



國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

$\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 形狀記憶合金塊材

冷滾與時效處理之顯微結構與機械性質研究

Research on Microstructures and Mechanical

Properties of Coll-Rolled and Aged

$\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ Shape Memory Alloy

周健權

Kian-Kenn Chew

指導教授：陳志軒 博士

Advisor: Chih-Hsuan Chen, Ph.D.

中華民國 112年7月

July, 2023

口試委員會審定書



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

$\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 形狀記憶合金塊材
冷滾與時效處理之顯微結構與機械性質研究

Research on Microstructures and Mechanical
Properties of Coll-Rolled and Aged
 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ Shape Memory Alloy

本論文係 周健權 (R10522748) 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 112 年 7 月 28 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 28th July, 2023, have examined a Master's thesis entitled above presented by Chew Kian Kenn (R10522748) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

林新智

陳建彰

陳志軒

(指導教授 Advisor)

系主任/所長 Director: 柯本群

誌謝



碩士研究生涯的兩年很快來到了尾聲，過不久將要離開台大校園往人生下一階段邁進。能夠完成研究並順利畢業，首先想感謝指導教授陳志軒老師在這兩年給予我在研究方向與實驗上的指導。陳老師不只每週挪出時間與我們進行個人實驗結果討論，且任何時候在研究上遇到問題都能向老師提問，與學生相當有親和力。陳老師對於研究的熱忱及謹慎對待研究成果的態度也影響著我對事情的看待方式。同時感謝口試委員陳建彰和林新智老師針對論文提出改善建議，讓論文完成度更高。

非常感謝呂念虎、許懿霆、葉子祺、吳政典、周大軒、蘇唯仁、張晉宇、紀庚佑學長在我剛進入實驗室時帶領我認識實驗室，並給予實驗儀器上的指導。特別感謝呂念虎、許懿霆、周大軒學長在我研究上遇到難題時抽空給予協助，也分享數據分析與處理方式。感謝同屆邱博暘、王喜來、莊昀樸同學在學習與研究路上相互照應，讓在實驗室的時間不會感到太煩悶。另外也感謝蔡維宴、劉柏均、張耕維、林錫昭學弟在實驗上從旁協助。慶幸實驗室中實驗儀器齊全且保養得宜，讓研究內容更為豐富。

除了師長與同學外，我很感謝家人一直以來對我的支持與鼓勵。疫情發生後雖然與家人見面機會不多，但他們常常抽空陪我視訊聊天，相互抱怨與傾聽，成為我心靈的綠洲。另外也感謝室友在作息時間上的配合與包容，也謝謝實驗室桌上的安妮亞陪我寫論文。最後再次感謝你們，有你們的協助我才有機會完成研究與論文的撰寫。

摘要



本研究對 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 塊材進行時效與冷滾再時效處理，並針對其相變態行為、顯微結構、熱循環穩定性、超彈性與形狀記憶效應進行探討。 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 經過 1050°C 一小時固溶後，結構中的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 完全回溶於基地內。固溶後的 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 經過冷滾達到 27% 厚度減量，晶粒細化與差排抑制了麻田散體的產生，試片進入應變玻璃態。固溶與冷滾後的試片在 300°C 、 400°C 、 500°C 皆有相變態溫度上升的現象，顯示 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出於結構當中。固溶處理後試片經過 400°C 一小時時效處理，能析出長度為 3.5nm，寬度為 0.6nm 的片狀奈米 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出。厚度減量 27% 的冷滾試片在經過 400°C 一小時時效處理後，擁有長度為 550nm，寬度為 60nm 的奈米晶粒，且在垂直於滾壓方向(ND)顯示 $\langle 111 \rangle$ 纖構(texture)。該試片在第 150 次熱循環與第 1 次循環中， M_p 溫度下降 0.2°C ，擁有良好的熱循環穩定性。形狀記憶效應試驗中，該試片在 500MPa 應力下達到 5.3% 應變，只有 0.08% 殘留應變。

關鍵字：TiNiCu 形狀記憶合金、時效處理、 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出、熱循環穩定性、形狀記憶效應、冷滾、退火

Abstract



This research investigated aging treatment and cold rolling followed by aging treatment of $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$. The phase transformation behaviors, microstructures, thermal cyclic stability, superelasticity and memory effect are studied. After solution treatment at 1050°C for 1 hour. $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ phase completely dissolved into the matrix. Cold-rolled $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ with 27% thickness reduction contains nanograins and dislocations which suppress the formation of martensite and turn the specimen into strain glass state. Both solution-treated and cold-rolled specimens undergone increment in transformation temperature after aging in 300°C , 400°C and 500°C which indicates the formation of $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ precipitates in both structures. Solution treated specimen followed by 400°C 1 hr aging precipitates plate-like nanoscale $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ with length of 3.5nm and width of 0.6nm. Cold-rolled specimen with 27% thickness reduction followed by 400°C 1 hr aging contains nanograin with length of 550nm and width of 60nm. It shows $\langle 111 \rangle$ texture on normal direction. The specimen experienced a temperature drop of 0.2°C in M_p between the 1st and 150th cycle indicated good thermal cyclic stability. In shape memory effect experiment, the specimen achieved a total strain of 5.3% with only 0.08% irrecoverable strain under a stress of 500MPa.

Keywords: TiNiCu shape memory alloy, aging treatment, $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ precipitate, thermal cyclic stability, shape memory effect, cold-roll, annealing

目錄



口試委員會審定書	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 文獻回顧	2
2.1 形狀記憶合金簡介	2
2.2 麻田散體相變態	4
2.3 形狀記憶效應	6
2.4 超彈性	9
2.5 彈熱效應	11
2.6 TiNi 基形狀記憶合金結構與特性	12
2.7 TiNi 合金中以 Cu 取代 Ni 之影響	14
2.8 TiNiCu 合金中 Ti(Ni,Cu) ₂ 相及固溶處理之影響	15
2.9 析出物之影響	16
2.10 應變玻璃簡介	19
2.11 應變玻璃的原理	20
2.12 冷加工導入差排	22
第三章 實驗方法	24
3.1 合金配置與熔煉	24
3.2 滾壓與固溶處理	25



3.3 時效與退火處理	26
3.4 相變態溫度量測	26
3.5 光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM)	26
3.6 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)	27
3.7 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)	27
3.8 X 光繞射儀 (X-ray Diffraction analysis, XRD)	27
3.9 顯微維克式硬度測試(Vickers microhardness).....	28
3.10 拉伸實驗	28
3.11 記憶效應實驗	29
3.12 實驗流程	29
第四章 實驗結果與討論	30
4.1 固溶處理	30
4.1.1 固溶之微結構與成份結果	30
4.1.2 固溶之相變溫度結果	35
4.2 冷滾及時效對相變態溫度之影響	36
4.2.1 冷滾之相變溫度結果	36
4.2.2 300°C 時效處理之相變溫度結果.....	39
4.2.3 400°C 時效處理之相變溫度結果.....	44
4.2.4 500°C 時效處理之相變溫度結果.....	48
4.2.5 300°C、400°C 與 500°C 時效效果討論	51
4.3 顯微結構觀察與檢測	52
4.3.1 CR0%與 CR27%試片降溫之 XRD 結果	52
4.3.2 CR0%時效之 XRD 結果.....	55
4.3.3 CR0%與 CR27%時效之 XRD 結果	57
4.4 時效對微結構之影響	58
4.4.1 500°C 96hr 時效對顯微結構影響之結果	58

4.4.2 500°C 1hr 時效對顯微結構影響之結果	66
4.4.3 400°C 1hr 時效對顯微結構影響之結果	69
4.5 無應力熱循環測試結果	72
4.6 超彈性	75
4.7 形狀記憶效應	80
4.7.1 CR0% 形狀記憶效應	80
4.7.2 CR0% 400 1hr 形狀記憶效應	83
4.7.3 CR27% 400 1hr 形狀記憶效應	85
第五章 結論	88
參考文獻	90



圖目錄



圖 2.1 等原子比 TiNi 合金之序化結構與非虛化結構示意圖[30]	5
圖 2.2 形狀記憶效應示意圖[31]	7
圖 2.3 母相經相變後形成麻田散兄弟晶示意圖[31]	7
圖 2.4 麻田散體兄弟晶自我調適示意圖[31]	7
圖 2.5 麻田散體兄弟晶受力前與受力後示意圖[31]	8
圖 2.6 單向與雙向形狀記憶合金示意圖[31]	8
圖 2.7 雙向形狀記憶合金訓練方式示意圖[31]	8
圖 2.8 應力誘發麻田散之臨界應力與溫度關係圖[31]	10
圖 2.9 形狀記憶效應和超彈性與滑移臨界應力關係[37]	10
圖 2.10 彈熱效應示意圖[38]	11
圖 2.11 TiNi 合金之平衡相圖[29]	13
圖 2.12 Cu 含量對於相變態溫度影響[2]	14
圖 2.13 $Ti_{50-x}Ni_{38+x}Cu_{12}$ 在不同溫度下固溶處理之 SEM 圖[73]	15
圖 2.14 Ti_3Ni_4 析出物周圍應變場以及晶格變形之示意圖[77]	17
圖 2.15 TEM 下經退火處理富鎳 TiNi 合金中 Ti_3Ni_4 在晶界和晶粒析出分佈狀況[79]	17
圖 2.16 低 Ni 過飽和度和高 Ni 過飽和度 TiNi 合金中的微結構之演變模型[80]	18
圖 2.17 麻田散體優先在 $Ti(Ni,Cu)_2$ 周圍生成示意圖[64]	18
圖 2.18 (a) $Ti(Ni,Cu)_2$ 生成方向(b)析出物在繞射點中產生亮紋[72]	19
圖 2.19 一般記憶合金與應變玻璃示意圖[90]	21
圖 2.20 相變玻璃區域性相變態示意圖[95]	21
圖 2.21 應變玻璃相圖[94]	21
圖 2.22 $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ 在不同厚度減量 (ϵ_p) 下 DSC 量測結果[92]	22
圖 2.23 $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ 在不同厚度減量 (ϵ_p) 下相變峰值溫度變化[92]	23

圖 3.1 熔煉銅模	25
圖 3.2 (a)Nabertherm 空氣爐 (b)輥壓機	26
圖 3.3 拉伸試片尺寸	28
圖 3.4 實驗流程圖	29
圖 4.1.1 900°C 熱滾試片 SEM 背向散射模式影像	32
圖 4.1.2 1050°C ST 試片 SEM 背向散射模式影像	32
圖 4.1.3 1050°C ST, 冷壓 27%加工量試片 SEM 背向散射模式影像(白色箭頭指示 Ti ₂ (Ni,Cu)相裂痕跡).....	33
圖 4.1.4 900°C 熱滾試片中(a)Ti(Ni,Cu) ₂ 與(b)基地壓痕	33
圖 4.1.5 1050°C ST 片 OM 影像	34
圖 4.1.4 (a)1050°C ST 試片; (b)900°C HR 試片 DSC 升降溫曲線	35
圖 4.2.1 不同冷加工量在 DSC 相變之(a)降溫(b)升溫曲線圖	37
圖 4.2.2 DSC 曲線相變溫度示意圖	38
圖 4.2.3 不同冷加工量所對應變態溫度區間與變態潛熱	38
圖 4.2.11 CR0%、CR19%、CR27%和 CR36%試片在 24 小時時效下 DSC 之升降溫曲線	47
圖 4.2.12 CR0%試片在 500°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線	49
圖 4.2.13 CR27%試片在 500°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線	50
圖 4.3.1 CR0% 試片降溫 XRD 掃描結果	53
圖 4.3.2 CR27% 試片降溫 XRD 掃描結果	54
圖 4.3.3 CR0% 試片時效前後 XRD 掃描結果	56
圖 4.3.4 (a)CR0%與(b)CR27%試片時效後 XRD 掃描結果	57
圖 4.4.2 CR0% 500°C 96hr EDS 掃描結果	61
圖 4.4.3 (a) CR0% 500°C 96hr 明場影像; (b)為(a)區域所對應 SAED 繞射結果; (c)高倍率明場影像	62
圖 4.4.4 (a) CR0% 500°C 96hr 試片析出物之 HRTEM 影像; (b)為(a)中白色虛線區	

