冷卻速率進行降溫，過程中會經過 Phase A 的區域，代表不同冷卻速率最終的相態可能會有所不同。所以，對於快速凝固製程來說，控制好材料冷卻的速度是非常重要的一件事，而快速凝固製程的冷卻速度會受到下列因素的影響：

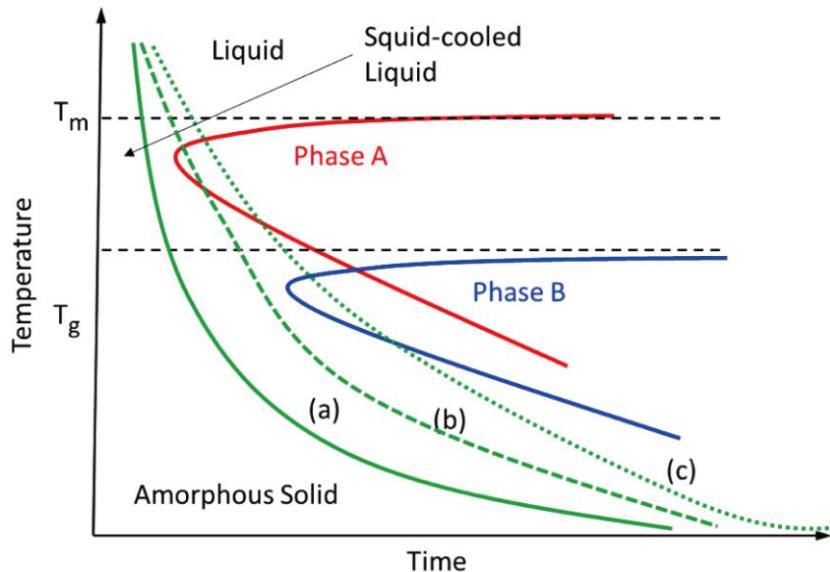


圖 2-21 材料 CCT 圖[76]

(a) 銅輪轉速(wheel speed)：

冷卻速率和試片厚度皆會受到銅輪轉速影響。在轉速越高的情況下，所製作出的箔帶越薄，當箔帶越薄時，會有較高的過冷度以及冷卻速度，因此越容易得到更細的顯微組織[35-38]。

(b) 熔融溫度(melt temperature)：

熔融溫度會對金屬液的黏滯性造成影響，當溫度越高黏滯性就越低。所以提升熔融溫度，同時會使試片厚度變薄且導熱性變好。因此，越高的熔融溫度，使得 TiNi 基形狀記憶合金的顯微組織較為細小，並得到較低的相變溫度[35, 39]。

(C) 熔融金屬倒出速率(pour rate of the melted alloy)：

藉由控制噴嘴開口的大小或是壓力來控制，倒出速率越高，在其他參數不變的情況下冷卻速率會越低。

圖 2-22 為快速凝固製程中常見的顯微組織[39]。依照不同的合金成分和不同的冷卻速率，其顯微組織可能是樹枝狀結構(dendrite structure)、鑄造結構(cast structure)、細晶結構(fined-grain structure)或是柱狀晶結構(columnar structure)。在 TiNi 基或是 Cu 基形狀記憶合金都能夠在大範圍的冷卻速率下觀察到細小的晶粒以及柱狀晶的結構。

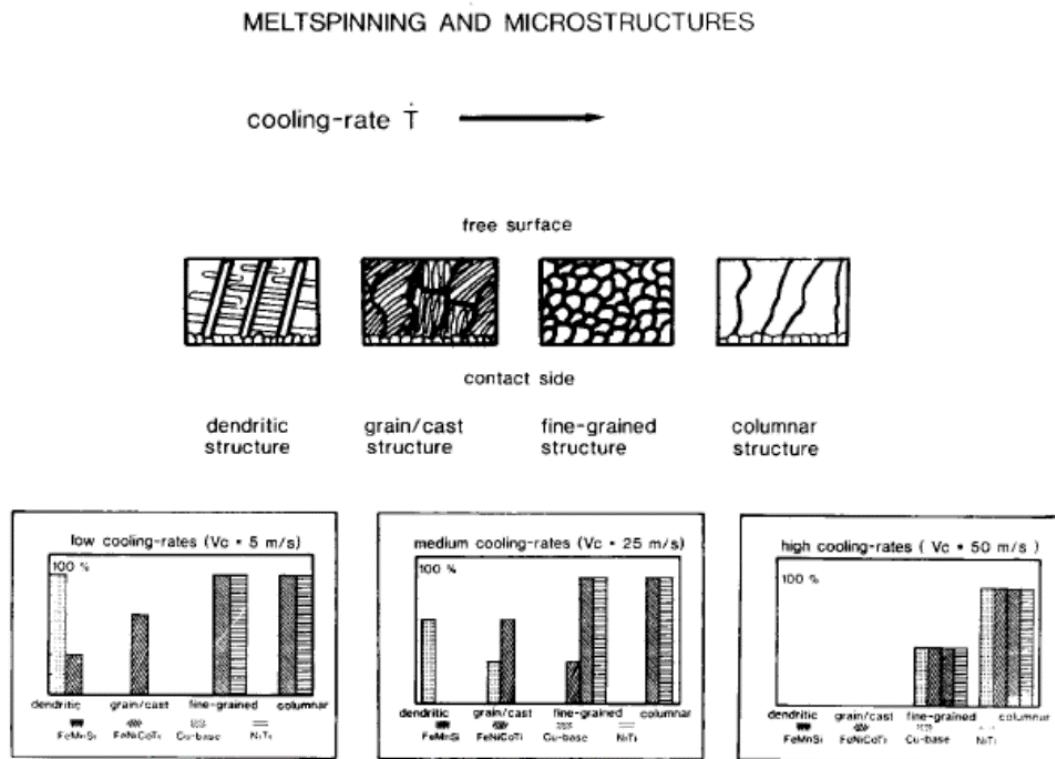


圖 2-22 凝固製程中常見的顯微組織[73]

第三章 實驗設備與方法



本研究的實驗流程如圖 3-1 所示，針對 Ti-Ni-Pd-Cu、Ti-Ni-Fe 箔帶在 as-spun 以及不同時效熱處理後試片以熱差示掃描分析儀 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)、掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)、X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)，觀察時效處理對於箔帶相變態情形以及顯微組織的影響，並以動態機械分析儀 (Dynamic Mechanical Analyzes, DMA) 量測形狀記憶效應。透過拉伸試驗機、應變量測工具與紅外線攝影機觀察箔帶之超彈性以及彈熱效應。

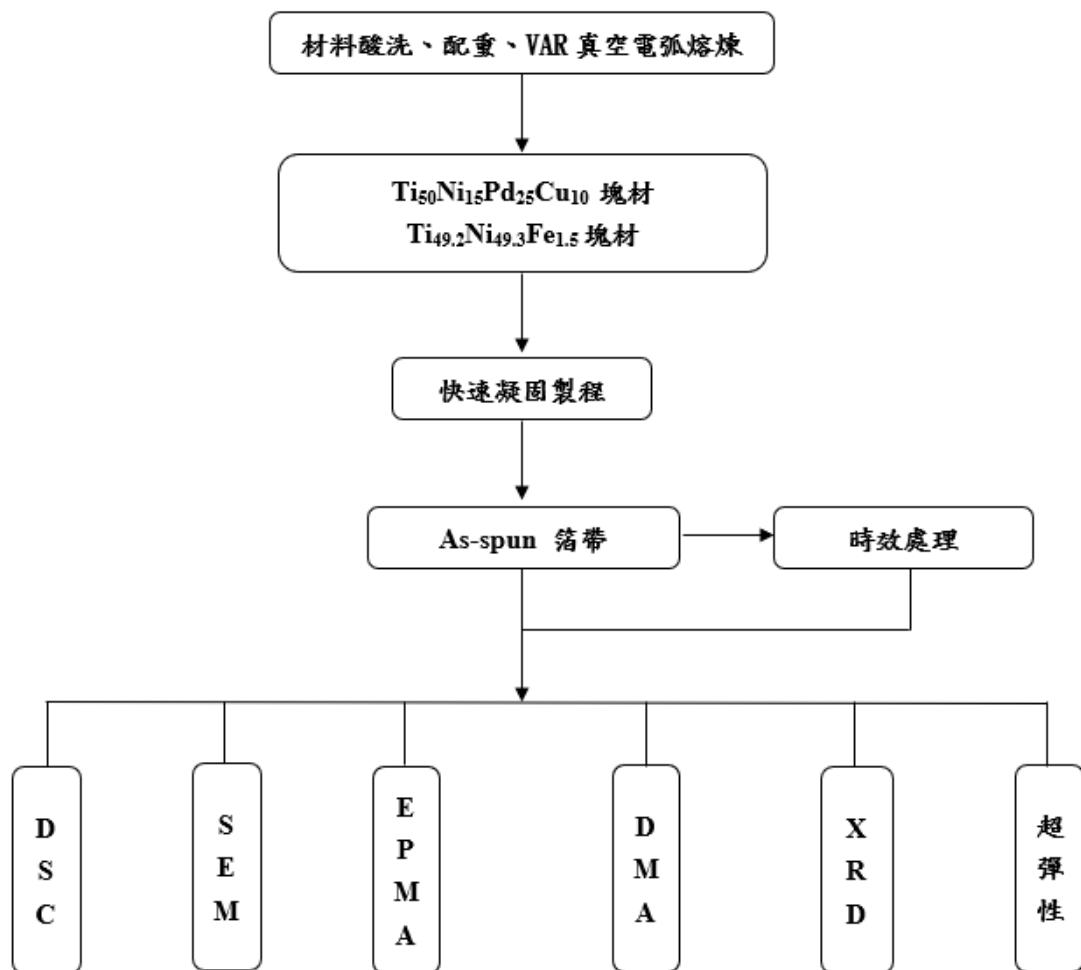


圖 3-1 實驗流程圖



3-1 合金熔煉以及配置

將純度 99.99% 的 Ti 以 HF、HNO₃、H₂O 之酸洗溶液、純度 99.99% 的 Ni 以 HCl、HNO₃、CH₃COOH 之酸洗溶液進行酸洗以去除金屬表面之氧化層及雜質，酸洗配方如表 3-1 所示。將酸洗完的金屬原料浸入丙酮中以超音波震盪機清洗乾淨並待其乾燥後，使用電子天秤(精密度達 0.01 毫克)依照原子比例配成合金，誤差在 $\pm 0.1\text{mg}$ 以內。配重完成的合金以真空電弧熔煉爐(Vacuum Arc Remelting, VAR)熔煉而成，圖 3-2 為 VAR 儀器之示意圖。

熔煉前，爐體內部及銅模必須先以酒精擦拭，以確保沒有雜質混入。鎢棒電極使用砂輪機磨銳前端，確保放電集中，接著將真空度抽至 10^{-3} torr 以上，並灌入高純度 Ar 氣體作為保護性氣體，此步驟需重複六次之後才能開始熔煉。開始熔煉鑄錠之前，須先將純 Ti 吸氧劑(getter)進行熔煉兩次，以吸收爐內氧氣，提升爐內真空度。之後將配重好的合金鑄錠融煉並且翻面，必須反覆六次，以確保鑄錠成分的均勻性。熔煉完成後之鑄錠，重量損失率必須小於 0.1%，以確保成分誤差可忽略不計。

表 3-1 Ti、Ni 酸洗配方

Element	Etching method	Ratio(in volume)
Ti	HF : HNO ₃ : H ₂ O	1 : 5 : 64
Ni	HCl : HNO ₃ : CH ₃ COOH	2 : 25 : 75

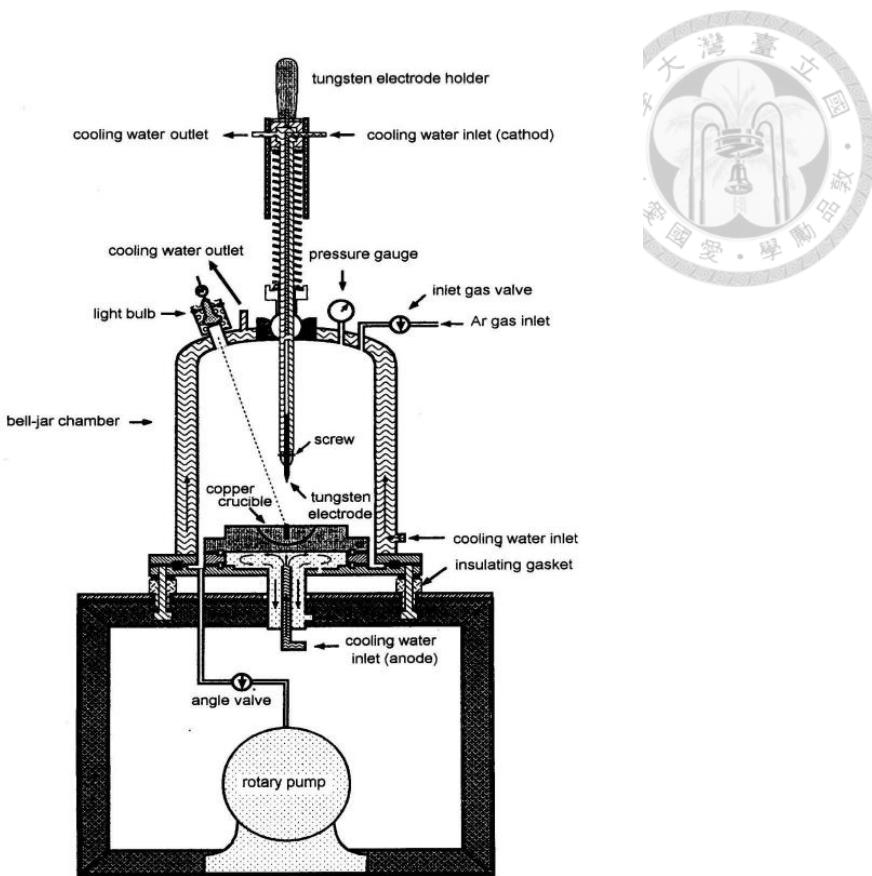


圖 3-2 真空熔煉爐示意圖

3-2 RSP 製備之箔帶

本研究使用之 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 、 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶(ribbons)是由日本東北大學材料研究所 (Institute of Materials Research, Tohoku University, Japan) 製備。腔體初始真空度保持在 2.3×10^{-5} torr，其間通以純度 99.98%、壓力 40cmHg 的 Ar 作為保護性氣體。將 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 、 $Ti_{49.2}Ni_{49.3}Fe_{1.5}$ 鑄錠切割成適當的大小後放入石英管中，以高週波感應將其升溫至 $1250^{\circ}C$ 使其完全融化。之後使用單輥淬火 (single roller quenching)的方式製作合金箔帶，以壓力 $1kg/cm^2$ 的 Ar 將熔融液體噴至直徑為 0.2m 之冷卻銅輪上，銅輪轉速為 4000rpm， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 、 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ as-spun 合金箔帶的平均厚度均約為 $19\mu m$ 。RSP 所製作之箔帶經由電場發射槍電子微探儀 (JEOL JXA-8530F Plus, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)成分分析，將結果與塊材成分進行比較，如表 3-2 所示，由表的結果可以發現對 $TiNiPdCu$

來說，經過 RSP 製程製作的箔帶其成分與作為原料的塊材差異不大，但對於 TiNiFe 來說，Fe 的成分有較為明顯的上升，主要是因為製作箔帶的過程中，不同材料的蒸氣壓、熔點、黏滯係數不同等因素與製程參數的搭配會對箔帶的成分造成影響，因此成分與原料會有些許差異。根據表 3-2 的結果，在本研究中，將以 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 、 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 來表示兩不同箔帶。

表 3-2 箔帶成分與塊材成分比較

TiNiPdCu	Ti	Ni	Pd	Cu
Bulk	50	15	25	10
Ribbon	49.8 ± 0.3	14.8 ± 0.1	25.5 ± 0.2	9.9 ± 0.1
TiNiFe	Ti	Ni	Fe	
Bulk	49.2	49.3	1.5	
Ribbon	48.9 ± 0.3	49.1 ± 0.3	2 ± 0.3	

Unit(at%)

3-3 箔帶冷加工

在實驗過程中，發現箔帶有應變分布不均的問題，判斷是起因於厚度分布不均，因此嘗試將箔帶進行冷加工以改善問題。冷加工的方法是將箔帶裁剪適當長度後，夾於兩片厚度為 5mm 的長方形 Fe 基合金片材，片材經過研磨去除表面氧化層並確保表面平滑無凹凸，之後放入軋延機進行冷滾，實驗使用之軋延機為日本大東製造所(DAITO SEISAKASHO)公司所製造的 2 High Rolling Mill，model DBR 150X200 二重式軋延機，軋延速率為 10 m/min，每一次軋延皆會利用螺旋測微儀量測厚度，於同一高度反覆軋延 10 次以確保均勻，並得到不同冷加工量的箔帶。

3-4 箔帶之時效處理

將 as-spun 箔帶裁剪成適當長度後放入石英管中，利用旋轉葉片泵(Rotary pump)以及擴散泵(Diffusion pump) 將石英管內部真空度抽至 2.0×10^{-5} torr，利用乙炔以及氧氣燃燒之火焰加熱的方式，將箔帶封於真空石英管中，封好之石英管放入鹽浴爐， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶於 $400^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 放置 1-10 小時，而 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶於 $400^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 放置 1-336 小時之後進行水淬，將石英管取出並以冰水快速冷卻石英管與箔帶，未將石英管擊破，石英管置冰水中等待 30 分鐘，確保完全冷卻後再擊破取出。

3-5 DSC 實驗

3-5-1 相變態溫度量測

本研究使用 TA(Thermal Analysis, USA) 公司生產的 DSC25 來量測 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 、 $Ti_{49.2}Ni_{49.3}Fe_{1.5}$ 合金箔帶之相變態溫度及相變潛熱。實驗過程中會通入氮氣，防止鋁盤結凍影響實驗結果，透過電腦軟體 TRIOS 進行分析，可得到每次量測之相變態溫度以及相變態潛熱。本研究的相態溫度皆以量測曲線中的峰值溫度(A_p 、 M_p)表示， A_p 代表沃斯田體相變態峰值溫度、 M_p 代表麻田散體相變態峰值溫度，相變潛熱以 $\Delta H(J/g)$ 表示，實驗的參數設定如下。

相變態溫度量測所使用的合金箔帶重量約在 2~4mg 之間，並裁切成適當大小放入鋁製坩鍋中。 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 升降溫之溫度範圍為 $-50^{\circ}C$ ~ $200^{\circ}C$ 而 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 升降溫之溫度範圍為 $-150^{\circ}C$ ~ $100^{\circ}C$ ，加熱與冷卻速率均控制在 $10^{\circ}C/min$ 。

DSC 量測過程依序為下列五個步驟：

- (1) 從室溫升溫至高溫
- (2) 於高溫持溫一分鐘
- (3) 以 $10^{\circ}C/min$ 速率降溫至低溫
- (4) 於低溫持溫一分鐘

(5) 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升溫回高溫



3-5-2 比熱量測

本實驗利用 DSC25 來量測 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 、 $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{49.3}\text{Fe}_{1.5}$ 合金的比熱，比熱的量測需要準備三組熱流與溫度的數據，分別是空鋁盤、藍寶石校正片與欲量測試片，三組數據量測需以相同升溫速率升至相同的溫度以方便進行比熱的計算， $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 的三組數據是以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率從 20°C 升溫至 200°C ， $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{49.3}\text{Fe}_{1.5}$ 的三組數據是以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率從 -150°C 升溫至 100°C ，由於箔帶重量較輕，在分析比熱上較易產生誤差，因此本次量測是使用相同成分的塊材作為實驗試片進行比熱量測。

3-6 掃描式電子顯微鏡觀察

本研究利用 Buehler 公司所生產的 SamplKlip®specimen support spring(圖 3-3)，將合金箔帶夾在金屬圓環之間，固定其橫截面方向後，將包含試片的金屬圓環以 Buehler KonductoMet®mounting compound(圖 3-4)進行熱鑲埋(hot mounting)。將鑲埋好的試片依序使用 320、600、1200、2000、4000 號砂紙研磨，再以 $1\mu\text{m}$ 、 $0.25\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 之鑽石顆粒拋光。透過 JEOL JSM-7800F Prime 掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察箔帶微結構以及成分，其中背向散射電子影像(Back Scattered Electron Imaging, BSE)可以更清楚看到基地與析出物的對比，另外也會用能量散射 X 射線譜(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)進行成分分析，SEM 操作電壓為 20kV ，工作距離(working distance)為 10mm 。



圖 3-3 金屬圓環



圖 3-4 鑲埋粉

3-7 XRD 晶體結構分析

製作 XRD 試片須先將合金箔帶裁減成多段，每段長度約 3~4mm，再以雙面膠黏貼至 $1 \times 1\text{cm}^2$ 之載玻片上，確保試片為一平整表面。使用儀器為高功率 X 光繞射分析儀(XRD, TTRAX III, Rigaku Co., Tokyo, Japan)，使用銅靶作為靶材，其 $\text{Cu K}\alpha$ 之特性波長 $\lambda=0.154056\text{ nm}$ ，操作電壓及電流分別為 50kV、250mA，掃描速度為每分鐘 4 度，所有的試片皆於室溫(25°C)下進行掃描。



3-8 拉伸超彈性實驗

超彈性實驗是使用拉伸試驗機(TA Electroforce 3200)配合溫度控制腔體來進行，如圖 3-5 所示。箔帶進行拉伸測試時，拉伸機是使用 Wintest 軟體來記錄力量、位移等數據，應變的部分則是利用 Correlation Solutions 公司的非接觸式應變量測工具(digital image correlation, DIC)來獲取材料即時應變，如圖 3-6 所示。在進行拉伸試驗之前，會將箔帶進行去毛邊作業，以減少應力集中現象，藉此提升材料應變的均勻性，去毛邊作業流程為先剪取一小段約 15mm 之箔帶，將其用口紅膠黏至載玻片上，並讓箔帶毛邊凸出載玻片邊界即可，然後利用快乾膠將兩片載玻片相黏，接著再用 2000、4000 號砂紙將突出之毛邊去除，最後再使用丙酮將口紅膠以及快乾膠溶解去除，即可得到無毛邊的試片。去除毛邊後的箔帶，再以黑、銀色耐高溫噴漆噴成黑底銀點的圖形，以利非接觸式應變量測工具辨識和處理，如圖 3-7 所示。量測箔帶超彈性時，皆在箔帶 A_f 溫度以上進行，記錄超彈性行為。

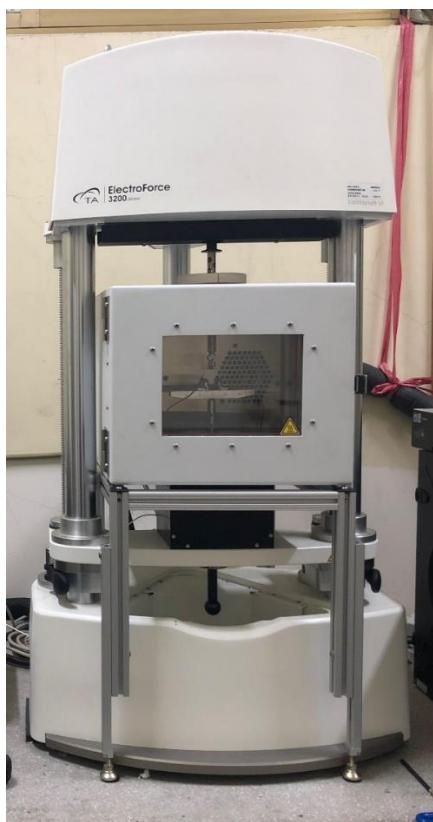


圖 3-5 拉伸試驗機



圖 3-6 非接觸式應變量測工具

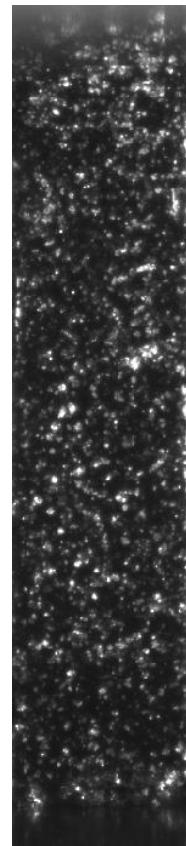


圖 3-7 噴漆後之箔帶照片

3-9 彈熱效應實驗



本實驗結合拉伸試驗機(TA Electroforce 3200)搭配溫控箱以及非接觸式應變量測工具 DIC，並配合紅外線熱像儀來進行彈熱效應量測。

透過拉伸機與 DIC，將箔帶預拉至所需的應變量，再以設定的應變率進行快速卸載，在卸載的同時，透過紅外線熱像儀量測溫度變化，量測不同應變量、不同應變率與彈熱效應溫度變化的關聯性。

進行箔帶彈熱效應量測的過程中，發現實驗結果與理論溫度變化相差甚大，推測主要原因是因為箔帶體積小，在卸載過程中會快速與夾具進行熱交換，因此紅外線攝影機無法正確獲取其卸載瞬間的溫度變化，因此本研究的彈熱效應量測將夾具進行調整，調整方法如下：

(1) 加裝砂紙：

藉由將砂紙夾於箔帶與夾具之間，達到隔絕箔帶與夾具直接接觸的效果，防止夾具的熱快速傳遞至箔帶，砂紙的部分是選用 600#的砂紙，較不會對箔帶造成損傷且具備不錯的隔熱、夾持效果。

(2) 塗抹隔熱膠：

為了更進一步達到隔熱的效果，除了上述提到的砂紙以外，本研究將日本新富士公司生產的隔熱膠塗抹於砂紙與夾具之間，以達到更好的隔熱效果，隔熱膠如圖 3-8 所示。



圖 3-8 隔熱膠

第四章 實驗結果與討論

4-1 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶之研究結果

4-1-1 時效箔帶 DSC 實驗



Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ as-spun 箔帶在 DSC -150°C~150°C的溫度範圍中沒有量測到相變態峰值，推測可能是因為箔帶製程中快速冷卻造成大量的缺陷。這些缺陷會阻礙相變態，因此觀察不到相變態峰值。將箔帶進行熱處理，發現在 400°C 與 500°C 的情況下，因為缺陷的消除，Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 合金箔帶在-150°C ~150°C的溫度範圍內可觀察到相變態峰值。

圖 4-1 為 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 400°C 不同時效時間之 DSC 結果。由結果可以發現，無論在何種時效時間，Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶均呈現 1 階相變態，推測是 R 相的相變態。已知 Fe 會於 TiNi 晶格中取代 Ni 並導致麻田散變態溫度下降，誘發 R 相[80]，Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 400°C 時效 1 小時，麻田散體相變態、麻田散體逆變態峰值溫度分別為-26.5°C、-17.5°C，但相變態峰並不明顯。時效 3、5、10 小時的試片麻田散體相變態峰值溫度分別為-14.2°C、-11.9°C、-8.8°C，麻田散體逆變態峰值溫度分別為-6.4°C、-13.2°C、-1.4°C，相變態峰較 1 小時時效的試片明顯，但仍然平緩。時效 24、48、72 小時的試片麻田散體相變態峰值溫度分別為-6.7°C、-5.8°C、-5.1°C，麻田散體逆變態峰值溫度分別為-0.2°C、-0.5°C、2°C，相變態峰更加明顯，能較好的分辨出相變態的起始與結束。時效 120、168、336 小時的試片麻田散體相變態峰值溫度分別為-5°C、-5.1°C、-4.1°C，麻田散體逆變態峰值溫度分別為 2.2°C、2.3°C、3.1°C，相變態峰的形狀趨於穩定。

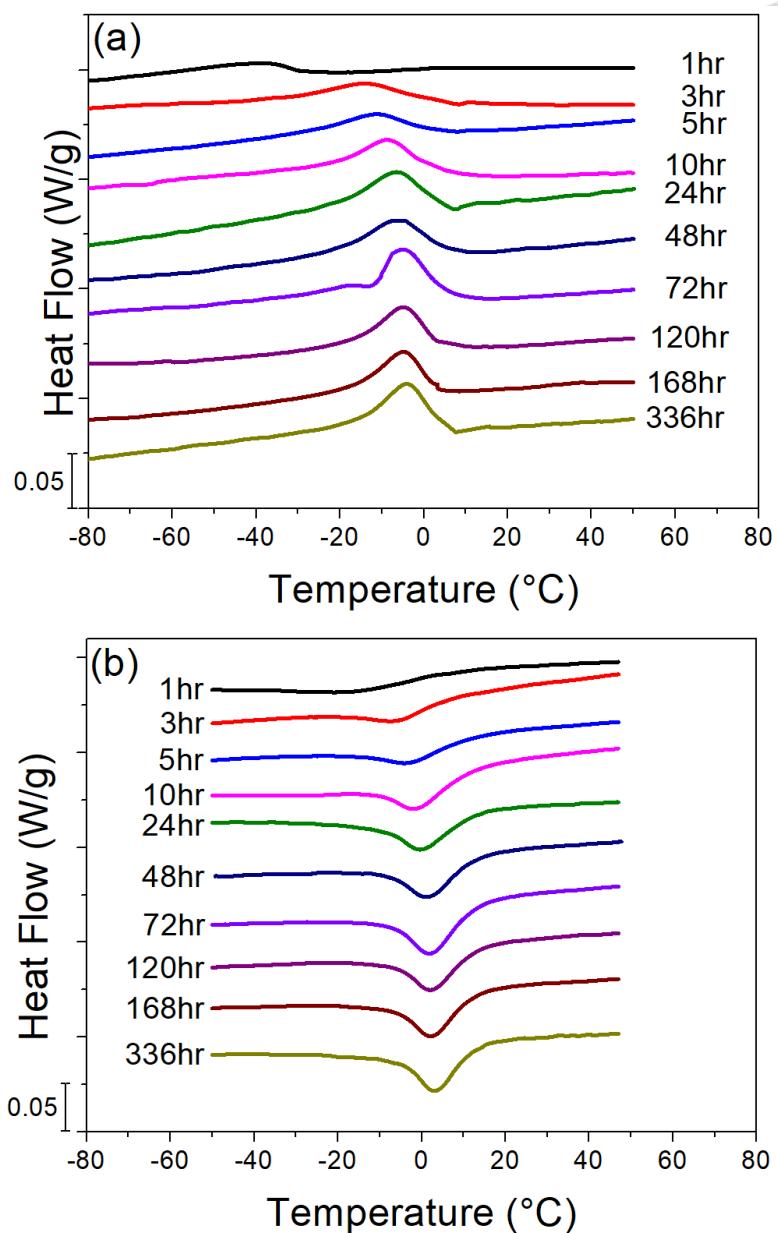


圖 4-1 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶經 400°C 不同時效時間之 DSC 結果(a)降溫(b)升溫

除了 400°C 的時效，本研究也對 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶於 500°C 時效不同時間的 DSC 結果進行量測，如圖 4-2 所示。由結果可以發現，在 500°C 的時效條件下 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶同樣呈現 1 階相變態，經 500°C 時效時間 1 小時，麻田散體相變態、麻田散體逆變態峰值溫度分別為 -49.9°C 、 -40.8°C ，相變態峰並不明顯。時效 3、5 小時的試片麻田散體相變態峰值溫度分別為 -42.1°C 、 -41.1°C ，麻田散體逆變態峰值溫度分別為 -33.5°C 、 -31.6°C ，相變態峰較 1 小時時效的試片明顯，但無大幅變化。時效 10、24、48、72 小時的試片麻田散體相變態峰值溫度分別

為-37°C、-35.5°C、-32.8°C、-31°C，麻田散體逆變態峰值溫度分別為-29.6°C、-27.6°C、-24.9°、-23.5°C，相變態峰趨於明顯，能清楚的分辨出相變態的起始與結束。時效 120、168、336 小時的試片麻田散體相變態峰值溫度分別為-30.7°C、-28.8°C、-26.9°C，麻田散體逆變態峰值溫度分別為-22.9°C、-21.1°、-19.5°C，相變態峰的形狀仍持續變明顯。

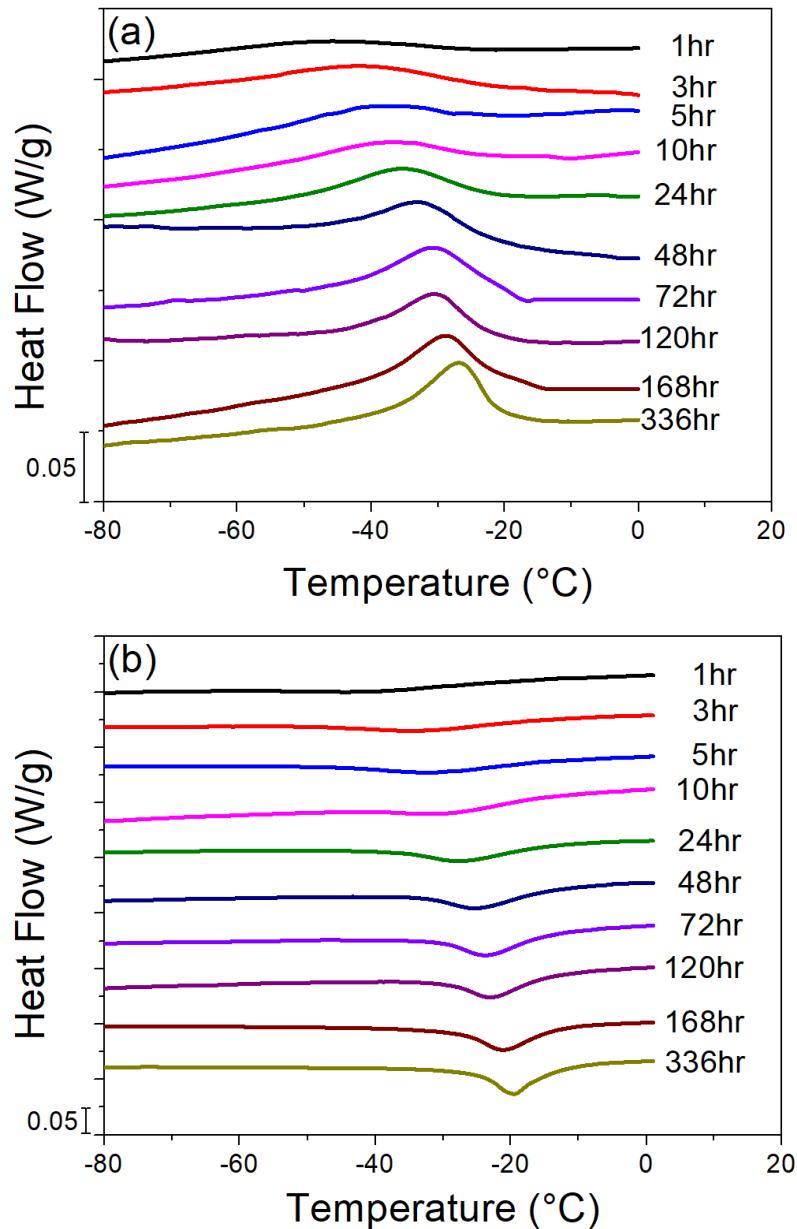


圖 4-2 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶經 500°C 不同時效時間之 DSC 結果(a)降溫(b)升溫

將上述兩種不同時效條件對相變態峰值溫度的結果統整在一起如圖 4-3 所示，可以更清楚的看出時效溫度與時效時間對 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的影響。先觀察 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $400^{\circ}C$ 不同時效時間的結果， $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的相變態峰值溫度從 1 小時時效開始，在後續隨時效時間增加而快速上升，到 24 小時趨於平緩，大於 48 小時之後相變態溫度基本上不太改變。再觀察 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $500^{\circ}C$ 不同時效時間的結果， $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的相變態峰值溫度從 1 小時時效開始，在後續隨時效時間增加而快速上升，到 24 小時上升幅度有明顯的變小，大於 168 小時之後的相變態溫度變化幅度很小。無論是 $400^{\circ}C$ 或是 $500^{\circ}C$ 時效，相變態溫度都會隨著時效時間的增加而上升，主要是因為富 Ni 的 TiNi 箔帶經時效處理會析出 Ti_3Ni_4 析出物，析出物的出現會降低基地的 Ni 含量，而 Ni 元素會降低形狀記憶合金的相變態溫度，因此析出物的出現會使相變態溫度升高。當時效達到飽和，析出物不會再繼續增大[78]，基地的 Ni 含量達到平衡，因此在特定時效時間之後，相變態峰值溫度不會繼續上升。藉由圖 4-3 可以明顯看出在相同時效時間的條件下， $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $500^{\circ}C$ 時效的相變態溫度會低於經過 $400^{\circ}C$ 時效的相變態溫度，且溫差約為 $25^{\circ}C$ 。因為隨著時效溫度的提高，Ni 可固溶於基地中的含量會上升，使得基地 Ni 含量較多，進而導致 $500^{\circ}C$ 時效箔帶的相變態溫度較低。

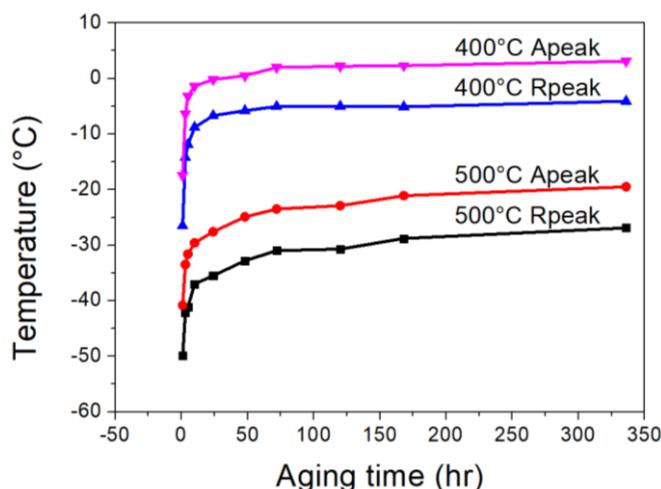


圖 4-3 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $400^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 不同時效時間之 DSC 結果統整



4-1-2 As-spun 箔帶 XRD 實驗

圖 4-4 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ as-spun 箔帶在常溫下的 XRD 結果，根據結果顯示，在常溫下 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的繞射鋒皆對應到 B2 相的位置，代表在常溫下 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶皆為 B2 相。

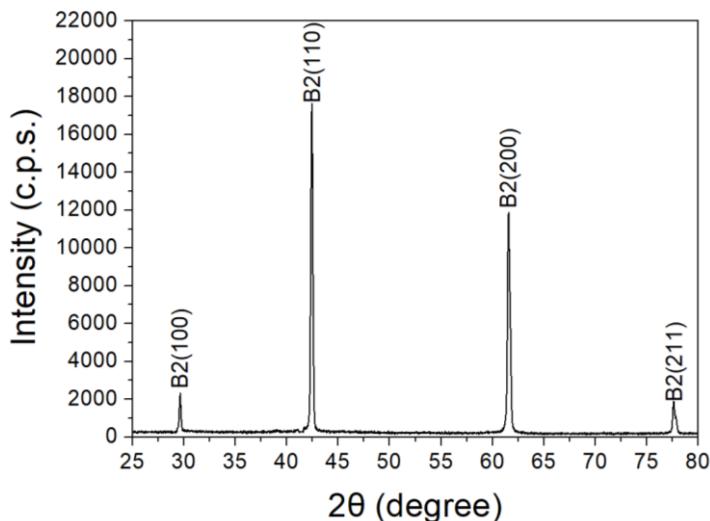


圖 4-4 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ as-spun 箔帶在常溫下的 XRD 結果