域對應 FFT 結果, 白圈為屏蔽區域; (c)為(b)IFFT 結果	63
圖 4.4.5(a) CR27% 500°C 96hr 試片明場影像; (b)為(a)SAED 結果; (c)為(a)暗場影像; (d)其他區域明場影像	64
圖 4.4.6 (a) CR27% 500°C 96hr 試片 STEM 影像; (b)為線性模式 EDS 掃描結果, 對應(a)黑線位置; (c)為 EDS mapping 掃描結果, 對應(a)黑色虛線區域	65
圖 4.4.8 (a) CR27% 500°C 1hr 試片明場影像; (b)缺陷集中區域(白色虛線以下)與再結晶區域(白色虛線以上).....	67
圖 4.4.9 (a) CR27% 500°C 1hr 試片高倍數明場影像; (b)為(a)白色虛線區域對應之 HRTEM 影像; (c)為(b)白色虛線區域之 FFT 圖(基地位置); (d)為(b)白色實線區域之 FFT 圖(基地與析出物位置),黃色箭頭顯示非[011] _{B2} zone axis 繞射點	68
圖 4.4.10 (a) CR0% 400°C 1hr 試片明場影像; (b)為(a)對應之 SAED 繞射圖(c)CR0% 400°C 1hr 試片 HRTEM 影像	70
圖 4.4.11 (a) CR27% 400°C 1hr 試片明場影像; (b)為(a)對應 SAED 圖; (c)試片方向示意圖; (d)暗場影像, 顯示晶粒大小	71
圖 4.5.1(a)CR0%; (b) CR0% 400°C 1hr; (c) CR27% 400°C 1hr 試片第 1、5、10、50、100、150 次熱循環之 DSC 升降溫曲線	74
圖 4.6.1 拉伸應變量示意圖	76
圖 4.6.2 CR0% 400°C 1hr 與 CR20% 400°C 0.5hr 試片 DSC 升降溫曲線	77
圖 4.6.3 (a)CR0% 400°C 1hr; (b) CR20% 400°C 0.5hr 超彈性應力應變曲線, (c)兩者應變量、不可恢復應變量與可恢復應變率	78
圖 4.6.4 CR0% 400°C 1hr 時效試片 2.5%拉伸應變量所對應 DIC 分析圖	79
圖 4.6.5 CR20% 400°C 0.5hr 時效試片 1.5%拉伸應變量所對應 DIC 分析圖	79
圖 4.7.1 形狀記憶效應應變與起始相變溫度示意圖	81
圖 4.7.2 CR0%試片在不同應力下記憶效應曲線圖 4.7.3 CR0%試片記憶效應曲線所對應應變量(ϵ_t); 可恢復應變(ϵ_r); 為不可恢復應變(ϵ_{irr})	81
圖 4.7.4CR0%試片形狀記憶效應之 C-C 斜率	82

圖 4.7.5 CR0% 400°C 1hr 試片在不同應力下記憶效應曲線	83
圖 4.7.6 CR0% 400°C 1hr 試片記憶效應曲線所對應應變量(ϵt); 可恢復應變(ϵr); 為不可恢復應變(ϵirr).....	84
圖 4.7.7 CR0% 400°C 1hr 試片形狀記憶效應之 C-C 斜率	84
圖 4.7.10 CR27% 400°C 1hr 試片形狀記憶效應之 C-C 斜率	87

表目錄

表 2.1 TiNi 基及 Cu 基記憶合金性質比較[26]	3
表 2.2 TiNi 基、Cu 基和 Fe 基形狀記憶合金性質比較[27]	4
表 4.1.1 EDS 成份分析原子比含量.....	33
表 4.3.1 CR0%試片於-83°C 方位所對應角度.....	54
表 4.3.2 As-ST 與 CR0% 500°C 96hr XRD 峰值所對應角度與方位	56

第一章 前言

形狀記憶合金(shape memory alloy, SMA)能透過熱彈性麻田散相變態恢復先前形狀的機能材料。TiNi 基 SMAs 有出色的機械性能，如：耐腐蝕、耐磨耗、高強度、良好的制震能等[1]。出色的機械性質也讓其廣泛應用於航太領域、微機電、生物醫療、建築結構等。

在 TiNi 二元 SMA 中加入第三元素能改善其機械性質與熱性質。其中加入 Cu 取代 Ni 能讓合金的相變態行為從 $B2 \leftrightarrow B19'$ 相變態轉變為 $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ 相相變態，隨 Cu 含量上升， $B19'$ 相相變溫度會持續下降至完全被抑制[2, 3]。 $B2$ 相與 $B19$ 相之間的晶格相容性相比 $B2$ 相與 $B19'$ 相高，相變所產生的剪應力較低，不容易在機構中產生差排，因此合金擁有低遲滯溫度與高循環穩定性的性質[4, 5]。

TiNiCu 形狀記憶合金薄膜(thin film)研究中，發現結構內奈米 $Ti(Ni,Cu)_2$ 析出(長度介於 2 至 60nm)有良好的析出強化效果[6]，並能提高拉伸循環穩定性。TiNiCu 塊材通過時效析出的 $Ti(Ni,Cu)_2$ (長度介於 25 至 1000nm)[7, 8]則對超彈性沒有明顯的提升。透過冷加工導入差排與缺陷能抑制形狀記憶合金的麻田散體相變態，相變態模式會從一級相變態轉變為連續相變態[9]。經過冷加工後的記憶合金在強度與循環穩定性都有明顯的提升，也有更廣泛的彈熱效應溫度區間[10, 11]。冷加工後合金麻田散相變態會受到抑制，導致相變態所能貢獻的形變量降低。透過適當的退火處理能消除部分差排並長出奈米尺度再結晶，在提高應變量同時也能保持合金強度[12]。

本篇研究對 $Ti_{48.5}Ni_{36.5}Cu_{15}$ 塊材分別進行時效與冷加工再時效處理，希望透過適當的時效條件析出奈米 $Ti(Ni,Cu)_2$ 析出物達到析出強化效果。冷滾再時效試片則同時達到退火與析出的效果，藉由提升熱穩定性及降低試片在形狀記憶效應與超彈性實驗當中塑性變形的產生。

第二章 文獻回顧



2.1 形狀記憶合金簡介

一般金屬在變形量超過彈性限度後，會產生永久變形，應變無法恢復。形狀記憶合金在特定的溫度範圍內受到變形後，能通過加熱至臨界溫度讓合金恢復到原本的形狀，這種性質被稱為形狀記憶效應(shape memory effect, SME)。形狀記憶合金除了形狀記憶效應外，還有超彈性(superelastic, SE)和彈熱效應(elastocaloric effect, eCe)，此外也有高制震能(damping capacity)等特性。

1932 年，AuCd 合金被發現擁有恢復形狀的特性[13]。在後續的 1950 年代中，CuZn[14, 15]和 CuAlNi[16]合金也被發現擁有恢復形狀的特性。1962 年，由美國海軍軍械實驗室(U.S. Naval Ordnance Laboratory)研究人員在等原子比 TiNi 合金中意外發現合金受熱後會恢復原來的形狀，因此將其命名為形狀記憶合金。TiNi 基記憶合金擁有良好的機械性質，受到海軍實驗室人員宣導其研究價值，爾後引起其他學者的關注及研究。綜合記憶合金的各種特性，記憶合金的應用層面相當廣，其領域涵蓋生醫[17, 18]、航空[19, 20]、機械[21, 22]等，常見用途為制動器(actuator)[17, 18]、微機電系統(micro-electromechanical systems, MEMS)[23, 24]。

記憶合金當中除了 TiNi 基記憶合金以外，Cu 基(CuZnAl、CuAlNi)基記憶合金也普遍應用於工業上，Fe 基(FePt、FePd、FeMnSi)記憶合金則具有被商業化的潛力[25]。其中 TiNi 基和 Cu 基的性質對比可以參考表 2.1[26]，TiNi 基、Cu 基和 Fe 基三者比較則參考表 2.2[27]。在 TiNi 合金中加入如：Zr、Hf、Pd、Pt、Pd 等元素，則能夠提高合金的相變態溫度，可應用於高溫環境當中[28, 29]。

表 2.1 TiNi 基及 Cu 基記憶合金性質比較[26]

		TiNi	CuZnAl	CuAlNi
Specific heat (J/Kg°C)		450~620	390~400	373~574
Thermal conductivity (20°C) (W/mK)		8.6~18	84~120	30~75
Density (Kg/m ³)		6400~6500	7540~8000	7100~7200
Latent heat (J/Kg)		19000~32000	7000~9000	7000~9000
Electrical resistivity (10 ⁶ Ωm)		0.5~1.1	0.07~0.12	0.1~0.14
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /K)		6.6~11	17	17
Maximum recovery stress (MPa)		500~900	400~700	300~600
Normal working stress (MPa)		100~130	40	70
Fatigue strength (N=10 ⁶) (MPa)		350	270	350
Maximum transformation strain (%)	N=1	6~8	4~6	5~6
	N<10 ²	6~8	4	4
	N<10 ⁵	2~4		
	N<10 ⁷	0.5		
Normal number of thermal cycles		>10 ⁵	>10 ⁴	>5×10 ³
Young's modulus (GPa)		28~83	70~100	80~100
Shape memory transformation temperature (°C)		-200~200	-200~150	-200~200
Hysteresis (°C)		2~50	5~20	20~40
Maximum overheating temperature (°C)		400	150	300
Damping capacity (SDC%)		15~20	30~85	10~20
Grain size (μm)		1~100	50~150	25~100
Melting, casting and composition control		Difficult	Fair	Fair
Forming (rolling, extrusion)		Difficult	Easy	Difficult
Cold-working		Fair	Restricted	Very difficult
Machinability		Difficult	Very good	Good
Cost ratio		10~100	1~10	1.5~20

表 2.2 TiNi 基、Cu 基和 Fe 基形狀記憶合金性質比較[27]

Process factors	NiTi	Cu-based	Fe-based
Maximum recoverable strain	8%	5%	Less than 5%
Cost	High	Low	Low
SME	High	Moderate	Low
Workability	Moderate	Low	Good
Fabrication	Low	Good	Moderate
Processing	Demanding	Easy	Easy

2.2 麻田散體相變態

麻田散體相變態可分為熱彈性(thermoelastic)和非熱彈性(non-thermoelastic)，在一些金屬材料中能發現麻田散體相變態，但大部分都沒有行狀記憶效應，這是因為一般金屬材料屬於後者的相變態，而形狀記憶合金屬於前者。兩種相變態之間主要的差異如下：

1. 熱彈性麻田散體發生相變態時，母相轉化成麻田散體的過程中，由於兩者的晶體結構不同，母相晶格會產生適當的應變，這種應變便成為調適應變(accommodation strain)。調適應變可能為彈性變形、塑性變形或是兩者混合，熱彈性麻田散相變態以彈性變形調適為主。具有熱彈性麻田散相變態的合金在高溫母相及低溫麻田散相晶格之間具有特定的晶格方位。隨著溫度下降，麻田散相藉由母相與麻田散體之間的界面移動成長，成核後的麻田散體會在持續降溫中成長至完全相變態。當溫度升高時，麻田散體同樣能借助與母相之間的界面，沿著原先的成長方向收縮回到母相最後完全逆變態回原來的母相。能完成熱彈性麻田散相變態的合金母相通常為序化結構(ordered structure)，如圖 2.1 所示。一般熱彈性麻田散相變態的特性如下述說明。
 - a. 相變態時溫度遲滯(Temperature Hysteresis)較小，依麻田散體晶格結構影響，一般介於 5°C 至 40°C。
 - b. 相變態過程中總體積改變量不大，一般小於 1%。原因為母相和麻田

散體相在彼此調適主要通過彈性變形來達成，因此不會產生大量的缺陷和塑性變形。

- c. 序化結構母相讓合金能通過彈性應變調適相變態所產生的應變能，因此擁有較高的彈性限度和降伏強度。

2. 非熱彈性麻田散相變態以塑性變形為主。當高溫沃斯田體急速冷卻時，非序化結構(disordered structure)母相在相變態發生時與麻田散體相之間的界面不可移動，一旦低於臨界溫度麻田散就會迅速生成。生成後的麻田散體不會隨著溫度降低而持續成長，只能通過尚未相變的母相持續成核生長成新的麻田散體。當溫度升高時，麻田散體相不會收縮變回母相，而是通過麻田散相中成核出新的母相晶粒成長，長出的母相並不會回到原來的方位，因此非熱彈性麻田散相變態為不可逆。