4-1-3 比熱量測實驗

為了計算箔帶的理論溫度變化，需要知道箔帶的比熱，圖 4-5 為 $Ti_{49.2}Ni_{49.3}Fe_{1.5}$ 塊材比熱量測結果，圖 4-5(a)為藍寶石校正片從-150 升溫至 100°C 的熱流結果，圖 4-5(b)為 $Ti_{49.2}Ni_{49.3}Fe_{1.5}$ 塊材從-150 升溫至 100°C 的熱流結果。將(a)、(b)結果搭配空鋁盤的數值，根據式 4-1 計算材料的比熱。

$$C_p = \frac{H}{H_r} \times \frac{m_r}{m} \times C_{p_r} \quad \text{式(4-1)}$$

其中 C_p 為試片比熱、 H 為試片與空盤的熱流差異、 H_r 為藍寶石與空盤的熱流差異、 m 為試片質量、 m_r 為藍寶石質量、 C_{p_r} 為藍寶石的比熱(室溫下為 0.78 $J/g \cdot ^\circ C$)[82]，計算結果如圖 4-5(c)所示。在本研究中，關於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的性能測試皆是在室溫下進行，因此選擇 0.53($J/g \cdot ^\circ C$)作為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的比熱值。

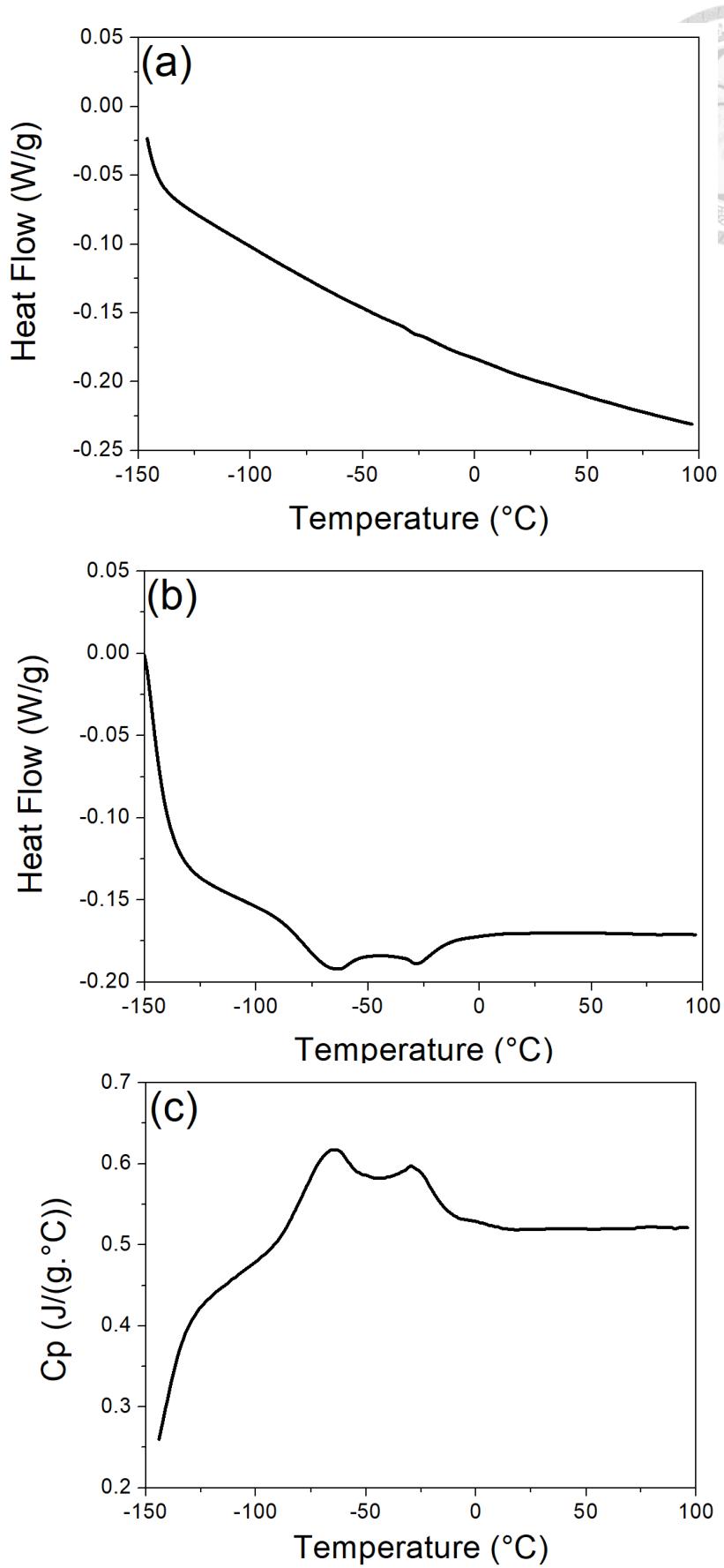


圖 4-5 $Ti_{49.2}Ni_{49.3}Fe_{1.5}$ 塊材比熱量測結果(a)藍寶石校正片(b)試片(c)比熱計算值

4-1-4 時效箔帶微結構實驗

經由前面 DSC 的結果發現， $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經過時效處理後會造成相變態溫度的改變，推測是析出物造成基地成分的改變。為了進一步確認析出物的存在，對 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 時效箔帶進行 SEM 的觀察，在觀察析出物存在與否的同時推測析出物的種類。

圖 4-6 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $400^{\circ}C$ 時效 336 小時的 SEM 背向散射電子影像，從圖中可以觀察到不同大小的晶粒，由於快速凝固製程中，箔帶兩面分別是接觸氬氣環境與銅輪。接觸銅輪那一面的箔帶，冷卻速率較快，晶粒尺寸較小。而接觸氬氣環境那一面的箔帶，冷卻速率較慢，晶粒的尺寸較大。雖然從圖 4-1 可以看出 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $400^{\circ}C$ 時效 336 小時之後，相變態溫度有明顯變化，但觀察 SEM 的影像並未發現明顯的析出物，判斷是因為時效溫度較低，析出物的尺寸極小，無法利用 SEM 進行觀察。

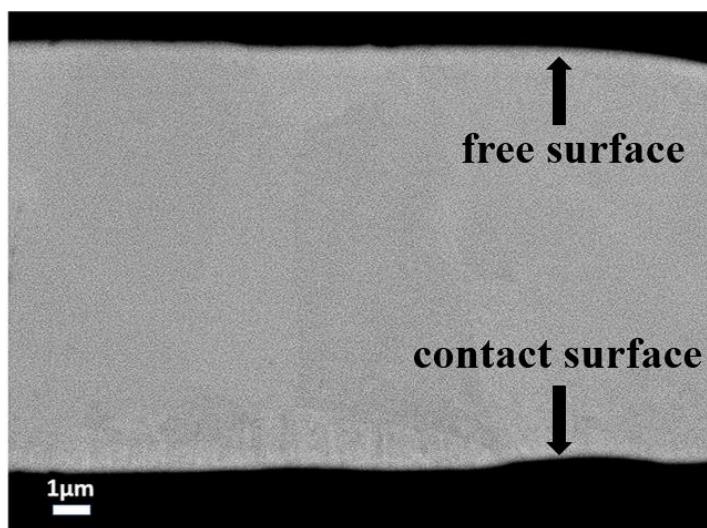


圖 4-6 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $400^{\circ}C$ 時效 336 小時 SEM 背向散射電子影像

圖 4-7 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時的結果。圖 4-7(a)為光學顯微鏡的影像，沒有觀察到明顯的析出物，於是使用掃描式電子顯微鏡觀察其背向散射電子影像，如圖 4-7(b)、(c)所示。圖 4-7(b)下方可以看到由黑色圓點組成的邊界，判斷是 Ti_2Ni 於晶界析出所致，不過尺寸小，且數量不多，於基地中隱

約可以看到白色針狀析出物。將圖 4-7(b)放大得到圖 4-7(c)，紅色箭頭指出白色針狀析出物的位置，判斷為 Ti_3Ni_4 析出物遍佈於材料內部。

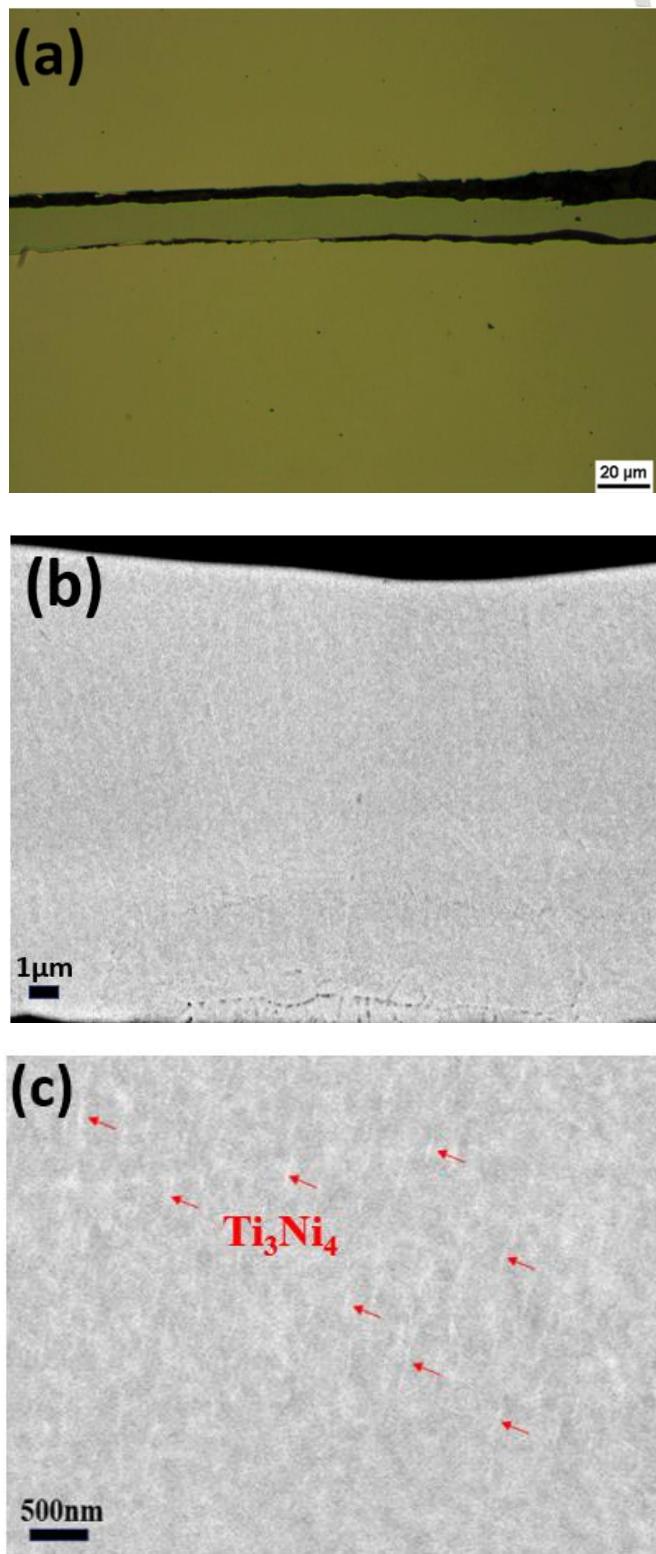


圖 4-7 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時
(a)光學顯微鏡影像(b) SEM 背向散射電子影像(C)圖(b)之局部放大影像

為了更清楚看到析出物存在於時效 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶，希望讓析出物尺寸增加以方便觀察，於是將箔帶進行較長時間的時效並進行 SEM 的拍攝。圖 4-8 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $500^{\circ}C$ 時效 336 小時的微結構結果，在光學顯微鏡的影像中如圖 4-8(a)隱約可以看到黑色的析出物出現在箔帶中，進一步利用電子顯微鏡的背相散射電子影像，如圖 4-8(b)可以看到晶界上的黑色析出物，判斷為 Ti_2Ni ，析出物有大有小，容易聚集在晶界上。此外，也可以明顯觀察到白色針狀 Ti_3Ni_4 的析出物，析出物在尺寸以及數量上都較 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時的試片大且多，說明在 $500^{\circ}C$ 的溫度條件下，析出物會隨著時間持續成長，因此造成箔帶成分隨著時效時間的改變而改變，進而導致相變態溫度的改變。

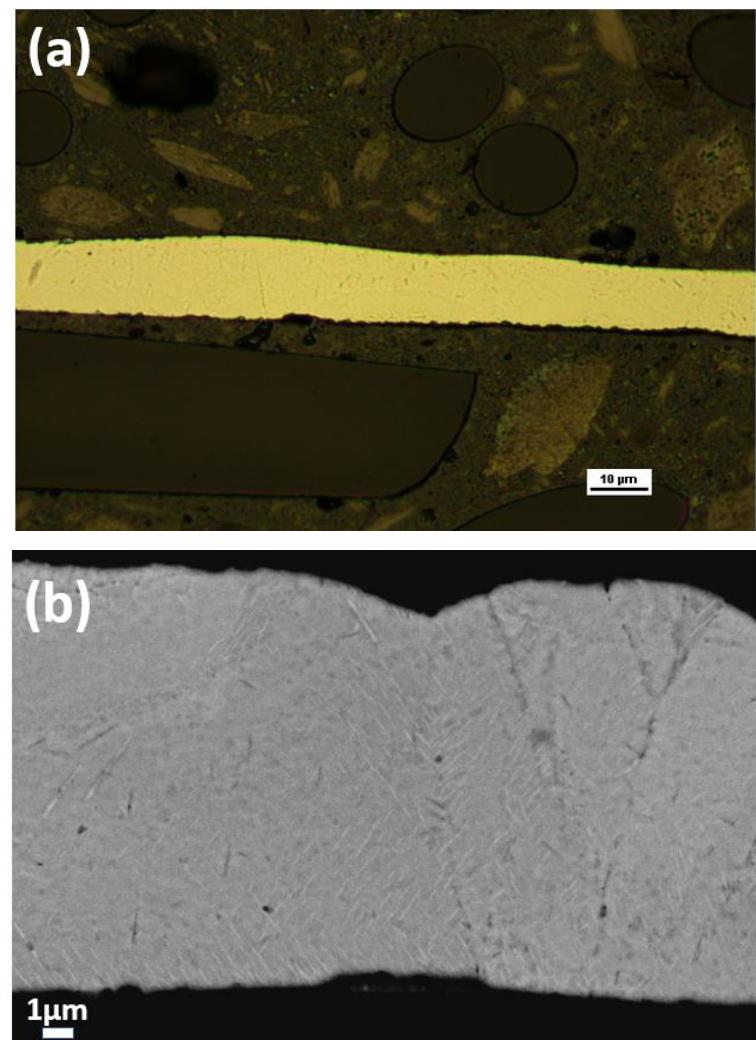


圖 4-8 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $500^{\circ}C$ 時效 336 小時
(a)光學顯微鏡影像(b) SEM 背向散射電子影像

經過較長時間的時效，發現析出物尺寸的確獲得增長且變得較為清楚。為了瞭解 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的析出物在後續成長的情形，本研究將時效溫度升高至 $800^{\circ}C$ 以加速析出物的成長。圖 4-9 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $800^{\circ}C$ 時效 336 小時的微結構結果，藉由光學顯微鏡的影像，如圖 4-9(a)可以觀察到大量明顯的黑色顆粒出現在晶界，進一步利用電子顯微鏡的背相散射模式進行觀察如圖 4-9(b)，對黑色圓盤狀的析出物進行成分分析，發現 Ti:Ni 的比例接近 2:1，因此確定此析出物為 Ti_2Ni 。影像中可以清楚看到前面討論的兩種析出物，分別是黑色圓盤狀的 Ti_2Ni 與白色針狀 Ti_3Ni_4 析出物，兩者大量出現在箔帶中，佔據大部分的材料，導致其可進行相變態的比例很小，因此 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $800^{\circ}C$ 時效 336 小時在 $-150\sim150$ 的溫度區間內，無法利用 DSC 量測到相變態。

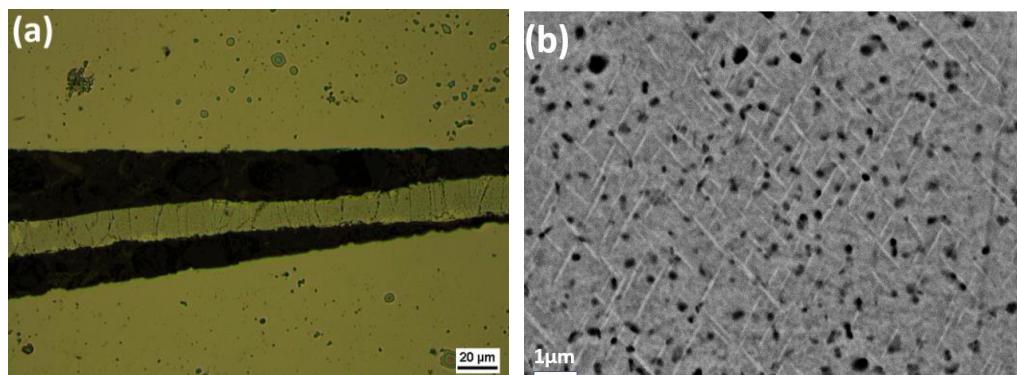


圖 4-9 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $800^{\circ}C$ 時效 336 小時
(a)光學顯微鏡影像(b) SEM 背向散射電子影像

4-1-5 時效箔帶熱循環穩定性實驗

對於形狀記憶合金來說，由於使用上會反覆經歷多次相變態，因此熱循環穩定性對於箔帶來說同樣會是一項重要的指標。同時，因為前述結果得知 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經過時效會產生析出物，因此希望能探討析出物對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的熱循環穩定性是否會造成影響。

圖 4-10 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶在經 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時後的熱循環結果。本實驗將箔帶在 $-75\sim75^{\circ}C$ 的溫度範圍內循環 100 次，並觀察其 DSC 結果。經由圖 4-

10(a)、(b)的結果可以發現箔帶皆為一階相變態，在循環的過程中，相變態溫度以及相變態峰的形貌皆沒有明顯的變化，主要是因為 R 相與 B2 相的晶格相容性較好，因此在相變態的過程中較不易引入差排[81]。圖 4-11 是將 DSC 曲線圖的結果進行整理，可以更清楚觀察到從 1 到 100 次循環過程中，箔帶的 R 相變態峰值溫度由 -7.3°C 變化成 -6.9°C ，R 相逆變態峰值溫度皆為 0.1°C ，沒有明顯的變化。

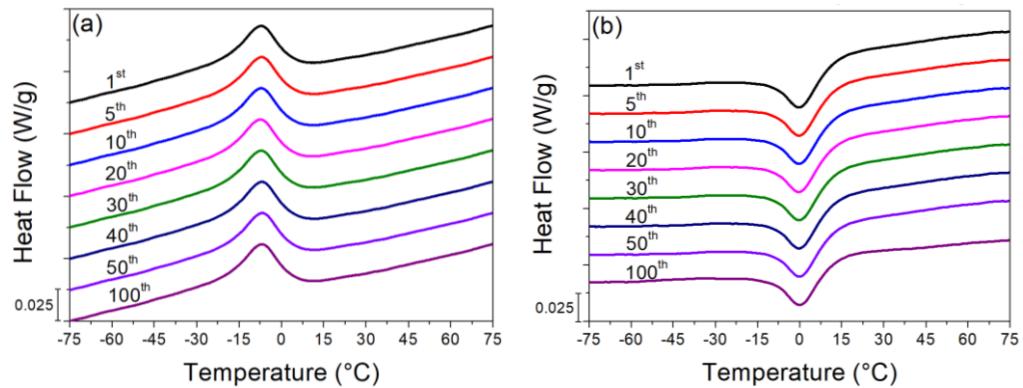


圖 4-10 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶 400°C 時效 24 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖

(a) 降溫 (b) 升溫。

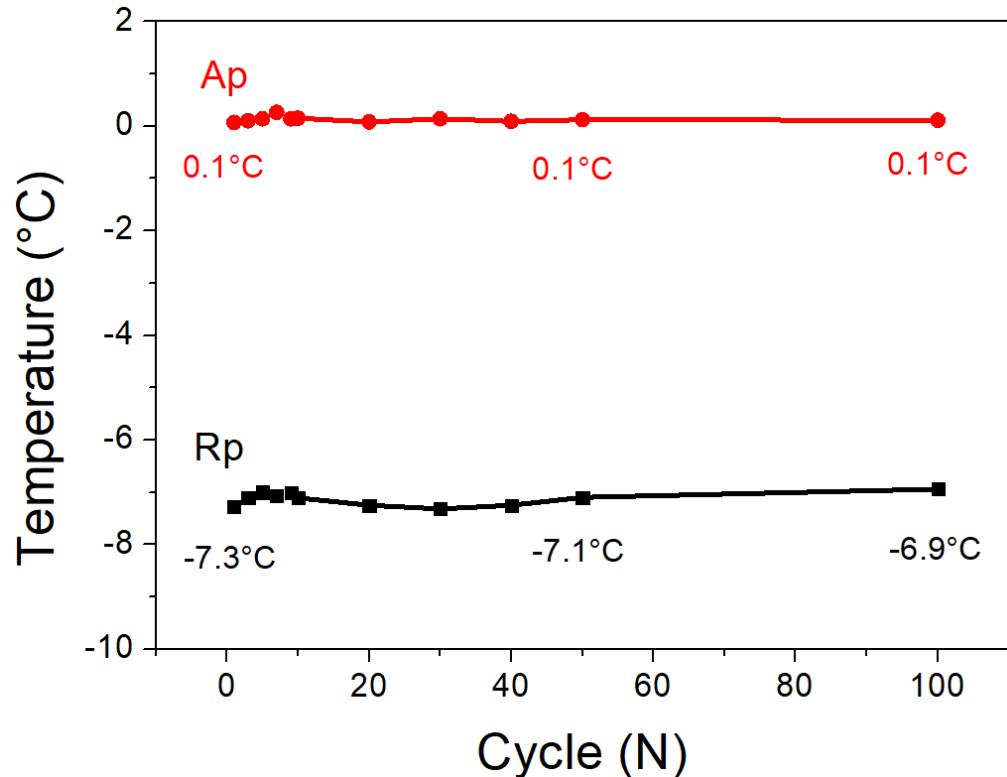


圖 4-11 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時之熱循環次數與相變態溫度統整

圖 4-12 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時後的熱循環結果。將箔帶在 $-100\sim50^{\circ}C$ 的溫度範圍內循環 100 次，觀察其 DSC 結果。由圖 4-12(a)、(b)的結果可以發現，此條件下箔帶同樣皆為一階相變態。圖 4-13 是將 DSC 曲線圖的結果進行整理，同樣可以觀察到 100 次循環過程中，箔帶的 R 相變態峰溫度僅變化 $0.3^{\circ}C$ ，R 相逆變態峰溫度僅變化 $0.7^{\circ}C$ ，與 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時箔帶的熱循環穩定性相近。

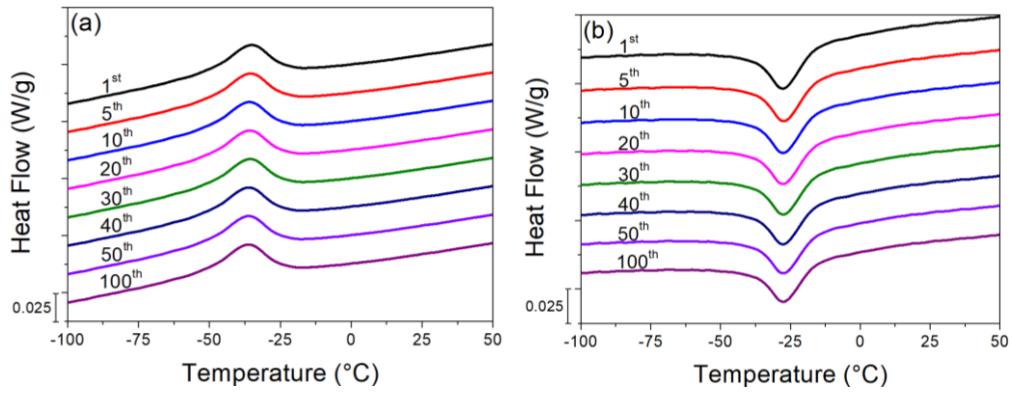


圖 4-12 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖

(a) 降溫 (b) 升溫

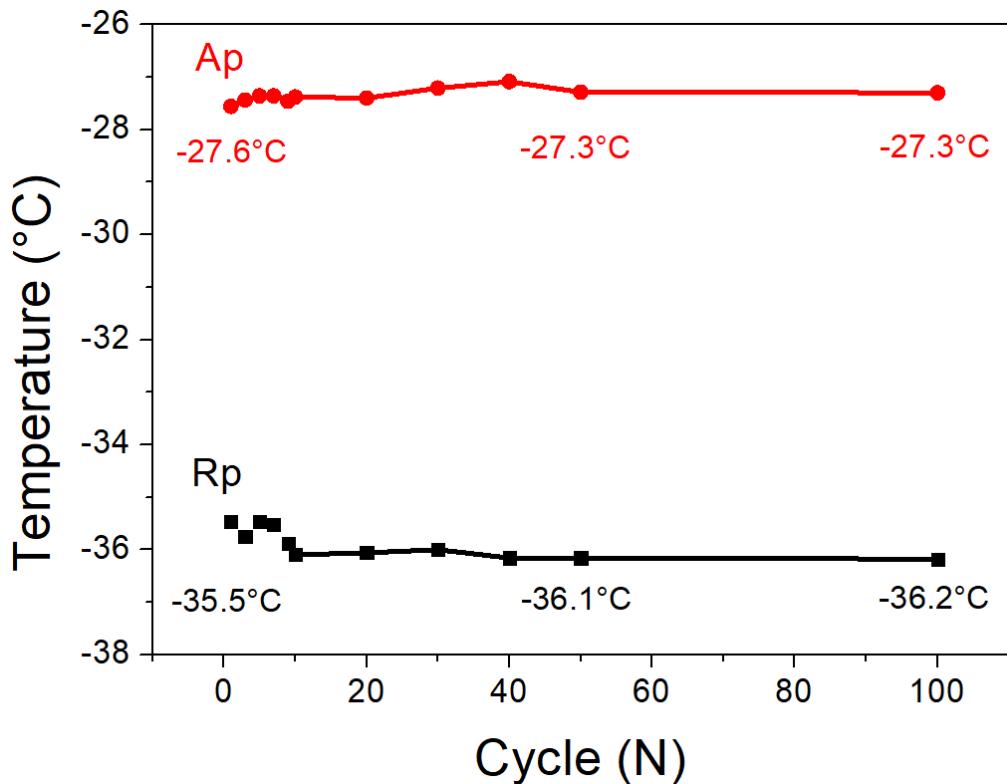


圖 4-13 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時之熱循環次數與相變態溫度統整

藉由上述的結果可以發現，兩種不同的時效條件不會造成 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶熱循環穩定性的不同。從 4-1-4 的 SEM 結果得知 $500^{\circ}C$ 與 $400^{\circ}C$ 時效箔帶其析出物的大小有所差異，但兩者的熱循環穩定性並沒有明顯不同，因此可以判斷析出物的大小對 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 的熱穩定性沒有明顯的影響。因為 R 相與 B2 相之間的晶格相容性好導致相變態過程中引入的差排量很少，所以差排產生的應力場較少，相變態較不會受到影響，因此相變態溫度無明顯的改變。

4-1-6 時效箔帶拉伸試驗

經過測試發現，經 400 、 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時的箔帶能夠展現相變態行為且 R 相逆變態溫度結束溫度較接近室溫。此外，相較於時效時間更長之箔帶，僅時效 24 小時能擁有更好的延展性，因此選擇 $400^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時之 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶進行試驗。

$Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 時效箔帶的超彈性實驗於室溫下進行，根據圖 4-3 的結果顯示，無論是在 $400^{\circ}C$ 或是 $500^{\circ}C$ 經 24 小時的時效條件下， $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的 A_f 溫度皆低於室溫，代表於本實驗中，箔帶皆是在母相的情況下受到拉伸以展示超彈性行為。

為了觀察 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的超彈性行為，紀錄箔帶在拉伸過程中的應力應變曲線，圖 4-14 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時箔帶之超彈性曲線，箔帶可以拉伸至平均應變 1.2% ，並且在 1.3% 的應變下破壞。由圖 4-14 的結果看出在拉伸至 0.5% 或 1.2% 的應變量下進行拉放，應力應變曲線皆呈現彈性的表現，並未出現應力平台，在拉伸至 1.2% 時，從曲線上可以看出有殘留應變，約為 0.04% 。

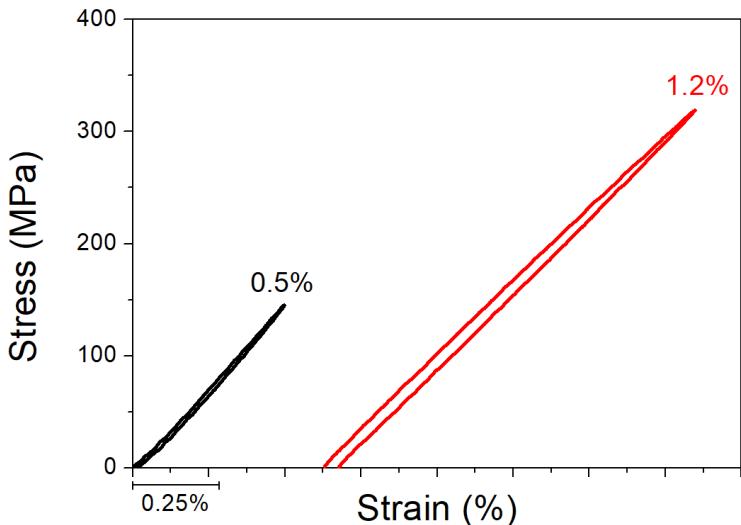


圖 4-14 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時箔帶之超彈性曲線

為了瞭解箔帶在受力時應變分布情形，以及進一步觀察殘留應變，利用 DIC 之技術針對時效箔帶在拉伸過程中的應變場進行分析。圖 4-15 為 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.2% 應變量下之 DIC 應變場分析結果，從應變場的分布情形可以很明顯的看出應變分布並不均勻，在拉伸的過程中，應變會集中在特定的區域。

為了進一步了解應變分布的情形，針對最大應變與應力歸零時的應變分布進行分析，圖 4-16 為 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.2% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果。圖中標出了一些特徵點，其中包含最大應變、最小應變的位置，觀察圖 4-16 上圖可以發現，在平均應變 1.2% 的應變量下，有三個明顯的應變集中區域，分別是 P1、P2、P3 點。其中，應變最大的位置位於 P1，其應變為 1.8%。除了應變集中的區域以外，也可以觀察到兩處應變較小的區域，分別是 P4、P5，兩者的應變接近，大約是 0.48%，最大與最小的應變相差 1.32%。圖 4-16 下圖是將應力以相同速率放回 0 MPa 得到的即時應變場分析結果，可以觀察到有三處明顯的應變殘留區域，分別對應到上圖中應變集中的區域。其中應變最大的位置其殘留應變最大，高達 0.56%，應變集中的區域由於應變量大，所以容易產生較多的缺陷，因此產生明顯的殘留應變。

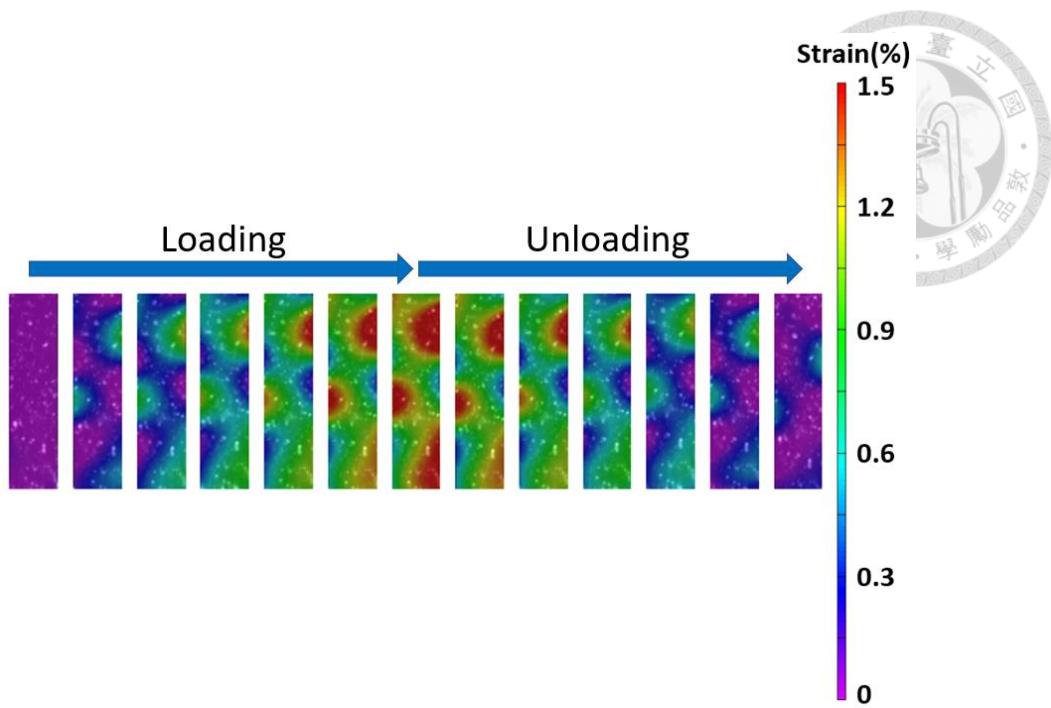


圖 4-15 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 400°C時效 24 小時之箔帶於 1.2%應變量下之 DIC 應變場分析結果

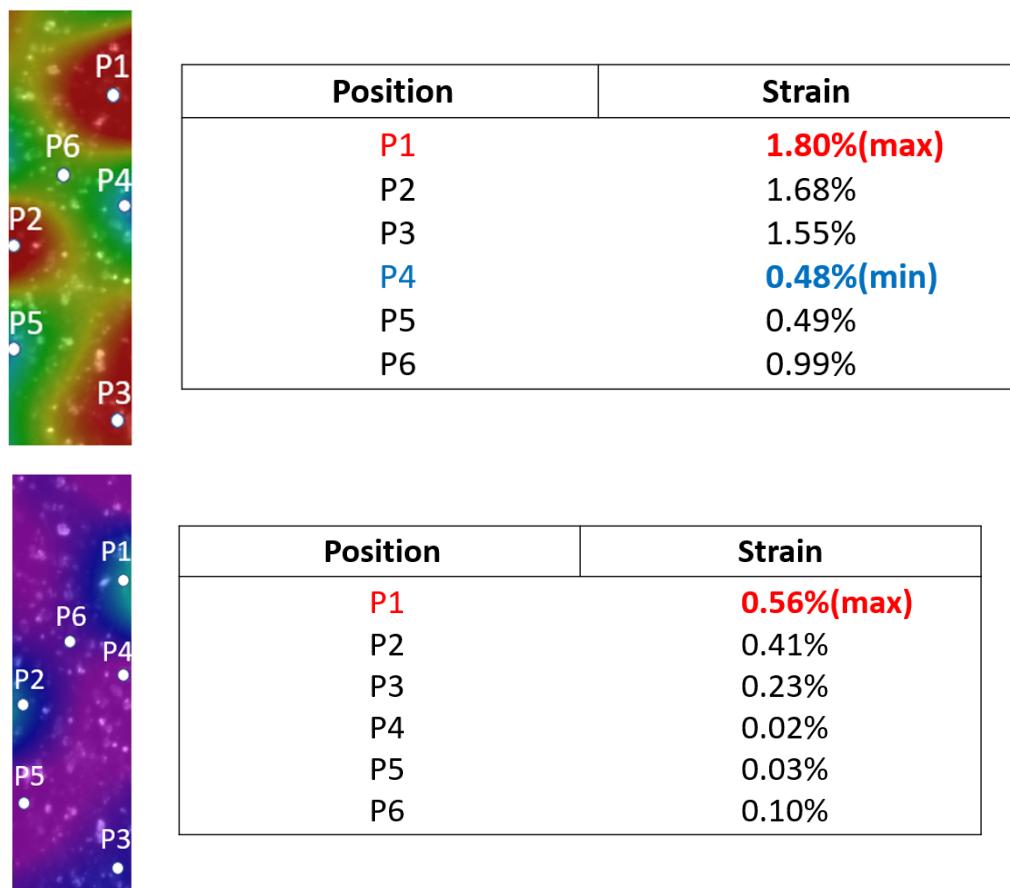


圖 4-16 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 400°C時效 24 小時之箔帶於 1.2%應變量下之 DIC 即時應變場分析結果

Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶經 500°C 時效 24 小時之後，最大可達到的平均應變為 0.97%，較 400°C 時效 24 小時低，因為較高溫的時效條件造成析出物尺寸較大數量較多，造成箔帶較脆、延展性較差所致。圖 4-17 為 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 500°C 時效 24 小時箔帶之超彈性曲線，在拉伸至 0.95% 的過程中，從曲線上未觀察到明顯的應力平台，並在卸載時出現 0.03% 的殘留應變。

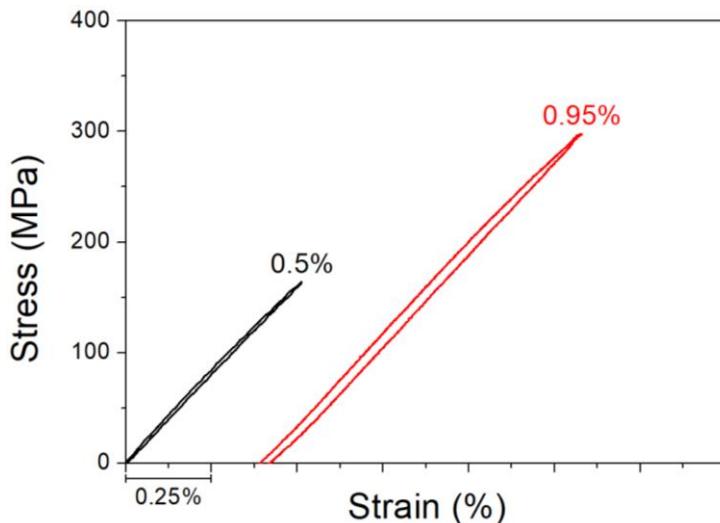


圖 4-17 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 500°C 時效 24 小時箔帶之超彈性曲線

圖 4-18 為 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 500°C 時效 24 小時之箔帶於 0.95% 應變量下之 DIC 應變場分析結果，同樣可以在負載卸載的過程中觀察到應變分布不均勻的特性。