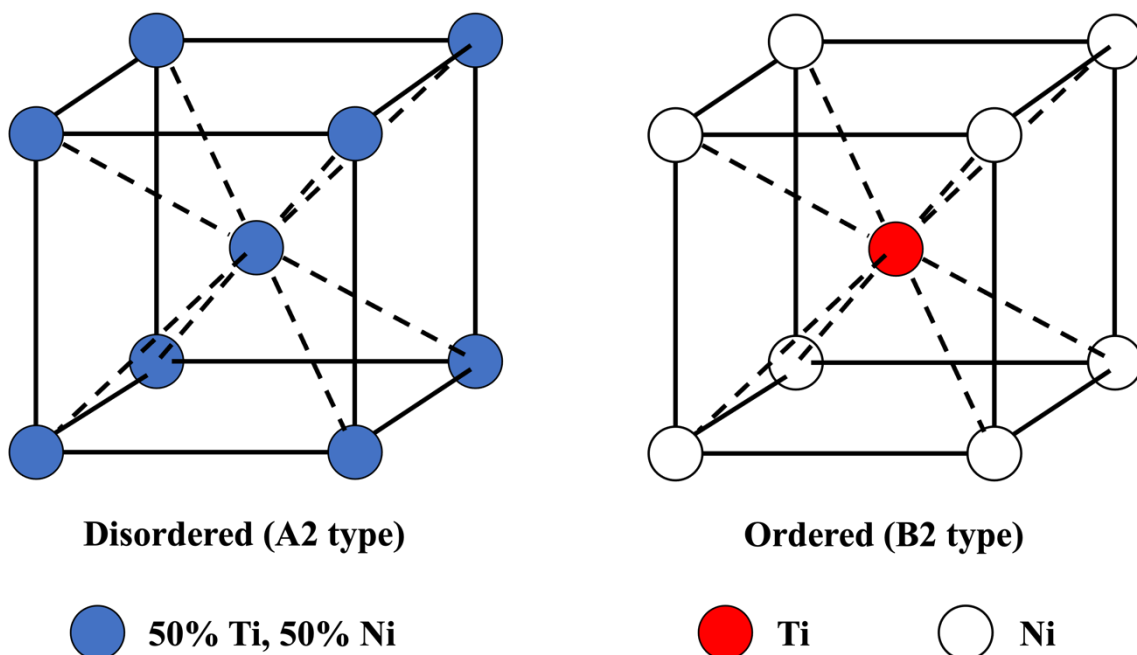


圖 2.1 等原子比 TiNi 合金之序化結構與非序化結構示意圖[30]



2.3 形狀記憶效應

形狀記憶效應主要包括下列三個階段，如圖 2.2[31]所示：

1. 冷卻至相變態結束溫度 M_f 以下讓麻田散體完全相變。
2. 施加外力，使產生有限量變形，消除外力後變形殘留。
3. 加熱至逆相變態結束溫度 A_f 以上，發生逆變態讓形狀恢復。

在第一階段中，降溫時母相進行熱彈性麻田散體相變態生成不同方位的麻田散體兄弟晶，如圖 2.3 分別以正方形代表母相及菱形代表麻田散不同方位的兄弟晶。為了降低相變變形所產生的剪應力，相變過程中兄弟晶會以自我調適(self-accommodation)的方式生長，如圖 2.4[31]所示。這樣可以相互抵消降溫相變所帶來的應變量，因此巨觀而言外形變化不大。

第二階段中，麻田散體受到外力後，麻田散兄弟晶會變得不穩。此時，兄弟晶會藉由晶界的移動將其他與外力方向不相近的兄弟晶吞噬，形成單一方向的麻田散體。如圖 2.5[31]所示，當麻田散體受到箭頭方向的外力時，B 兄弟晶將 A、C 和 D 兄弟晶吞噬。這個過程可以為合金提供比一般合金更大的應變量。

第三階段通過升溫至 A_f 溫度以上，麻田散體會沿著原來的方向變回母相，巨觀來看合金會在高溫時候恢復原來的形狀。

形狀記憶效應可分為單向形狀記憶效應和雙向形狀記憶效應，兩者差異為：

1. 單向形狀記憶效應將記憶合金冷卻至 M_f 溫度以下，施加外力讓合金變形後，通過升溫藉由麻田散相變回母相讓形狀恢復。合金形狀恢復後受到加熱或冷卻都不會再發生劇烈改變。
2. 雙向形狀記憶合金[32-35]在 M_f 溫度以下受力變形，升溫至 A_f 溫度以上後恢復原本的形狀。合金再次降溫至 M_f 溫度以下會自發性變成之前受力後的形狀，如圖 2.6[31]所示。雙向形狀記憶合金需要通過訓練(training)達成，訓練方法首先讓合金在麻田散體相時，施力將合金變形並將其約束。在約束的同時進行反覆的加熱與冷卻，如圖 2.7[31]所示。過程產生的殘留應力影響合

金在冷卻時麻田散體兄弟晶的成長方位，因此在沒有外力下會自發性變形。

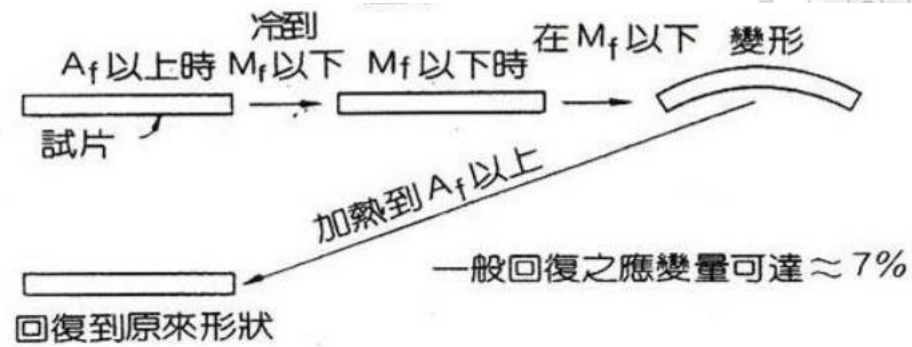


圖 2.2 形狀記憶效應示意圖[31]

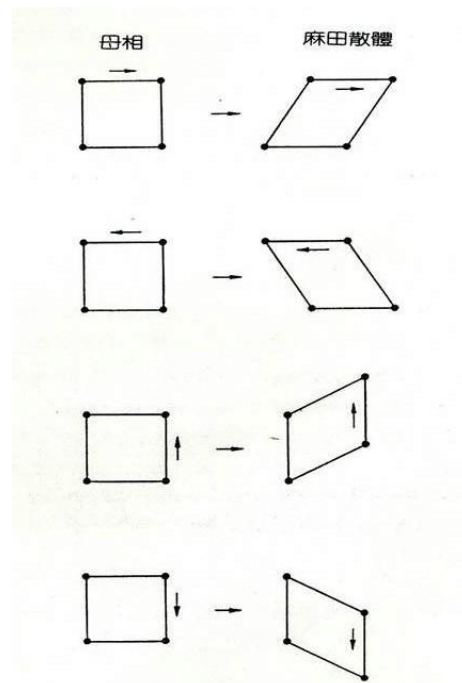


圖 2.3 母相經相變後形成麻田散兄弟晶示意圖[31]

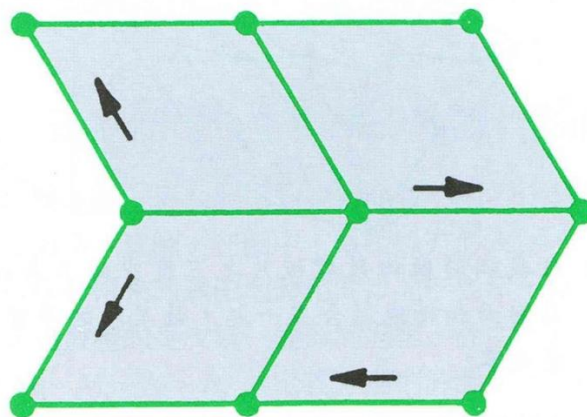


圖 2.4 麻田散體兄弟晶自我調適示意圖[31]

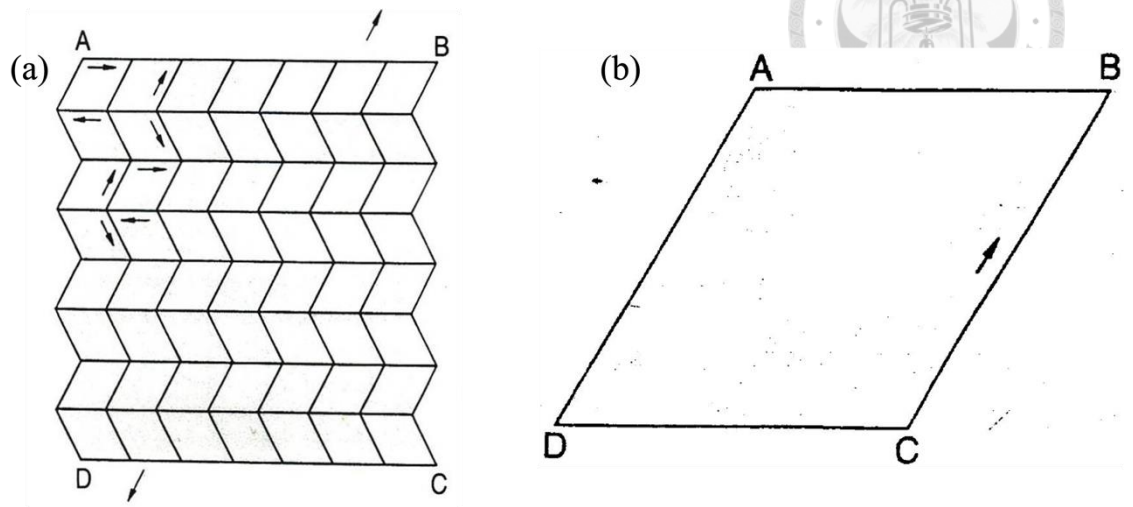


圖 2.5 麻田散體兄弟晶受力前與受力後示意圖[31]

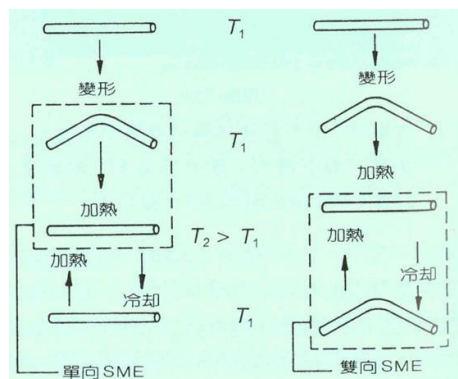


圖 2.6 單向與雙向形狀記憶合金示意圖[31]

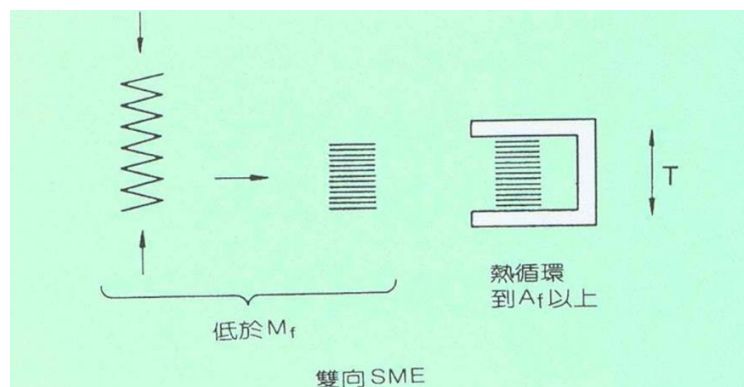


圖 2.7 雙向形狀記憶合金訓練方式示意圖[31]



2.4 超彈性

記憶合金除了能夠透過溫度誘導麻田散相變態之外，透過施加應力也能達成[36]。超彈性被定義為在 A_f 溫度以上 M_d 溫度以下施加外力誘發母相變成麻田散體，以這種方式生成的麻田散體被稱為應力誘發麻田散體(stress-induced martensite, SIM)。應力誘發麻田散體相變態所產生的應變量比一般金屬較為大，當外加應力消除後，麻田散體就會變回成母相，合金也會恢復成原來的形狀。 M_d 溫度為外加應力可以形成 SIM 的最高溫度， M_d 會隨著母相的降伏強度及試片方向等因素而改變，並非完全代表材料固有特性。形狀記憶合金的超彈性行為必須符合以下條件：

1. 母相變形的應變量必須完全來自於應力誘發麻田散體，不可產生塑性變形，否則形狀不能完全恢復。
2. 施加應力的環境溫度必須介於 A_f 與 M_d 之間，在此溫度區間以外施加應力變形，在應力消失後合金不會完全恢復原有的形狀。
3. 相變過程為可逆反應