圖 4-19 為 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 500°C 時效 24 小時之箔帶於 0.95% 應變量下與應力歸 0 之 DIC 即時應變場分析結果，由上圖同樣可以觀察到部分區域有應變集中的現象。最大的應變區域為 P2，其應變為 1.75%，而最小的應變位置為 P4，其應變量為 0.1%，兩者的差距高達 1.65%。下圖的結果同樣顯示最大應變的地方為殘留應變最大的地方，殘留應變為 0.23%，另外，由於 P4 位置應變量極小，因此可以看到其殘留應變為 0。

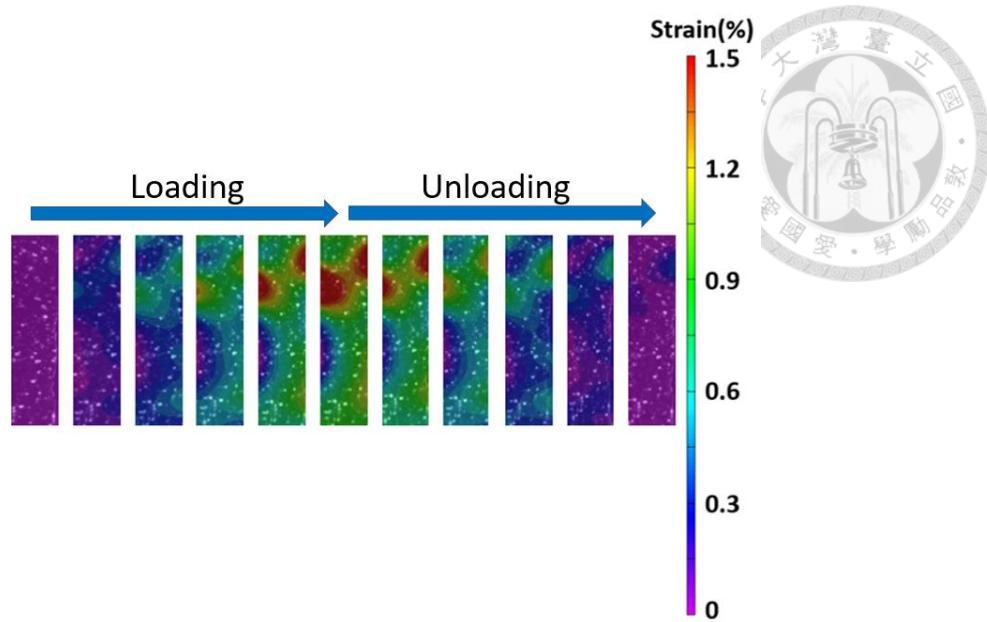
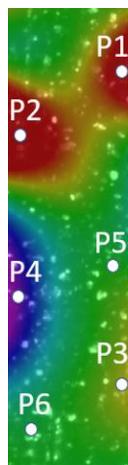


圖 4- 18 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 500°C時效 24 小時之箔帶於 0.95%應變量下之 DIC 應變場分析結果



Position	Strain
P1	1.71%
P2	1.75% (max)
P3	1.16%
P4	0.10% (min)
P5	0.90%
P6	0.80%



Position	Strain
P1	0.20%
P2	0.23% (max)
P3	0.06%
P4	0.00%
P5	0.02%
P6	0.01%

圖 4- 19 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 500°C時效 24 小時之箔帶於 0.95%應變量下之 DIC 即時應變場分析結果

經由上述應變分布的結果可以發現，箔帶應變分布不均的現象明顯，主要原因為箔帶製程造成其厚度分布不均勻，因此在拉伸過程中較薄的區域會有應變集中的現象。此種現象會限制箔帶發揮其性能，也可能加速其破壞。因此，本研究嘗試藉由冷加工的方式改善其厚度不均的問題，期望能使其應變分布均勻，發揮更佳的表現。

4-1-7 冷滾 10% 箔帶厚度分布

為了確認經過冷加工的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶之加工量，將經過冷滾的箔帶各處進行厚度的量測與統計，並觀察厚度截面的狀況。圖 4-20 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶冷滾 10% 後的切面圖，紅色虛線框出箔帶的位置，可以觀察到厚度分布大致均勻，沒有明顯厚度不均的現象。對冷滾前後箔帶各處的厚度進行統計，可以得到圖 4-21 之結果，可以發現，在冷滾之前， $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的厚度薄至 $17\mu m$ ，厚至 $21\mu m$ ，平均厚度 $19\mu m$ ，經過冷滾之後，厚度 $17\mu m$ 的位置高達 90%，說明冷滾對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶厚度的均勻度有提升的效果。

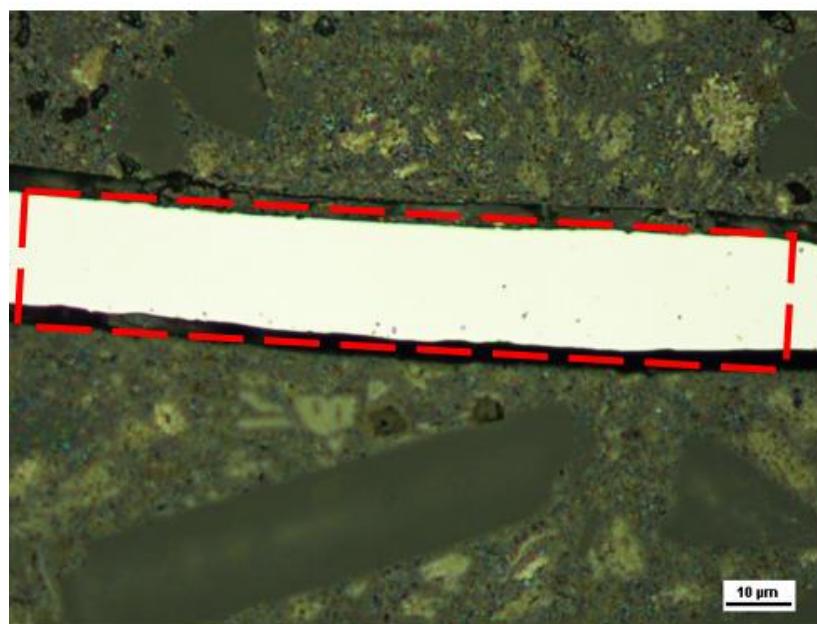


圖 4-20 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶冷滾 10% 後的截面圖

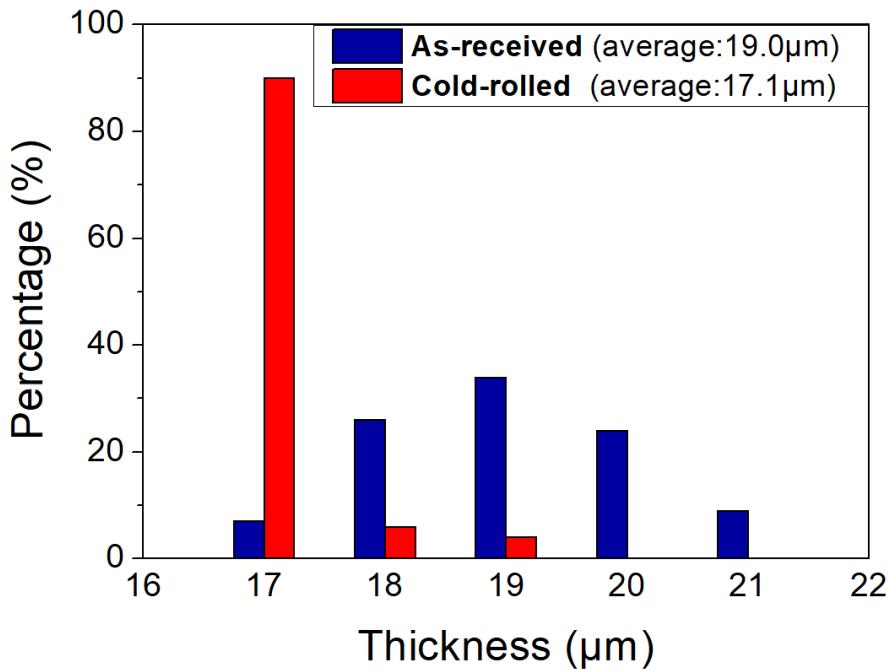


圖 4- 21 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶冷滾 10%前後的厚度比例分布

4-1-8 冷滾時效箔帶拉伸試驗

將經過冷滾 10%之後的箔帶經 400°C 時效 24 小時處理，並進行拉伸測試，發現箔帶在 1.54%的應變量下破壞，較未經冷滾相同時效的箔帶高 0.24%。圖 4-22 為冷滾 10% $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶超彈性曲線。由圖可以看出箔帶經歷了 0.5%、1%、1.5%的拉伸過程，從 0.5、1%的曲線中大致上觀察到箔帶處於彈性階段，拉伸至 0.5%並未觀察到應變殘留；在 1%的應變下會有 0.03%的殘留應變產生；在拉伸至 1.5%時，可以看出應力應變曲線有斜率下降的現象，說明其具有超彈性，發生應力誘發麻田散體，卸載時，產生 0.063%的殘留應變。

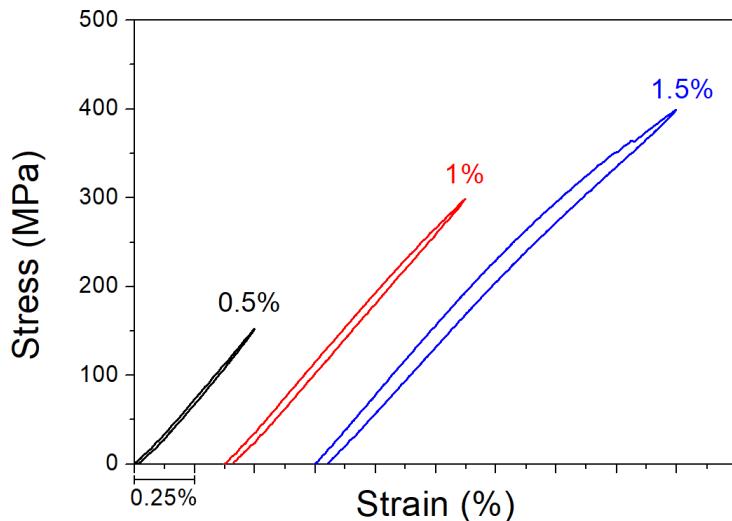


圖 4-22 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時之箔帶超彈性曲線

為了觀察 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶冷滾後經 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時拉伸試驗的應變分布，使用 DIC 進行分析，圖 4-23 為此箔帶於 1.5%應變量下之 DIC 應變場分析結果。由圖可以看出雖然有部分區域應變較小，但應變集中的現象獲得改善，應變分布較為均勻。

進一步對於應變場進行分析，可以得到圖 4-24 的結果。由上圖中可以觀察到最大的應變位於 P1，而應變與其較為相近的位置包含 P2、P3，三個位置的應變分別為 1.6%、1.43%與 1.52%。最小的應變位於 P6，其應變量為 0.95%，最大與最小的應變量相差 0.65%，約為未冷滾同時效條件的一半。下圖可以觀察到殘留應變的分布情形，最大殘留的位置仍然與最大應變量的位置相同，其殘留應變量為 0.18%。

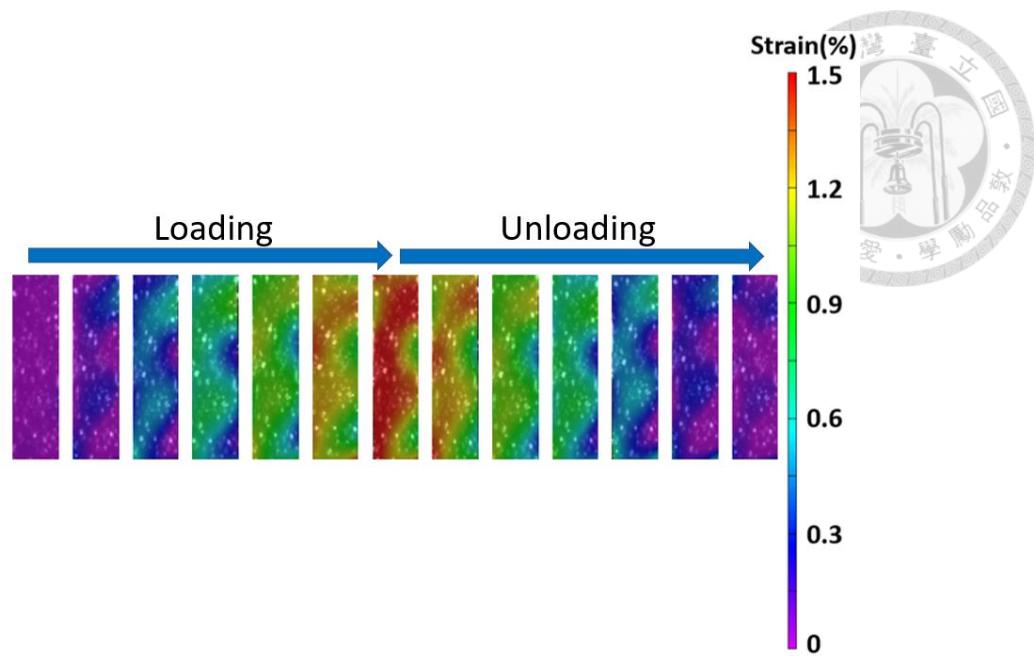


圖 4-23 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.5% 應變量下之 DIC 應變場分析結果

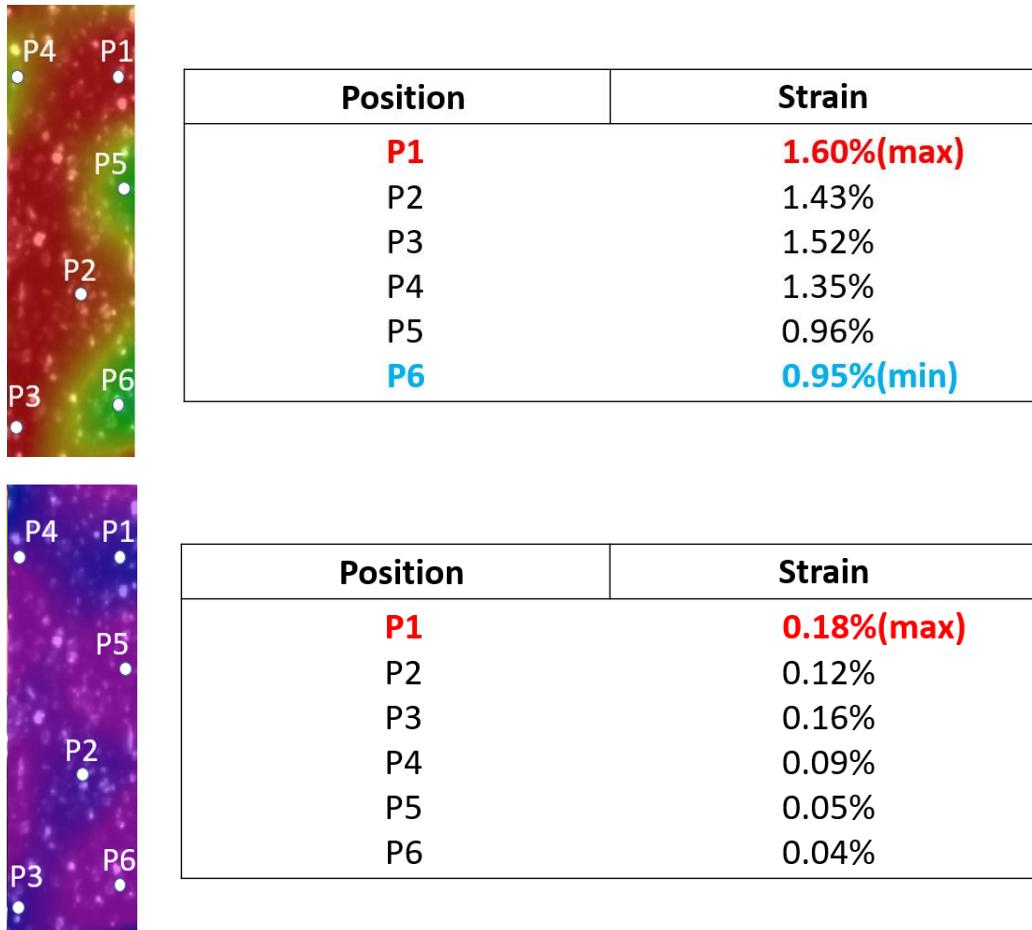


圖 4-24 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶於 1.5% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果

為了更清楚的比較冷滾對於箔帶應變分布的影響，本研究對箔帶拉伸至最大應變時，各個位置的應變進行統計與整理，並得到如圖 4-25 的結果。從圖 4-25(a)可以知道，在未冷滾之前，箔帶的應變範圍從 0.5%~1.8%，其中佔最大比例的應變為 1.15%，佔整體比例的 9.65%。圖 4-25(b)為經過冷滾後的應變分布統整，應變的範圍從 0.95%~1.6%，佔最大比例的應變為 1.45%，佔整體比例的 26.8%。

由上述結果可以明顯的看出，未冷滾的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶其應變的分布較廣，且不同的應變占整體的比例相近，代表應變不均勻，各種不同的應變量同時存在於箔帶中，相比之下，冷滾後的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶應變的分布範圍較窄，且有約 25% 的箔帶在拉到最大應變時具相同的應變量，說明冷滾對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的應變分布有改善的效果，並可以使箔帶拉至較高的平均應變。

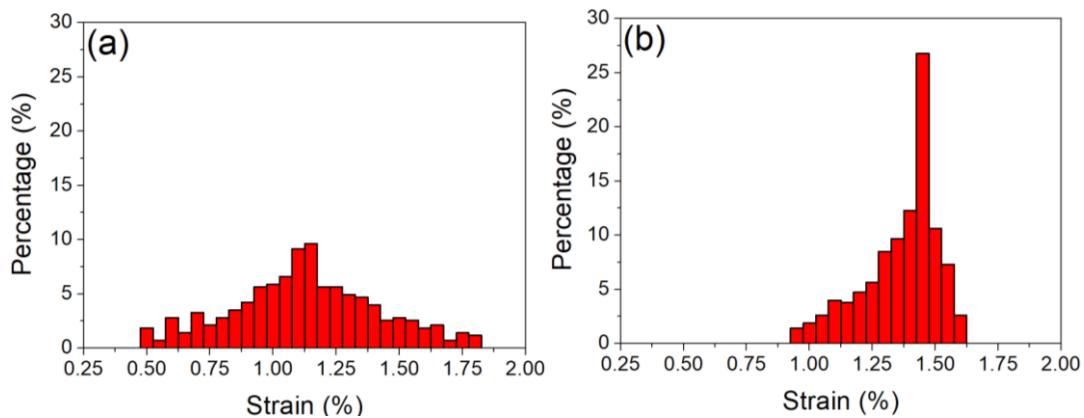


圖 4-25 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶於拉伸測試之應變分布統計
(a)未冷滾 (b)冷滾 10%

同樣對經過冷滾 10% 且經 500°C 時效 24 小時的箔帶進行拉伸測試，發現箔帶在 1.1% 的應變量下破壞，較未經冷滾相同時效的箔帶高 0.13%。對 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 500°C 時效 24 小時後進行拉伸測試，結果如圖 4-26 所示，箔帶經歷 0.5%、1.05% 的拉放過程，在 0.5% 應變量下同樣沒有明顯殘留應變的產生，而在 1.05% 應變量下可以隱約觀察到應力應變斜率的變化，也就是說有應力誘發相變態的產生，放回時殘留應變為 0.04%。

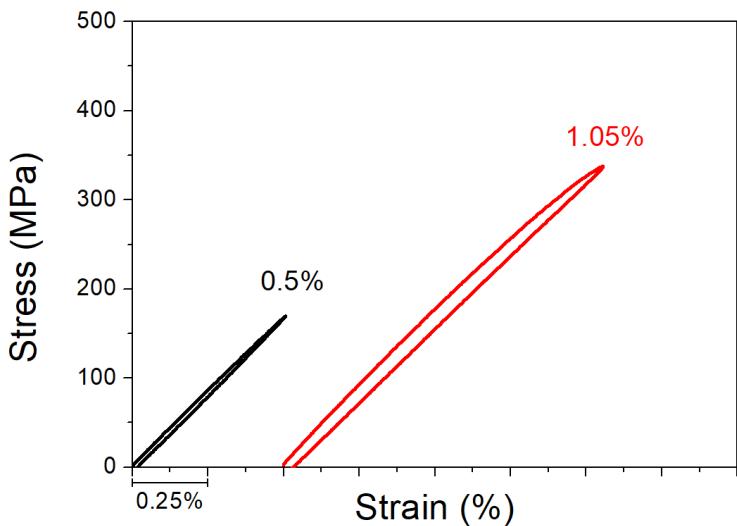


圖 4-26 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時之箔帶超彈性曲線

同樣為了觀察冷滾後箔帶的應變分布而進行 DIC 應變場分析，圖 4-27 為此箔帶於 1.05%應變量下之 DIC 應變場分析結果，由圖可以看出整體應變分布均勻，並無明顯應變集中的現象。

繼續對應變場進行分析，可以得到圖 4-28 的結果。由上圖中可以觀察到最大的應變位於 P1，其應變量為 1.25%。最小的應變位於 P5，其應變量為 0.70%。最大與最小的應變量相差 0.55%，低於為未冷滾同時效條件的一半。下圖可以觀察到殘留應變的分布情形，最大殘留的位置仍然與最大應變量的位置相同，其殘留應變量為 0.14%。

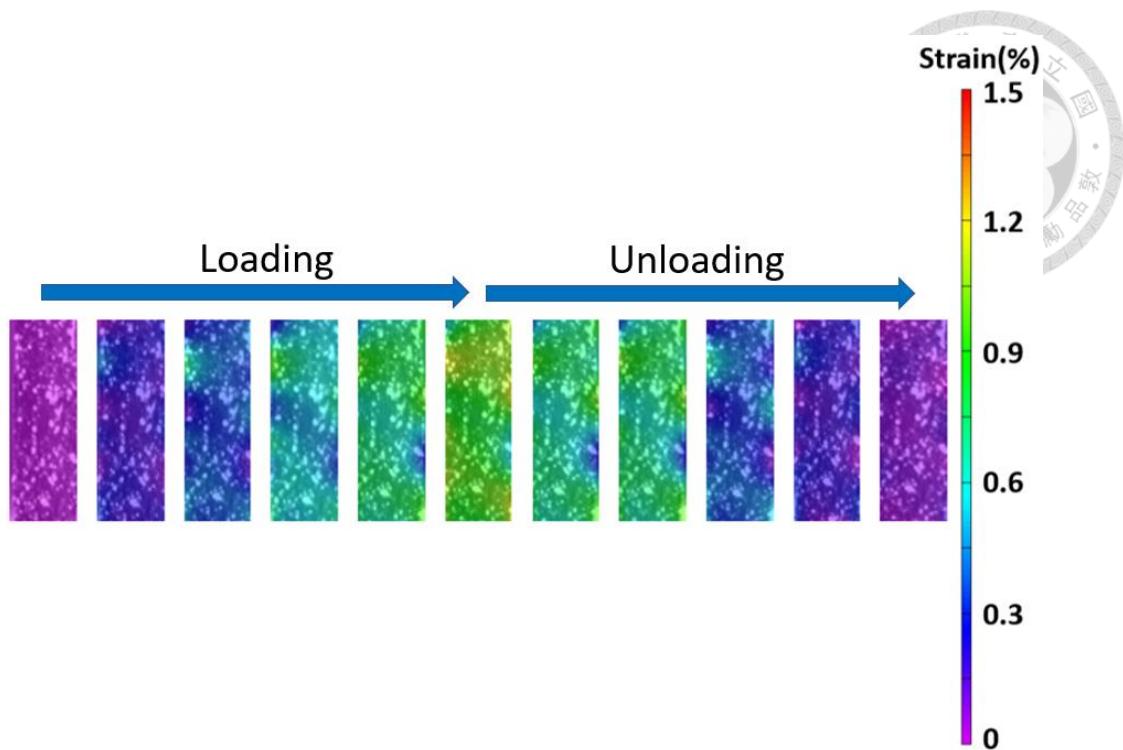


圖 4-27 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $500^\circ C$ 時效 24 小時之箔帶於 1.05% 應變量下之 DIC 應變場分析結果

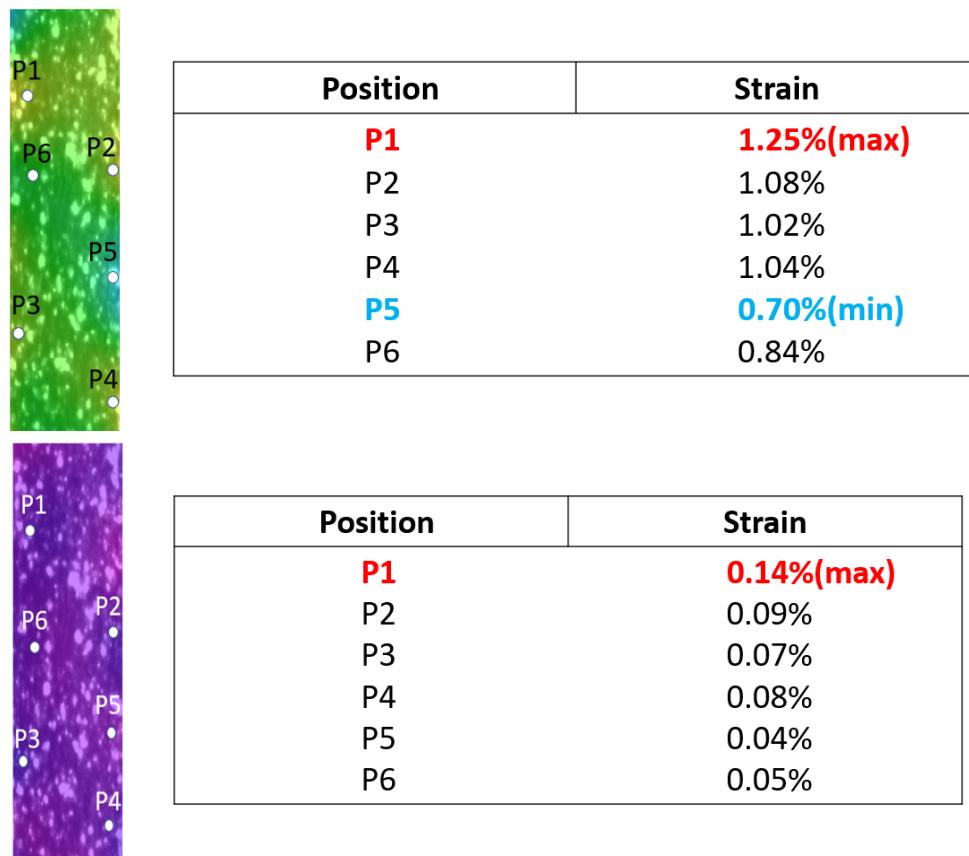


圖 4-28 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $500^\circ C$ 時效 24 小時之箔帶於 1.5% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果

正如前面所述，對 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時之箔帶進行相同的應變分布分析，可以得到如圖 4-29 之結果。未經冷滾的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶，在拉伸至最大應變時，應變分布的範圍從 0.1%~1.75%，佔最大比例的應變為 0.85%，佔比 11.84%。經過冷滾之後，應變分布的範圍從 0.7%~1.25%，佔最大比例的應變為 1.05%，佔比 30%。得到的結果與 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時的箔帶相似，經過冷滾之後，箔帶的應變分布會有變窄、變高與向右移的現象，說明冷滾對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的應變均勻度確實有明顯的改善效果。

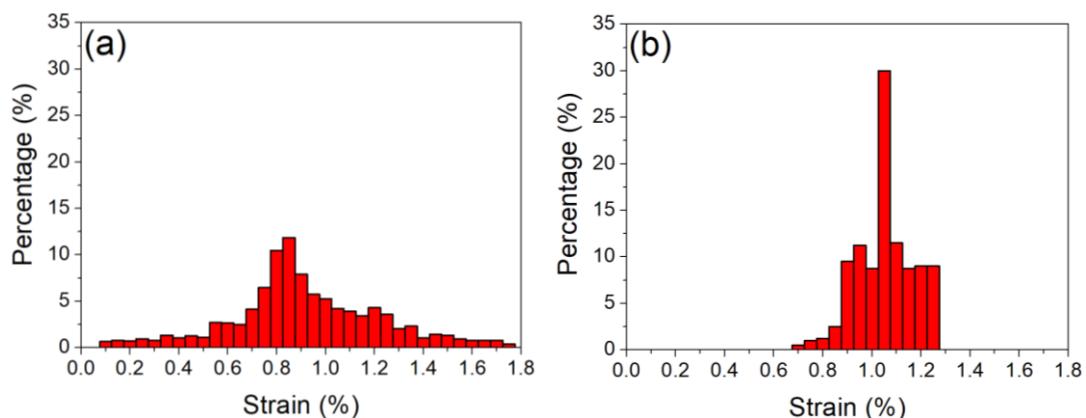


圖 4-29 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時之箔帶於拉伸測試之應變分布統計
(a)未冷滾 (b)冷滾 10%

比較冷滾前後的拉伸結果可以發現，對於同樣經過 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時的箔帶來說，未冷滾的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶能在 $300MPa$ 的應力下拉伸到 1.2%，而冷滾 10% 的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶能在 $390MPa$ 的應力下拉伸到 1.5%；對於同樣經過 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時的箔帶來說，未冷滾的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶能在 $280MPa$ 的應力下拉伸到 0.95%，而冷滾 10% 的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶能在 $310MPa$ 的應力下拉伸到 1.05%。可以看出，經過冷滾的箔帶無論是可承受的應力、破壞前的應變都較未冷滾的箔帶有所提升。

由上述結果可以結論，冷加工對於箔帶應變分布均勻度的提升，有效改善箔帶應變分布不均的問題，而應變分布均勻可以大幅減少殘留應變的產生，對於箔帶的表現有提升的效果。無論冷滾與否，經過 $400^{\circ}C$ 時效的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶可

以拉伸至較大的應變，推測是因為 400°C 時效條件下的析出物尺寸較小，相對於 500°C 時效的箔帶有較好的延展性。



4-1-9 時效箔帶形狀記憶效應

本章節針對未經加工之 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 時效箔帶形狀記憶效應進行討論，圖 4-30 為形狀記憶效應結果之各項應變的定義，其中包含最大應變(ε_M)、相變態應變(ε_T)與殘留應變(ε_R)。

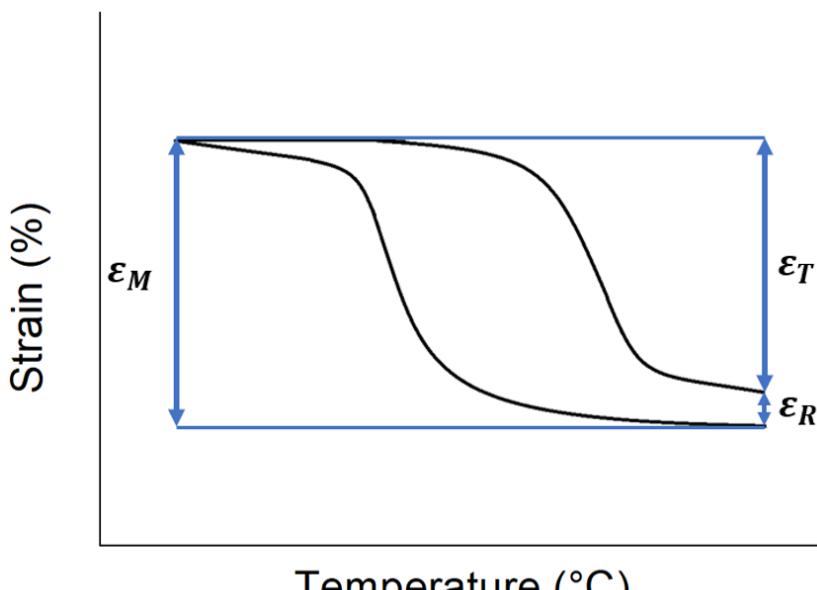


圖 4-30 形狀記憶效應結果之各項應變示意圖

圖 4-31 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時的形狀記憶效應實驗結果。以 50 MPa 為間隔，施加定應力的條件下進行變溫，觀察應變的變化，可以看出隨著施加應力的上升，整體應變有增加的現象。無論在何種應力條件下，在升降溫的過程中可以觀察到應變有突然增加或是減少的現象，說明材料有產生相變態，最終箔帶在 250 MPa 的應力條件下破壞。

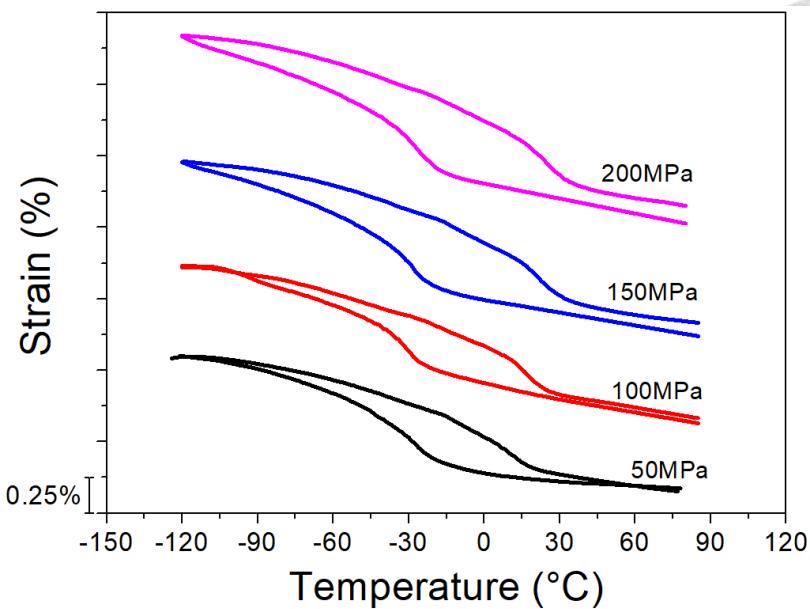


圖 4-31 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時之形狀記憶效應曲線

為了更清楚的看出 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶在不同應力下的應變情形，將應變結果進行整理。圖 4-32 為 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖，在 50 MPa 、 100 MPa 、 150 MPa 、 200 MPa 的應力條件下進行升降溫的過程中，箔帶的最大應變分別為 0.83% 、 1.05% 、 1.17% 、 1.26% ，而殘留應變分別為 0% 、 0.03% 、 0.08% 、 0.14% ，相變態應變分別為 0.83% 、 1.02% 、 1.09% 、 1.12% 。由圖中可以發現箔帶從 100 MPa 的應力條件下開始出現殘留應變，隨著應力的上升，殘留應變快速增加，相變態應變在 200 MPa 的應力條件下趨於飽和。

圖 4-33 為 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶相變態溫度與應力的斜率關係圖。由圖 4-33 可以看出相變態溫度與應力的關係在 R 相相變態起始、結束溫度以及 R 相逆變態起始、結束溫度都是接近的。將相變態溫度與應力的結果進行線性回歸得到其斜率，R 相相變態起始溫度、R 相相變態結束溫度、R 相逆變態起始溫度、R 相逆變態結束溫度與應力的斜率分別為 $23.7\text{ MPa}/^\circ\text{C}$ 、 $23.4\text{ MPa}/^\circ\text{C}$ 、 $24.2\text{ MPa}/^\circ\text{C}$ 、 $22.1\text{ MPa}/^\circ\text{C}$ ，而此斜率也被稱為 Clausius-Claperon equation 斜率(C-C 斜率)。

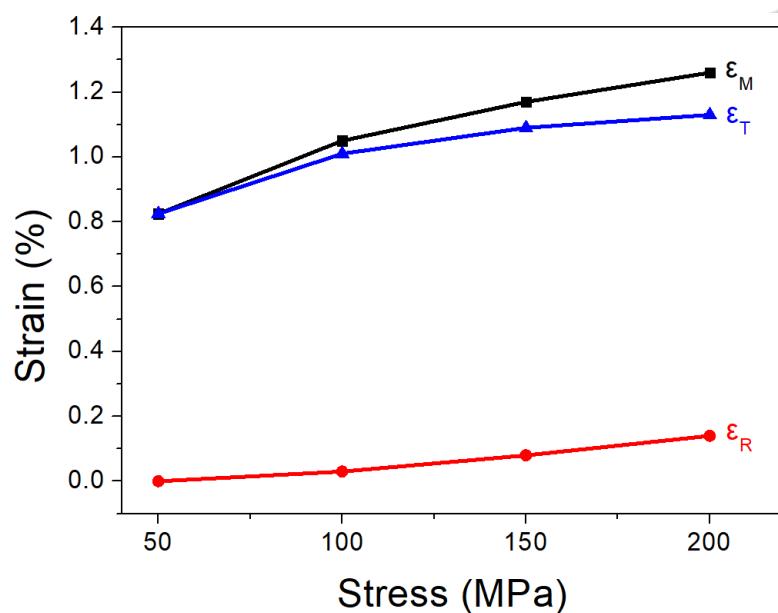


圖 4- 32 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 400°C時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖

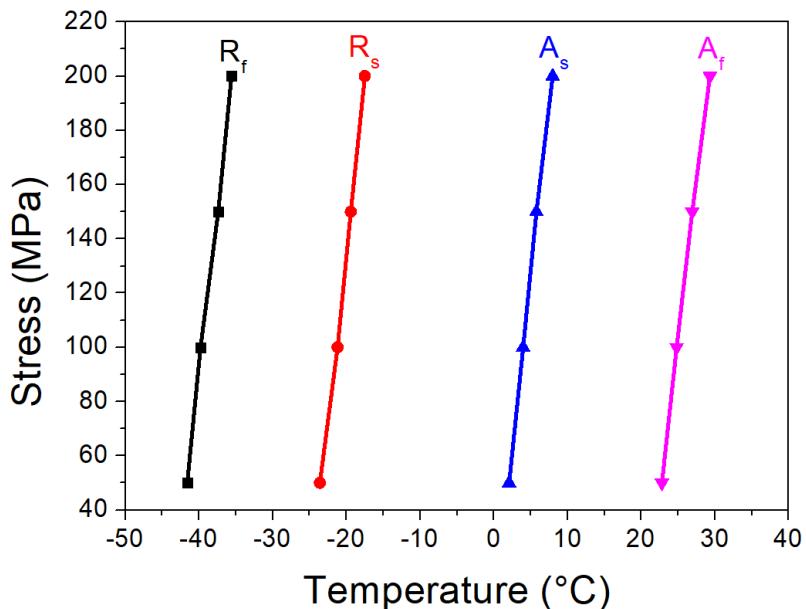


圖 4- 33 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 400°C時效 24 小時之箔帶相變態溫度與施加應力關係圖

為了計算理論熵值與彈熱效應的理論溫度變化，將 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 400°C時效 24 小時箔帶的 DMA 結果整理如圖 4-34，接著將應變對溫度做微分，得到不同應力條件下，溫度與應變斜率的關係。有了圖 4-34 的結果，根據式 4-2，可以將其對施加應力進行積分得到箔帶在不同溫度下的理論熵值變化。

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) d\sigma \quad \text{式(4-2)}$$

得到的理論熵值變化如圖 4-35 所示，虛線下方為 R 相相變態的區域(Forward transformation)，在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa 的條件下進行 R 相相變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $-1.1 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-2.2 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-3.5 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-4.7 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ ，而虛線上方為 R 相逆變態的區域(Reverse transformation)，在 R 相逆變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $0.9 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $1.9 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $2.9 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $4.0 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 。

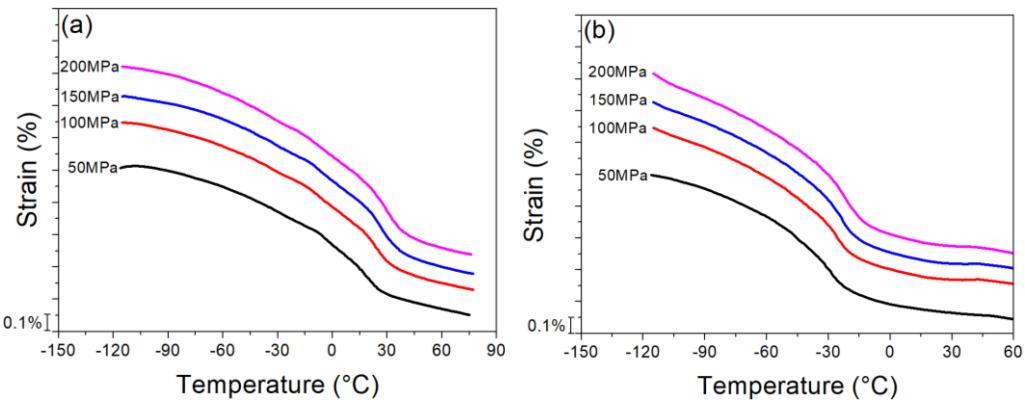


圖 4-34 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 400°C時效 24 小時之箔帶溫度與應變關係圖(a)升溫(b)降溫

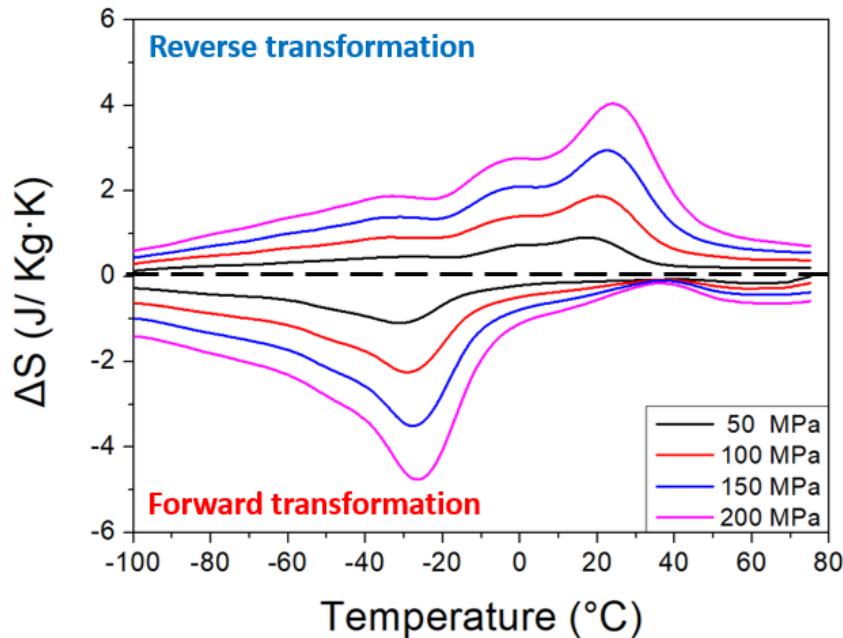


圖 4-35 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 400°C時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖

在得到理論熵值變化之後，可以利用式 4-3 計算彈熱效應的理論溫度變化。

$$\Delta T = \frac{T \cdot \Delta S}{C_P} \quad \text{式(4-3)}$$

式子中， ΔT 為理論溫度變化、 T 為環境溫度、 ΔS 為理論熵變、 C_p 為材料比熱。

圖 4-36 為利用理論熵值變化計算得到箔帶在不同工作溫度下的理論溫度變化圖。

在 R 相相變態的過程中，釋放的潛熱可使材料本身溫度上升，因此溫度變化為正，在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa 的條件下，最大的升溫量為 0.53°C、1.1°C、1.72°C、2.3°C；在 R 相逆變態的過程中，材料自身溫度會下降，因此溫度變化為負，在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa 的條件下，最大的降溫量為 0.52°C、1.1°C、1.74°C、2.4°C。

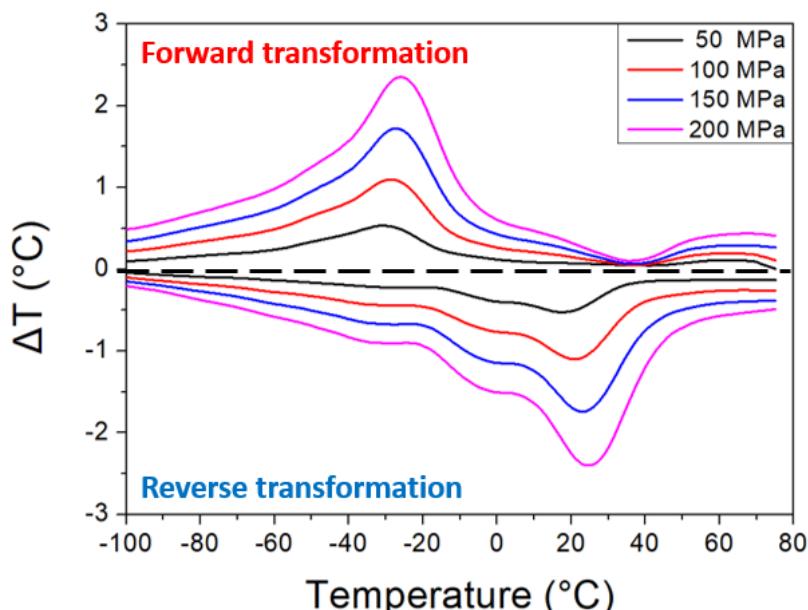


圖 4-36 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 400°C時效 24 小時之箔帶工作溫度對彈熱效應溫度變化圖

圖 4-37 為 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 純帶經 500°C時效 24 小時的形狀記憶效應實驗結果。

同樣以 50MPa 為間隔，在降溫的過程中可以觀察到應變有突然增加的現象，而在升溫的過程中可以觀察到應變有突然減少的情形，說明 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 純帶在此條件下一樣有形狀記憶效應，最終純帶在 200 MPa 的應力條件下破壞。相較於 400°C時效的結果，500°C時效純帶在較低的應力條件下破壞，推測是因為析出物造成 500°C時效純帶較脆，導致其較容易斷裂。

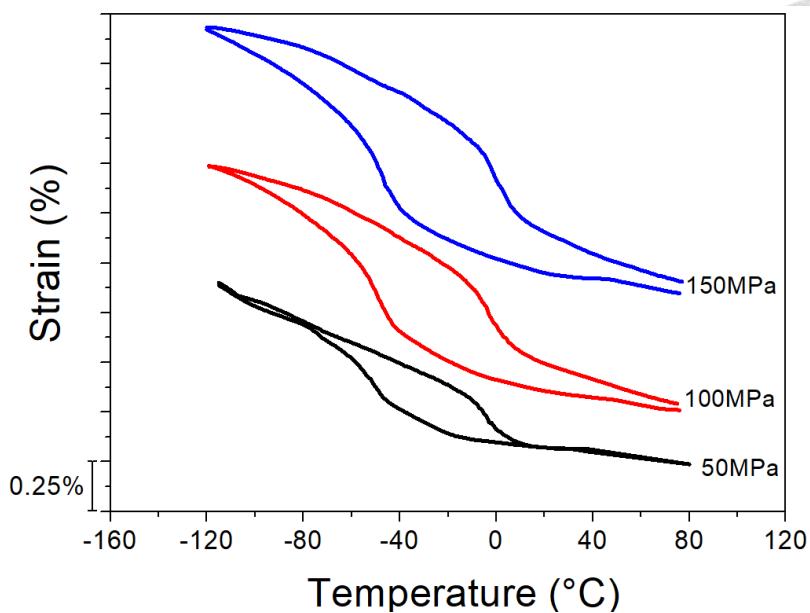


圖 4-37 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶經 500°C 時效 24 小時之形狀記憶效應曲線

圖 4-38 為 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖。在 50 MPa 、 100 MPa 、 150 MPa 的應力條件下進行升降溫的過程中，箔帶的最大應變分別為 0.81% 、 1.09% 、 1.17% ，而殘留應變分別為 0% 、 0.04% 、 0.09% ，相變態應變分別為 0.81% 、 1.05% 、 1.08% 。由圖中可以發現從 100 MPa 的應力條件下開始出現殘留應變，隨著應力的上升，殘留應變快速增加，相變態應變在 100 MPa 的應力條件下趨於飽和。

比較兩種時效條件的形狀記憶效應結果可以發現，兩者在應力與應變的關係上有相似的趨勢，相變態應變會於特定應力條件下趨於飽和，不同的地方在於飽和的應變量。可以發現 400°C 時效 24 小時的箔帶其飽和應變量較 500°C 時效 24 小時的箔帶大，可能是因為較高溫時效條件產生的析出物佔材料比例較大，因此可以進行相變態的體積較小所致。

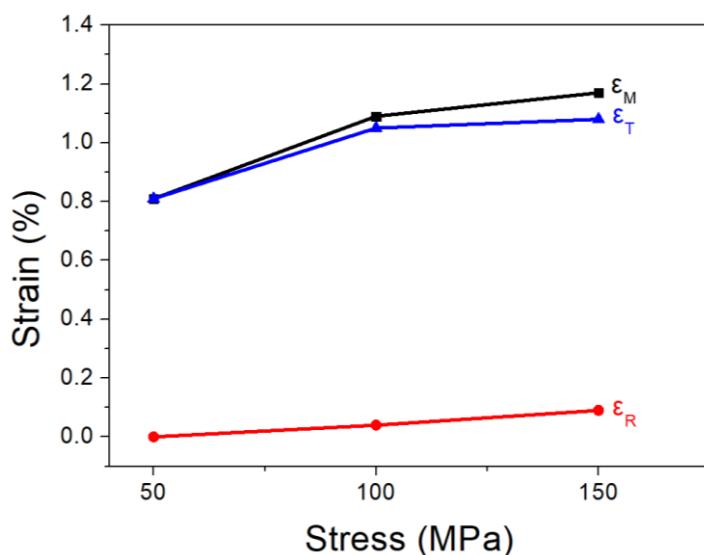


圖 4-38 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 500°C時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖

圖 4-39 為 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 經 500°C時效 24 小時之箔帶相變態溫度與施加應力的斜率關係圖。由圖 4-35 可以看出相變態溫度與施加應力的關係在 R 相相變態起始、結束溫度以及 R 相逆變態起始、結束溫度也是接近的。同樣將相變態溫度與施加應力的結果進行線性回歸，R 相相變態起始溫度、R 相相變態結束溫度、R 相逆變態起始溫度、R 相逆變態結束溫度與施加應力的斜率分別為 $20.7 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ 、 $20.3 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ 、 $20.8 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ 、 $19.9 \text{ MPa/}^\circ\text{C}$ ，與 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 400°C時效 24 小時之箔帶結果相近。

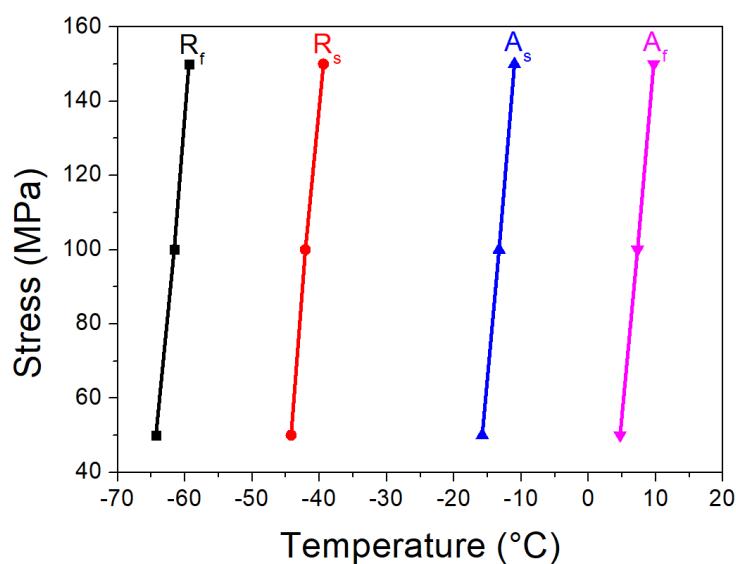


圖 4-39 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 500°C時效 24 小時之箔帶相變態溫度與施加應力關係圖

圖 4-40 為 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時之箔帶溫度與應變關係圖。藉由同樣的計算可以得到箔帶在不同溫度下的理論熵值變化，如圖 4-41 所示。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa 的條件下進行 R 相相變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $-0.95 J/Kg \cdot K$ 、 $-2.08 J/Kg \cdot K$ 、 $-2.98 J/Kg \cdot K$ ，而在 R 相逆變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $0.84 J/Kg \cdot K$ 、 $1.78 J/Kg \cdot K$ 、 $2.92 J/Kg \cdot K$ 。

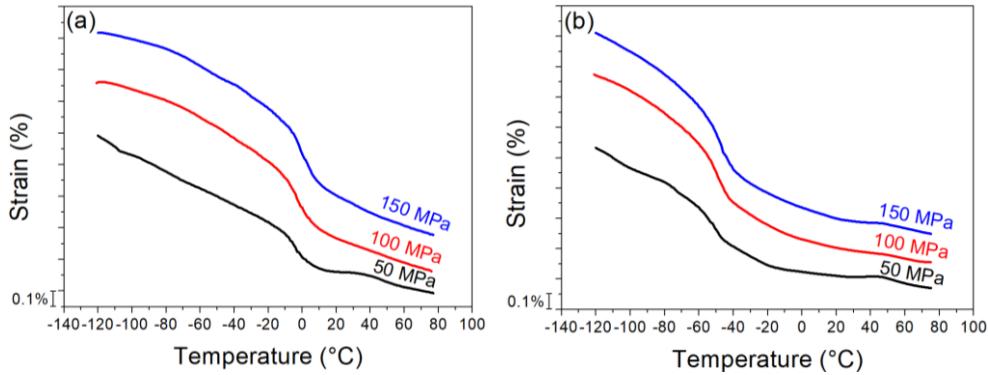


圖 4-40 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 500°C時效 24 小時之箔帶溫度與應變關係圖(a)升溫(b)降溫

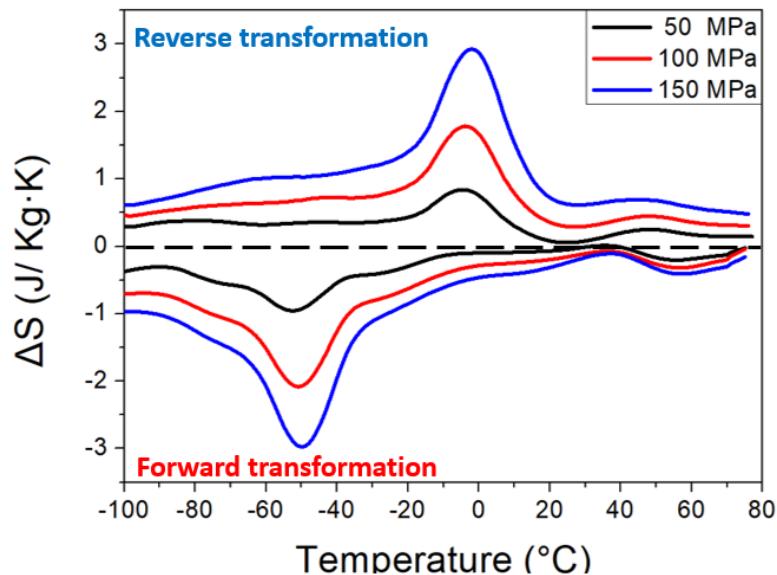


圖 4-41 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 500°C時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖

圖 4-42 為利用熵值變化計算得到箔帶在不同工作溫度下的理論溫度變化圖。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa 的條件下，最大的升溫量為 $0.48^{\circ}C$ 、 $0.96^{\circ}C$ 、 $1.53^{\circ}C$ ，最大的降溫量為 $0.52^{\circ}C$ 、 $1.0^{\circ}C$ 、 $1.64^{\circ}C$ 。

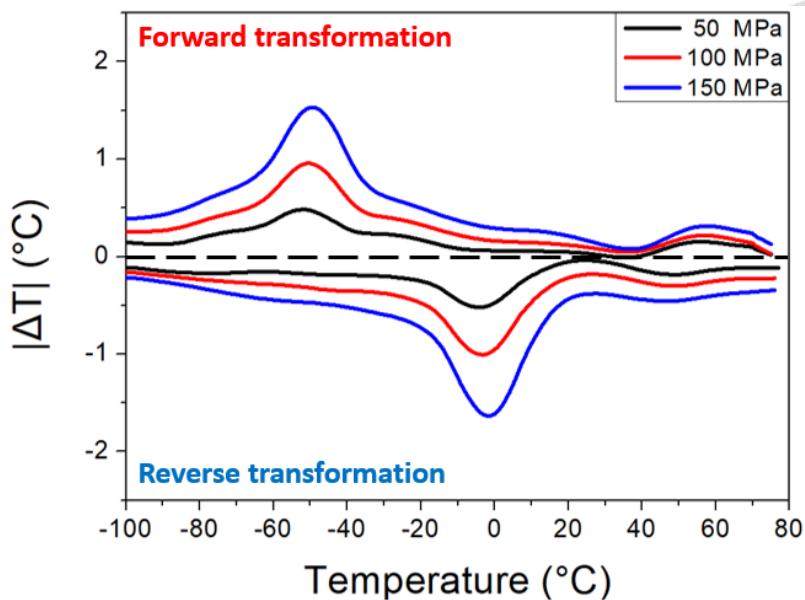


圖 4-42 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 500°C時效 24 小時之箔帶工作溫度對彈熱效應溫度變化圖

比較 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 400°C、500°C時效的理論溫度變化結果可以發現，兩者理論溫度變化與施加應力的關係相近，不同的地方在於 400°C時效的箔帶可以在較大應力的條件下進行相變態，因此擁有較高的理論溫度變化，說明 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 400°C時效箔帶有較好的性能。

前面有提到冷滾對於箔帶應變分布改善的效果，因此同樣嘗試將冷滾過後的箔帶經 400°C、500°C時效後進行形狀記憶效應的測試，觀察是否會有不同的結果。

圖 4-43 為冷滾 10% $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 純帶經 400°C時效 24 小時的形狀記憶效應實驗結果。同樣以 50MPa 為間隔，在升降溫的過程中可以觀察到形狀記憶效應，最終箔帶在 300 MPa 的應力條件下破壞。相較於未冷滾相同時效條件的結果，冷滾 10%的 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 純帶可以在較高的應力條件下進行形狀記憶效應，主要是因為經過冷滾後使箔帶厚度分布較為均勻，較不會因為應力集中而產生缺陷進而造成破壞。

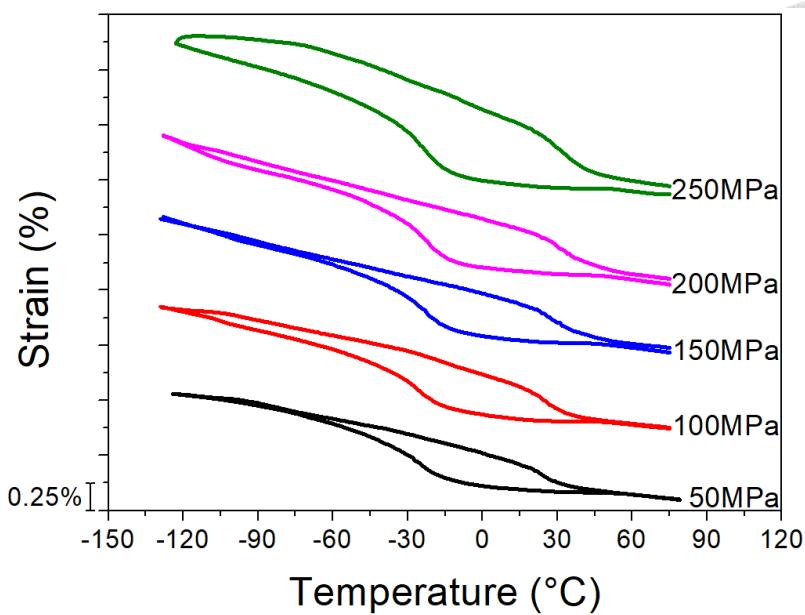


圖 4-43 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時之形狀記憶效應曲線

圖 4-44 為冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 400°C 時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖。在 50MPa、100MPa、150MPa、200MPa、250MPa 的應力條件下進行升降溫的過程中，箔帶的最大應變分別為 0.92%、1.05%、1.14%、1.18%、1.23%，而殘留應變分別為 0%、0.01%、0.04%、0.06%、0.1%，相變態應變分別為 0.92%、1.04%、1.1%、1.12%、1.13%，由圖中可以看出，在 150MPa 的應力條件下有較為明顯的殘留應變產生，同時相變態應變也逐漸達到飽和。

將未冷滾與冷滾過後的結果進行比較可以發現，兩者的飽和相變態應變幾乎一樣，但冷滾過後的箔帶可以承受較大的應力，此外，在相同的應力條件下，冷滾過後的箔帶其殘留的應變較低，因為經過冷滾過後其應變會較為均勻，較不易因為局部應變集中產生大量的殘留應變。

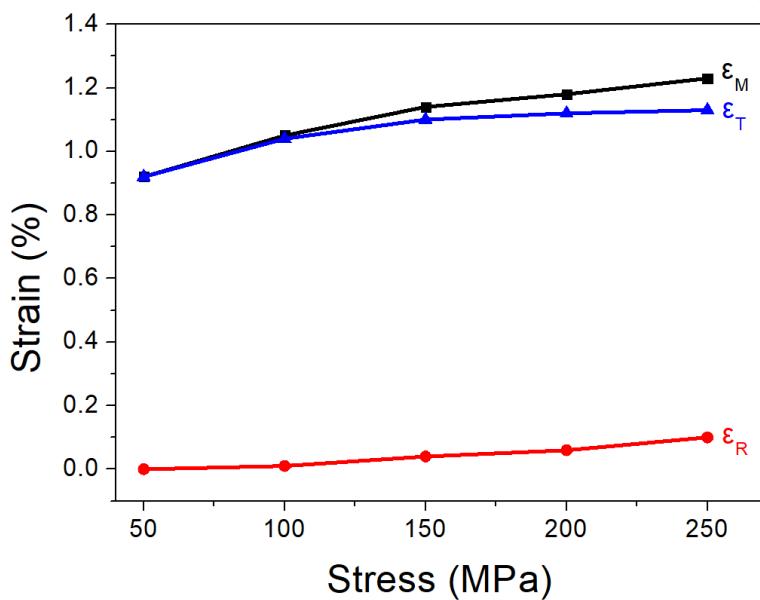


圖 4-44 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶經 400°C 時效 24 小時所受應力與各項應變的關係圖

圖 4-45 為冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶經 400°C 時效 24 小時相變態溫度與施加應力關係圖。由圖 4-45 可以看出結果與未冷滾的箔帶相近。將相變態溫度與施加應力的結果進行線性回歸，R 相相變態起始溫度、R 相相變態結束溫度、R 相逆變態起始溫度、R 相逆變態結束溫度與施加應力的斜率分別為 22.2 MPa/°C、21.9 MPa/°C、22.9 MPa/°C、24.7 MPa/°C。

圖 4-46 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa、250 MPa 的條件下進行 R 相相變態的過程中，最大的熵值變化分別為 -1.12 J/Kg·K、-2.32 J/Kg·K、-3.62 J/Kg·K、-5.11 J/Kg·K、-6.81 J/Kg·K，而在 R 相逆變態的過程中，最大的熵值變化分別為 0.89 J/Kg·K、1.96 J/Kg·K、2.91 J/Kg·K、3.88 J/Kg·K、5.26 J/Kg·K。

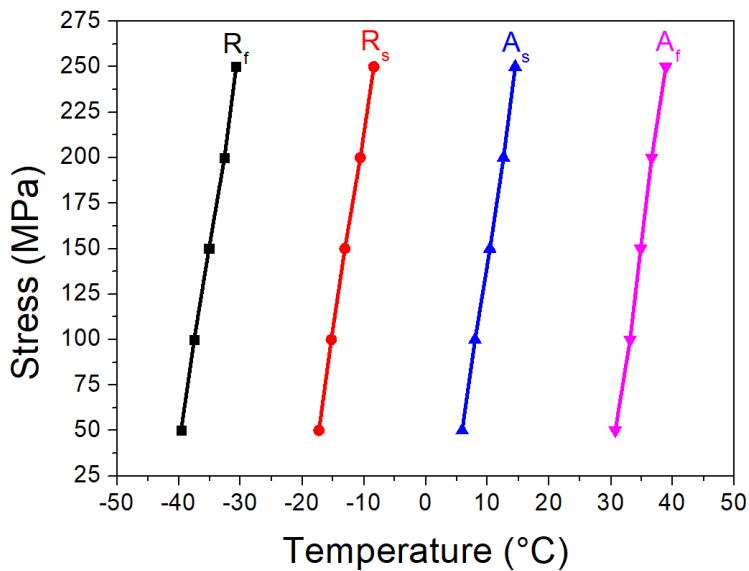


圖 4-45 冷滾 10% $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 箔帶經 400°C 時效 24 小時相變態溫度與施加應力關係圖

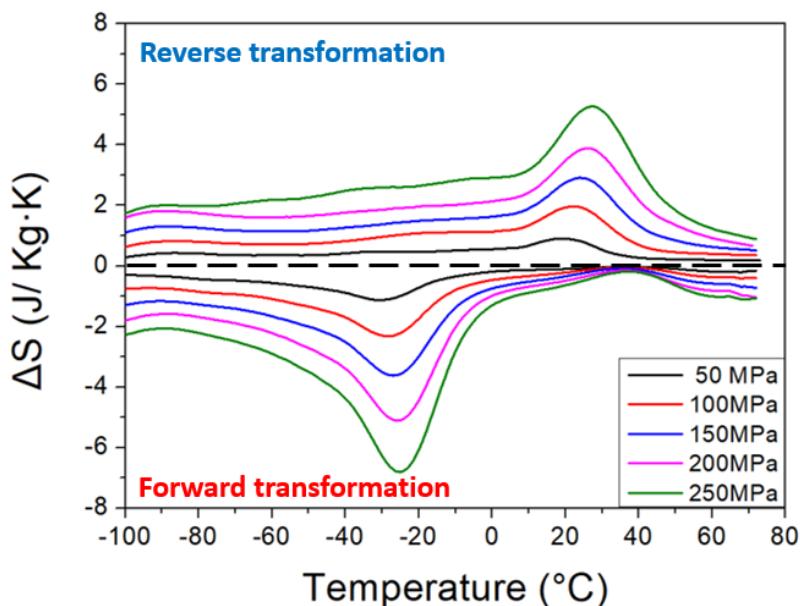


圖 4-46 冷滾 10% $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖

圖 4-47 為冷滾 10% $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 經 400°C 時效 24 小時之箔帶工作溫度對彈熱效應溫度變化圖。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa、250 MPa 的條件下，最大的升溫量為 0.54°C、1.13°C、1.78°C、2.52°C、3.37°C，最大的降溫量為 0.52°C、1.16°C、1.72°C、2.32°C、3.16°C。

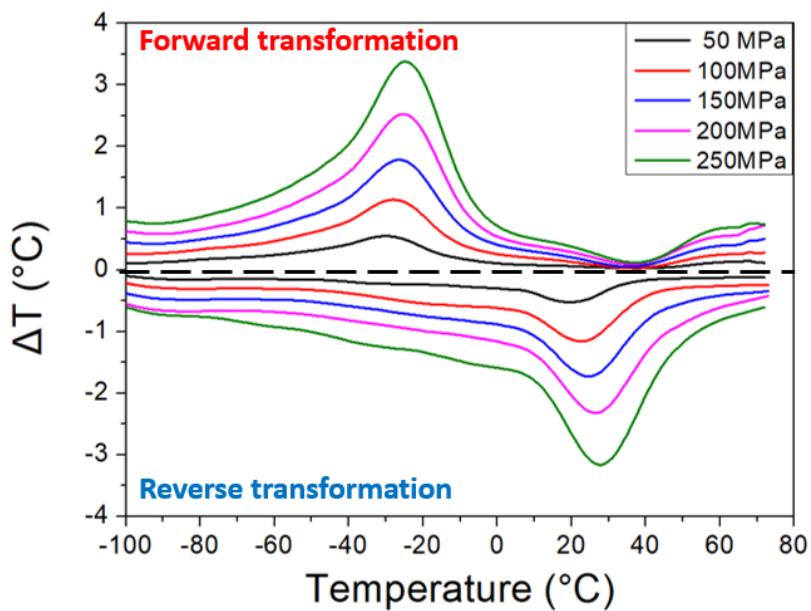


圖 4-47 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 經 $400^{\circ}C$ 時效 24 小時之箔帶工作溫度對彈熱效應溫度變化圖

圖 4-48 為冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 細帶經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時之形狀記憶效應實驗結果。在升降溫的過程中可以觀察到形狀記憶效應，最終細帶在 250 MPa 的應力條件下破壞，相較於未冷滾相同時效條件的結果，同樣能夠承受較大的施加應力，推測原因與前述相同。

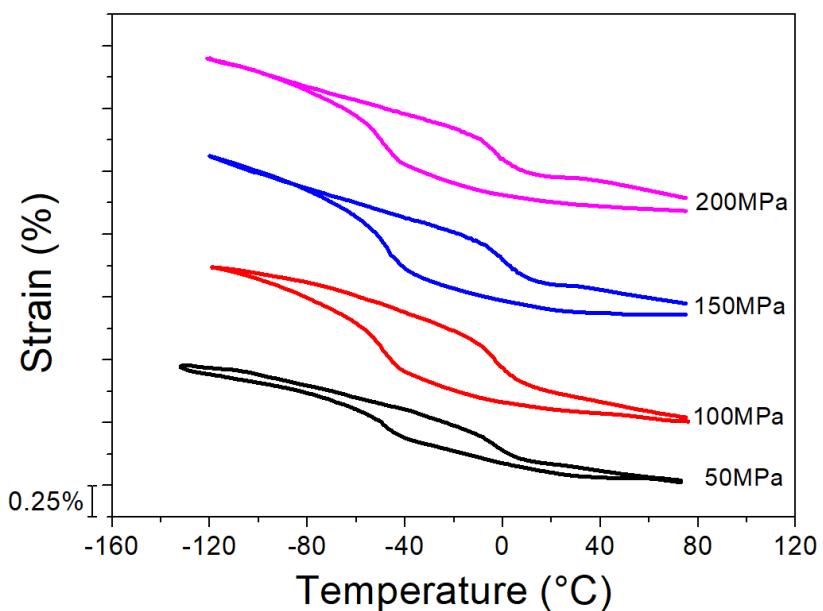


圖 4-48 冷滾 10% $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 細帶經 $500^{\circ}C$ 時效 24 小時形狀記憶效應曲線

圖 4-49 為冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 500°C時效 24 小時之箔帶所受應力與各項應變的關係圖。在 50MPa、100MPa、150MPa、200MPa 的應力條件下進行升降溫的過程中，箔帶的最大應變分別為 0.80%、1.08%、1.16%、1.2%，而殘留應變分別為 0%、0.02%、0.07%、0.09%，相變態應變分別為 0.8%、1.06%、1.09%、1.11%，由圖中可以看出，在 100MPa 相變態應變逐漸達到飽和，未冷滾與冷滾過兩者的飽和相變態應變幾乎一樣。

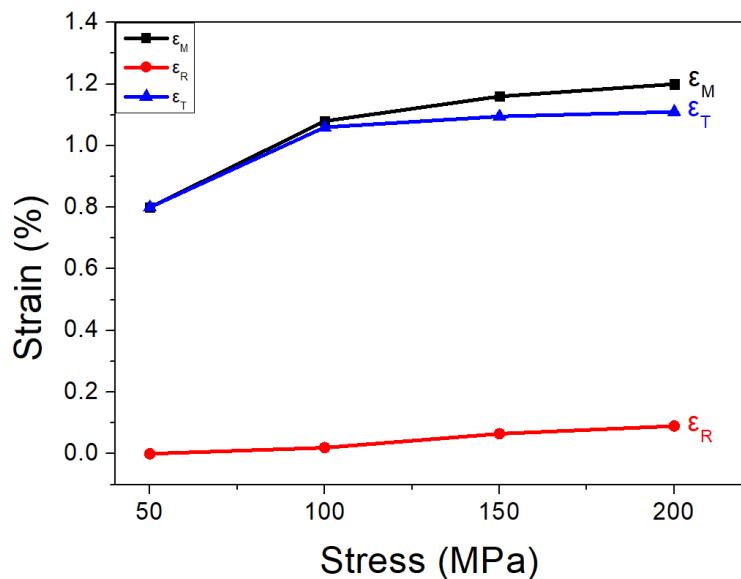


圖 4-49 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶經 500°C時效 24 小時所受應力與各項應變的關係圖

圖 4-50 為冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶經 500°C時效 24 小時相變態溫度與施加應力關係圖。將相變態溫度與施加應力的結果進行線性回歸，R 相相變態起始溫度、R 相相變態結束溫度、R 相逆變態起始溫度、R 相逆變態結束溫度與施加應力的斜率分別為 21.4 MPa/°C、22.3MPa/°C、21.6MPa/°C、21.6MPa/°C。

圖 4-51 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 500°C時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa 的條件下進行 R 相相變態的過程中，最大的熵值變化分別為 -0.93J/Kg·K、-2.16 J/Kg·K、-3.47 J/Kg·K、-4.83 J/Kg·K，在 R 相逆變態的過程中，最大的熵值變化分別為 0.87 J/Kg·K、1.93 J/Kg·K、3.05 J/Kg·K、4.15 J/Kg·K。

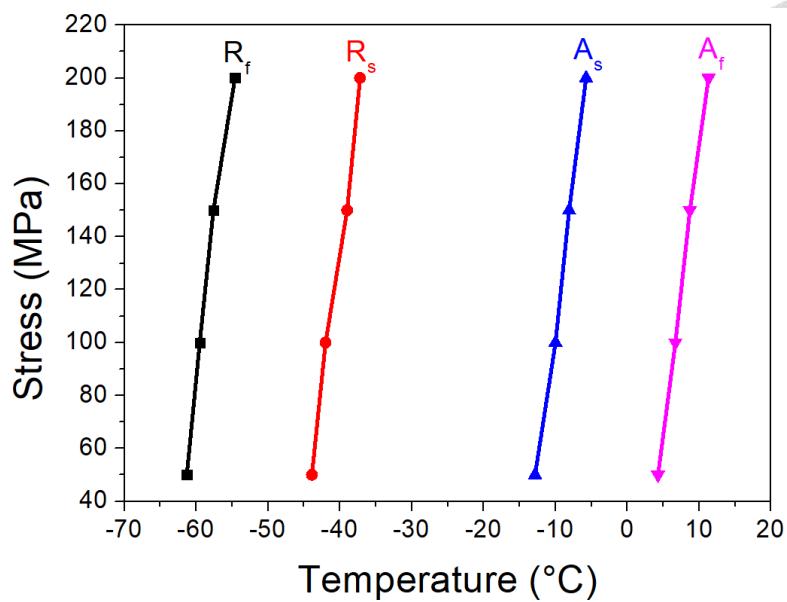


圖 4-50 冷滾 10% v 箔帶經 500°C 時效 24 小時相變態溫度與施加應力關係圖

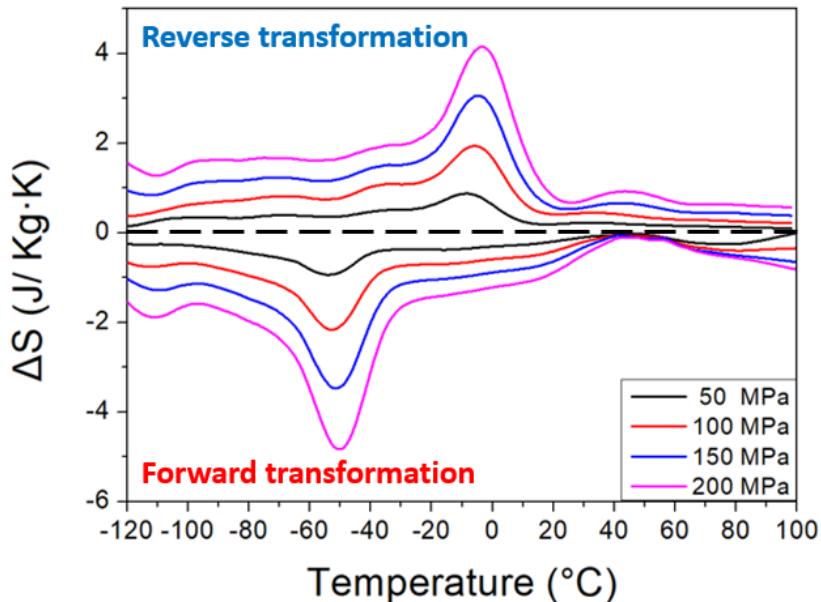


圖 4-51 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶溫度對熵變圖

圖 4-52 為冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶工作溫度對溫度變化圖。在應力為 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa 的條件下，最大的升溫量為 0.41°C、0.95°C、1.54°C、2.15°C，最大的降溫量為 0.46°C、1.03°C、1.64°C、2.24°C。

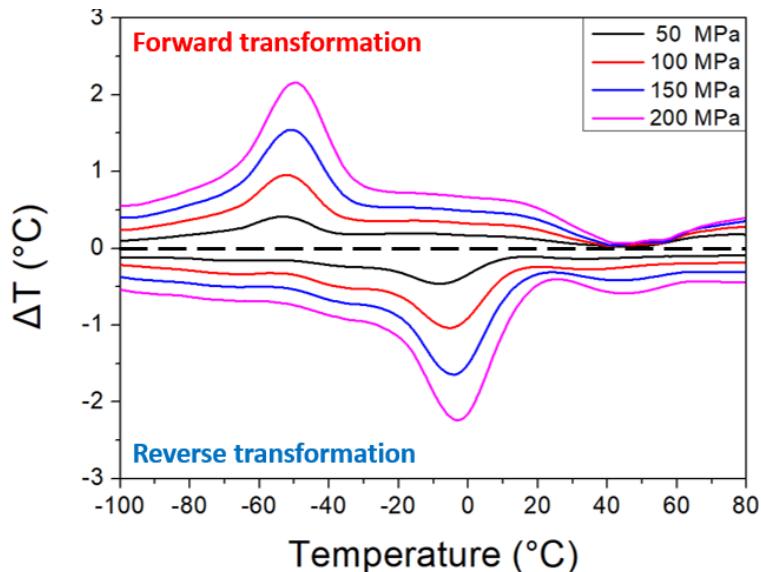


圖 4-52 冷滾 10% Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 經 500°C 時效 24 小時之箔帶工作溫度對溫度變化圖