在超彈性的溫度區間中，隨著環境溫度從 A_f 提升至 M_d ，母相更不傾向變成麻田散體，因此產生 SIM 所需的應力也會隨著增加，如圖 2.8(a)[31]所示。誘發應力與溫度之間的關係可用 Clausius-clapeyron 式的另一種形式來表達，式子如下：

$$\frac{d\sigma_a}{dM_s} = \frac{-\Delta H}{T\varepsilon_0}$$

其中 ΔH 為潛熱、 T 為溫度、 σ_a 為施加應力、 ε_0 為相變態時沿應力方向的應變。

如圖 2.8(b)[31]中顯示斜率為 $\frac{d\sigma_a}{dM_s}$ 。斜率越大，臨界應力受溫度影響越大。

形狀記憶合金效應與超彈性同為母相進行麻田散體相變態而產生的特性，差別與合金受到外加應力時的環境溫度。合金的形狀記憶效應和超彈性的優劣受滑移臨界應力影響。圖 2.9[37]中，垂直軸為應力，水平軸為溫度，B 合金滑移的臨界應力比 A 合金來的小，受到外加應力很容易產生不可恢復應變。兩者對比，B 合金在記憶效應中應力區間較小，溫度區間與 A 合金一樣；超彈性當中應力區間和溫度區間都比合金 A 較低，所以提高滑移臨界應力能有效的提高超彈性與形狀記憶

效應的表現。

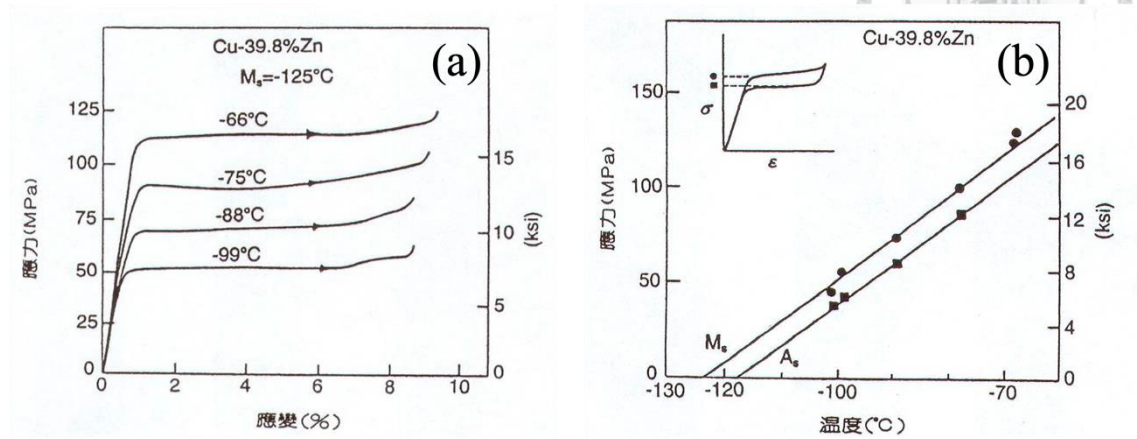


圖 2.8 應力誘發麻田散之臨界應力與溫度關係圖[31]

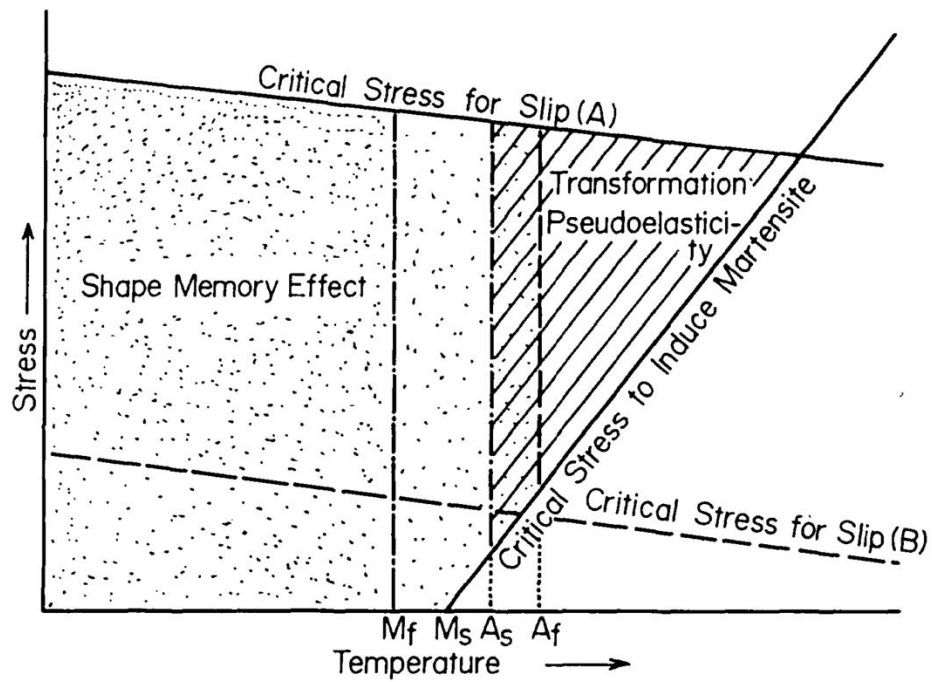


圖 2.9 形狀記憶效應和超彈性與滑移臨界應力關係[37]



2.5 彈熱效應

記憶合金在應力誘導產生超彈性時母相會相變成麻田散體，消除應力後麻田散體會恢復成母相。在麻田散體相變態及逆變態中，記憶合金會因相變潛熱而吸熱及放熱造成周圍環境升降溫，如圖 2.10[38]所示：

1. 記憶合金在處於母相受外力產生誘發麻田散體時若應變率夠高，相變時釋放的潛熱會被合金本身吸收，因此溫度上升。此時維持外力不讓合金產生逆變態，熱能就會釋放到環境中產生熱平衡。
2. 消除外力後，麻田散體產生逆變態恢復成母相同時吸收潛熱使合金溫度下降。合金在一段時間後從周圍環境吸收熱能回到室溫達到熱平衡。

記憶合金的彈熱效應會受到應變率及應變量的影響。關於 $\text{Ti}_{47.25}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5\text{V}_{2.75}$ 在不同應變率進行彈熱效應的試驗中發現，當應變率為 $10^{-2}/\text{s}$ 時，溫度變化達到飽和 [39]。X.Xie 等人[40]則指出應變率高能使麻田散相變態均勻避免溫度不均現象。M.Zhou 等人[41]在 $\text{Ti}_{50.8}\text{Ni}_{49.2}$ 彈熱效應應變量的研究中發現，當應變量過大時，合金內部會產生缺陷，在外力釋放後這些缺陷會阻礙逆變態促使殘留麻田散體的產生。在適當的應變量進行彈熱效應能產生更大的溫降也能減少缺陷的產生進而延長合金壽命。

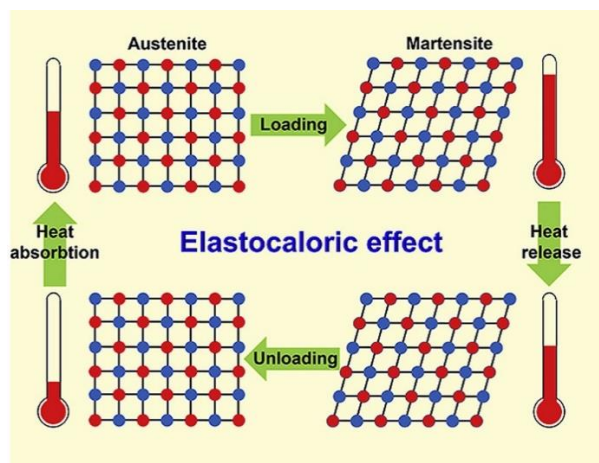


圖 2.10 彈熱效應示意圖[38]



2.6 TiNi 基形狀記憶合金結構與特性

K. Otsuka 等人[29]於 1999 年根據 H. Okamoto 等人[42]的研究，修改了 TiNi 二元合金的平衡相圖，如圖 2.11[29]所示。等原子比 TiNi 合金在室溫下為母相 B2 CsClxu 序化結構，晶格常數為 $a=0.3015\text{nm}$ 。當合金低於特定溫度時，TiNi 基記憶合金會經歷相變態，從母相 B2 轉變為麻田散相體，如 B19'、B19 和 R 相。

針對 $\text{Ti}_{50.8}\text{Ni}_{49.2}$ 中 B19'得知，B19'晶格常數為 $a=0.2898\text{nm}$ 、 $b=0.4108\text{nm}$ 、 $c=0.4646\text{nm}$ ，夾角 $\beta=97.78^\circ$ [43]，空間群為 P21/m[43-47]。B19'麻田散體相之單位晶胞相對 B2 相沿 $[223]_{\text{B2}}$ 方向伸長約 10%，可以將其定義為相變的最大可恢復變形量[48, 49]。

B19 麻田散體相為斜方(orthorhombic)晶體結構，其屬於 Pmmn 空間群[3, 50, 51]。 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ 合金中 B19 相的晶格常數為 $a=0.2896\text{nm}$ 、 $b=0.4238\text{nm}$ 、 $c=0.4525\text{nm}$ [52]。

R 相為菱形(rhombohedral)晶體機構，一般作為中間相出現在 B2-B19'相變之間。其空間群為 P3[53]，晶格常數為 $a=0.738\text{nm}$ 、 $c=5.32\text{nm}$ [50]。R 相單位晶胞相對 B2 相沿 $[111]_{\text{B2}}$ 方向伸長 0.94%[54, 55]。在母相 B2 倒空間中，約 $1/3\langle 110 \rangle$ 與 $1/3\langle 111 \rangle$ 方向產生超晶格繞射點[50]。

B2-B19'相變一般發生於 TiNi 合金經過高溫固溶處理後淬火[54]。B2-R-B19'連續相變發生於 TiNi 以少量的第三元素(如 Fe、Al 或 Mo)取代 Ni[56, 57]；富 Ni 的 TiNi 合金經過時效析出 Ti_3Ni_4 析出物[58, 59]；TiNi 二元合金經過冷加工後退火[60-62]。B2-B19-B19'連續相變則發生於以少量 Cu 取代 TiNi 合金中 Ni 中[2, 63, 64]。B2-R、B2-B19 與 B2-B19'三者的相變溫度遲滯與相變形變分別為~1%與 2°C 、~3%與 12° 和~10%與 50°C [2, 65, 66]。

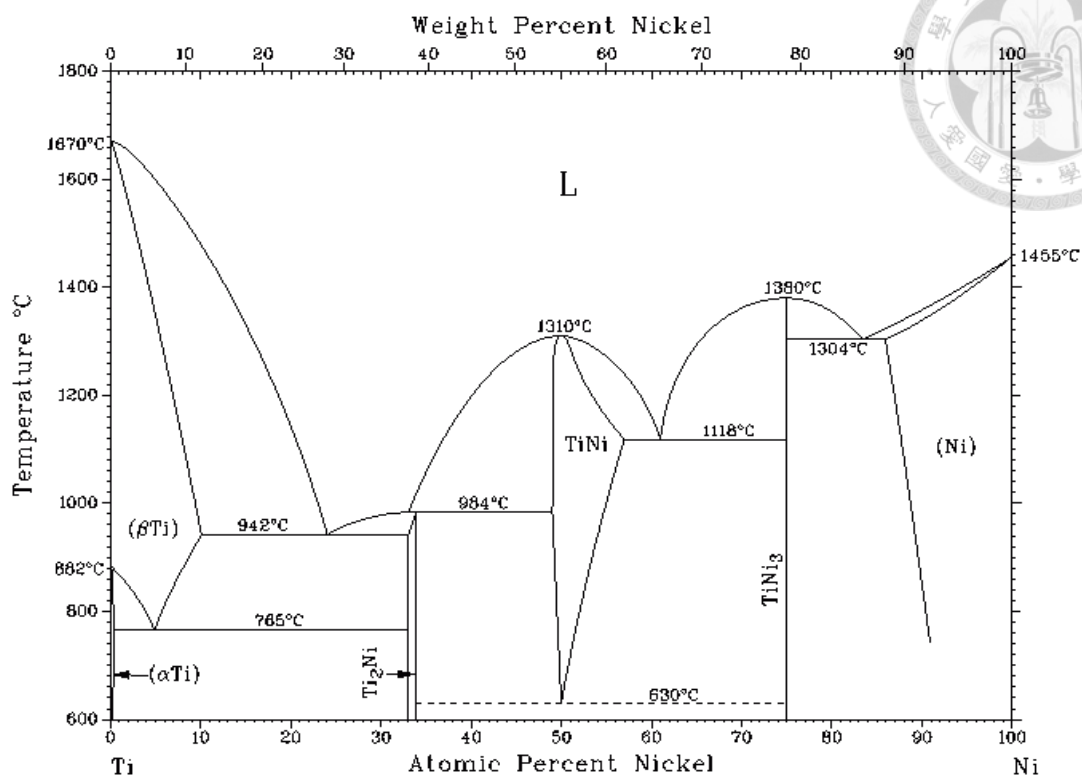


圖 2.11TiNi 合金之平衡相圖[29]