觀察經過冷滾的形狀記憶效應結果。發現冷滾後的 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶可以在較高的應力條件下進行形狀記憶效應，因此使其能夠達到更高的理論熵值變化與理論溫度變化，進而提升箔帶的表現，正如前面所述，此種提升的效果源自於對於箔帶厚度均勻度的改良。

4-2 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 合金箔帶實驗結果

4-2-1 As-spun 與時效箔帶 DSC 實驗

正如 2-2-2 所述，相變態溫度對於形狀記憶合金來說是非常重要的材料特性，在了解其相變態溫度的情況下能夠較好的對其各項性質進行測試，鑑於前面的實驗結果顯示 Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶經過時效處理後會產生析出物並對相變態溫度產生影響，之前的研究也顯示時效會對 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 塊材的相變態溫度產生影響[25]，因此在量測 as-spun 箔帶相變態溫度的同時，也對經過 400°C、500°C 時效的 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶的相變態溫度進行量測。

圖 4-53(a)、(b)將不同時效條件的 DSC 結果統整，圖中標示出相變態峰值溫度以及潛熱值。可以發現隨著時效溫度的增加，麻田散體相變態與麻田散體相逆

變態的相變態溫度會逐漸降低，在 500°C 的時效條件下相變態潛熱值較低，推測可能是析出物的產生以及後續的成長造成箔帶成分發生改變，且析出物在基地中的比例上升導致基地比例減少進一步的影響相變態潛熱。

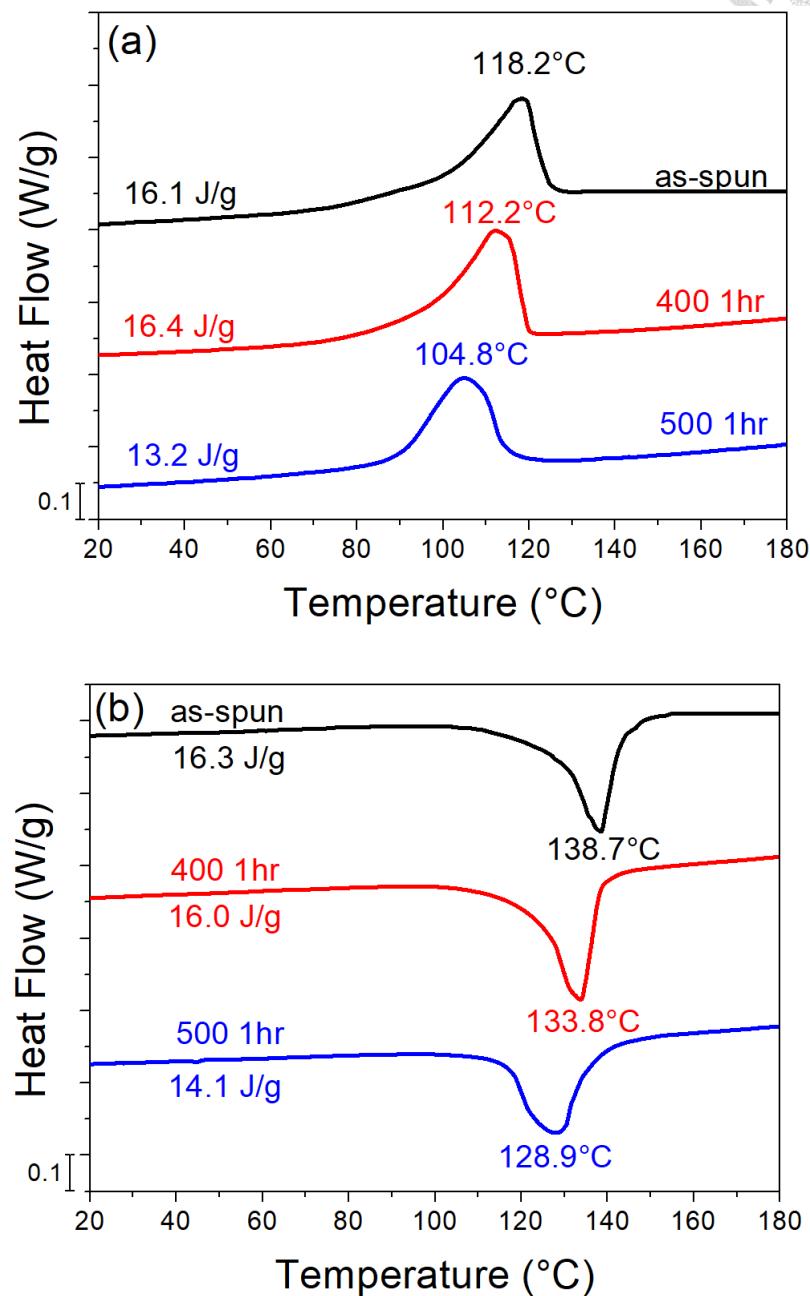


圖 4-53 不同時效條件 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 之 DSC 曲線圖(a)降溫(b)升溫

為了確認時效時間對於 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 麻田散體相變態的影響，將 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶置於 500°C 環境下，比較不同時效時間對其影響，結果如圖 4-54 所示。圖中顯示，時效 1、3、5、10 小時，麻田散體相變態峰值溫度分別為 104.8°C、100.7°C、96.1°C、82.5°C，麻田散體相逆變態峰值溫度分別為 128.9°C、125.3°C、120.2°C、106.9°C。可以發現，隨著時效時間的增加，合金的麻田散體相變態溫度有明顯降低，因為時效過程中的析出物與基地相具有整合性，整合析出物周圍的應力場具有穩定母相的效果，使得麻田散體相變態鋒值溫度降低。根據之前的研究[25]， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 塊材經過時效處理會產生 $TiPdCu$ 和 Ti_2Pd -type 析出物，析出物的產生會減少基地中的 Pd 含量，成為相變態溫度降低的可能原因之一。此外，由圖中也可以看出相變態的鋒隨著時效時間的增加有變寬、面積變小的現象，變寬的原因是因為時效時間長，長出的析出物多，造成箔帶成分分布不均，因此各處開始進行相變態的溫度差異較大。面積變小代表潛熱值降低，可以觀察到時效 1、3、5、10 小時，麻田散體相變態峰潛熱值分別為 16.1 J/g、10.2 J/g、7.4 J/g、4.6 J/g，麻田散體相逆變態峰潛熱值分別為 16.3 J/g、12.2 J/g、10.4 J/g、5.2 J/g，相變態峰的潛熱值隨著時效時間增加而逐漸下降主要是因為時效時間增加，析出物數量增加，相變態受阻礙，使麻田散體相變態不易進行，且基地中可相變態的體積減少也是潛熱值下降的原因之一。

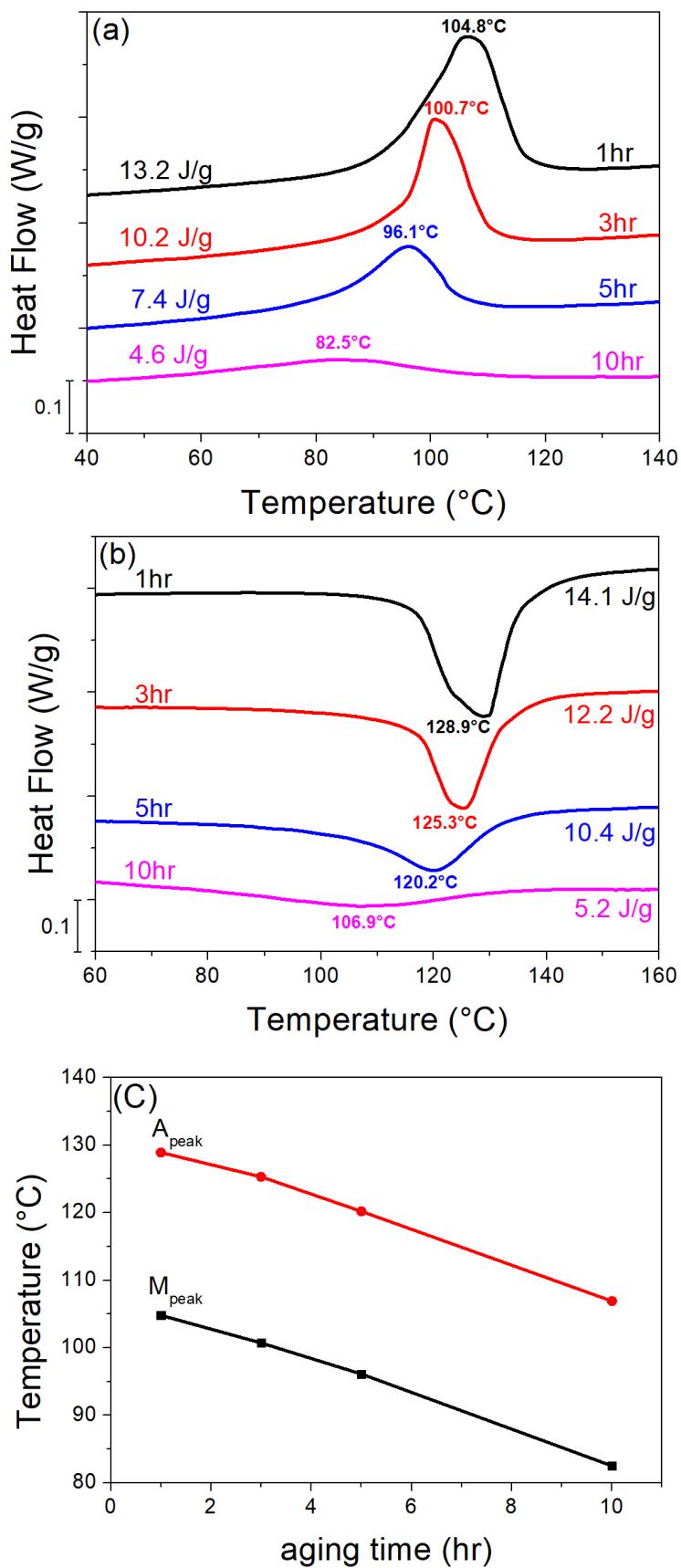


圖 4- 54 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經 $500^{\circ}C$ 不同時效時間之 DSC 結果
(a)降溫(b)升溫(c)時效時間對相變態峰值溫度統整

圖 4-54 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經 $500^{\circ}C$ 不同時效時間之 DSC 結果(a)降溫(b)升溫
(c)時效時間對相變態峰值溫度統整。



4-2-2 As-spun 箔帶 XRD 量測實驗

圖 4-55 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶在常溫下的 XRD 結果。根據結果顯示，在常溫下 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的繞射峰可以對應到 B19 相的鋒值，代表在常溫下 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶皆為 B19 相。主要是因為添加了 Cu、Pd，使得 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 的相變態為 B2 相與 B19 相之間的相變態，圖 4-49(a)的 DSC 結果顯示 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶在常溫下已完全相變態，可以說明，常溫下的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶為單相 B19 相。

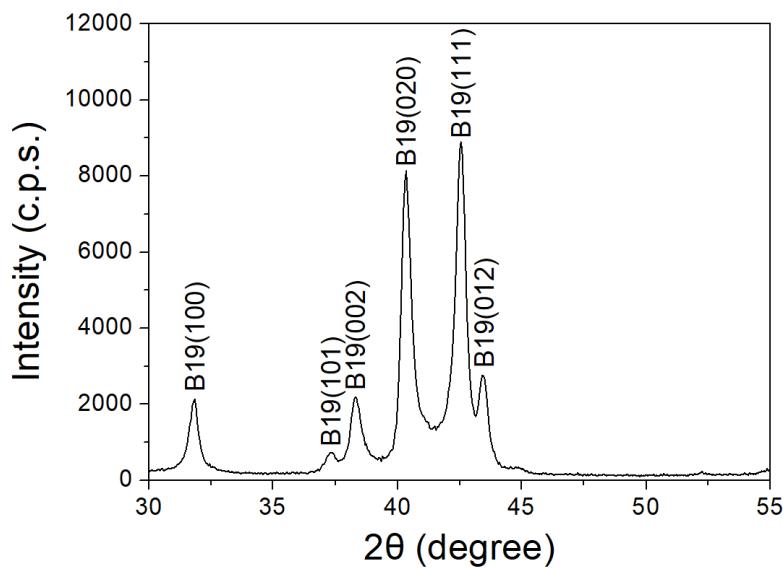


圖 4-55 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 在常溫下之 XRD 結果

4-2-3 箔帶比熱量測實驗

同樣，為了後續計算 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的理論溫度變化，需要獲得 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 比熱的資訊，圖 4-56 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 塊材比熱量測結果，包含藍寶石校正片從 -150 升溫至 $100^{\circ}C$ 的熱流結果、 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 塊材從 -150 升溫至 $100^{\circ}C$ 的熱流結果，將結果搭配空鋁盤的數據計算出 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 的 C_p 值，如圖 4-56(c)所示。在本研究中，關於 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的超彈性測試是在 $160^{\circ}C$ 下進行，因此選擇 $0.65(J/g \cdot ^{\circ}C)$ 作為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的比熱值。

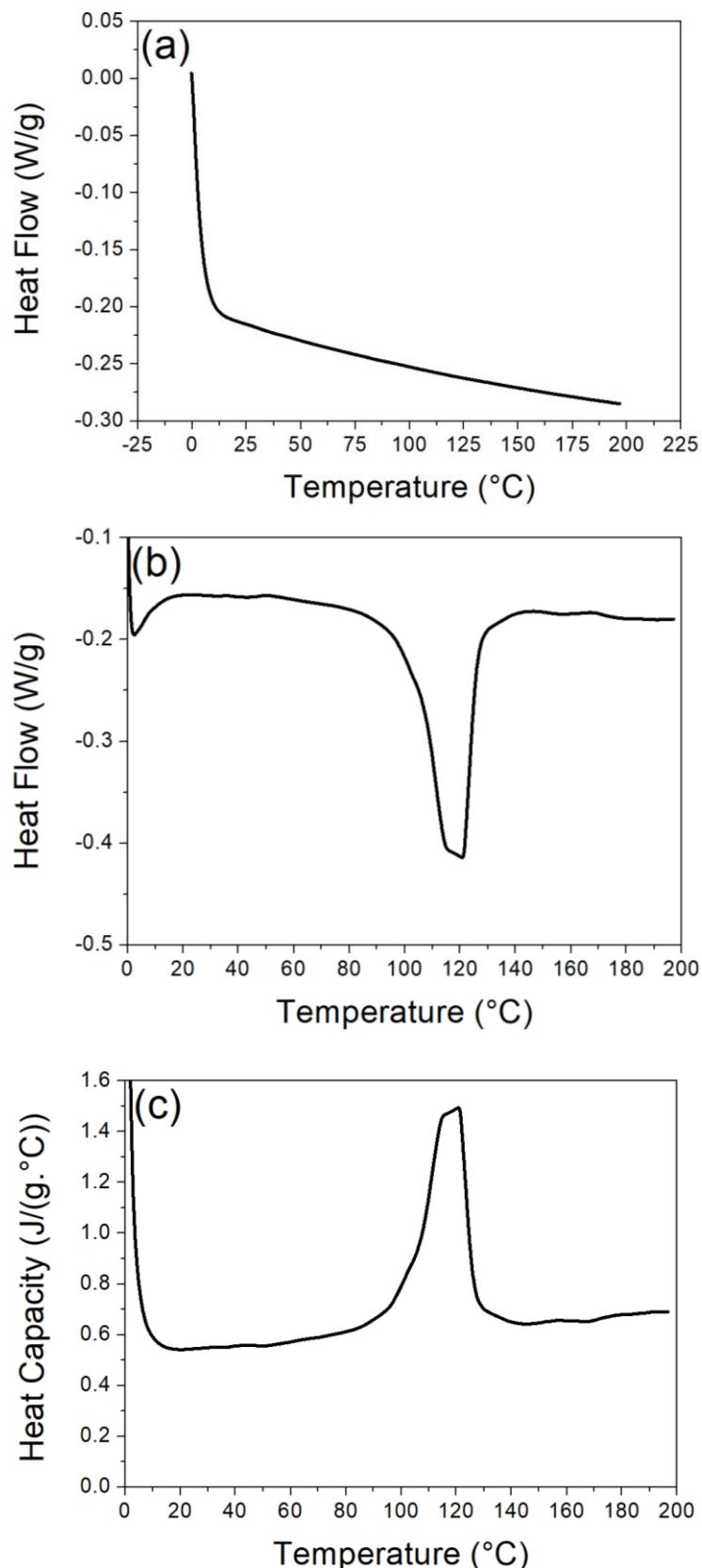


圖 4- 56 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 塊材比熱量測結果
 (a)藍寶石校正片 (b)試片 (c)比熱計算值



4-2-4 時效箔帶微結構實驗

4-2-1 中 DSC 的結果提到 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經過時效處理後可能會產生析出物，本實驗將時效處理的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶進行 SEM 的拍攝，希望能觀察到析出物的樣貌。

圖 4-57 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經過 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時後，經過研磨以及腐蝕後在光學顯微鏡下觀察到的金相。可以看出材料的晶粒，與 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶相似，箔帶內部存在許多不同大小的晶粒，但未觀察到明顯的析出物。圖 4-58 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經過 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時後的 SEM 背相散射電子影像結果，由圖中可以看出較為深色的對比，除了有體積較大的黑點外，基地內部也存在著許多小黑點，經由 EDS 成分分析結果發現，黑色對比的成分其 Ti:Pd 比例為 2:1，且根據先前文獻[74]， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經過時效會產生 Ti_2Pd 析出物，因此判斷圖 4-58 中的析出物為 Ti_2Pd 析出物。

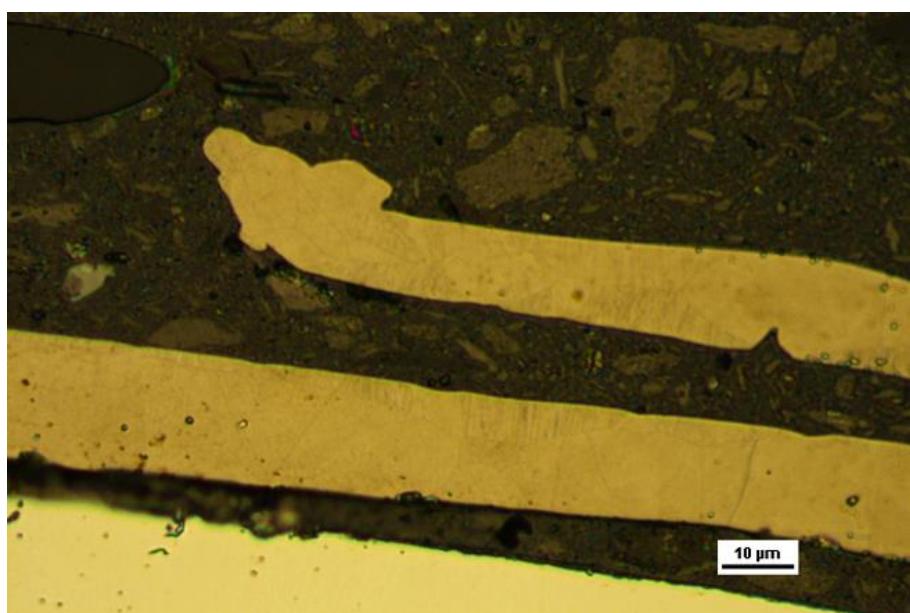


圖 4-57 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時的光學顯微鏡影像

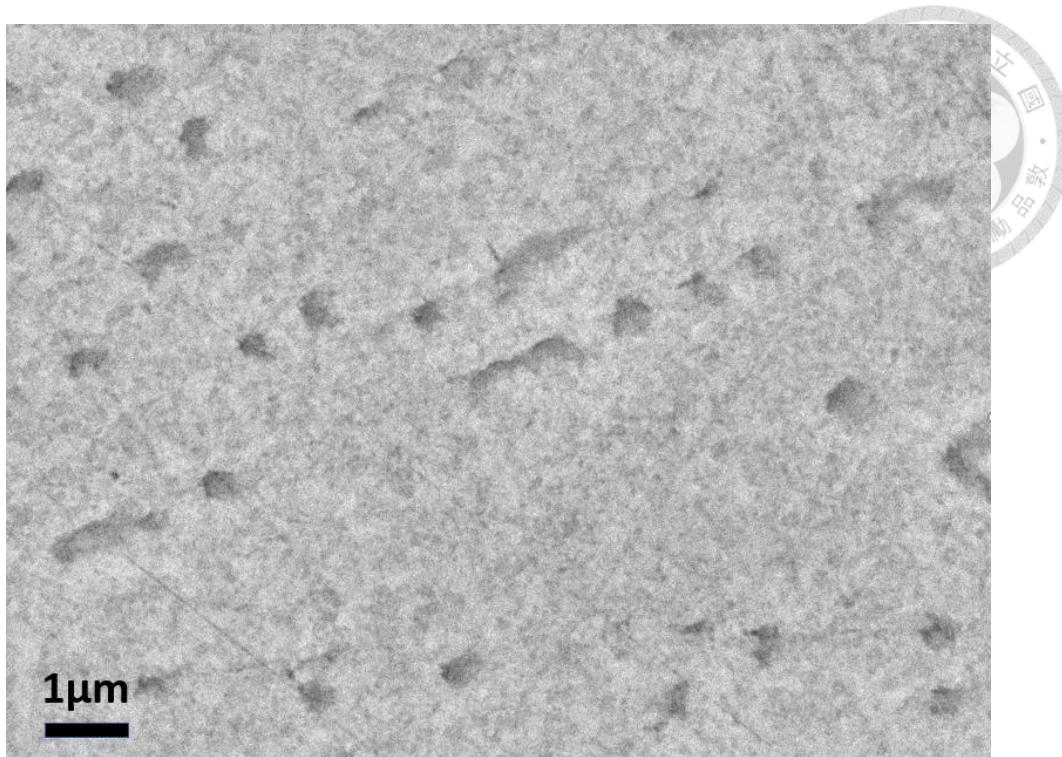


圖 4- 58 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時後的 SEM 背相散射電子影像結果

4-2-5 時效箔帶 XRD 量測實驗

經由上一章的結果發現， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶經過 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時可能會產生 Ti_2Pd 析出物，為了更進一步確認析出物的存在，將經過 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶進行 XRD 分析，圖 4-59 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時的箔帶在常溫下之 XRD 結果。可以發現，除了 B19 的繞射峰之外，還可以觀察到 Ti_2Pd 繞射峰的出現，說明 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶經過 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時會產生 Ti_2Pd 的析出物。

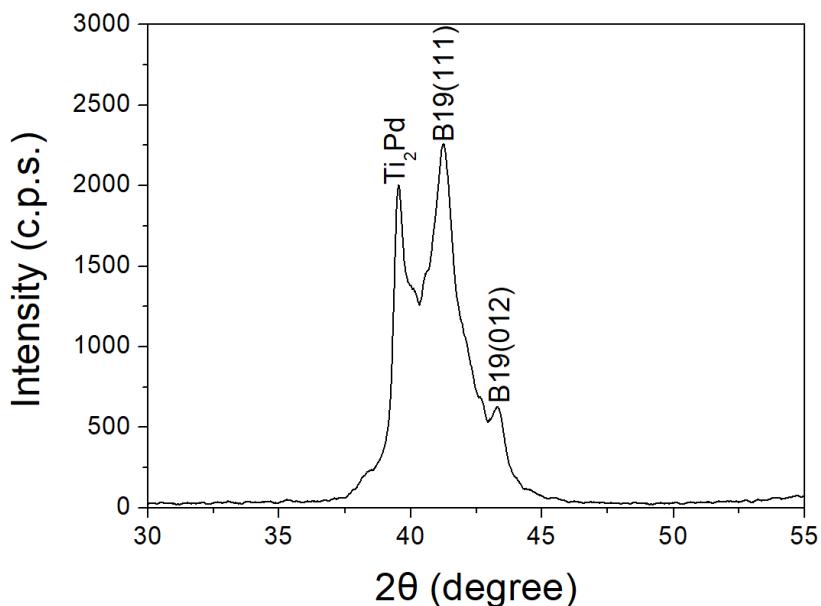


圖 4-59 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 經 $500^{\circ}C$ 時效 10 小時的箔帶在常溫下之 XRD 結果

4-2-6 箔帶熱循環穩定性實驗

反覆的相變態有時會對相變態溫度產生影響，在循環相變態的過程中，相變態溫度變化的幅度以及相變態溫度達穩定狀態的循環次數會是材料熱循環穩定性的指標，因此本章節將針對 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 與時效合金箔帶熱循環穩定性進行測試。

圖 4-60 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶熱循環至 100 次的 DSC 曲線圖。可以觀察到在 100 次循環過程中， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶皆為一階相變態，且隨著循環次數的上升，相變態溫度有下降的現象。圖 4-61 是將 DSC 曲線圖的結果進行整理，。在第一次循環的時候，麻田散體相變態峰值溫度為 $116.9^{\circ}C$ ，麻田散體逆變態峰值溫度為 $134.6^{\circ}C$ ，到第 10 次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 $112^{\circ}C$ ，較第一次下降 4.2% ，麻田散體逆變態相變態溫度為 $129.6^{\circ}C$ ，較第一次下降 3.7% ；到第 100 次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 $107.5^{\circ}C$ ，較第一次下降 8% ，麻田散體逆變態相變態溫度為 $126.3^{\circ}C$ ，較第一次下降 6.2% 。

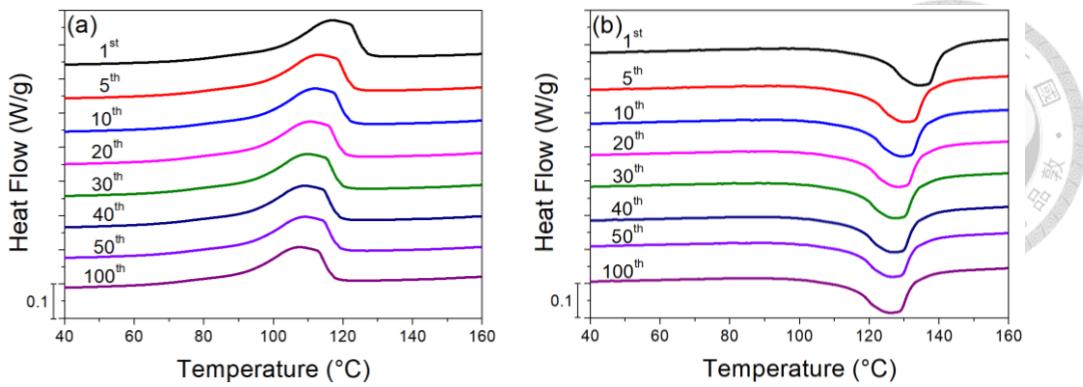


圖 4-60 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ as-spun 热循環至 100 次 DSC 曲線圖

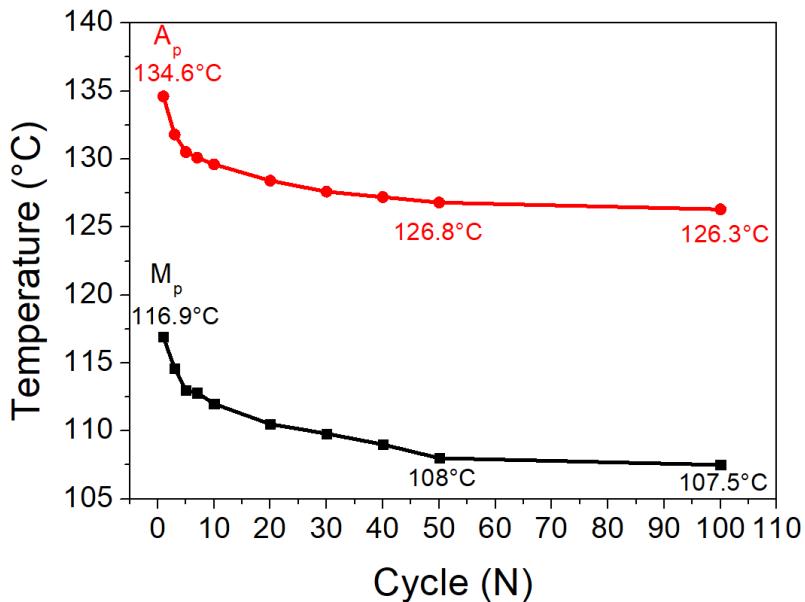


圖 4-61 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ as-spun 热循環次數與相變態溫度統整

由上述結果可以發現，Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ as-spun 箔帶在熱循環的過程中其相變態溫度會大幅度下降，說明其熱循環穩定性有改善的空間，於是本研究嘗試利用時效的方式，觀察時效對於 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶的影響。

圖 4-62 為 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 400°C 時效 1 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖，可以觀察到在 100 次循環過程中，Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ as-spun 箔帶同樣皆為一階相變態。將 DSC 曲線圖的結果進行整理如圖 4-63。在第一次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 109°C，麻田散體逆變態相變態溫度為 125.2°C，到第 10 次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 105.3°C，較第一次下降 3.4%，麻田散體逆變態相變態溫度為 121.3°C，較第一次下降 3.1%，到第 100 次循環的時候，麻田散體

相變態溫度為 104.1°C ，較第一次下降 4.5%，麻田散體逆變態相變態溫度為 119.5°C ，較第一次下降 4.6%。

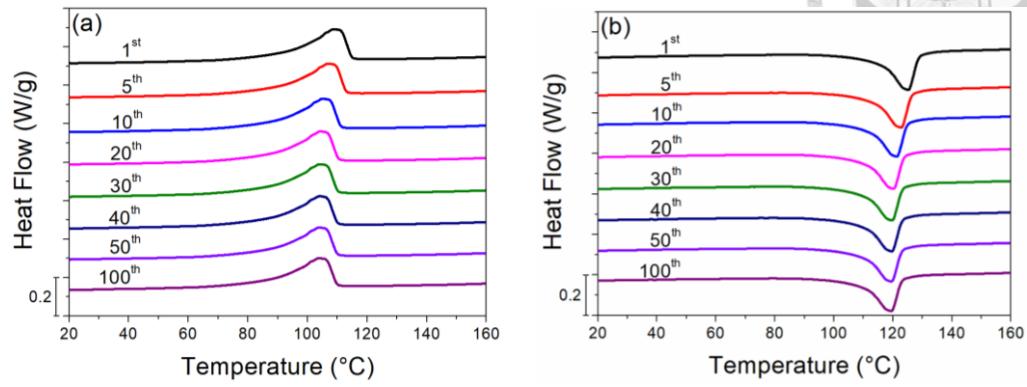


圖 4-62 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 400°C 時效 1 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖
(a) 降溫 (b) 升溫

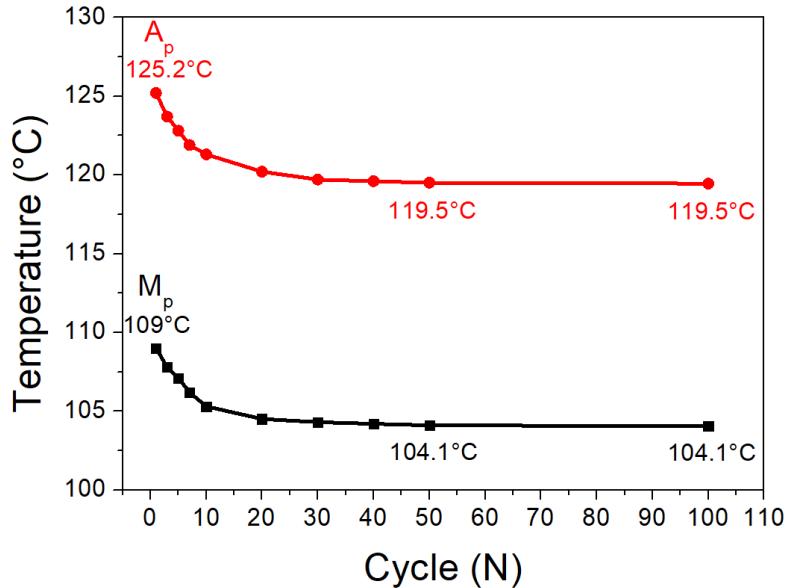


圖 4-63 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 400°C 時效 1 小時熱循環次數與相變態溫度統整

圖 4-64 為 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 500°C 時效 1 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖，將 DSC 曲線圖的結果進行整理如圖 4-65。在第一次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 101.8°C ，麻田散體逆變態相變態溫度為 122.1°C ，到第 10 次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 98.5°C ，較第一次下降 3.2%，麻田散體逆變態相變態溫度為 121°C ，較第一次下降 0.9%，到第 100 次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 97.7°C ，較第一次下降 4%，麻田散體逆變態相變態溫度為 121°C ，較第一次下降 0.9%。

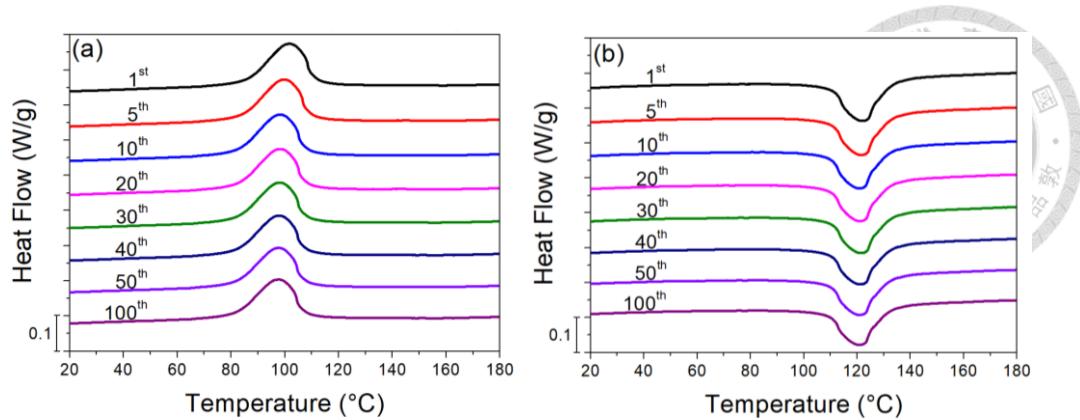


圖 4-64 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ $500^{\circ}C$ 時效 1 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖
(a) 降溫 (b) 升溫

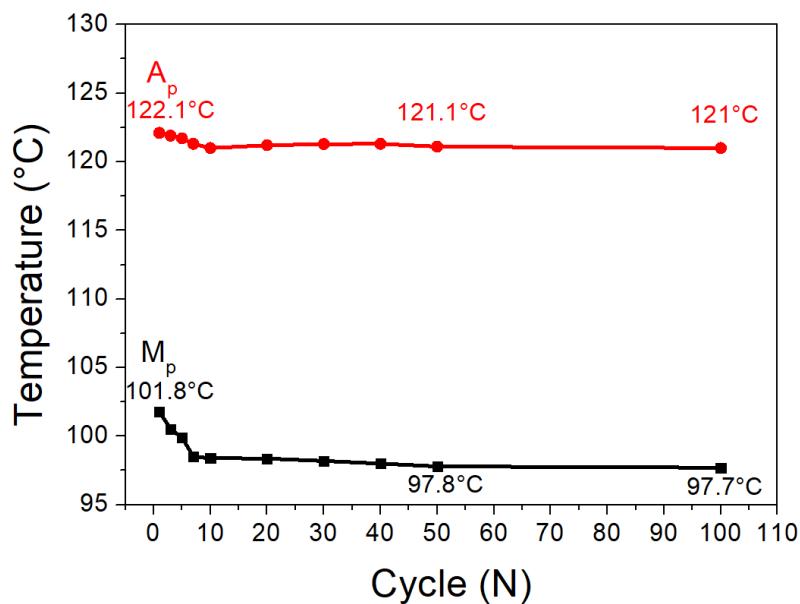


圖 4-65 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ $500^{\circ}C$ 時效 1 小時熱循環次數與相變態溫度統整

圖 4-66 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ $500^{\circ}C$ 時效 3 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖，將 DSC 曲線圖的結果進行整理如圖 4-67。在第一次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 $92.5^{\circ}C$ ，麻田散體逆變態相變態溫度為 $115.2^{\circ}C$ ，到第 10 次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 $91^{\circ}C$ ，較第一次下降 1.6% ，麻田散體逆變態相變態溫度為 $113.4^{\circ}C$ ，較第一次下降 1.6% ，到第 100 次循環的時候，麻田散體相變態溫度為 $90.2^{\circ}C$ ，較第一次下降 2.5% ，麻田散體逆變態相變態溫度為 $113.2^{\circ}C$ ，較第一次下降 1.7% 。

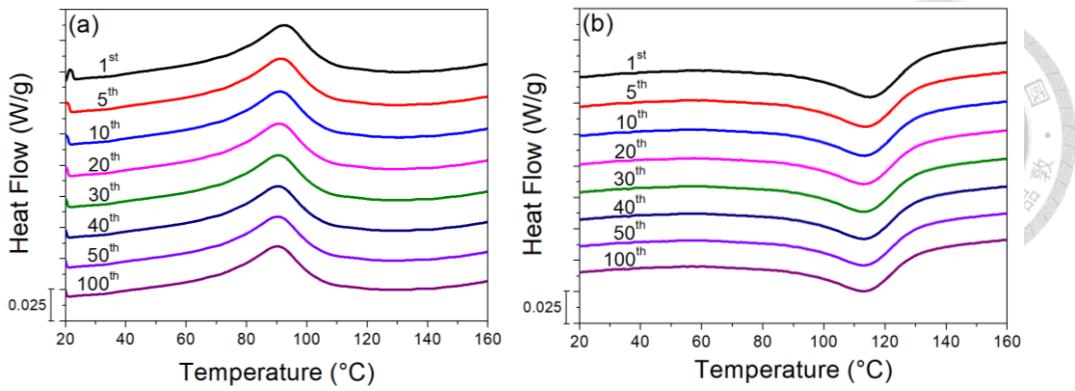


圖 4- 66 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ $500^{\circ}C$ 時效 3 小時熱循環至 100 次 DSC 曲線圖