2.7 TiNi 合金中以 Cu 取代 Ni 之影響

在 TiNi 合金中，以 Cu 取代 Ni，當合金中 $\text{Cu} \geq 7.5\%$ ，合金相變態是會從原本 B2-B19，改變為 B2-B19-B19'。當 $\text{Cu} \geq 10\%$ 時，B19' 相會被抑制，合金會從 B2-B19-B19' 相變轉變為 B2-B19 相變[2, 65, 67]。以 Cu 取代 Ni 會使合金的加工性變差， $\text{Cu} \geq 12.5\%$ 時，合金容易脆裂難以加工[2]。B2 與 B19 的之間的晶格匹配性相對起 B2 與 B19' 來得好，在循環中不容易因結構差異產生塑性變形，可以改善疲勞性質[68, 69]。此外，應力應變曲線中迴圈小，耗散能低[70, 71]。Cu 含量在 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ 系列合金中，Cu 含量增加會稍微提高 B2-B19 相變溫度，同時降低 B19-B19' 相變溫度。相變溫度變化如圖 2.12 所示[2]。

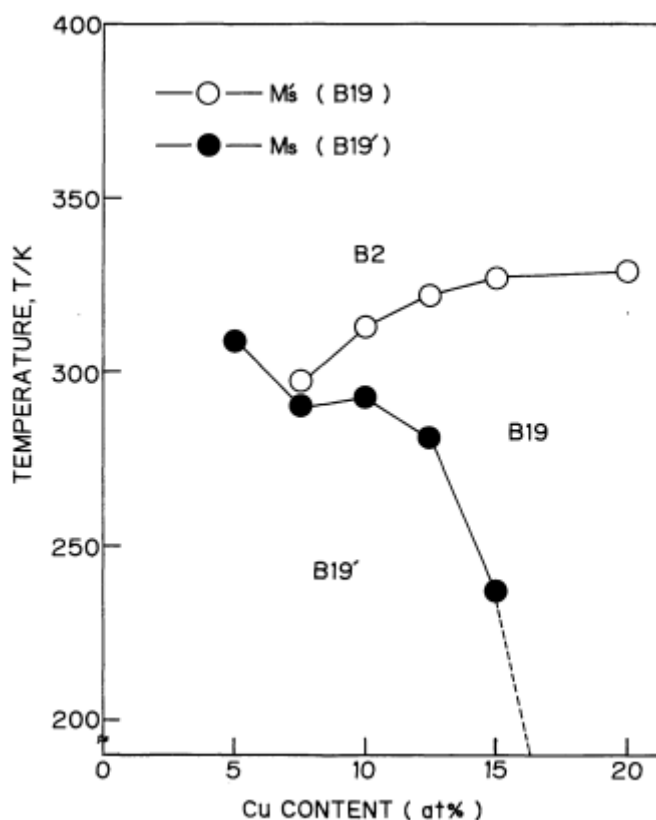


圖 2.12 Cu 含量對於相變態溫度影響[2]

2.8 TiNiCu 合金中 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相及固溶處理之影響

富鎳銅 TiNiCu 合金中，在熔煉冷卻後會析出不規則 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相，為了確保合金為單一相，可以通過固溶處理將 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 回溶入基地內。在 $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{10}$ [30] 以及 $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{12}$ [72] 中研究指出，提升固溶溫度能有效地將 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相回溶至基地，富銅 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相在回溶至基地內會提高基地 $(\text{Ni}+\text{Cu})$ 飽和，促使後續時效處理中 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 的析出。硬度測試中也顯示有固溶強化的效果，熔煉過程中產生的 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相則無法通過提高固溶溫度將其回溶入基地內。

Kim 等人[73]在後續 $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{38+x}\text{Cu}_{12}$ 的研究中則發現，提高 TiNiCu 合金中 Ni 的比例會降低 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 的溶解度。圖 2.13[73]顯示 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{12}$ 在 1000°C 固溶一小時後便能完全將 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相完全回溶如基地內， $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{12}$ 則在 1100°C 固溶一小時任然殘留 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相，圖中也顯示在熱滾後的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相會沿著壓延方向延長，推測其延展性高。 $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{35.5}\text{Cu}_{15}$ 研究中對與固溶前後試片進行拉伸測試則發現固溶前保留 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相在拉伸中體現較高的延展性[74]。

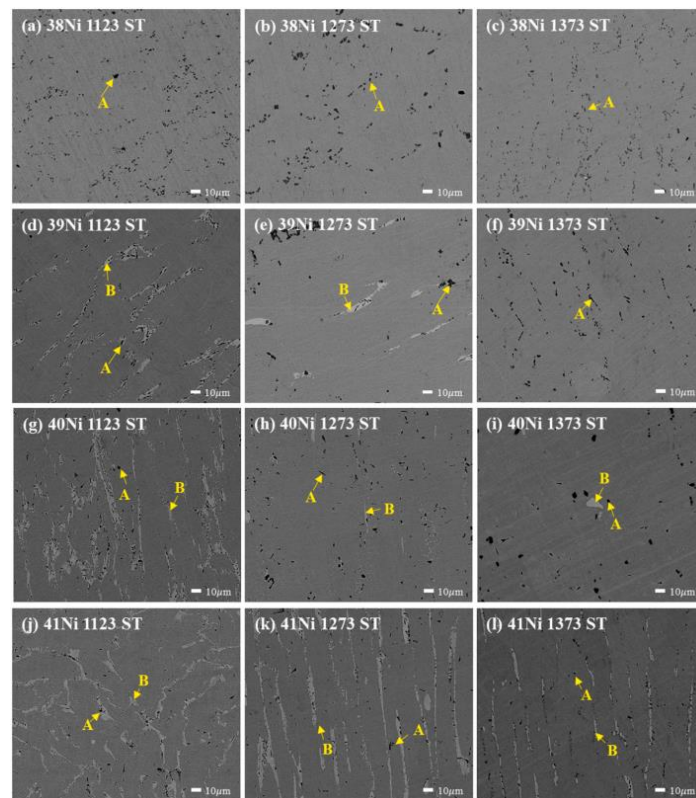


圖 2.13 $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{38+x}\text{Cu}_{12}$ 在不同溫度下固溶處理之 SEM 圖[73]



2.9 析出物之影響

研究中指出，富鎳 TiNi 合金中經過退火處理後會形成多階相變態(multi-stage transformation, MST)。形成 MST 的原因與 TiNi 合金中析出的 Ti_3Ni_4 有關， Ti_3Ni_4 析出物周圍的應力場及 Ni 含量分佈場與基體其他地方不同，稱為小尺度異質性 (small-scale heterogeneity)[75, 76]，如圖 2.14[77]顯示。此外 Khalil-Allafi [78, 79] 等人及 Fan[80]等人也提出 Ti_3Ni_4 析出物的異質性與 MST 相關的研究，當 Ti_3Ni_4 在晶界附近析出比晶粒內部來得多，也會造成分佈不均，這種現象稱為大尺度異質性 (large-scale heterogeneity)，如圖 2.15[79]所示。

Fan 等人在進一步的研究中統整出如圖 2.16[80]所示模型，用於解釋低 Ni 過飽和度和高 Ni 過飽和度下微結構的變化。實驗顯示，低 Ni 成份的試片中，低飽和度使得晶界優先析出，發生 B2-R-B19'兩階相變態，晶粒內部幾乎沒有析出，發生 B2-B19'相變態。對於高 Ni 含量試片，由於飽和度高，晶界和晶粒內的成核率差異不大，析出物分佈均勻，發生一階相變態。

除了時效處理富鎳 TiNi 合金中的 Ti_3Ni_4 析出物會導致 MST 現象。富鎳 TiNiCu 合金中經過時效處理後也能發現 MST 現象。Fukuda 等人[64]在 $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{40.5}\text{Cu}_{10}$ 經過 600°C 度時效後發也現此現象。研究如圖 2.17[64]顯示，時效處理後析出的片狀 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 周圍擁有應力場，能夠幫助 B19 麻田散體成核，因此比基體其他地方相變態溫度來得要高。Lin 等人[81]在 $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{10}$ 經過 500°C 時效處理，發現由於 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出為富 Ni,Cu 成份，在析出物的周圍 Ni,Cu 含量低，導致相對起基體相變態溫度來得更高。

研究中指出 TiNiCu 合金通過時效產生的片狀 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 擁有方向性[30, 64, 72, 82, 83]，如圖 2.18[72]所示會沿著 $\{100\}_{\text{B2}}$ 生長，當析出物達到一定的密度及體積分率後便能從繞射點中 $[001]_{\text{B2}}$ 及 $[100]_{\text{B2}}$ 觀察出亮紋(streaks)。 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出尺寸對超彈性的性能也有不同的影響，經過 600°C 200hr 時效後， $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{40.5}\text{Cu}_{10}$ 塊材中所析出長度為 1000nm 厚度為 25nm 之 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 對於超彈性性能沒有顯著的提升[64,

84]。Ti₄₈Ni₄₀Cu₁₂ 塊材在 450°C 2.5hr 時效處理後，析出物平均間隔約 10.5nm，平均長度為 22.5nm 平均厚度為 1.5nm；TiNiCu 濺度(sputtering)薄膜經過退火處理後平均長度為 60nm 平均厚度為 2nm 的 Ti(Ni,Cu)₂ 析出物對超彈有明顯的提升[72, 85]。從研究比對中可推測，小尺寸的 Ti(Ni,Cu)₂ 能夠提高合金的強度並減少超彈性迴圈中塑性變形的產生。

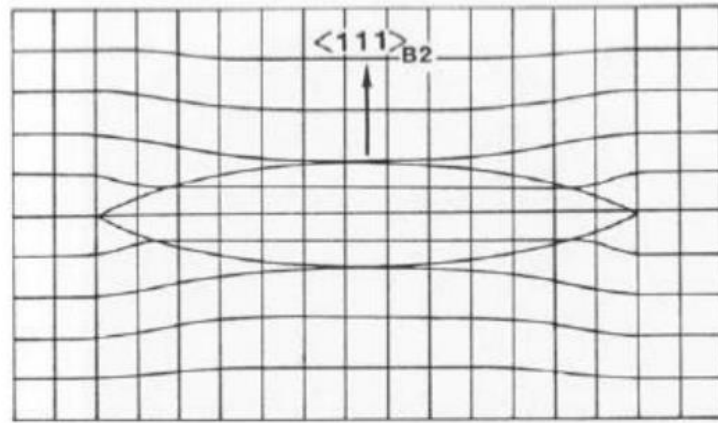


圖 2.14 Ti₃Ni₄ 析出物周圍應變場以及晶格變形之示意圖[77]

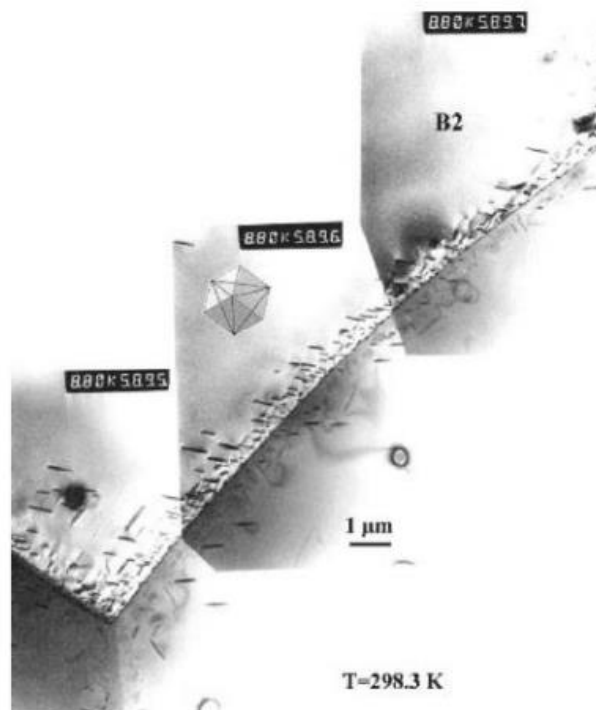


圖 2.15 TEM 下經退火處理富鎳 TiNi 合金中 Ti₃Ni₄ 在晶界和晶粒析出分佈狀況

[79]

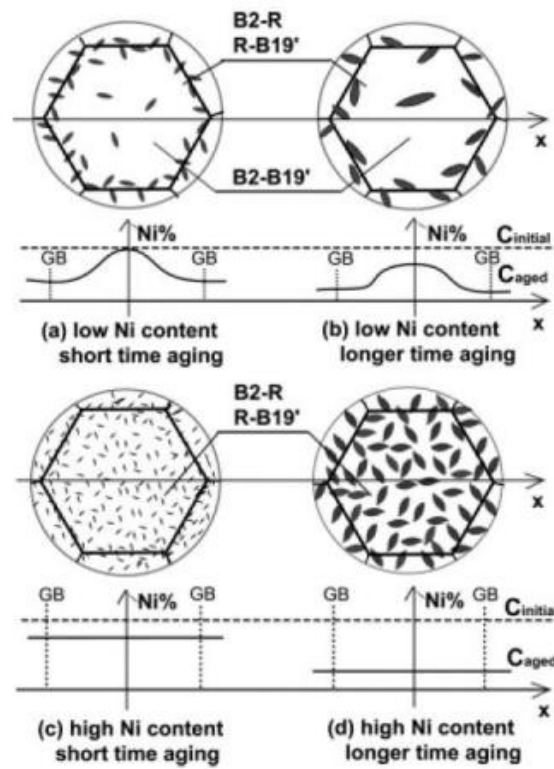


圖 2.16 低 Ni 過飽和度和高 Ni 過飽和度 TiNi 合金中的微結構之演變模型[80]

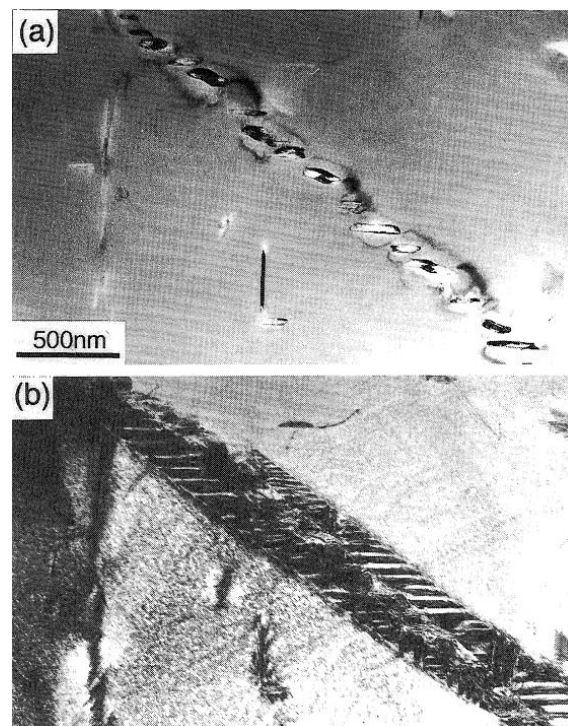


圖 2.17 麻田散體優先在 $Ti(Ni,Cu)_2$ 周圍生成示意圖[64]

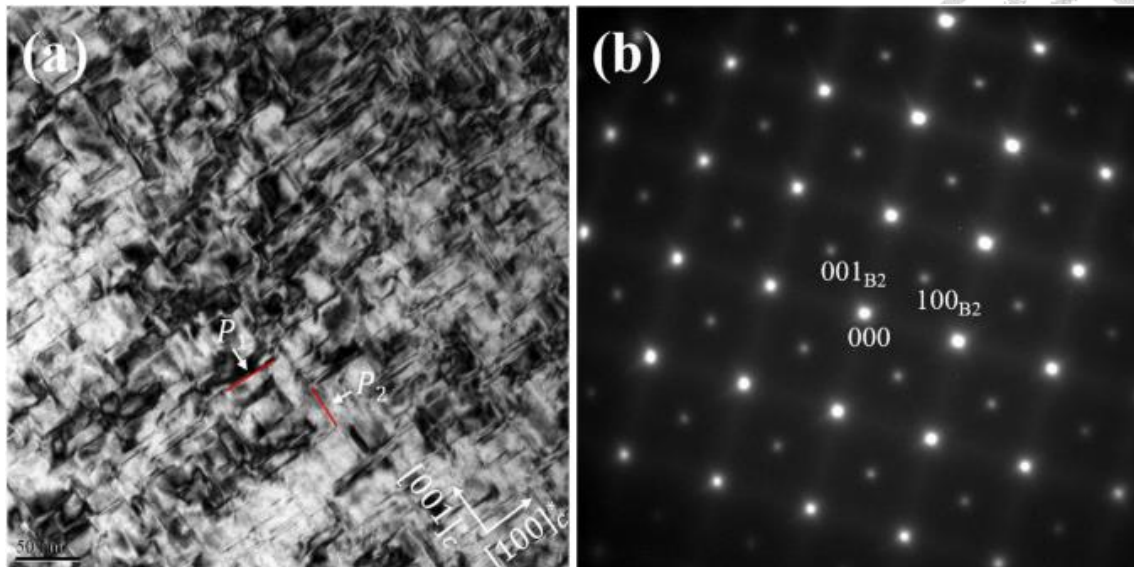


圖 2.18 (a)Ti(Ni,Cu)₂ 生成方向(b)析出物在繞射點中產生亮紋[72]

2.10 應變玻璃簡介

S.Sarkar 等人[86]在 2005 年對富鎳 $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_x$ ($x < 1$) 合金的研究中，動態機械分析儀(dynamic mechanical analyser, DMA)的結果顯示儲存模數(storage modulus)最小值與振盪頻率相關並且符合 Vogel-Fulcher 關係式，代表合金發生玻璃轉變(glass transition)。導致其發生原因為過多 Ni 原子使晶格扭曲，阻礙麻田散體相變的應變變化，所以被稱為應變玻璃(strain glass)。

一般常見麻田散相變形成長程序化(long-range ordered)麻田散體，屬於一階相變，相變溫度區間短，記憶效應中不易以溫度控制相變時的應變量[87, 88]。應變玻璃中的缺陷會抑制一階相變，讓相變溫度區間變廣，應力應變曲線成近線性(quasilinear)且不易產生塑性變形。綜合高穩定性、體耗散能和低遲滯的特徵，應變玻璃適合應用於高精密度儀器或是航太領域中[89]。



2.11 應變玻璃的原理

應變玻璃可以用骨牌與石頭的模型性解釋其原理。一般麻田散相變態中，當達到臨界溫度或應力誘發母相產生相變態時，就像其中一個骨牌倒下，其他骨牌也會連續被推倒，在形狀記憶合金中形成長程序化(long-ranged ordered)的麻田散體。這類相變態在 DSC 中能測量到潛熱峰值，屬於一級相變態，如圖 2.19(a)所示[90]。

應變玻璃是通過在合金導入缺陷累計所產生。其中導入缺陷的方式可分為點缺陷[91]、差排[89, 92]和奈米析出[93]。缺陷在應變玻璃中扮演的角色如隨機穿插在骨牌中的石頭，當骨牌倒下，由於石頭卡著骨牌，骨牌不會連續倒下，每一區骨牌倒下的方向也不相同。在記憶合金中當相變態產生時，麻田散體受到缺陷的阻礙，只能形成短程序化(short-range ordered)的麻田散體，如圖 2.19(b)所示[90]。短程序化的麻田散體在各區域中皆有各自相近但不同的相變態溫度(M_s)及對應的臨界應力。在應變玻璃的拉伸或壓縮試驗中，當溫度高於該區域 M_s 值，達到臨界應力後應變由應力誘發麻田散體貢獻，低於 M_s 值則由麻田散體重新定向(martensite reorientation)所貢獻。宏觀應力應變曲線則以近線性(quasilinear)呈現。

圖 2.21[94]為應變玻璃之相圖，X 軸為缺陷量，可以是冷加工量或點缺陷中多餘元素的含量；Y 為溫度； M_s 為麻田散體相變態起始溫度； T_g 為進入應變玻璃狀態溫度。高溫下，記憶合金維持母相，當缺陷量超過臨界值(X_c)，記憶合金在低溫時呈現應變玻璃狀態。當缺陷量低於臨界值(X_c)記憶合金在低溫下為一般麻田散體。

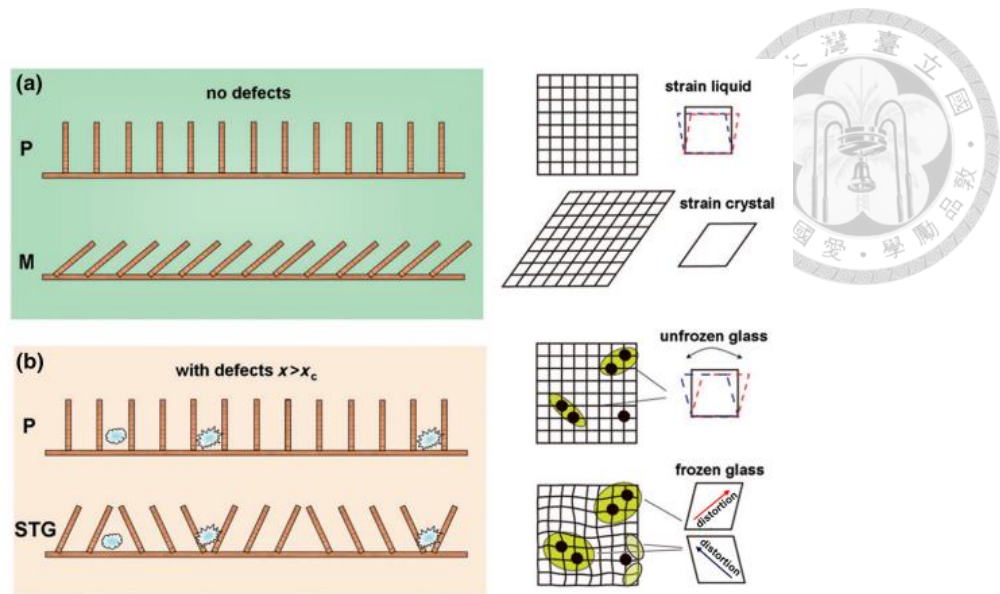


圖 2.19 一般記憶合金與應變玻璃示意圖[90]

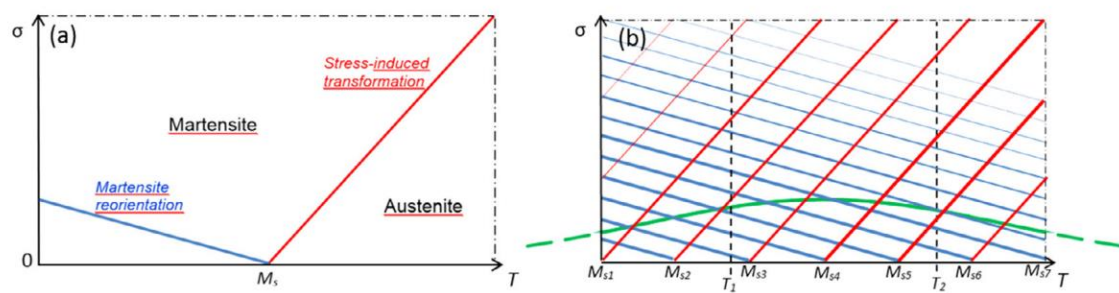


圖 2.20 相變玻璃區域性相變態示意圖[95]

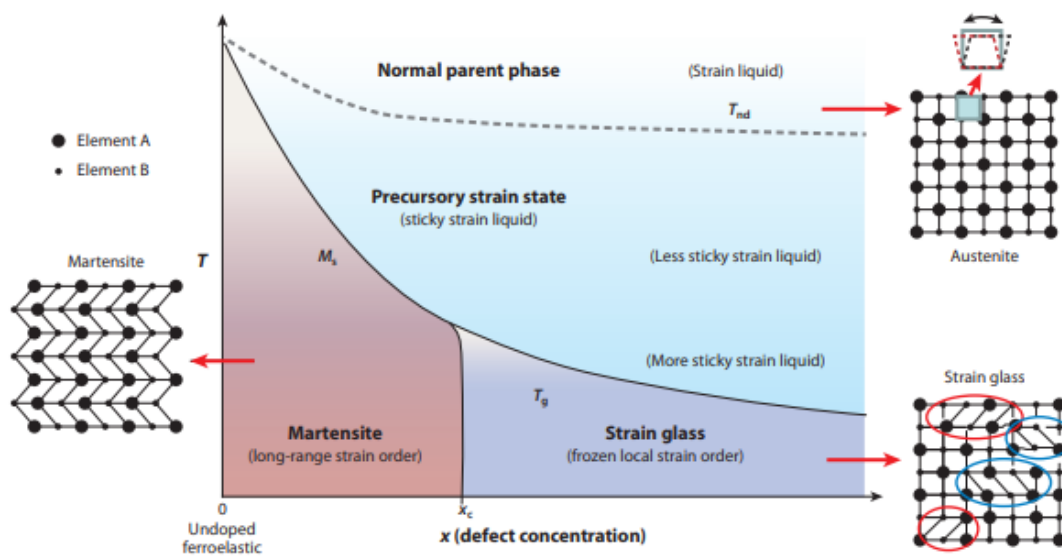


圖 2.21 應變玻璃相圖[94]