(a) 降溫 (b) 升溫

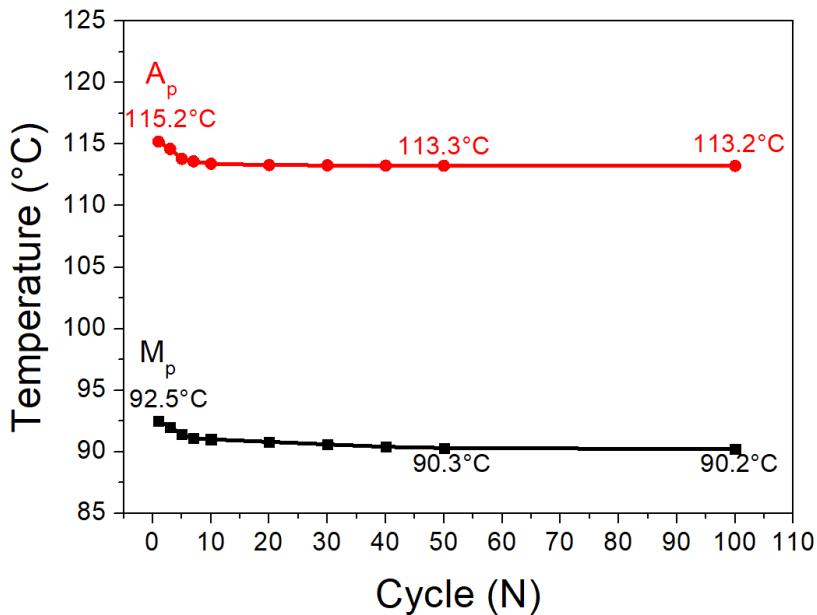


圖 4- 67 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ $500^{\circ}C$ 時效 3 小時熱循環次數與相變態溫度統整

首先觀察圖 4-60~4-67，可以發現無論是何種條件，在熱循環次數上升的過程中，相變態溫度皆會有下降的現象，主要是因為在升降溫的過程中，材料產生相變態，而每一次的相變態皆會引入差排，差排周圍的應力場會阻礙麻田散體相變態，因此需要更高的過冷度來增加麻田散體相變態的驅動力，因此發生麻田散體相變態溫度下降的現象[28]，而循環過程中差排不斷累積，最終逐漸達到飽和，因此相變態溫度的變化趨於平緩。

比較不同熱處理條件的箔帶，可以看出 as-spun 的箔帶在熱循環的過程中相變態溫度下降的幅度最大，且大約在 50 次熱循環以後相變態溫度趨於穩定，

400°C 時效 1 小時的箔帶，在熱循環過程中的相變態溫度下降的幅度較 as-spun 的箔帶小很多，以麻田散體相變態來說，下降幅度從 8% 減至 4.5%，且大約在 30 次循環以後相變態溫度趨於穩定，較 as-spun 箔帶早。而 500°C 時效 1 小時和 3 小時的箔帶，其熱循環穩定性都有更加提升的現象，不僅相變態溫度下降幅度更小之外，大約在 10 次循環以後相變態溫度趨於穩定，因此可以判斷， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶經過時效後產生的析出物能提升熱循環穩定性，因為析出物的產生提升材料強度，減少熱循環時母相與麻田散體相介面所生成的差排數量，因而使得材料內差排密度較低，相變態溫度下降幅度較小而相變態溫度較穩定。總體來說，400°C 時效 1 小時的箔帶，其析出物較小，仍然有效的提升箔帶的熱循環穩定性，而 500°C 時效的箔帶析出物較大，對於熱循環穩定性的提升更加明顯。

4-2-7 箔帶形狀記憶效應

本章將針對 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶形狀記憶效應進行分析與討論，圖 4-68 為 as-spun 箔帶形狀記憶效應實驗結果，以 50MPa 為間隔，施加定應力的條件下進行變溫，觀察應變的變化。由圖可以看出隨著施加應力的上升，形狀記憶效應圖形有應變增加、圖形右移的現象，箔帶最終在 200MPa 的應力條件下破壞。

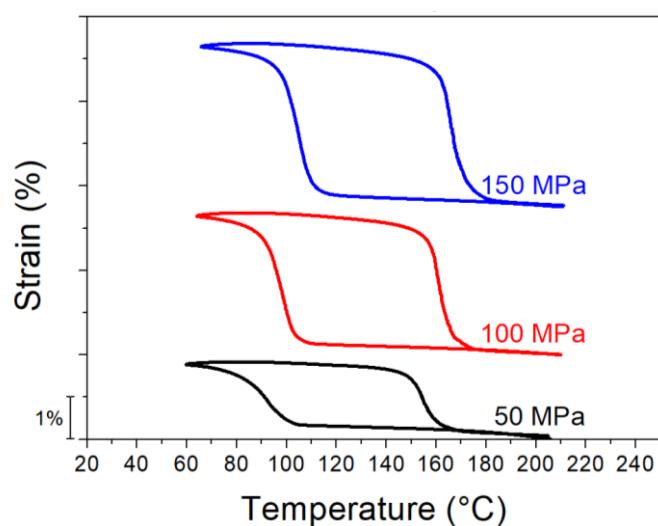


圖 4-68 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶之形狀記憶效應曲線

圖 4-69 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶所受應力與各項應變的關係圖。在 50MPa、100MPa、150MPa 的應力條件下進行升降溫的過程中，箔帶的最大應變分別為 1.75%、3.27%、3.78%，而殘留應變分別為 0%、0.01%、0.036%，相變態應變分別為 1.75%、3.36%、3.74%，可以看出，最大應變從 50MPa 到 100MPa 有明顯增加，而從 100MPa 到 150MPa 最大應變的增加幅度減少，在殘留應變的部分則可以發現即使施加應力達 150MPa，仍然沒有明顯的殘留應變產生。從圖 4-9 可以看出最大應變應該還有上升的空間，另外，相變態應變仍然緊貼著最大應變，代表目前材料的應變幾乎完全由相變態貢獻。

圖 4-70 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶相變態溫度與應力的關係圖。由圖 4-70 可以看出相變態溫度與施加應力的斜率在麻田散體相變態起始、結束溫度以及麻田散體相逆變態起始、結束溫度都是接近的。將相變態溫度與施加應力的結果進行線性回歸，麻田散體相變態起始溫度、麻田散體相變態結束溫度、逆麻田散體相變態起始溫度、逆麻田散體相變態結束溫度與施加應力的斜率分別為 9.7 MPa/°C、9.4 MPa/°C、10.4 MPa/°C、8.3 MPa/°C。

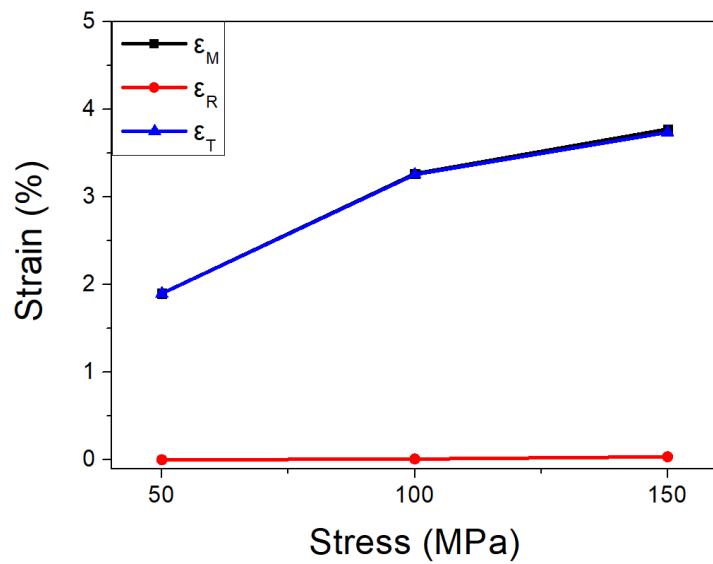


圖 4-69 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶施加應力與各項應變關係圖

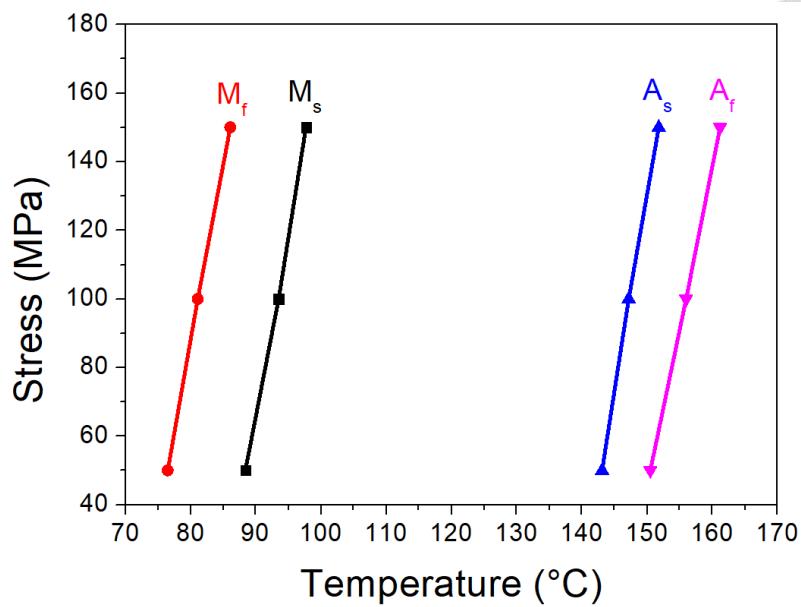


圖 4- 70 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶相變態溫度與應力的斜率關係圖

為了計算理論熵變與理論溫度變化，將 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶的 DMA 結果整理如圖 4-71，將溫度與應變取斜率得到如圖 4-72 結果，依照 4-1-7 所述之方法計算理論熵值變化，結果如圖 4-73 所示。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa 的條件下麻田散體相變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $-4.9 J/Kg\cdot K$ 、 $-16.1 J/Kg\cdot K$ 、 $-26.3 J/Kg\cdot K$ ，而在麻田散體逆變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $6.1 J/Kg\cdot K$ 、 $17.5 J/Kg\cdot K$ 、 $28.8 J/Kg\cdot K$ 。

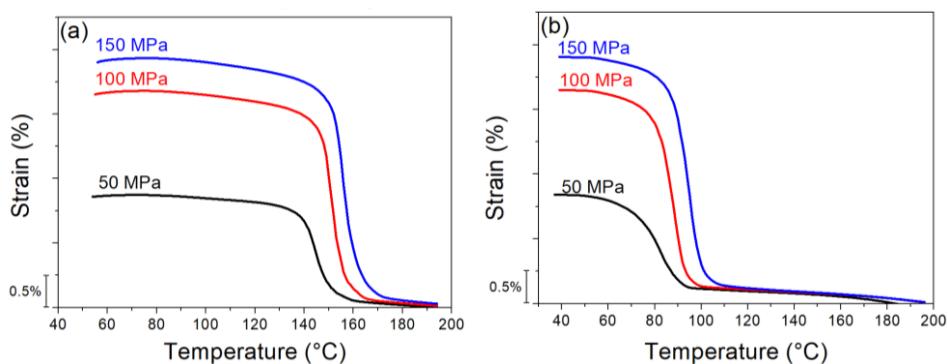


圖 4- 71 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶溫度與應變關係圖(a)升溫(b)降溫

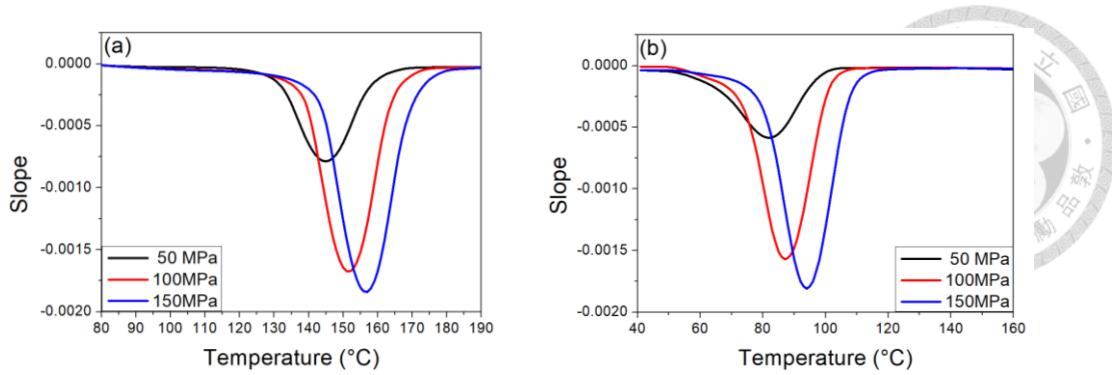


圖 4- 72 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ as-spun 箔帶溫度對應變斜率圖(a)升溫(b)降溫

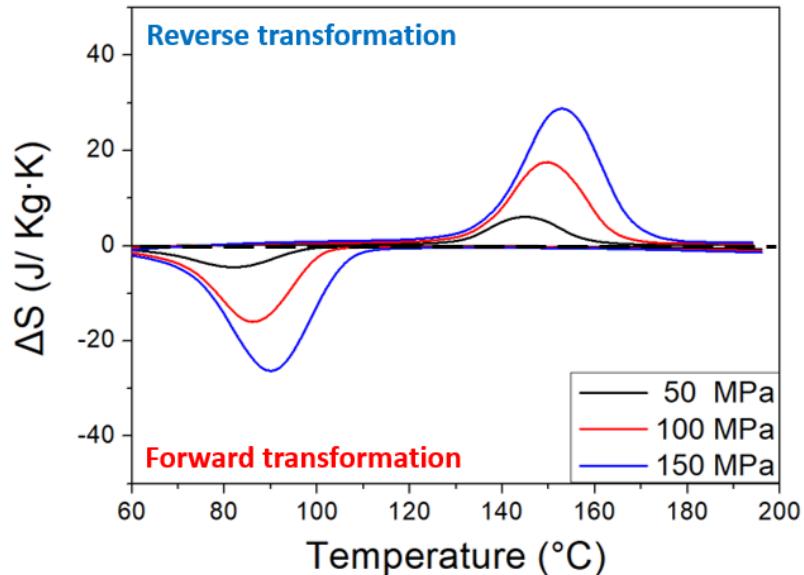


圖 4- 73 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ as-spun 箔帶溫度對熵變圖

同樣利用熵值變化計算得到箔帶在不同工作溫度下的彈熱效應理論溫度變化如圖 4-74 所示。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa 的條件下，最大的升溫量為 3.3°C、11.9°C、19.7°C，最大的降溫量為 4.2°C、12.3°C、20.4°C。

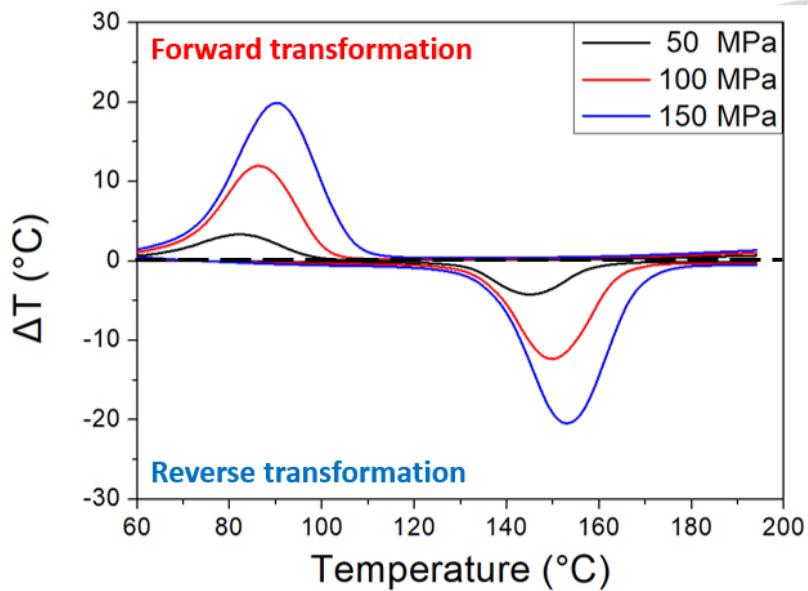


圖 4-74 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ as-spun 箔帶工作溫度對彈熱效應理論溫度變化圖

從 4-1-7, Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe₂ 箔帶的形狀記憶效應結果得知，冷滾過後的箔帶可在較大的應力下進行形狀記憶效應，因此本研究也對於 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶進行冷滾，期望達到相同的效果。

圖 4-75 為經過冷加工 5% Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶形狀記憶效應實驗結果，同樣以 50MPa 為間隔，施加定應力的條件下進行變溫，觀察應變的變化，最終箔帶在 250MPa 的應力下破壞，破壞的應力條件較未冷滾的箔帶高。

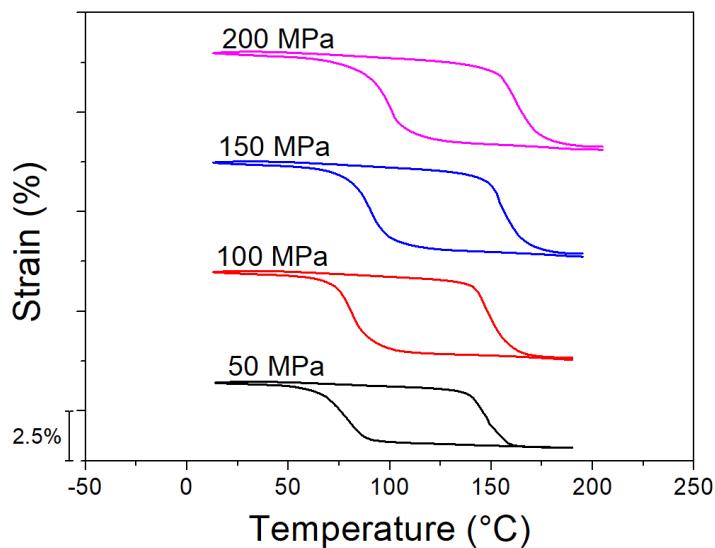


圖 4-75 冷加工 5% 箔帶形狀記憶效應實驗結果

圖 4-76 為冷加工 5% 的箔帶所受應力與各項應變的關係圖。在 50MPa、100MPa、150MPa、200MPa 的應力條件下進行升降溫的過程中，箔帶的最大應變分別為 2.3%、4.4%、4.7%、4.8%，而殘留應變分別為 0%、0.12%、0.16%、0.2%，相變態應變分別為 2.3%、4.28%、4.54%、4.60%。可以明顯的看出，最大應變從 50MPa 到 100MPa 有明顯增加，到 100MPa 以後，上升幅度開始減少。殘留應變是從 100MPa 開始出現，且隨著應力的上升而增加。從圖 4-76 可以看出最大應變在 200MPa 趨於平緩，另外，相變態應變逐漸脫離最大應變，趨近於定值，代表目前箔帶內部的相變態接近全部發生。

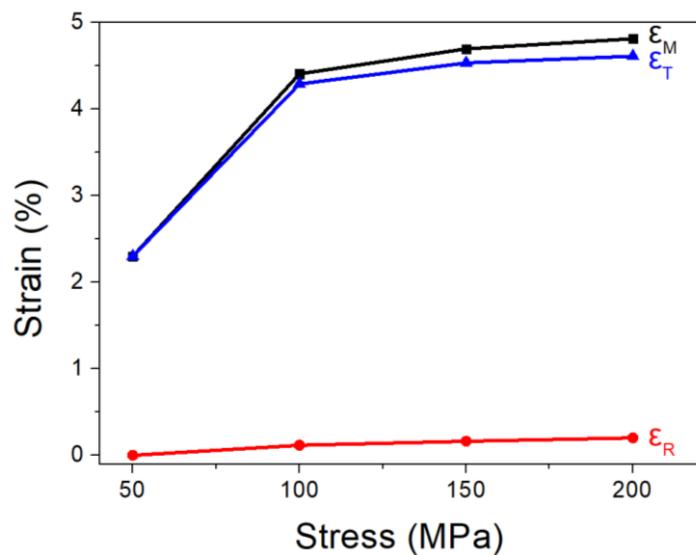


圖 4-76 冷加工 5% 箔帶所受應力與各項應變的關係圖

圖 4-77 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 冷加工 5% 箔帶相變態溫度與應力的斜率關係圖，由圖可以看出斜率都是接近的。麻田散體相變態起始溫度、麻田散體相變態結束溫度、逆麻田散體相變態起始溫度、逆麻田散體相變態結束溫度與應力的斜率分別為 $9.3 \text{ MPa/}^{\circ}\text{C}$ 、 $9.4 \text{ MPa/}^{\circ}\text{C}$ 、 $10.3 \text{ MPa/}^{\circ}\text{C}$ 、 $9.1 \text{ MPa/}^{\circ}\text{C}$ ，與未冷滾的箔帶結果相近。

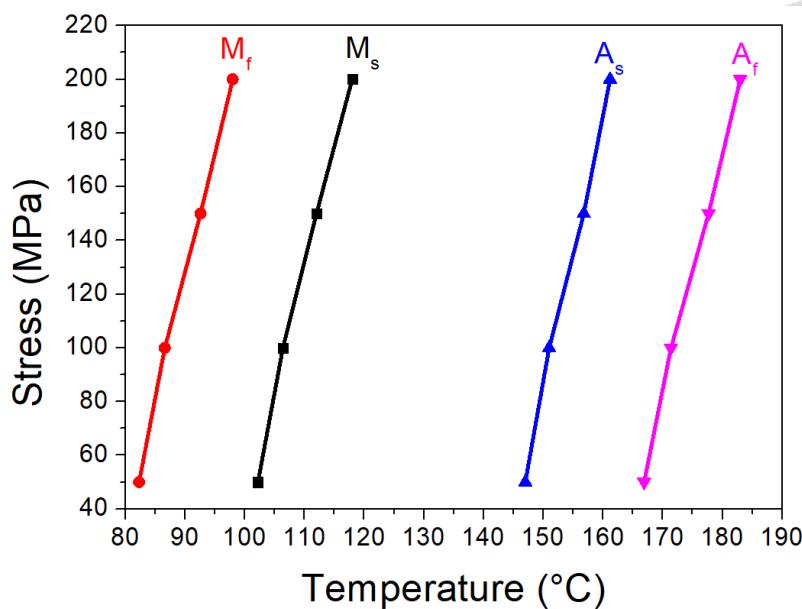


圖 4- 77 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 冷加工 5% 箔帶相變態溫度與應力的斜率關係圖

以相同方法計算理論熵變可以得到圖 4-78 的結果。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa 的條件下進行麻田散體相變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $-8.1 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-20.5 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-28.3 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-32.5 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ ，而在麻田散體逆變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $10.1 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $23.3 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $33.4 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $40.2 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 。

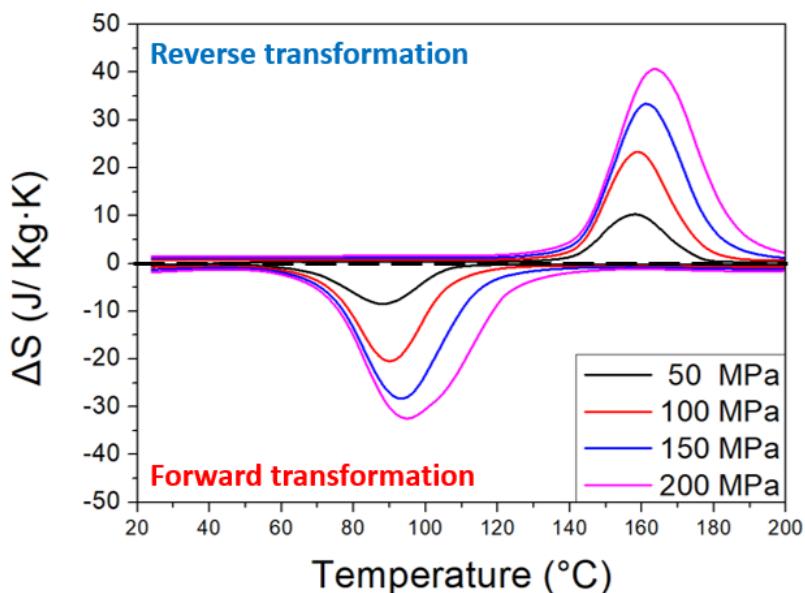


圖 4- 78 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 冷加工 5% 箔帶溫度對熵變圖

圖 4-79 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 冷加工 5% 箔帶工作溫度對彈熱效應理論溫度變化圖。施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa 的條件下，最大的升溫量為 $5.1^{\circ}C$ 、 $12.3^{\circ}C$ 、 $17.3^{\circ}C$ 、 $19.9^{\circ}C$ ；最大的降溫量為 $6.3^{\circ}C$ 、 $14.2^{\circ}C$ 、 $20.7^{\circ}C$ 、 $24.8^{\circ}C$ ，相較於未冷滾的箔帶，理論最大降溫量多出 $4.4^{\circ}C$ ，有更好的冷卻效果。

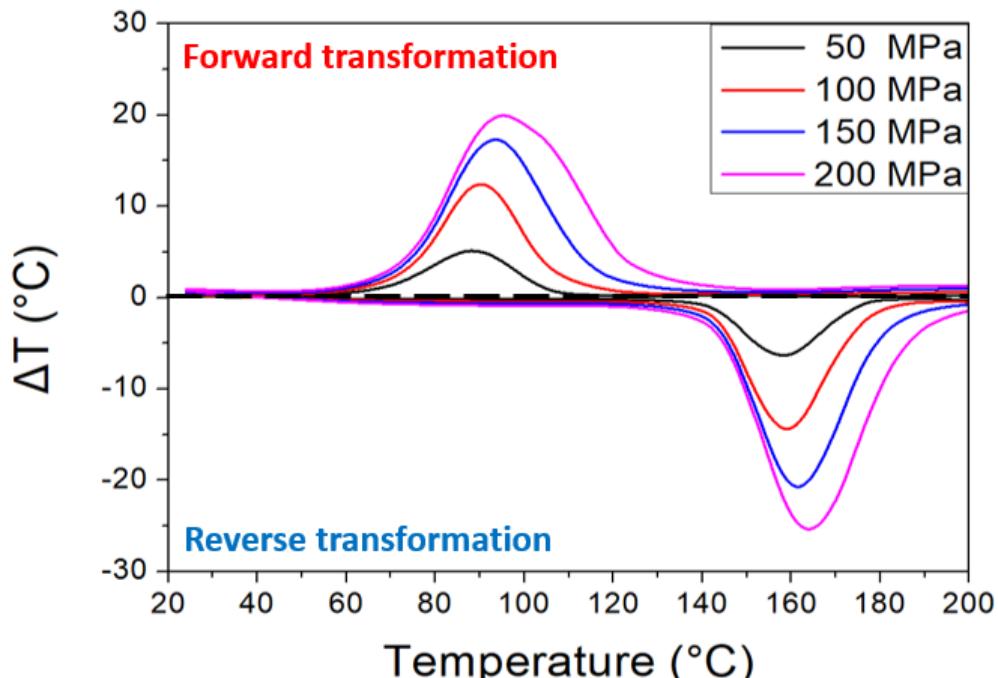


圖 4-79 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 冷加工 5% 箔帶工作溫度對彈熱效應理論溫度變化圖

由於冷滾 5% 的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶表現出較好的機械性值，因此進一步將加工量提升到 10%，觀察是否能獲得更好的效果。

圖 4-80 為經過冷加工 10% 箔帶形狀記憶效應實驗結果，仍然以 50MPa 為間隔，施加定應力的條件下進行變溫，觀察應變的變化，冷加工 10% 的合金箔帶在 300MPa 的應力下破壞，能承受的應力值較冷滾 5% 的箔帶更高。

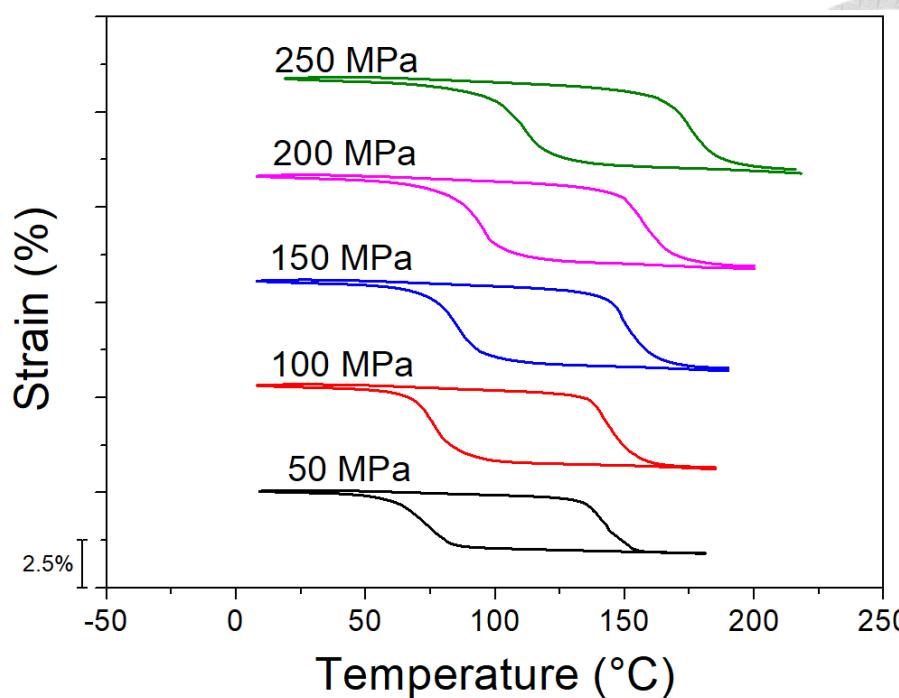


圖 4-81 80 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀冷加工 10% 箔帶形狀記憶效應實驗結果

圖 4-81 為 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀冷加工 10% 的箔帶所受應力與各項應變的關係圖。在 50MPa、100MPa、150MPa、200MPa、250MPa 的應力條件下進行升降溫的過程中，箔帶的最大應變分別為 2.5%、4.4%、4.7%、4.8%、4.9%，而殘留應變分別為 0%、0.1%、0.15%、0.18%、0.25%，相變態應變分別為 2.5%、4.3%、4.55%、4.62%、4.65%。同樣從 100MPa 開始出現殘留應變，且隨著應力的上升而增加，在 250MPa 時，殘留應變上升幅度大，從圖 4-81 可以看出，與冷滾 5% 的試片相同，最大應變在 200MPa 趨於平緩，相變態應變逐漸脫離最大應變，趨近於定值，代表目前箔帶內部的相變態接近完全發生。

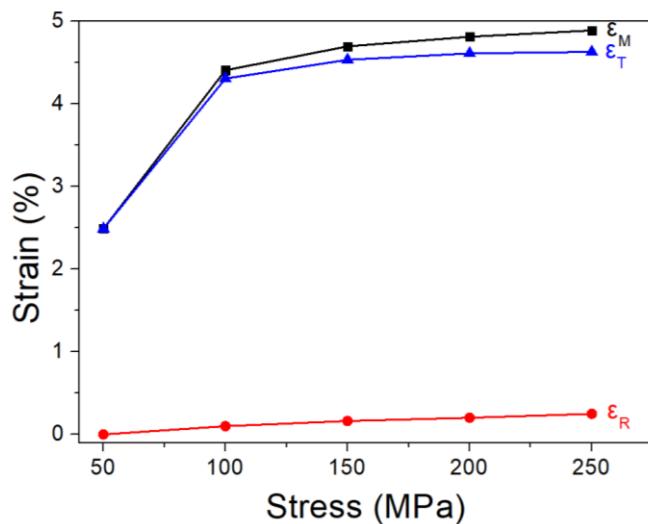


圖 4-81 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 冷加工 10% 的合金箔帶所受應力與各項應變的關係圖

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 冷加工 10% 箔帶理論熵變化如圖 4-82 所示。在施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa、250 MPa 的條件下，麻田散體相變態的最大熵值變化分別為 $-8.5 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-20.6 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-28.7 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-32.6 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $-35.3 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ ，而在麻田散體逆變態的過程中，最大的熵值變化分別為 $10.3 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $23.5 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $34.1 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $40.7 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 、 $43.9 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 。

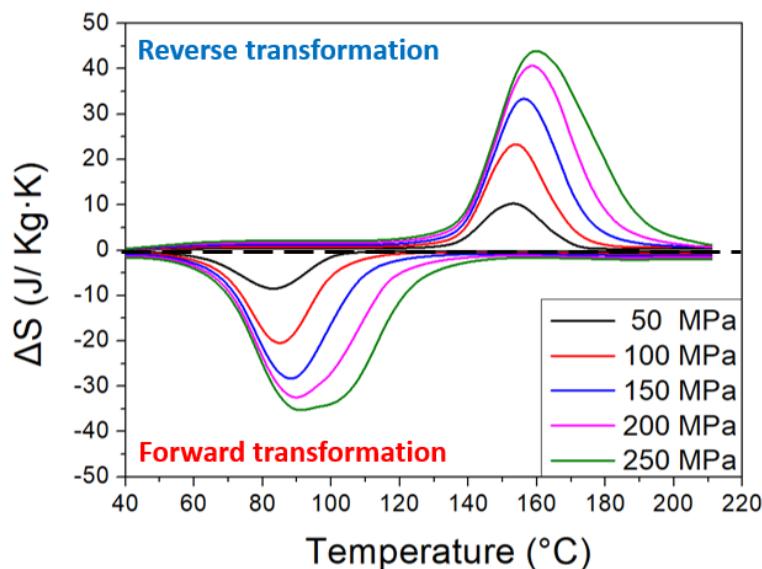


圖 4-82 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 冷加工 10% 箔帶溫度對熵變圖

以相同方法計算 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 冷加工 10% 箔帶溫度變化，結果如圖 4-83 所示。施加應力至 50 MPa、100 MPa、150 MPa、200 MPa、250 MPa 的條件下，最大的升溫量為 $5.8^{\circ}C$ 、 $12.5^{\circ}C$ 、 $17.7^{\circ}C$ 、 $19.9^{\circ}C$ 、 $21.4^{\circ}C$ ，最大的降溫量為 $6.5^{\circ}C$ 、 $14.4^{\circ}C$ 、 $21.5^{\circ}C$ 、 $25.2^{\circ}C$ 、 $26.1^{\circ}C$ ，相較於冷加工 5%，冷加工 10% 的理論溫降進一步多出 $1.3^{\circ}C$ 。

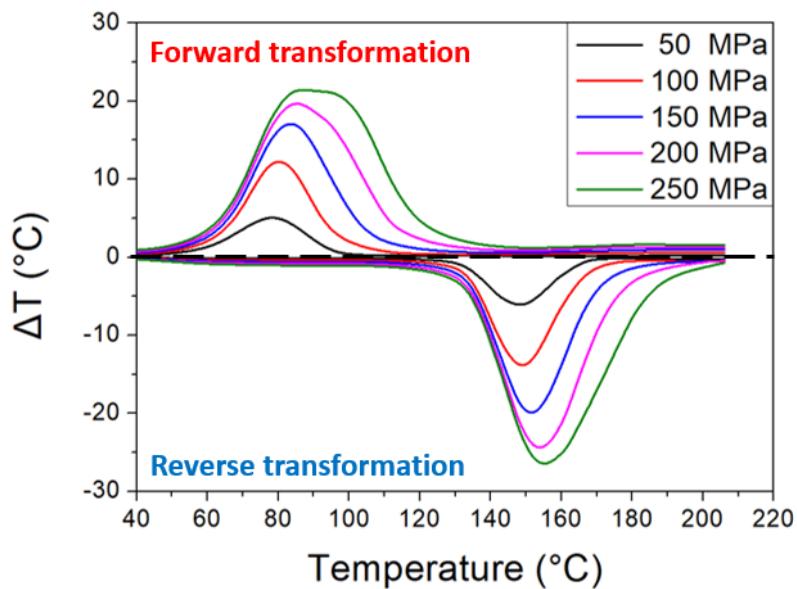


圖 4-83 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 冷加工 10% 箔帶工作溫度對溫度變化圖

比較 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶在未冷加工、冷加工 5% 與冷加工 10% 的形狀記憶效應結果可以發現隨著冷加工量的上升，箔帶可以在較高的應力下進行形狀記憶效應，進一步可以提升材料的理論熵變化與理論溫度變化，因此可以說明，在進行冷加工後， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的材料性能可以較好的進行運用。觀察圖 4-69、4-81 可以發現，在 50MPa 的應力下，未冷加工的最大應變最小，冷滾 10% 的最大應變最大，由應力與各項應變的關係圖可以看出在 50~100MPa 的區間，最大應變上升的幅度最大，100MPa 之後上升幅度減少，若以未冷滾的箔帶來說，在平均受力 50MPa 的條件下，因為厚度不均的原因，各處受到的應力量值變動很大，因此各處貢獻的最大應變加總後之結果較冷加工後的箔帶小，說明冷加工有提升應力均勻分布的效果，使得 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶在麻田散體相逆變態的過

程中，理論熵值變化從 $20.4 \text{ J/ Kg}\cdot\text{K}$ 提升至 $26.1 \text{ J/ Kg}\cdot\text{K}$ ，理論溫降從 20.4°C 提升至 26.1°C 。



4-2-8 箔帶拉伸試驗

從形狀記憶效應的實驗中得到了 C-C 斜率，藉由改變環境溫度觀察箔帶超彈性臨界應力的變化，也可以得到 C-C 斜率，並與 4-2-6 的結果進行對照，超彈性臨界應力的定義如圖 4-84 所示。

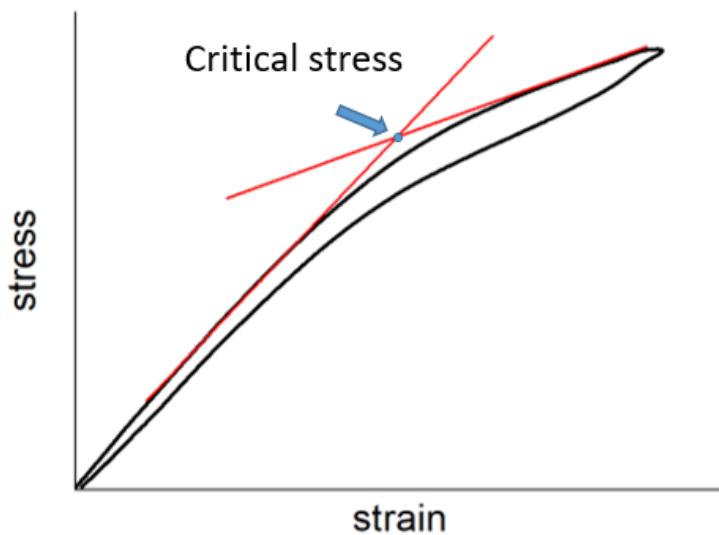


圖 4-84 臨界應力示意圖

圖 4-85 為 as-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶於不同操作溫度下的 2%超彈性曲線。箔帶從 160°C 開始，每間隔 5°C 紀錄一次超彈性曲線，直到箔帶於 185°C 破壞，從圖中可以觀察到 as-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶之相變態臨界應力會隨著操作溫度上升而增加。若進一步將相變態臨界應力與操作溫度做整理，如圖 4-86，觀察到當操作溫度從 160°C 上升到 185°C 時，相變態臨界應力從 255 MPa 增加到 422 MPa ，並得到操作溫度與相變態應力的斜率約為 8.5 MPa/K ，此結果與圖 4-70 之結果相近。