2.12 冷加工導入差排

合金可以通過冷加工導入大量差排，常見的冷加工方式有冷滾(cold rolling)[92, 96, 97]、冷抽(cold drawing)[98-100]和扭轉擠壓(high pressure torsion)[101, 102]。圖 2.22[92]顯示，經過固溶處理的 $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$ 在冷滾後，隨著厚度減量的提升，DSC 所測量出的相變峰逐漸變寬，峰值溫度逐漸降低。當厚度減量達到 27%時，在合金內導入的差排已經足夠抑制了一級麻田散相變態的產生，DSC 曲線中觀測不到峰值，合金進入應變玻璃形態(strain glass state)。透過冷加工後的應變玻璃呈現近線性應力應變曲線，大幅減少超彈性迴圈遲滯，降低耗散能[103-105]。此外，冷加工能等將晶粒細化，經過厚度減量 33%的 $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$ 晶粒大小大約為 11nm。冷壓後的試片後續能通過不同的退火條件控制晶粒尺寸[106]。

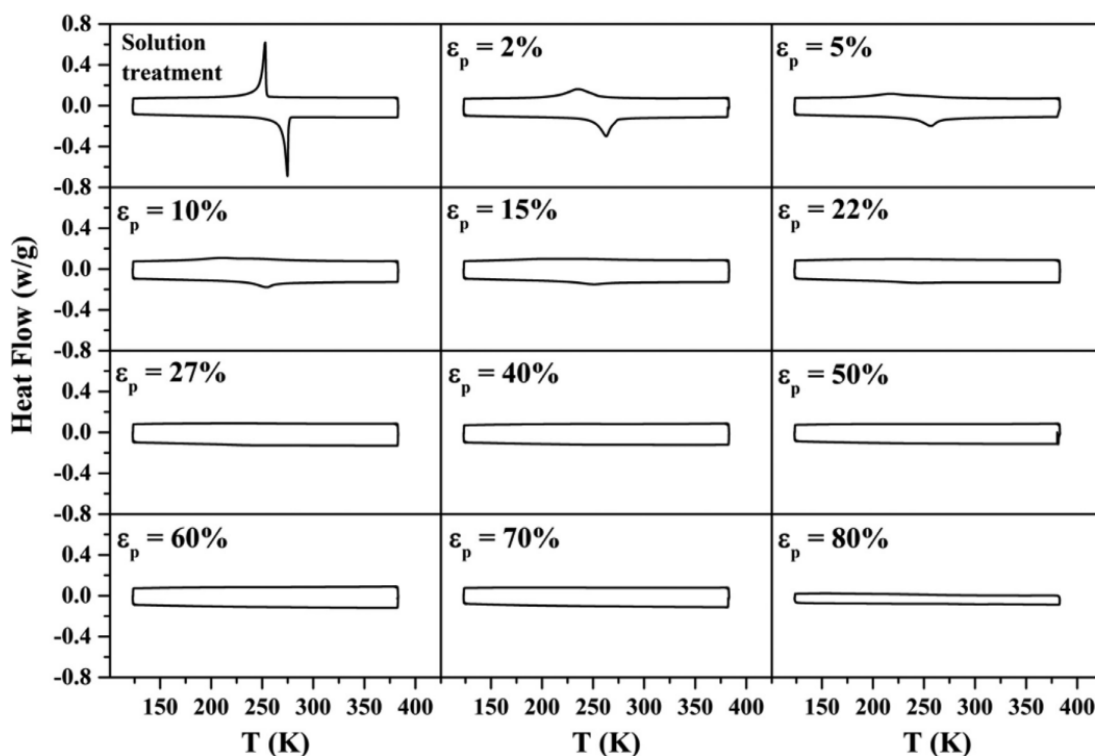


圖 2.22 $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$ 在不同厚度減量 (ϵ_p) 下 DSC 量測結果[92]

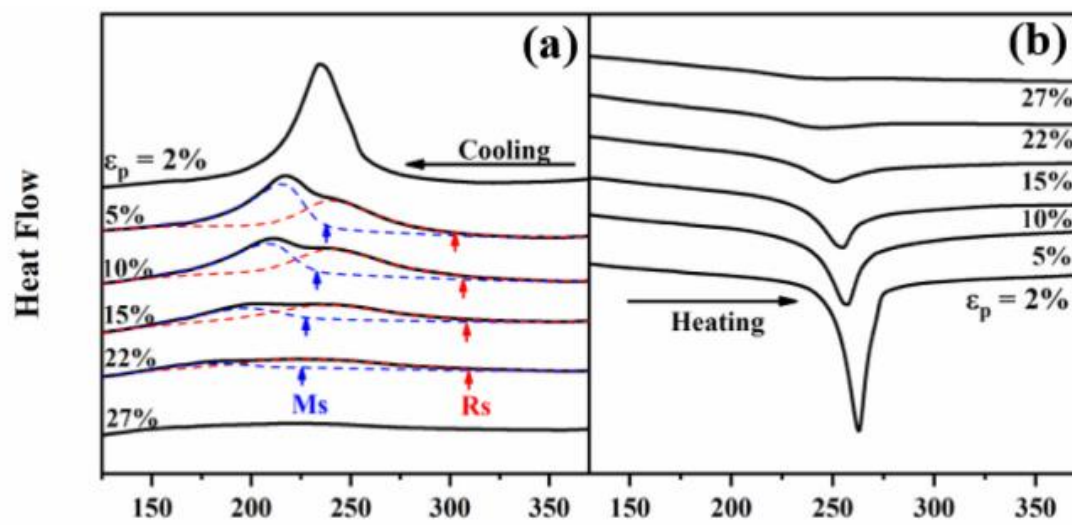


圖 2.23 Ti_{49.2}Ni_{50.8} 在不同厚度減量 (ϵ_p) 下相變峰值溫度變化[92]

第三章 實驗方法



3.1 合金配置與熔煉

熔煉所使用的金屬原料由 Gredmann 公司所販售，純度為 99.99%，所使用的元素為 Ti, Ni, Cu。其中 Ti 所使用的酸洗溶液配方為 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:5:64(\text{vol}\%)$ ，Ni 為 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=2:25:75(\text{vol}\%)$ ，Cu 不進行酸洗。酸洗目的為去除金元素表面氧化層。酸洗時，為了加快酸洗反應以及確保酸洗過程均勻度，金屬元素在放入調配好的溶液燒杯，燒杯再放入超音波振盪器中，期間會以鑷子攪拌及確認金元素表面狀況。酸洗後的金屬元素會以丙酮搭配振盪器清洗。

配重所使用的電子天秤為 METTLER TOLEDO 所製造的 XP205，量測精密度為 0.00001g，元素配重誤差掌握在 $\pm 0.0001\text{g}$ 之間。配重時會利用研磨機研磨金元素，每次研磨後會以丙酮搭配振盪器清洗金屬屑及砂粒，配重後的合金原子比為 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ ，配重總重量掌握在 120 至 150g 之間以方便後續進行真空電弧熔煉 (vacuum arc remelting, VAR)。

在進行熔煉前會以擦拭紙沾上酒精清理熔煉爐內部腔體及銅模以確保熔煉環境的整潔，另外必需確認鎢棒銳利度以易於起弧。將倒入銅模的金屬元素稍微攪拌提升均勻性。熔煉爐腔體封閉後，依照以下程序進行兩次：

1. 以迴轉幫浦(rotary pump)將腔體內的氣體抽至 5×10^{-2} torr 以下真空度。
2. 切換成擴散幫浦(diffusion pump)，將腔體內部抽至真空度低於 8×10^{-5} torr。
3. 灌入氬氣至氣壓為 55cmHg。

在開始熔煉合金前，先將純 Ti 吸氧錠熔煉 2 次以吸收腔體內殘留的氧氣。接著，完成配重的金屬重複被翻面熔煉 6 次以確保成份分佈的均勻性，過程之間間隔約 5 分鐘讓合金冷卻。熔煉後的合金接著被移到成型模再熔煉 2 次，讓合金呈現長方體以方便後續加工。熔煉完畢後，將合金閒置於腔體內冷卻，熔煉過程如圖 3.1 所示。熔煉後的合金錠與熔煉前配重總重量相比，損失率小於 0.1%。

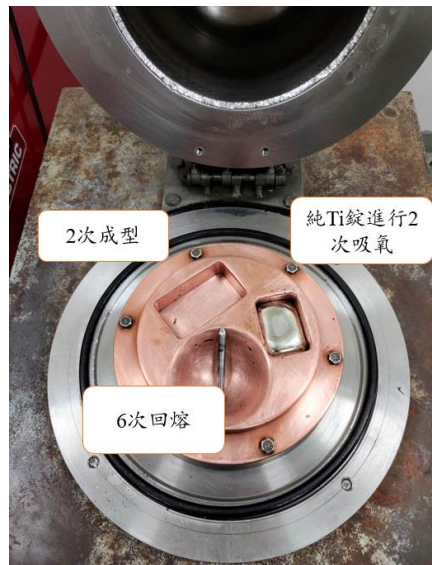


圖 3.1 熔煉銅模

3.2 滾壓與固溶處理

加熱合金所使用的加熱爐為 Nabertherm 所製，如圖 3.2(a)。滾壓機為株式會社大東製作所的 2 High Rolling Mill 機型 DBR 150X200 二重式滾壓機，如圖 3.2(b)。

進行滾壓前，先以 WD-40 潤滑劑擦拭上下滾輪及滾輪周圍，清除附著的金屬屑、灰塵及氧化物。上下滾輪事先加熱至 120°C ， $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 合金中 Cu 含量較高，合金較脆，滾壓過程中較容易裂開，在空氣爐中加熱溫度為 950°C 。滾壓進給率為 5m/min 。每次進給下降高度約 3mm ，在每次進給之間，合金會放到空氣爐中回溫約 $5\sim 7$ 分鐘至合金通紅確保合金軟化。完成熱滾後，合金再次放到空氣爐中回溫 7 分鐘，然後取出水淬。完成熱滾的合金從原本 11mm 厚的合金錠，加工成 2mm 的合金板。

將合金板切成符合後續製程的大小，放入空氣爐中，如圖 3.2(a)。固溶溫度與時間分別為 1050°C 和 1 小時，完成固溶處理後，從空氣爐中取出試片進行冷水淬火。將試片氧化層研磨去除乾淨以提高後續冷滾加工的實驗精準度。

冷滾加工所使用的軋壓機與熱滾相同，上下滾輪分別加熱至 120°C ，滾壓進給率為 5m/min ，每次下降高度約 0.02mm ，試片厚度減量依照實驗需求分別為 5% 、 7% 、 10% 、 15% 、 17% 、 19% 、 20% 、 27% 、 36% 。

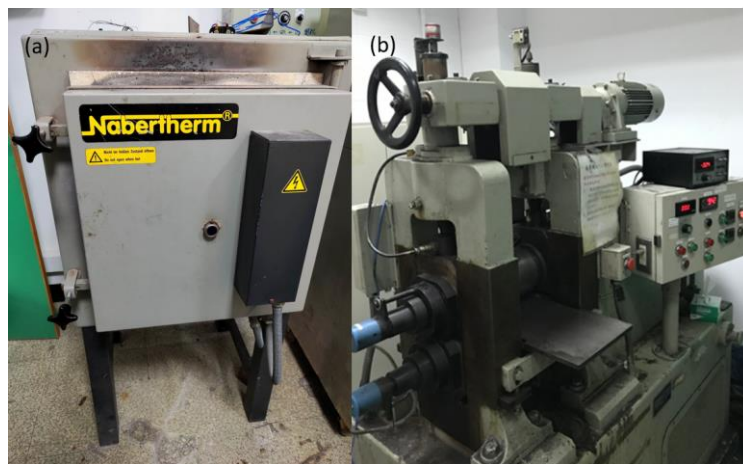


圖 3.2 (a)Nabertherm 空氣爐 (b)軋壓機

3.3 時效與退火處理

將試片表面氧化層以砂紙清除乾淨再以丙酮清洗，放入石英管內利用迴轉幫浦抽至低於 2.8×10^{-2} torr 真空進行封管。封管後將試片進行 300°C、400°C、500°C 時效過程，完成時效的試片會破管進行冷水淬火。本實驗合金在經過時效後會長出析出物，對於冷加工後的試片在鹽浴爐加熱同時有析出和再結晶的功能。