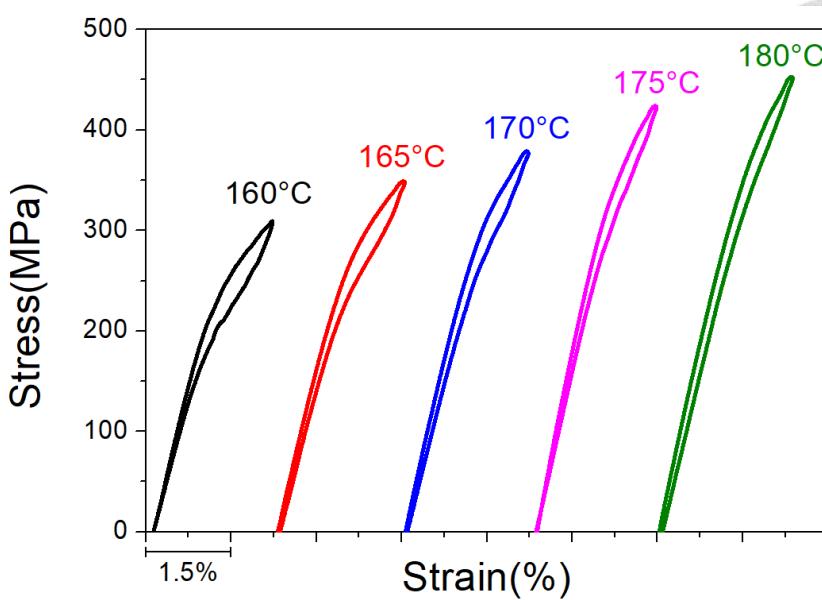


圖 4- 85 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ as-spun 箔帶溫度對溫度變化圖

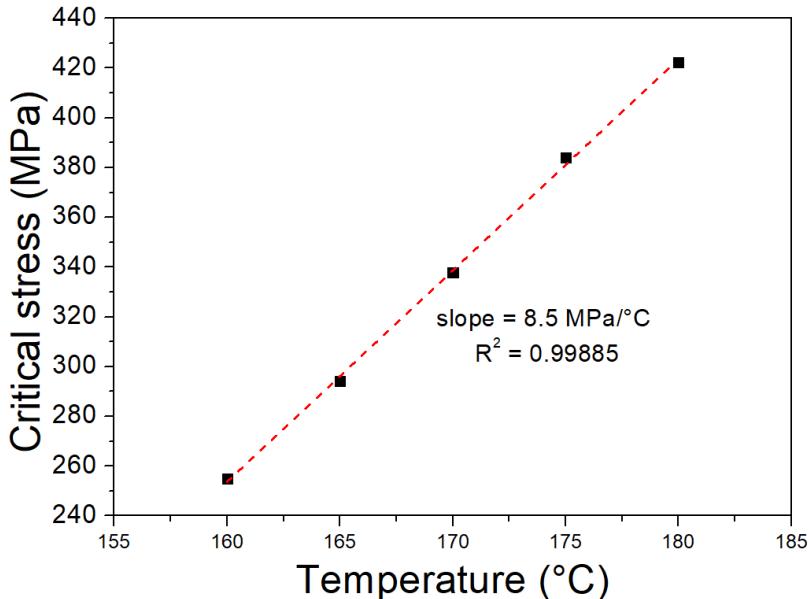


圖 4- 86 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ as-spun 箔帶於不同操作溫度之相變態臨界應力與斜率

接著，為了瞭解 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶原始的超彈性行為與應變分布情形，對 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ as-spun 箔帶在 160°C 的環境下進行拉伸測試並使用 DIC 進行應變分析。 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ as-spun 箔帶可以拉伸達 4%的平均應變，最終在 4.1% 的應變量下破壞，圖 4-87 為 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ as-spun 箔帶超彈性曲線。
 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 在受力的過程中會產生一階相變態，根據 XRD 結果判斷是從 B2 相變態為 B19 相。 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶在 1%的應變下幾乎為彈性，但在末端可

稍微觀察到應力應變斜率的改變，而在拉伸至 2%時，開始出現較為明顯的斜率緩和，說明有相變態的產生，在 3%的應變量下， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶幾乎能夠完全回復，展現其超彈性的效能，當拉伸至 4%時， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶開始出現些許殘留應變。

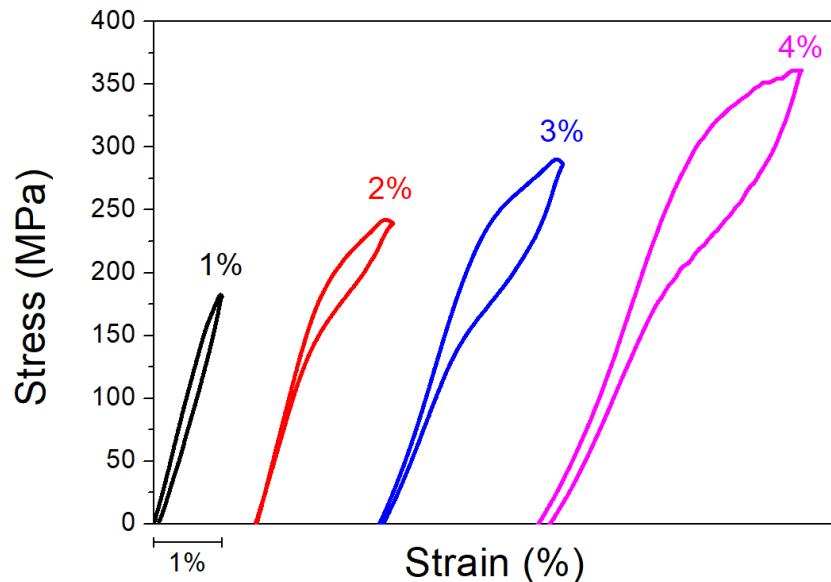


圖 4-87 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶超彈性曲線

$Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶在 4%應變量下之 DIC 應變場分析的結果正如圖 4-88 所示，從應變場的圖可以發現箔帶左上側有明顯的應變集中現象，說明應變分布並不均勻。

同樣的，為了深入了解較詳細的應變分布資訊，針對最大應變與應力歸 0 時的應變場進行分析，結果如圖 4-89 所示。觀察上圖可以得知，在 4%的應變量下，應變集中在 P1 以及往箔帶中間延伸的區域，P1 擁有最大的應變量，其值為 4.81%，而位於箔帶左下方的 P3 為應變最小的位置，其值為 2.62%，兩者相差 2.19%。在殘留應變的部分，從下圖可以看到最大應變 P1 位置有最大的殘留應變，是為 1.41%。

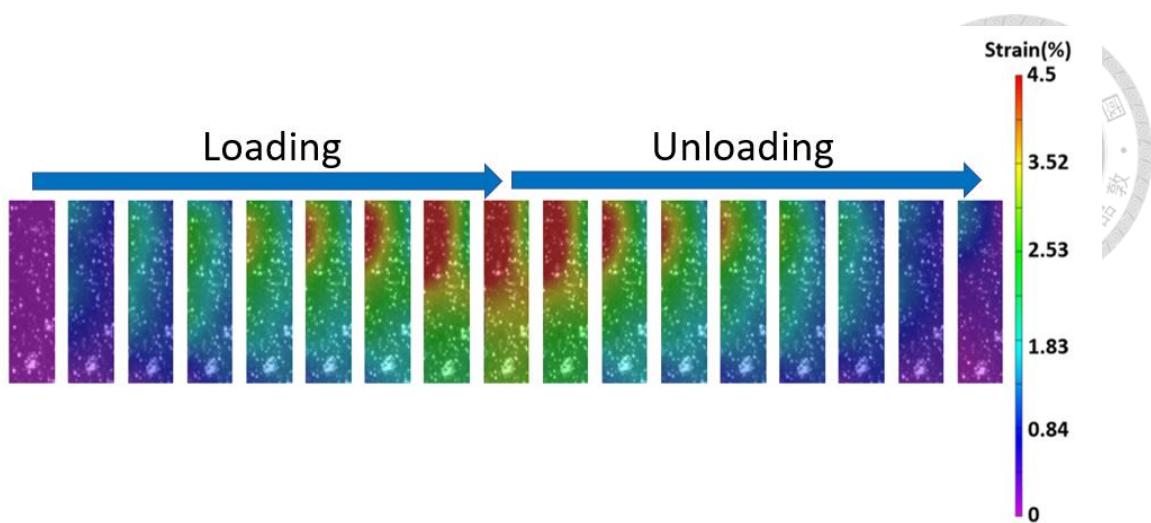


圖 4- 88 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 應變場分析結果

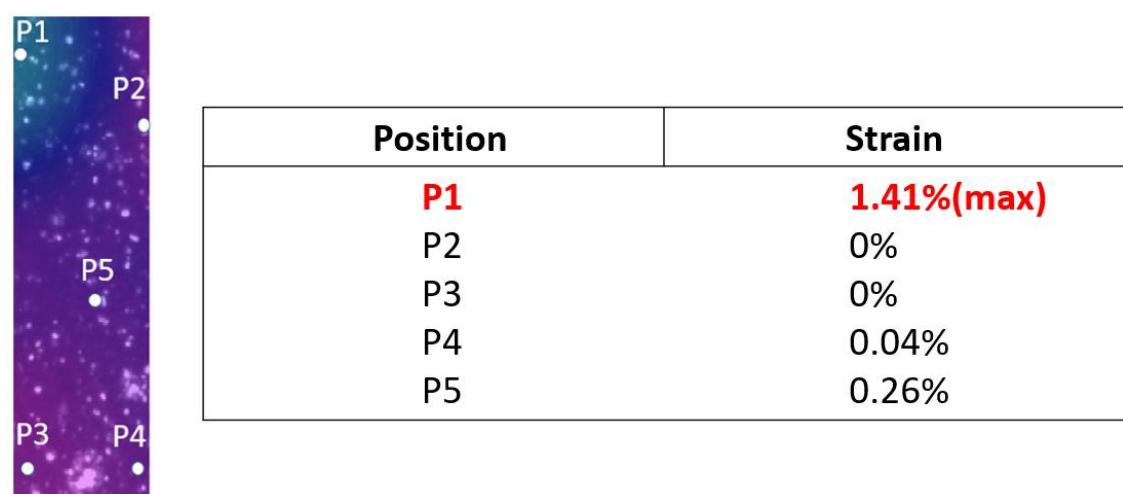
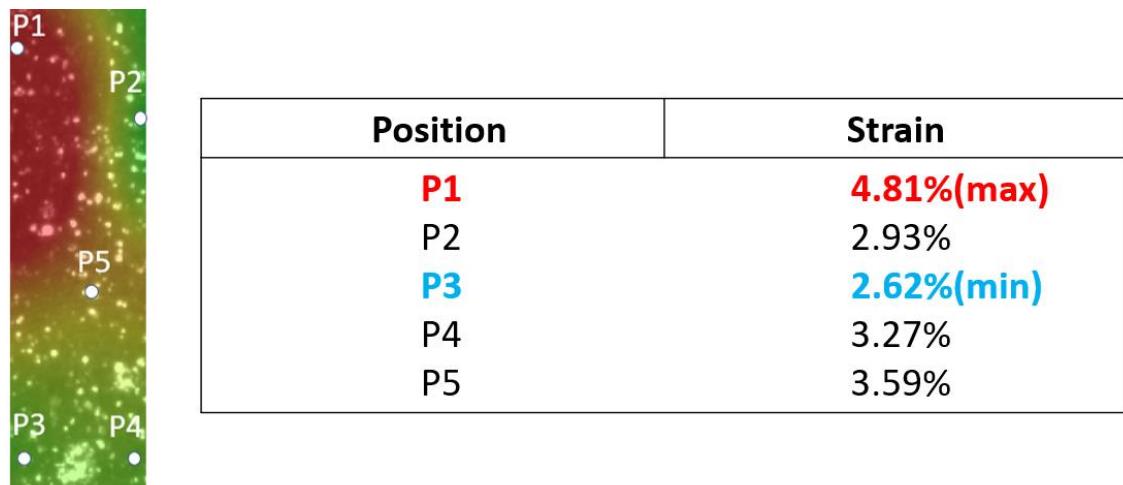


圖 4- 89 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ as-spun 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果

4-1-8 提到冷滾對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶的應變分布有明顯的效果，在確定 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 同樣有應變分布不均問題的同時，本研究嘗試藉由冷滾的方式來改善 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 的應變分布情形，並對於不同加工量的箔帶進行應變分布的比較。



4-2-9 不同加工量箔帶之厚度分布

為了比較冷加工量對於厚度的影響，觀察不同加工量的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶厚度截面，並將厚度進行統計。圖 4-90 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶冷滾 5% 後的切面圖，紅色虛線內的是箔帶。由圖中可以觀察到箔帶厚度差異不大，但是仍有小部分凹凸的現象。圖 4-91 為箔帶在冷滾前後的厚度比例分布圖，冷滾前，厚度分布於 $18\mu m \sim 21\mu m$ ，平均厚度為 $19.51\mu m$ ，在冷滾之後，厚度分布於 $18\mu m \sim 20\mu m$ ，平均厚度為 $18.5\mu m$ ，可以看出經過冷滾之後厚度在變薄的同時也變得較為均勻。

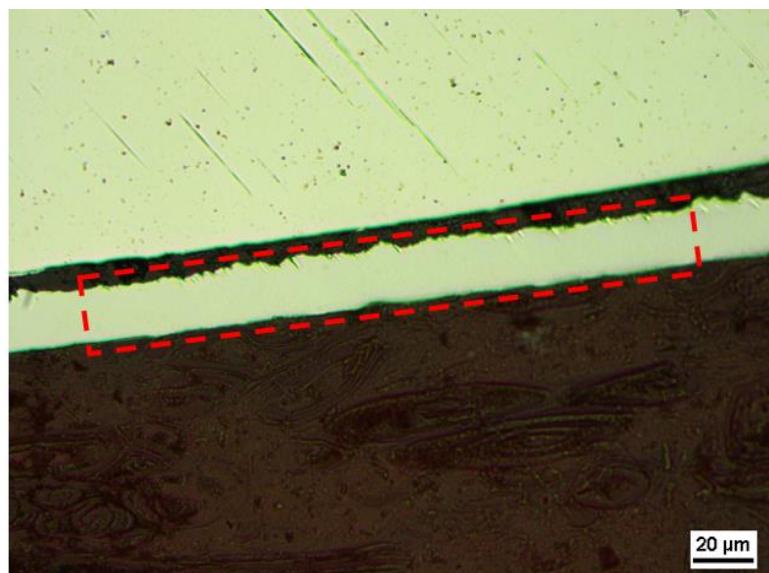


圖 4-90 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶冷滾 5% 後的切面圖

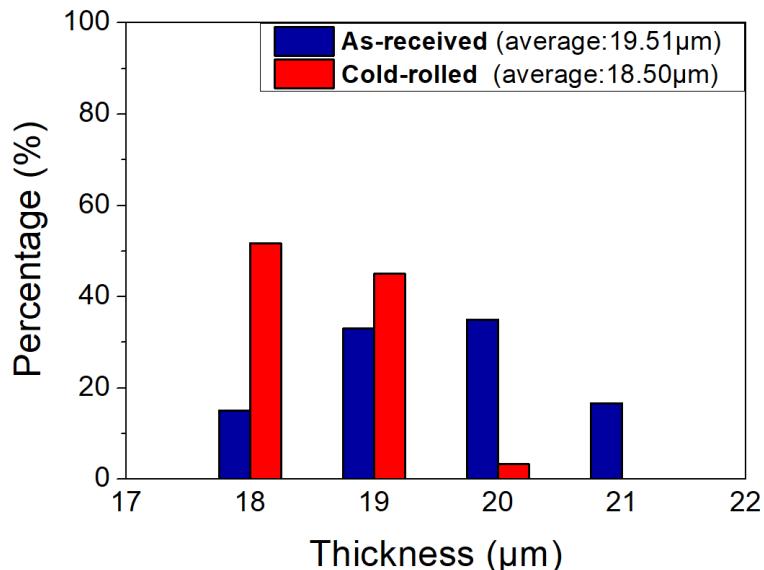


圖 4- 91 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶冷滾 5%前後的厚度比例分布



圖 4-92 為 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶冷滾 10%後的切面圖。由圖中可以觀察到箔帶厚度更加均勻，凹凸的差異進一步的減小。圖 4-93 為箔帶在冷滾前後的厚度比例分布圖，在冷滾前，厚度分布於 $18\mu\text{m} \sim 21\mu\text{m}$ ，平均厚度為 $19.2\mu\text{m}$ ，在冷滾之後，厚度分布於 $17\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ，平均厚度為 $17.3\mu\text{m}$ ，可以觀察到經過冷滾之後厚度在變薄的同時也變得較為均勻，且相較於冷加工 5%的結果，厚度分布的集中度更高。

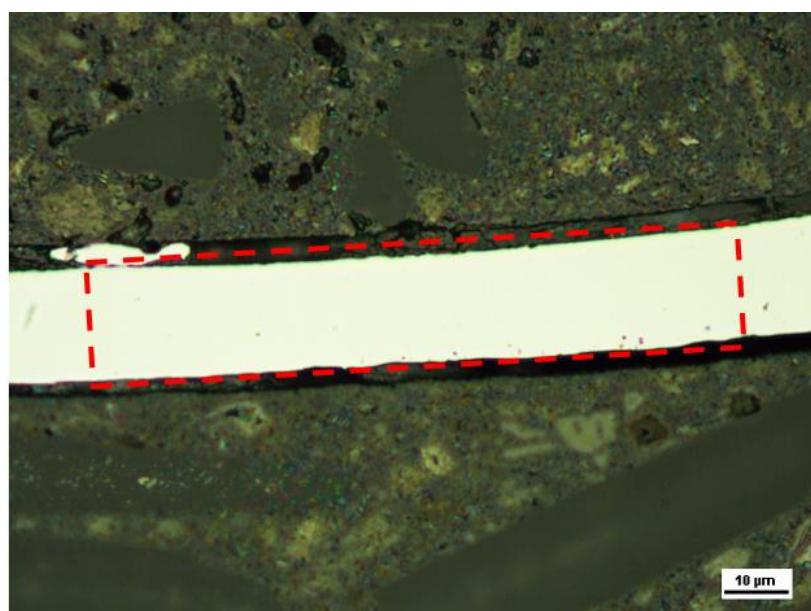


圖 4- 92 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶冷滾 10%後的切面圖

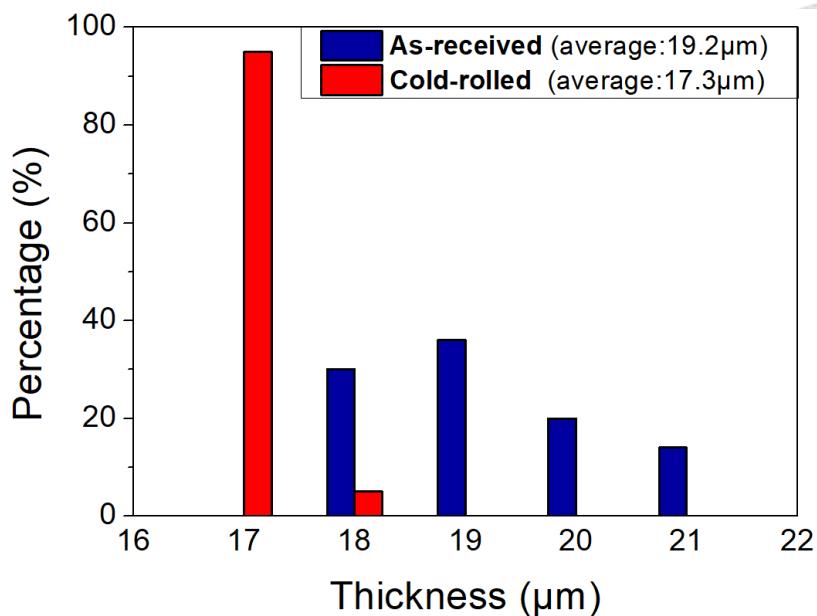


圖 4-93 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶冷滾 10%前後的厚度比例分布

4-2-10 冷滾箔帶拉伸試驗

首先是針對冷滾 5%的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶進行拉伸試驗，超彈性實驗的結果如圖 4-94 所示。冷滾 5%的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶最終在 4.3%破壞，同樣在 3%的應變下可以觀察到幾乎能夠完全回復，並在 4%應變下出現殘留應變。未冷滾的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶超彈性圖與經過冷滾的箔帶超彈性圖有形狀上的差異，經過冷滾的超彈性曲線其超彈性平台有往右上延伸的趨勢，判斷可能是麻田散體的彈性區域，而未冷滾的較無法觀察到此現象，主要是因為未冷滾的箔帶應變分布不均，由圖 4-89 上圖可以看出在平均 4%的應變量下有部分區域應變未達 3%，而 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶在 3%應變下幾乎能完全回復，因此說明部分箔帶由於應變量小導致未完全相變態成麻田散體，在將所有箔帶應力誘發成麻田散體前就因為應變集中造成箔帶破壞，而經過冷滾之後，應變分布較為均勻，箔帶整體能較一致的相變態成麻田散體，因此在超彈性曲線中能明顯看出麻田散體受到拉伸的彈性區域。



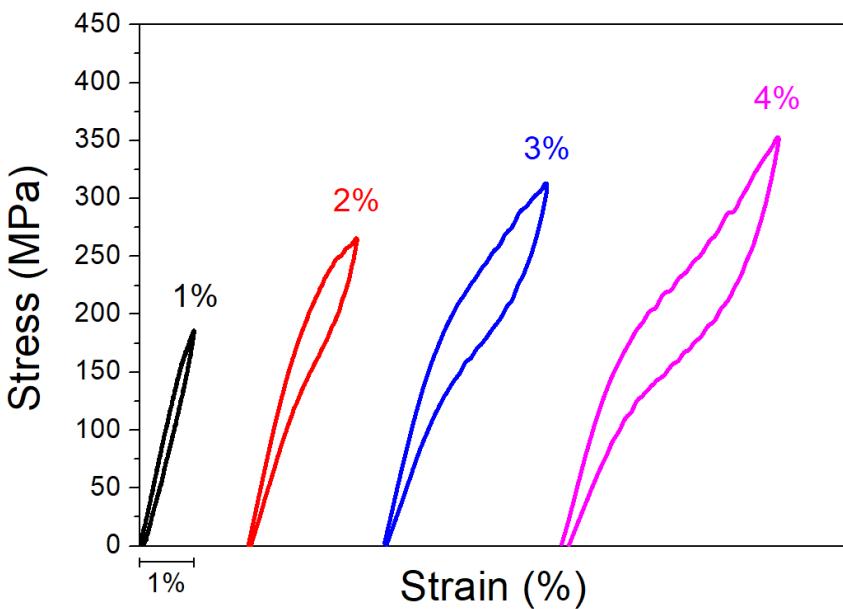


圖 4-94 冷滾 5% $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶超彈性曲線

為了觀察應變分布並驗證上述說法，對冷滾 5% 的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶進行 DIC 分析，結果如圖 4-95 所示。觀察其在拉伸至 4% 的應變分布歷程，可以看出除了部分區域應變較小以外，大致上各處應變處於較為接近的狀態，說明應變分布有較為均勻的現象。

圖 4-96 為對應變場進行更深入分析的結果，由上圖可以找到最大應變的位置 P1，其最大的應變量達 4.69%，而應變最小的位置為 P3，其應變量為 3.38%，兩者相差 1.31%。觀察到殘留應變的部分，較明顯的殘留應變位於 P1 與 P2 構成的帶狀區域，而最大的殘留位於 P1，其值為 1.09%。

由上述結果可以得知，冷滾對於 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶同樣具有使應變分布較為均勻的效果，既然 5% 的加工量有明顯的效果，或許提升加工量可以更進一步的提升效果，因此下方將針對冷滾 10% 的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶之應變分布進行分析與討論。

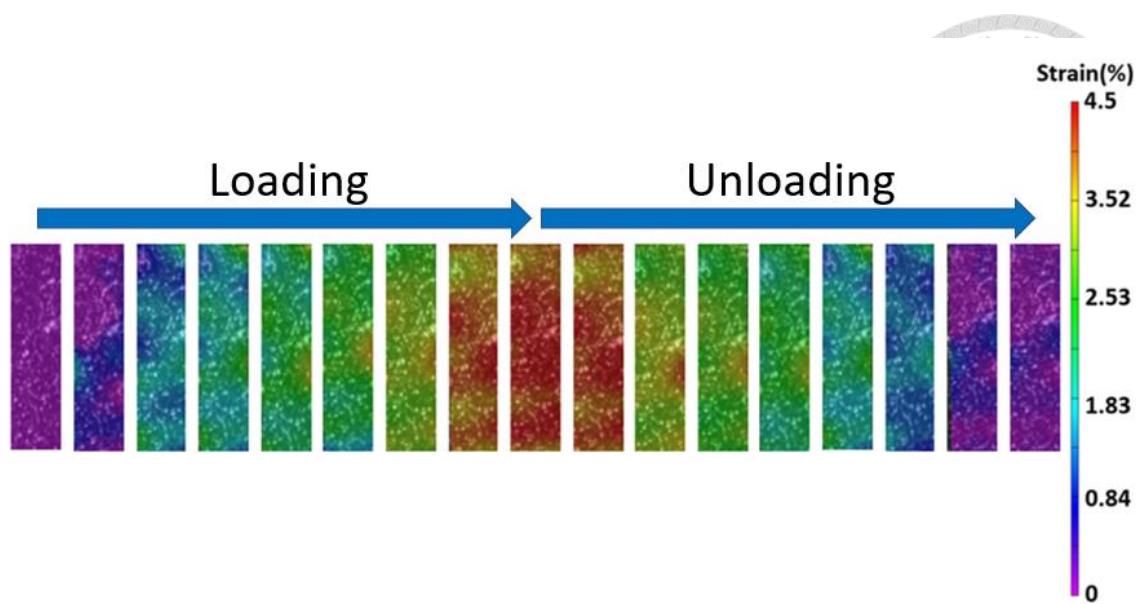


圖 4-95 冷滾 5% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 應變場分析結果

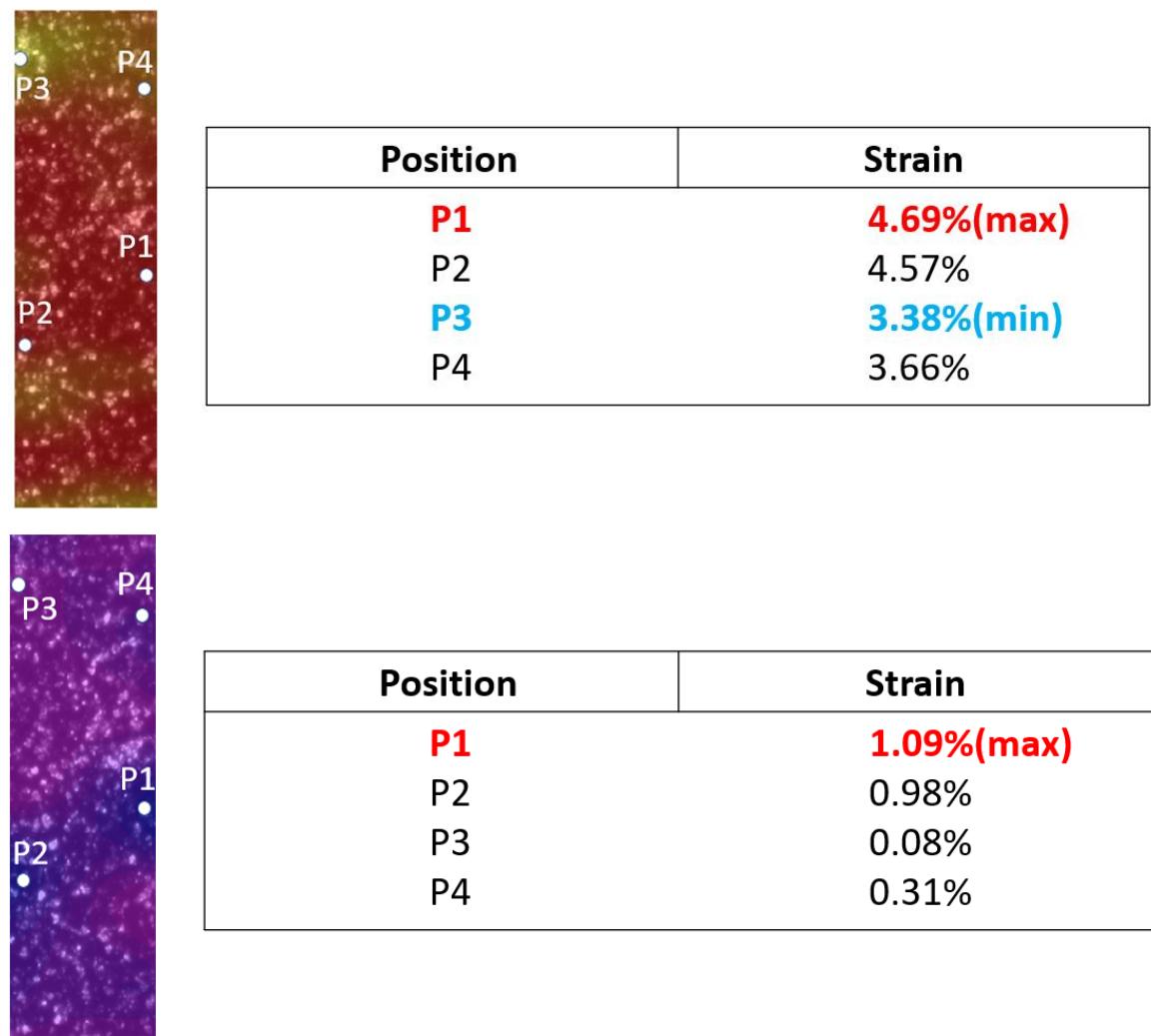


圖 4-96 冷滾 5% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶於 4% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果

對冷滾 10% 的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶進行拉伸試驗，超彈性結果如圖 4-97 所示。冷滾 10% 的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 最終在 4.6% 破壞，較未冷滾與冷滾 5% 的箔帶高，除了最大應變較高以外，冷滾 10% 的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶超彈性的圖形與冷滾 5% 的箔帶相似，說明兩者都有較為均勻的應變分布，後續也會以 DIC 分析進行驗證。

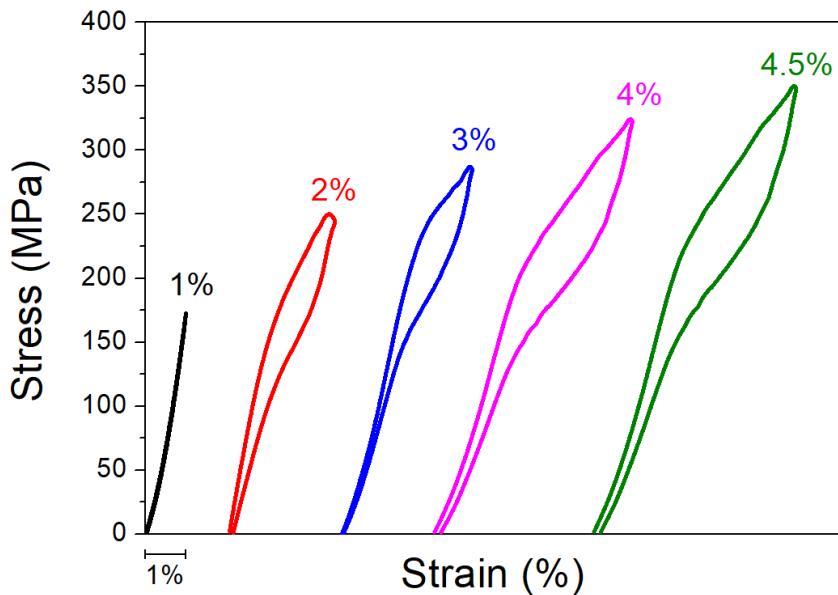


圖 4-97 冷滾 10% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶超彈性曲線

圖 4-98 為冷滾 10% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶於 4.5% 應變量下之 DIC 應變場分析結果。可以觀察到應變從箔帶上方與下方開始擴散至箔帶整體，在拉伸至最大應變時，箔帶整體的應變分布十分均勻。

圖 4-99 為針對冷滾 10% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的應變場深入分析的結果，從上圖中可觀察拉伸至最大應變時之情況，大部分區域的應變接近，而最大應變的位置位於 P1，其值為 4.78%，P4 為應變最小的位置，其值為 4.04%，最大與最小的應變僅差距 0.74%，較未冷滾與冷滾 5% 的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶皆還要低。下圖可觀察殘留應變的分布，可以看出大部分的殘留位於 P1 附近，同時 P1 為最大殘留應變的位置，其值為 1.12%。

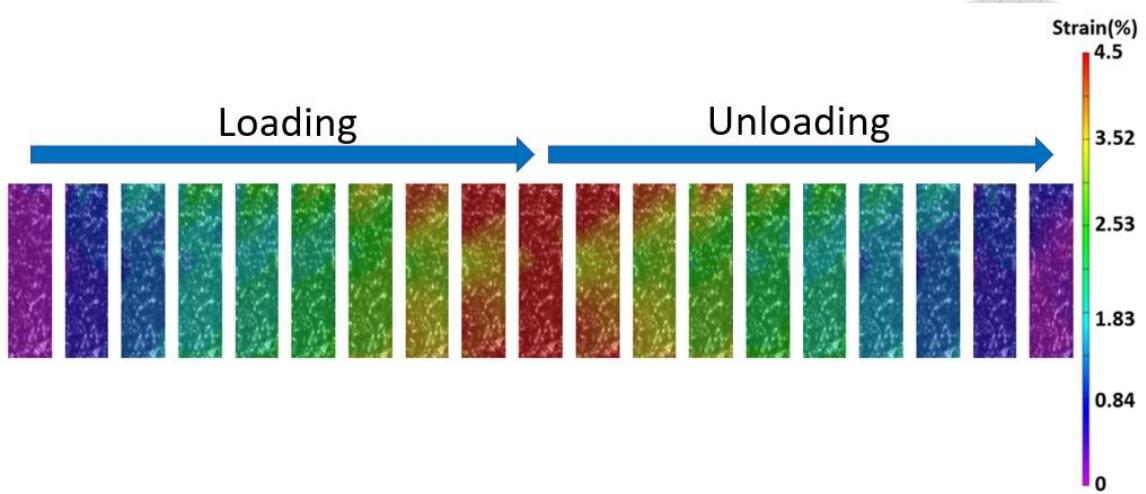


圖 4-98 冷滾 10% Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶於 4.5% 應變量下之 DIC 應變場分析結果

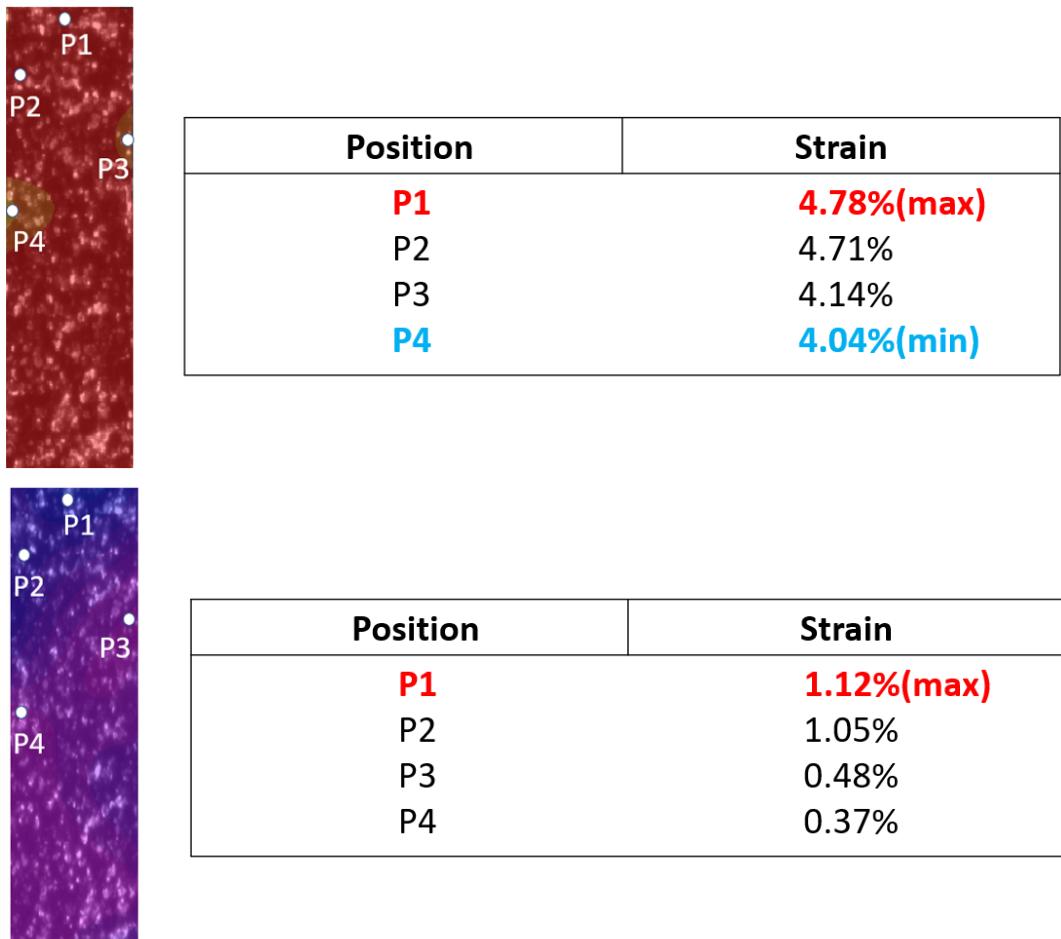


圖 4-99 冷滾 10% Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶於 4.5% 應變量下之 DIC 即時應變場分析結果

正如 4-1-8 對於 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶應變分布進行統計以獲得應變均勻度的資訊，同樣的對於有無冷滾、不同冷加工量的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶進行應變統計，結果如圖 4-100 所示，首先觀察圖 4-100(a)，此為未冷滾的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的應變分布情形，可以看出應變分布的範圍涵蓋 2.2% 的應變量，其中佔最大比例的應變量為 3.8%，佔整體比例的 7.27%，應變分布範圍大，且各應變量佔整體比例不到 10%，說明應變的分布並不均勻。圖 4-100(b)為經過 5% 冷滾的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶其應變分布的統計，相對於未冷滾的結果，應變分布範圍降為 1.3%，佔最大比例的應變量為 4.1%，佔整體比例的 17.13%，較未冷滾的箔帶高出約 10%。最後，冷滾 10% 的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶應變分布的統計如圖 4-100(c) 所示，由圖中可以看出十分明顯的高峰，說明經過冷滾 10%，應變分布明顯的更加均勻，應變分布範圍進一步降低為 0.74%，最大佔比的應變量為 4.5%，佔整體比例高達 33.73%，約為整體箔帶的 1/3。觀察圖 4-100 的結果可以發現，冷滾對於 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶同樣有提升應變均勻度的效果，應變分布的圖形除了變窄變高以外，同時也有右移的現象，說明應變分布較為均勻，且可提升整體平均應變量，主要是因為冷滾後較為均勻的厚度不易產生應變集中的現象，使得箔帶不易破壞，因此可以將整體箔帶拉至較高的應變量。

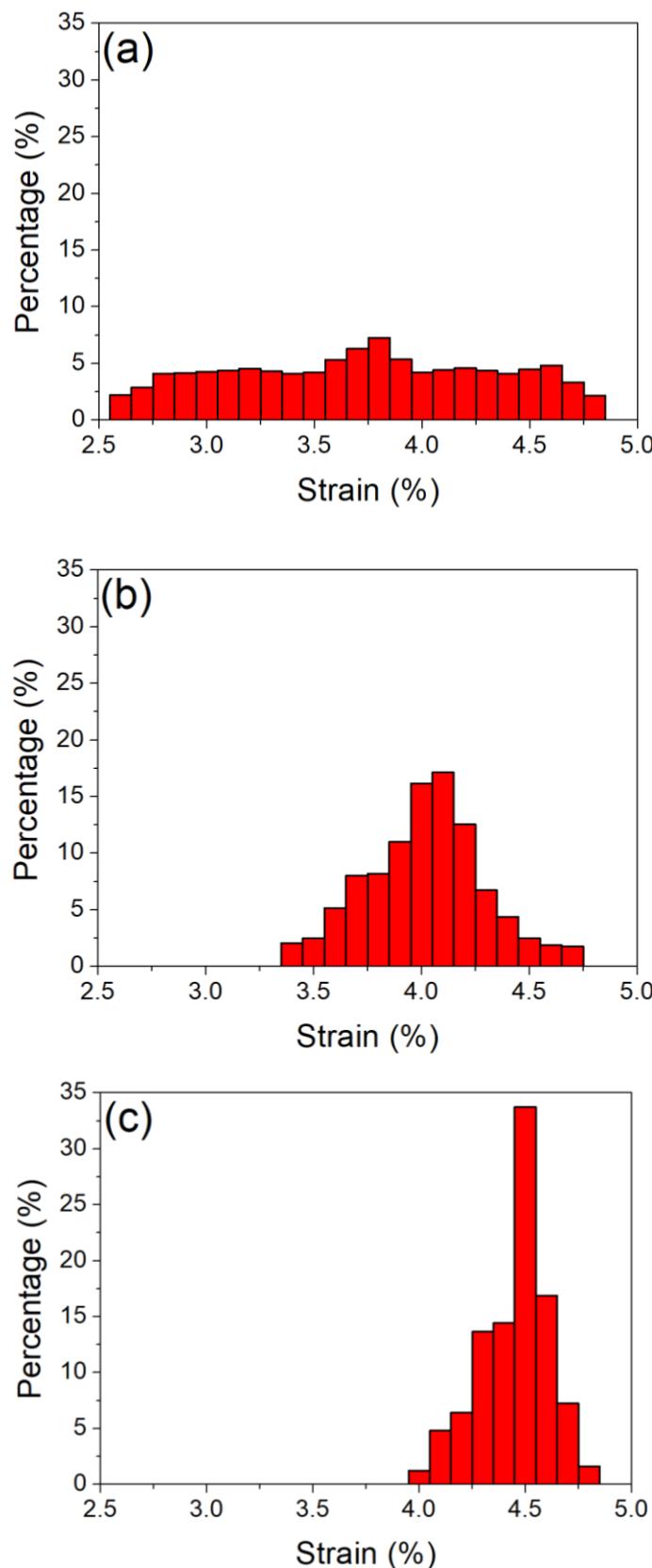


圖 4- 100 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶於拉伸測試之應變分布統計
(a)未冷滾(b)冷滾 5%(c)冷滾 10%

4-2-11 箔帶超彈性循環



為了探討冷滾對於 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶超彈性壽命的影響，將未冷滾的箔帶與冷滾 10% 的箔帶在 $160^{\circ}C$ 的環境下進行 3% 應變量的超彈性循環試驗並進行比較。圖 4-101 為 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶超彈性循環結果，兩種條件的箔帶各取四段進行實驗，由結果可以發現，在此實驗中，未冷滾的箔帶平均壽命約為 80 次，而經過冷滾 10% 的箔帶平均壽命約為 229 次，明顯較高。在本實驗中，經過冷滾 10% 的箔帶在相同條件不同段之間的壽命最大最小差距 28 次，遠低於未冷滾差距的 80 次，說明經過冷滾之後，應變均勻度的改善可以提高箔帶壽命。

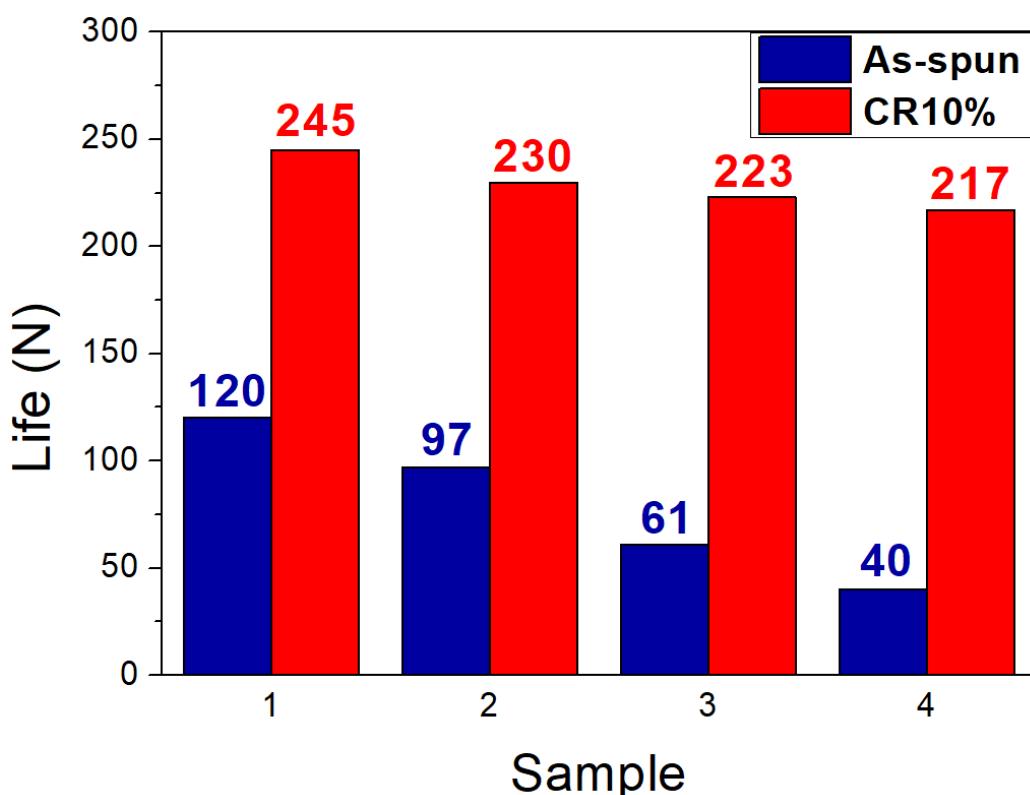


圖 4-101 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶超彈性循環結果

4-2-12 箔帶彈熱效應

在觀察到 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶具有明顯超彈性的特性之後，本研究希望對於 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的彈熱能力進行量測，並比較冷滾與否對於彈熱效應的影響。在針對其彈熱效應進行測試之前，需先得知應變率對於彈熱效應溫度變化的影响，因為不同的應變率將決定卸載過程箔帶接近絕熱條件的程度，進而影響彈熱效應的溫度變化。圖 4-102 為冷滾 5% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶於不同應變率下 4%超彈性之彈熱效應。由結果可以看出在應變率為 $0.05/s$ 時，溫度變化為 $-8.4^{\circ}C$ ，在應變率加快至 $0.25/s$ 時，溫度變化升高至 $-10.1^{\circ}C$ 並趨於穩定，即使繼續加快應變率溫度變化也沒有明顯上升，因此選擇 $0.25/s$ 作為本研究對於 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶彈熱效應測試的應變率。

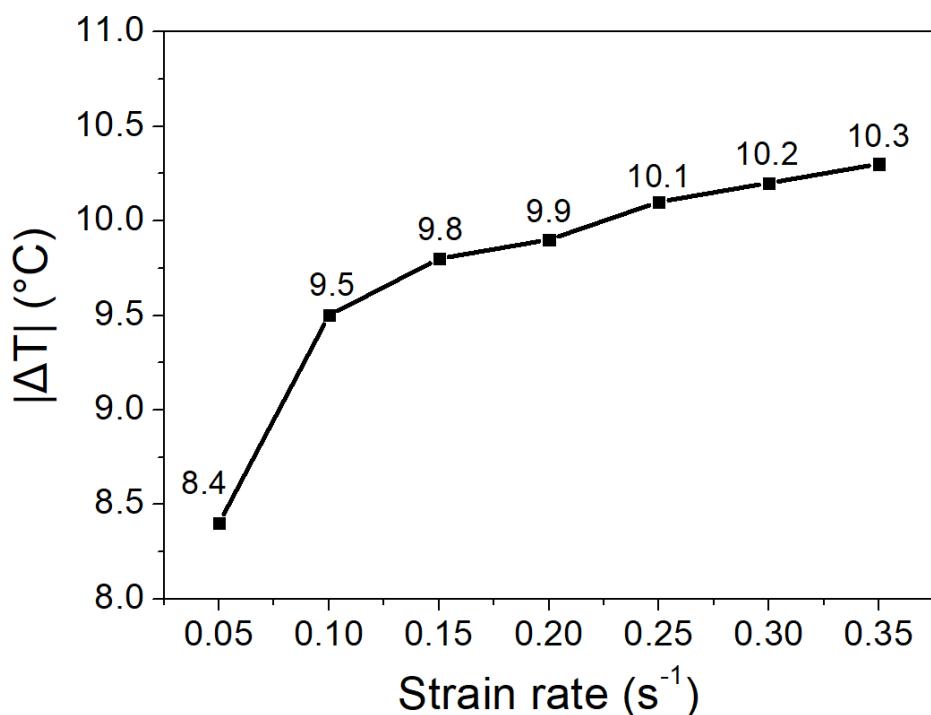


圖 4-102 冷滾 5% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶於不同應變率下 4%超彈性之彈熱效應

在選定足以接近絕熱條件的應變率之後，分別對於未冷滾、冷滾 5%與冷滾 10%的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶進行彈熱效應的量測，結果如圖 4-103 所示。圖 4-103(a)為未冷滾 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的彈熱效應結果，將 1%應變量的箔帶快速放回應力為 0 的狀態，可以量測到 $1.2^{\circ}C$ 的溫度變化，未冷滾的箔帶最大可拉至 4%，放回時得到 $-8.9^{\circ}C$ 的溫度變化，因為隨著應變量的增加，箔帶受應力誘發成麻田散體的體積會增加，因此在卸載時，有較多體積發生麻田散體逆變態，造成較大的溫度變化。圖 4-103(b)為冷滾 5% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的彈熱效應結果，在相同應變量的情況下，冷滾 5%的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶其溫度變化皆大於未冷滾的箔帶，搭配 4-2-8 應變分布的結果，推測是因為較均勻的應變分布使得在相同平均應變量下，有較大體積的箔帶被誘發成麻田散體，因此有較大的溫度變化，雖然與未冷滾的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶相同，最大拉至 4%，但溫度變化為 $-10.2^{\circ}C$ ，較未冷滾 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的 $-8.9^{\circ}C$ 多出 $1.3^{\circ}C$ 。圖 4-103(c)為冷滾 10% $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的彈熱效應結果，其溫度變化與應變的關係與冷滾 5%相似，主要的不同在於冷滾 10%的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶可以拉至 4.5%，並且有 $-11.5^{\circ}C$ 的溫度變化，較冷滾 5%的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶有進一步的提升。

綜合以上結果可以得知，經過冷滾 10%的 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶，其最大可拉伸至 4.5%，並且在 0.25/s 的應變率下很接近絕熱條件，滿足以上條件的情況下能最完整的發揮 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的彈熱能力。 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶於上述條件的溫度變化情形如圖 4-104 所示，除了可以觀察到溫度在極短的時間內從 $160.1^{\circ}C$ 降至 $148.6^{\circ}C$ 之外，也可以觀察到溫度在 100ms 以內便回到 $160^{\circ}C$ ，說明箔帶的熱交換速率極快，用於固態冷媒方面會有不錯的潛力。

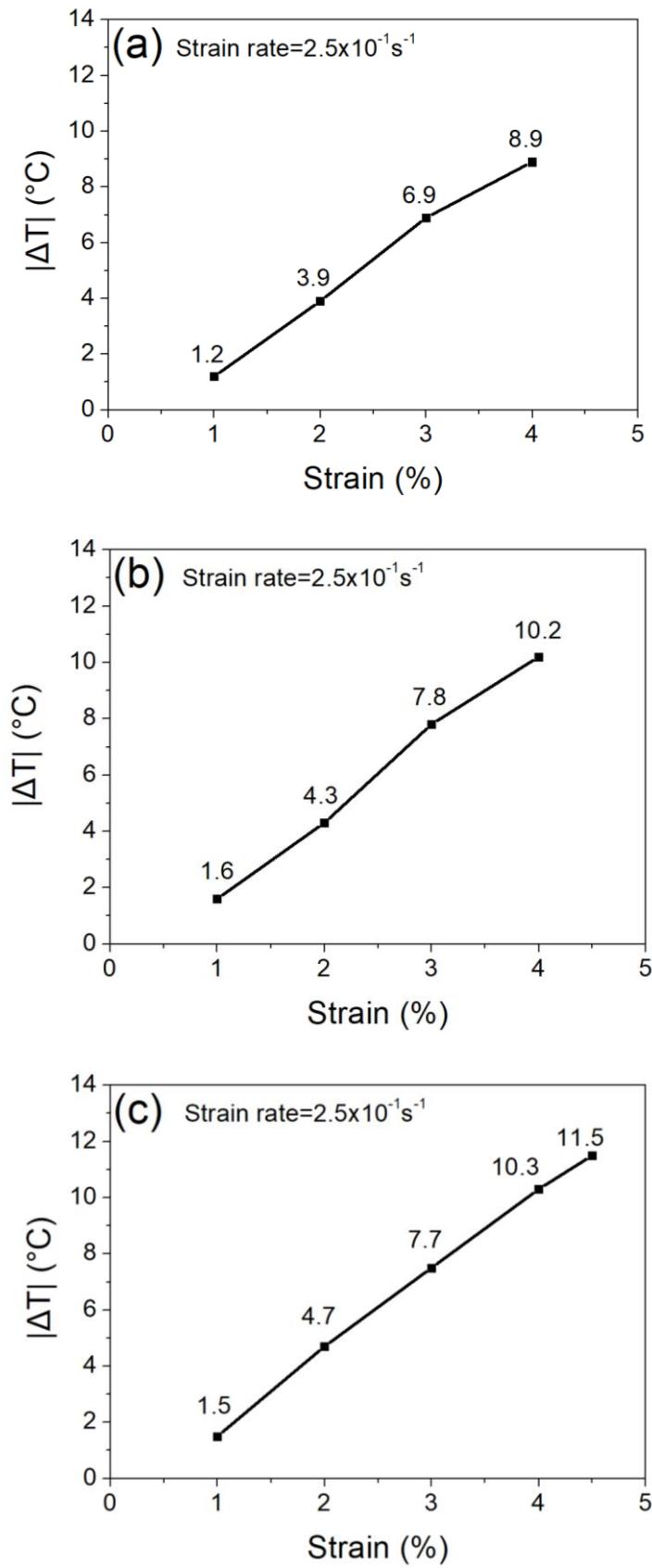


圖 4- 103 Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 箔帶不同應變量之彈熱溫度變化
(a)未冷滾(b)冷滾 5%(c)冷滾 10%

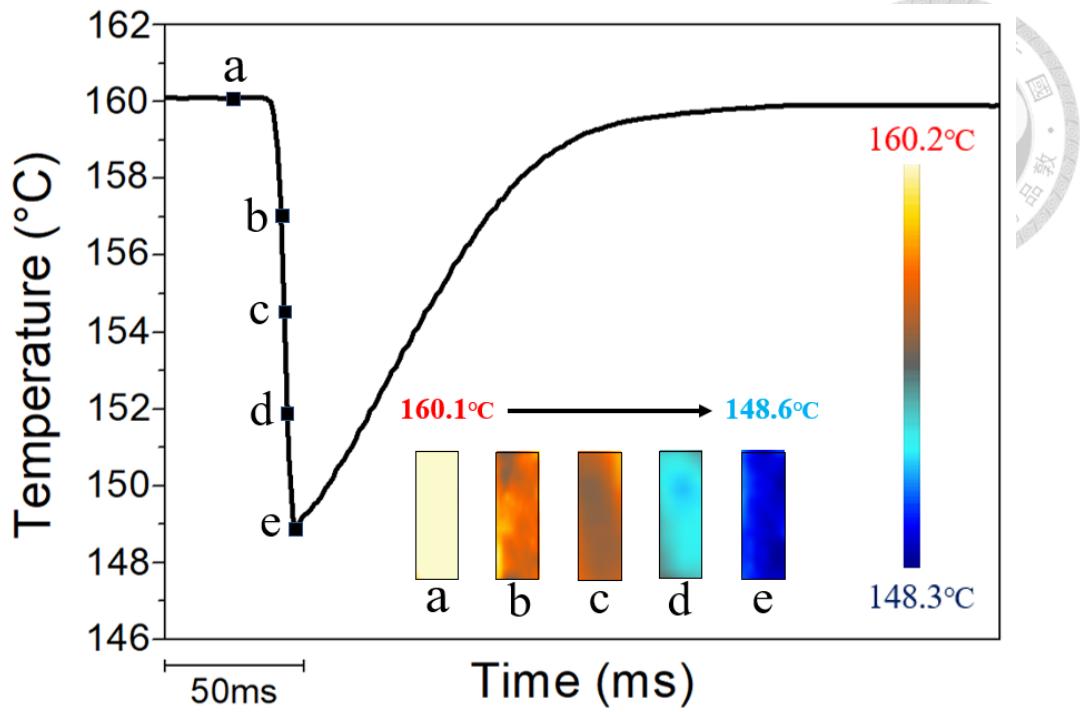


圖 4-104 冷滾 10% $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{15}\text{Pd}_{25}\text{Cu}_{10}$ 箔帶於 4.5% 應變量下彈熱溫度變化

第五章 結論

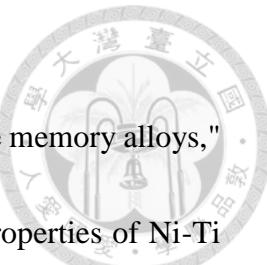


1. As-spun $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶因為製程導入的大量缺陷使其相變態受到抑制，經過 $400^{\circ}C$ 與 $500^{\circ}C$ 的時效處理後因為缺陷消除而表現出 B2 相與 R 相之間的相變態。
2. 經 $500^{\circ}C$ 時效處理的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶相變態溫度會較經 $400^{\circ}C$ 時效處理的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶低，因為時效溫度的增加會使 Ni 可固溶於基地中的含量上升，進而使相變態溫度下降。隨著時效時間的增加，相變態溫度會逐漸上升，因為 Ti_3Ni_4 析出物的出現導致基地中 Ni 含量降低，進而使相變態溫度提升。
3. $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶經熱循環 100 次，麻田散體相變態與逆變態溫度均沒有明顯的變化，說明 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶有不錯的熱循環穩定性，因為 R 相與 B2 相間的晶格匹配性較佳，在相變態的過程中較不會引入差排，此熱循環穩定性不受時效溫度的影響。
4. 經 $400^{\circ}C$ 時效處理的 $Ti_{48.9}Ni_{49.1}Fe_2$ 箔帶有較高的延展性，能夠拉伸至較大的應變量，也能在較大的應力條件下進行形狀記憶效應，因為其析出物尺寸較小、數量較少，較不易使箔帶脆化。冷滾能使箔帶厚度分布較為均勻，並使應變分布較為均勻，進而使箔帶能拉至較大的平均應變。
5. 隨著時效溫度上升， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶的相變態溫度會逐漸下降，因為時效處理產生 Ti_2Pd 析出物，造成基地中 Pd 含量漸少，導致相變態溫度的降低，隨著時效時間的增加，相變態溫度會下降，因為 Ti_2Pd 析出物的量隨著時效時間的增加而變多，且隨著時效時間的增加，DSC 峰潛熱值下降，主要因為析出物的增加使基地比例下降，因此能進行相變態的體積減少。
6. $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶經 $500^{\circ}C$ 時效 1 小時與 3 小時之後，因為析出物的產生提升材料強度，減少熱循環時母相與麻田散體相介面生成的差排，

使得材料內差排密度較低，進而使熱循環穩定性有明顯的提升，說明 Ti_2Pd 析出物的生成對熱循環穩定性有正面的效果。

7. 隨著冷加工量的提升， $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶厚度分布更趨均勻，未冷滾時，箔帶僅能在 150MP 的應力條件下進行形狀記憶效應，經過冷滾 10% 之後，箔帶能在 250MPa 的應力條件下進行形狀記憶效應，並使麻田散體相逆變態的理論熵變從 $28.8\text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ 升至 $43.9\text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ ，超彈性平均應變從 4% 提升至 4.5%，甚至使超彈性循環的平均壽命從 80 次提升至 229 次。
8. $0.25/\text{s}$ 以上的應變率對 $Ti_{50}Ni_{15}Pd_{25}Cu_{10}$ 箔帶來說接近絕熱溫度變化，隨著冷加工量增加到 10%，使箔帶最大彈熱溫度變化從未冷滾的 8.9°C 升至 11.5°C 。

第六章 參考文獻



- [1] K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys," *Progress in Materials Science*, vol. 50, no. 5, pp. 511-678, 2005.
- [2] D. Y. Cong, G. Saha, and M. R. Barnett, "Thermomechanical properties of Ni-Ti shape memory wires containing nanoscale precipitates induced by stress-assisted ageing," (in eng), *Acta Biomater*, vol. 10, no. 12, pp. 5178-5192, 2014.
- [3] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, "A review of shape memory alloy research, applications and opportunities," *Materials & Design*, vol. 56, pp. 1078-1113, 2014.
- [4] L. Cirillo, A. R. Farina, A. Greco, and C. Masselli, "Numerical Optimization of a Single Bunch of NiTi Wires to Be Placed in an Elastocaloric Experimental Device: Preliminary Results," *Magnetochemistry*, vol. 7, no. 5, 2021.
- [5] W. Goetzler, R. Zogg, C. J. Johnson, and J. Young, "Energy savings potential and RD & D opportunities for non-vapor-compression HVAC," *Energy Effic Renew Energy*, 2014.
- [6] S. Fähler, "Caloric Effects in Ferroic Materials: New Concepts for Cooling," *Energy Technology*, vol. 6, no. 8, pp. 1394-1396, 2018.
- [7] Z. Yang, D. Y. Cong, X. M. Sun, Z. H. Nie, and Y. D. Wang, "Enhanced cyclability of elastocaloric effect in boron-microalloyed Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 127, pp. 33-42, 2017.
- [8] J. Morgiel, E. Cesari, J. Pons, A. Pasko, and J. Dutkiewicz, "Microstructure and martensite transformation in aged Ti-25Ni-25Cu shape memory melt spun ribbons," *Journal of Materials Science*, vol. 37, pp. 5319-5325, 12/15 2002.
- [9] T.-H. Nam, J.-h. Lee, K.-w. Kim, H.-J. Ahn, and Y.-W. Kim, "The B2-B19-B19' transformation in a rapidly solidified Ti-45Ni-5Cu(at%) alloy," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 4925-4927, 2005.
- [10] S.-H. Chang, S.-K. Wu, and H. Kimura, "Crystallization Kinetics of Ti50Ni25Cu25 Melt-Spun Amorphous Ribbons," *Materials Transactions - MATER TRANS*, vol. 47, pp. 2489-2492, 2006.
- [11] A. V. Shelyakov, N. N. Sitnikov, A. P. Menushenkov, A. A. Korneev, R. N. Rizakhanov, and N. A. Sokolova, "Fabrication and characterization of amorphous–crystalline TiNiCu melt-spun ribbons," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, pp. S251-S254, 2013.
- [12] J.-h. Lee, T.-h. Nam, H.-j. Ahn, and Y.-w. Kim, "Shape memory characteristics and superelasticity of Ti–45Ni–5Cu alloy ribbons," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438-440, pp. 691-694, 2006.
- [13] T.-H. Nam, J.-H. Lee, J.-M. Nam, K.-W. Kim, G.-B. Cho, and Y.-W. Kim,

"Microstructures and mechanical properties of Ti-45at.%Ni-5at.%Cu alloy ribbons containing Ti₂Ni particles," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 483-484, pp. 460-463, 2008.

- [14] T. Tadaki and C. M. Wayman, "Crystal structure and microstructure of a cold worked TiNi alloy with unusual elastic behavior," *Scripta Metallurgica*, vol. 14, no. 8, pp. 911-914, 1980.
- [15] K. Otsuka and K. Shimizu, "Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys," *International Metals Reviews*, vol. 31, no. 1, pp. 93-114, 1986.
- [16] A. L. McKelvey and R. O. Ritchie, "Fatigue-crack propagation in Nitinol, a shape-memory and superelastic endovascular stent material," (in eng), *J Biomed Mater Res*, vol. 47, no. 3, pp. 301-8, 1999.
- [17] G. B. Kauffman and I. Mayo, "The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications," *The Chemical Educator*, vol. 2, no. 2, pp. 1-21, 1997.
- [18] R. F. Hehemann and G. D. Sandrock, "Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in TiNi," *Scripta Metallurgica*, vol. 5, no. 9, pp. 801-805, 1971.
- [19] R. J. Wasilewski, S. R. Butler, J. E. Hanlon, and D. Worden, "Homogeneity range and the martensitic transformation in TiNi," *Metallurgical Transactions*, vol. 2, no. 1, pp. 229-238, 1971.
- [20] K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu, and C. M. Wayman, "Characteristics of the martensitic transformation in TiNi and the memory effect," *Metallurgical Transactions*, vol. 2, no. 9, pp. 2583-2588, 1971.
- [21] K. K. Alaneme and E. A. Okotete, "Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 19, no. 3, pp. 1582-1592, 2016.
- [22] J. Frenzel, E. P. George, A. Dlouhy, C. Somsen, M. F. X. Wagner, and G. Eggeler, "Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 9, pp. 3444-3458, 2010.
- [23] M. Nishida, C. M. Wayman, and A. Chiba, "Electron microscopy studies of the martensitic transformation in an aged Ti-51at%Ni shape memory alloy," *Metallography*, vol. 21, no. 3, pp. 275-291, 1988.
- [24] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman, "Transformation behaviour of a Ti₅₀Ni₄₇Fe₃ alloy I. Premartensitic phenomena and the incommensurate phase," *Philosophical Magazine A*, vol. 47, no. 1, pp. 9-30, 1983.
- [25] M. Imahashi, M. I. Khan, H. Y. Kim, and S. Miyazaki, "The effect of Pd content on microstructure and shape-memory properties of Ti-Ni-Pd-Cu alloys," *Materials*

Science and Engineering: A, vol. 602, pp. 19-24, 2014.

- [26] K. Senkevich and D. Gusev, "Effect of Heat Treatment on the Mechanical Behavior and Fracture of TiNi Alloy," *Physical Mesomechanics*, vol. 22, pp. 224-229, 2019.
- [27] A. I. Lotkov, V. N. Grishkov, A. V. Kuznetsov, and S. N. Kulkov, "TiNi aging and its effect on the start temperature of the martensitic transformation," *physica status solidi (a)*, vol. 75, no. 2, pp. 373-377, 1983.
- [28] S. Miyazaki, Y. Igo, and K. Otsuka, "Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys," *Acta Metallurgica*, vol. 34, no. 10, pp. 2045-2051, 1986.
- [29] X. Wang, J. Humbeeck, B. Verlinden, and S. Kustov, "Thermal cycling induced room temperature aging effect in Ni-rich NiTi shape memory alloy," *Scripta Materialia*, vol. 113, pp. 206-208, 2016.
- [30] G. Aioldi, G. Bellini, and C. D. Francesco, "Transformation cycling in NiTi alloys," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 14, no. 8, pp. 1983-1987, 1984.
- [31] 李芝媛、吳錫侃,科儀新知第十六卷 6 (1995) 6.0921-5093.
- [32] T. A. Schroeder and C. M. Wayman, "The formation of martensite and the mechanism of the shape memory effect in single crystals of Cu-Zn alloys," *Acta Metallurgica*, vol. 25, no. 12, pp. 1375-1391, 1977.
- [33] J. J. Wang, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, "Two-way shape memory effect induced by cold-rolling in Ti-Ni and Ti-Ni-Fe alloys," *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 4, pp. 311-316, 2005.
- [34] T. A. Schroeder and C. M. Wayman, "The two-way shape memory effect and other "training" phenomena in Cu-Zn single crystals," *Scripta Metallurgica*, vol. 11, no. 3, pp. 225-230, 1977.
- [35] T. Saburi and S. Nenno, "Reversible shape memory in Cu-Zn-Ga," *Scripta Metallurgica*, vol. 8, pp. 1363-1367, 1974.
- [36] M. Nishida and T. Honma, "All-round shape memory effect in Ni-rich TiNi alloys generated by constrained aging," *Scripta Metallurgica*, vol. 18, no. 11, pp. 1293-1298, 1984.
- [37] K. Enami, A. Nagasawa, and S. Nenno, "Reversible shape memory effect in Fe-base alloys," *Scripta Metallurgica*, vol. 9, no. 9, pp. 941-948, 1975.
- [38] S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, and K. Otsuka, "Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys," *Metallurgical Transactions A*, vol. 17, no. 1, pp. 115-120, 1986.
- [39] S. Miyazaki, "Development and Characterization of Shape Memory Alloys," in *Shape Memory Alloys*, M. Fremond and S. Miyazaki Eds. Vienna: Springer Vienna, pp. 69-147, 1996.

- [40] L. Kubin, "Reviews on the Deformation Behavior of Materials," *Reviews on the deformation behavior of materials*, vol. 4, pp. 181-275, 1982.
- [41] J. Khalil-Allafi, B. Amin-Ahmadi, and M. Zare, "Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 30, no. 8, pp. 1112-1117, 2010.
- [42] C.M.W. Jackson, H. M.; Wasilewski, R. J., 55-Nitinol - The Alloy with a Memory: It's Physical Metallurgy Properties, and Applications. NASA SP-5110, 1972.
- [43] T. Tadaki, C. Wayman, Electron microscopy studies of martensitic transformations in Ti50Ni50- xCux alloys. Part II. Morphology and crystal structure of martensites, *Metallography* 15(3) 247-258, 1982.
- [44] T.H. Nam, T. Saburi, Y. Nakata, K. Shimizu, Shape memory characteristics and lattice deformation in Ti–Ni–Cu alloys, *Materials Transactions, JIM* 31(12) 1050-1056, 1990.
- [45] P. Potapov, S. Kulkoval, A. Shelyakov, K. Okutsu, S. Miyazaki, and D. Schryvers, "Crystal structure of orthorhombic martensite in TiNi-Cu and TiNi-Pd intermetallics," *Journal De Physique Iv - J PHYS IV*, vol. 112, pp. 727-730, 2003.
- [46] T. Saburi, Y. Watanabe, S. Nenno, Morphological characteristics of the orthorhombic martensite in a shape memory Ti–Ni–Cu alloy, *ISIJ international* 29(5) (1989) 405-411.
- [47] J. Zhang *et al.*, "In situ synchrotron X-ray diffraction study of deformation behavior and load transfer in a Ti2Ni-NiTi composite," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 4, p. 041910, 2014.
- [48] W. Buhrer, R. Gotthardt, A. Kulik, O. Mercier, and F. Staub, "Powder neutron diffraction study of nickel-titanium martensite," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 13, no. 5, pp. L77-L81, 1983/05 1983.
- [49] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, and K. Otsuka, "Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method," *Acta Metallurgica*, vol. 33, no. 11, pp. 2049-2056, 1985,
- [50] M. Thier, A. Mick, D. Drescher, and C. Bouraue, "Deformation behaviour of NiTi shape memory alloys in bending," *Journal of Materials Science*, vol. 26, no. 23, pp. 6473-6478, 1991.
- [51] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka, and Y. Suzuki, "The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in Ti-Ni single crystals," *Scripta Metallurgica*, vol. 18, no. 9, pp. 883-888, 1984,
- [52] H. C. Ling and R. Kaplow, "Phase transitions and shape memory in NiTi," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 11, no. 1, pp. 77-83, 1980.
- [53] M. Wayman, I. Cornelis, and K. Shimizu, "Transformation behavior and the

shape memory in thermally cycled TiNi," *Scripta Metallurgica*, vol. 6, no. 2, pp. 115-122, 1972.

[54] O. Mercier, K. N. Melton, and Y. De Pr éville, "Low-frequency internal friction peaks associated with the martensitic phase transformation of NiTi," *Acta Metallurgica*, vol. 27, no. 9, pp. 1467-1475, 1979.

[55] G. D. Sandrock, A. J. Perkins, and R. F. Hehemann, "The premartensitic instability in near-equiautomic TiNi," *Metallurgical Transactions*, vol. 2, no. 10, pp. 2769-2781, 1971.

[56] H. C. Ling and K. Roy, "Stress-Induced Shape Changes and Shape Memory in the R and Martensite Transformations in Equiautomic NiTi," *Metallurgical Transactions A*, vol. 12, no. 12, pp. 2101-2111, 1981.

[57] E. Goo and R. Sinclair, "The B2 To R Transformation in Ti50Ni47Fe3 and Ti49.5Ni50.5 alloys," *Acta Metallurgica*, vol. 33, no. 9, pp. 1717-1723, 1985.

[58] T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi, and K. Otsuka, "Structural Study of R-Phase in Ti-50.23 at.%Ni and Ti-47.75 at.%Ni-1.50 at.%Fe Alloys," *Materials Transactions, JIM*, vol. 38, no. 1, pp. 11-17, 1997.

[59] S. Miyazaki and K. Otsuka, "Mechanical behaviour associated with the premartensitic rhombohedral-phase transition in a Ti50Ni47Fe3 alloy," *Philosophical Magazine A*, vol. 50, no. 3, pp. 393-408, 1985.

[60] S. Miyazaki and K. Otsuka, "Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys," *Metallurgical Transactions A*, vol. 17, no. 1, pp. 53-63, 1986.

[61] K. Otsuka, T. Sawamura, and K. Shimizu, "Crystal structure and internal defects of equiautomic TiNi martensite," *physica status solidi (a)*, vol. 5, no. 2, pp. 457-470, 1971.

[62] G. M. Michal and R. Sinclair, "The structure of TiNi martensite," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 37, no. 10, pp. 1803-1807, 1981.

[63] T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura, K. Shimizu, and Ichi, "Shape Memory Characteristics Associated with the B2 \rightarrow B19 and B19 \rightarrow B19' Transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at.%) Alloy," *Materials Transactions, JIM*, vol. 31, no. 4, pp. 262-269, 1990.

[64] T. H. Nam, T. Saburi, K. Shimizu, and Ichi, "Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys," *Materials Transactions, JIM*, vol. 31, no. 11, pp. 959-967, 1990.

[65] T.-H. Nam, T. Saburi, and K. i. Shimizu, "Effect of Thermo-mechanical Treatment on Shape Memory Characteristics in a Ti-40Ni-10Cu (at%) Alloy," *Materials Transactions, JIM*, vol. 32, pp. 814-820, 1991,

[66] T. Saburi, T. Komatsu, S. Nenno, and Y. Watanabe, "Electron microscope

- observation of the early stages of thermoelastic martensitic transformation in a Ti-Ni-Cu alloy," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 118, no. 2, pp. 217-226, 1986.
- [67] H. C. Donkersloot and J. H. N. Van Vucht, "Martensitic transformations in gold-titanium, palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 20, no. 2, pp. 83-91, 1970.
- [68] Y. Hattori, T. Taguchi, H. Kim, and S. Miyazaki, "Effect of Stoichiometry on Shape Memory Properties and Functional Stability of Ti-Ni-Pd Alloys," *Materials*, vol. 12, p. 798, 2019.
- [69] M. Li, Q.J.J.o.t.M. Sun, P.o. Solids, Nanoscale phase transition behavior of shape memory alloys—closed form solution of 1D effective modelling, 110 (2018) 21-37.
- [70] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman, "Transformation behaviour of a Ti50Ni47Fe3 alloy II. Subsequent premartensitic behaviour and the commensurate phase," *Philosophical Magazine A*, vol. 47, no. 1, pp. 31-62, 1983.
- [71] Y.-W. Kim and T.-H. Nam, "The effect of the melt spinning processing parameters on the martensitic transformation in Ti50-Ni35-Cu15 shape memory alloys," *Scripta Materialia*, vol. 51, no. 7, pp. 653-657, 2004.
- [72] H. Y. Xing, H. Y. Kim, and S. Miyazaki, "Effect of Rotation Speed on Transformation Behavior in Ti-48at%Ni Shape Memory Alloy Melt-Spun Ribbon," *Materials Science Forum*, vol. 561-565, pp. 1481-1484, 2007.
- [73] P. Donner and S. Eucken, "The Shape Memory Effect in Meltspun Ribbons," *Materials Science Forum*, vol. 56-58, pp. 723-728, 1990.
- [74] K.-N. Lin, S.-K. Wu, and L.-M. Wu, "Martensitic Transformation of Ti50Ni25-XPd25-YCuX+Y Quaternary Shape Memory Alloys with X, Y≤10 at%," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 50, pp. 2384-2390, 2009.
- [75] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, "A review of shape memory alloy research, applications and opportunities," *Materials & Design (1980-2015)*, vol. 56, pp. 1078-1113, 2014.
- [76] Hirosawa S 2006 Handbook Advanced Magn. Mater. Springer 1064
- [77] M. I. Khan, H. Y. Kim, Y. Namigata, T.-h. Nam, and S. Miyazaki, "Combined effects of work hardening and precipitation strengthening on the cyclic stability of TiNiPdCu-based high-temperature shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 13, pp. 4797-4810, 2013.
- [78] J. I. Kim and S. Miyazaki, "Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9at.%Ni alloy," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 17, pp. 4545-4554, 2005.
- [79] K. Otsuka and X. Ren, "Recent developments in the research of shape memory alloys," *Intermetallics*, vol. 7, no. 5, pp. 511-528, 1999.
- [80] I. Aaltio, T. Fukuda, and T. Kakeshita, "Elastocaloric cooling and heating using R-phase transformation in hot rolled Ni-Ti-Fe shape memory alloys with 2 and 4 at% Fe

content," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 780, pp. 930-936, 2019.

[81] J. Frenzel, A. Wieczorek, I. Opahle, B. Maaß, R. Drautz, and G. Eggeler, "On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni-Ti-based shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 90, pp. 213-231, 2015.

[82] H. Li, X. Meng, and W. Cai, "Martensitic transformation and microstructure of (Ni, Cu, Pd)-rich Ti49.5Ni39-xCu11.5Pdx alloys with near-zero hysteresis and excellent thermal stability," *Intermetallics*, vol. 126, p. 106927, 2020.

[82] TA Instrument note (<http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN8.pdf>).