3.4 相變態溫度量測

試片的相變態溫度和相變態潛熱以差示掃描熱分析儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)進行量測。本實驗所使用 DSC 儀器為美國 TA(Thermal Analysis) 公司 DSC25 機型。實驗前會利用磨砂紙將試片表面清除乾淨在利用丙酮清洗，試片重量為 20~80mg。將試片放入專用鋁坩堝中，腔體內通入氬氣防止結冰。DSC 升降溫速率為 10°C/min，最高溫與最低溫持溫時間為 1min，持溫目的是為了讓腔體內溫度分佈均勻。

3.5 光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM)

試片的初步微結構觀測會透過 OM 觀察，本實驗所使用的 OM 為 Nikon 製造的 Eclipse LV150N 機型。試片在進行觀測前，試片會被鑲埋如鑲埋快再依序以 1200、2000、4000 砂紙研磨至鏡面。鑲埋與研磨所使用的機台分別為 BUEHLER 公司生產的 SimpleMet 4000 和 MetaServ250。

3.6 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

將研磨好的試片依序利用 1 μ m 鑽石拋光膏和 0.25 μ m 鑽石粉末搭配自動拋光機進行拋光。準備好的試片將以 JEOL JSM-7800 Prime 型號場發射槍掃描式電子顯微鏡進行微結構觀測。在 SEM 觀測中，所使用的模式為背向散射模式(back scattered electron, BSE)主要觀察試片表面下層的析出物結構，搭配能量散射線譜(energy dispersive spectroscopy, EDS)分析所觀察結構的元素成份比例。

3.7 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)

使用慢速鑽石切割機切出試片，再依序將試片以 150、320、600、1200、2000 號磨砂紙磨出 90 μ m 厚度。接著使用打孔機將試片打出 3mm 直徑圓盤薄片，繼續以 4000 號磨砂紙將薄片磨至 65 μ m，厚度均以螺旋測微器量測。磨好的薄片接下來會以雙向噴流電解拋光(twin jet electropolishing)進行減薄，電解溶液為 CH₃OH:HNO₃=8:2(vol%)，操作溫度為-30°C。電解後的試片依序以一杯甲醇，三杯乙醇和一杯異丙醇進行清洗，再以 OM 確認薄區狀況。觀察為結構所使用的 TEM 機型為 Tecnai F20，操作電壓為 200kV。

3.8 X 光繞射儀 (X-ray Diffraction analysis, XRD)

將試片切成面積為 10x10mm²，依序以 320、600、1200、2000、4000 磨砂紙將試片磨至鏡面。低溫實驗所使用的 XRD 機型為 Bruker 公司生產的 D8 Discover X-ray Diffraction System，掃描速率為 0.05°/s。常溫實驗則使用 Rigaku TTRAXIII，掃描速率同為 0.05°/s。變溫 XRD 實驗所使用試片厚度約 300 μ m，以確保載台在降溫時容易和試片達到熱平衡，常溫 XRD 實驗厚度則約 1mm。



3.9 顯微維克式硬度測試(Vickers microhardness)

將試片鑲埋後研磨至鏡面，量測硬度所使用的機型為 Mitutoyo 810-696A-HM-113 顯微維克式硬度計。時效處理後試片硬度測試所使用荷重為 0.5kg，環境溫度約為 22°C。每個試片至少量測 10 次，每次測量間隔約為 5 個壓痕的寬度以降低加工硬化帶來的影響。硬度值為除去最大與最小值的平均值，另外以標準差作為參考。

固溶處理前分別對基地以及 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相進行硬度測試時，由於 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相面積小，使用的荷重為 0.01kg，環境溫度為 22°C。刻度後續到 SEM 進行觀測再測量硬度值。

3.10 拉伸實驗

拉伸實驗所使用的狗骨頭試片以 AutoCAD 軟體所繪製的工程圖，如圖 3.3，到工廠進行線切割加工。切割完成後的試片兩面以 600、1200、2000、4000 研磨至鏡面，這樣可以防止原有的裂痕在拉伸實驗進行時擴張，提升所量測出試片的機械性能[107, 108]。拉伸試驗所使用的拉伸機型為 SHIDMADZU 公司的 AG-IS50kN 拉伸試驗機，拉伸試驗所使用試片尺寸如圖顯示，試片厚度介於 0.8~1.4mm，超彈性拉伸試驗中應變率為 $5 \times 10^{-4}/\text{s}$ 。

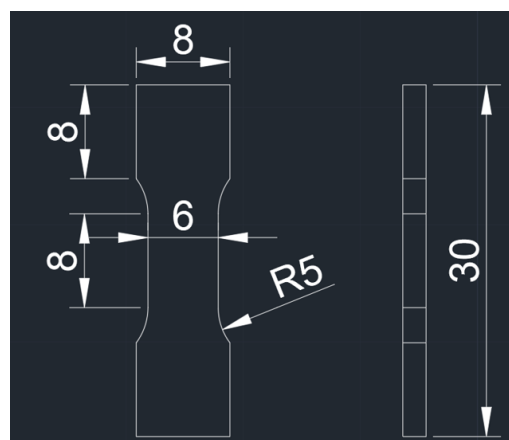


圖 3.3 拉伸試片尺寸



3.11 記憶效應實驗

記憶效應實驗所使用試片兩面均以 600、1200、2000、4000 研磨至鏡面以防止裂痕產生。使用機台型號為 TA instrument 公司 Q800 DMA，實驗以三點彎曲模式進行，流程如下：

1. 施加固定應力，並將溫度提升之目標溫度進行 3 分鐘持溫。
2. 以 5°C/min 降溫速率降溫至目標溫。
3. 以 5°C/min 升溫速率升溫至目標溫。

3.12 實驗流程

圖 3.4 顯示本研究實驗流程，熔煉後的 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 經過固溶再以不同的冷加工量與時效條件下，進行微結構觀察和機械性質的測試。

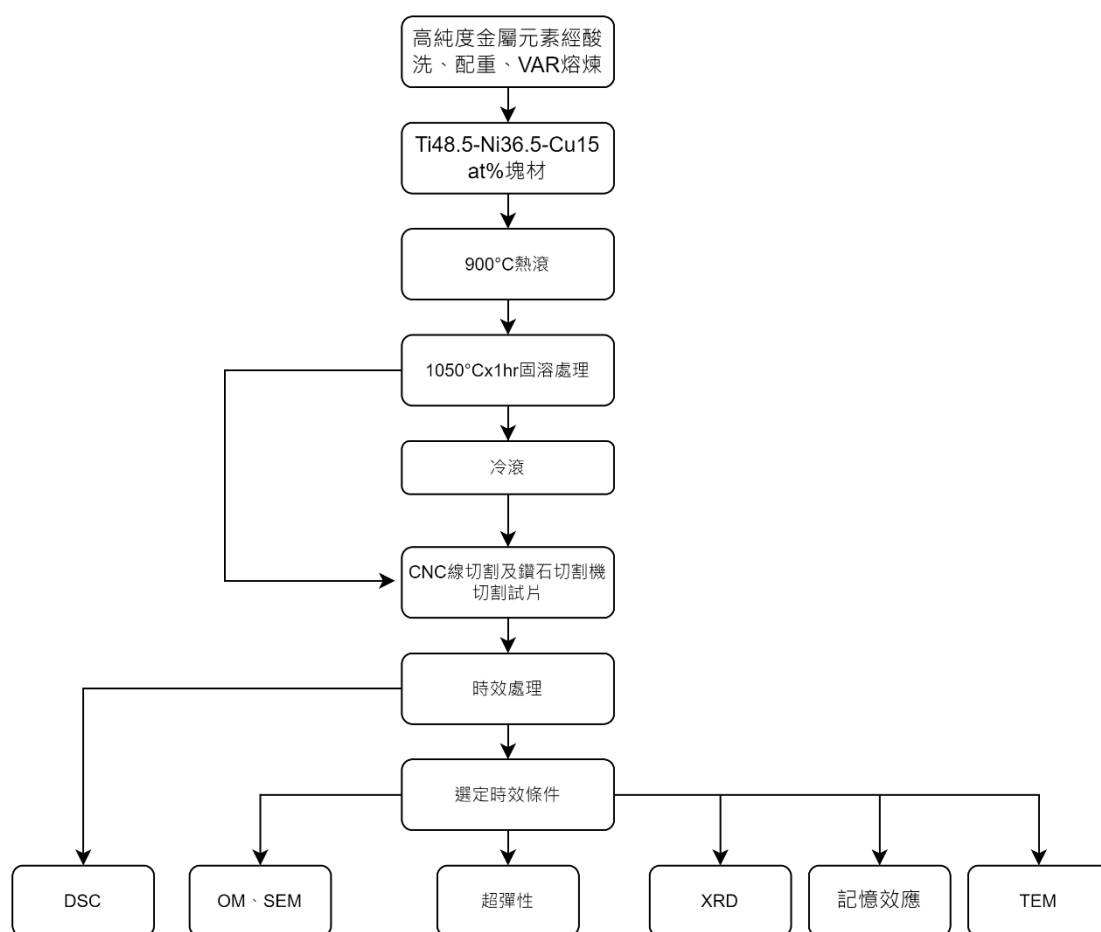


圖 3.4 實驗流程圖

第四章 實驗結果與討論



4.1 固溶處理

4.1.1 固溶之微結構與成份結果

固溶處理(Solution Treatment, ST)預期成果為將析出相回溶如基地內形成單一相，達到固溶強化效果以及形成過飽和(Ni+Cu)基地，再通過時效重新析出新的析出物。固溶處理條件溫度選擇為 1050°C 及 1150°C，同為一小時。試片在經過 1150°C 一小時固溶後會熔化，後續將不討論。

圖 4.1.1 顯示 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 經過 900°C 熱滾後以 SEM 背向散射模式所拍攝的影像。影像中可發現除了基地以外還有白色及黑色析出物，這裡以 A 表示白色析出，B 表示黑色析出，C 表示基地。以 EDS 成份分析得出(5 點平均值)，結果如 EDS 結果如表 4.1 所示，A 為 33.2at%Ti、28.0at%Ni、38.8at%Cu；B 為 64.1at%Ti、28.1at%Ni、7.8at%Cu；C 為 48.0at%Ti、36.4at%Ni、15.6at%Cu。依照成份比例得知 A 為 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相，B 為 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 。圖 4.1.2 為熱滾後 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 試片進行 1050°C 固溶一小時 SEM 背向散射模式下所拍攝的影像。影像只觀察出黑色析出物和基地，無明顯白色析出物。EDS 結果如表 4.1.1 顯示，B 成份為 64.2at%Ti、27.7at%Ni、8.1at%Cu；C 為 47.0at%Ti、35.7at%Ni、17.3at%Cu。

經圖 4.1.1 和圖 4.1.2 對比，白色析出物幾乎完全消失，顯示試片經過 1050°C 一小時的固溶處理能有效的將 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 回溶如基地內，證明 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 溶解度會隨著溫度提高而增加， $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{12}$ 研究中也發現同樣現象[72]。過去研究中， $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{10}$ 在 1050°C 一小時固溶處理與 $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{12}$ 在 1100°C 一小時固溶處理皆無法完全將 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 回溶入基地[30]。在 $\text{Ti}_{(50-x)}\text{Ni}_{(38+x)}\text{Cu}_{12}$ 研究中則發現， $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{12}$ 在 1000°C 一小時固溶處理就能完全固溶 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ ，而 $\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{12}$ 則在 1100°C 一小時固溶處理後還殘留部分 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ ，證明 Ni 在 TiNiCu 中的佔比越高， $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 溶解度越低[73]。本研究所使用的 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 中 Ni 含量較低，經過 1050°C 一小時固溶處理後 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相能完全回溶，結果與其他研究相符。

$\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相在固溶處理前後所佔面積比差異不大，相比起 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相， $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相擁有更高的溶解溫度。 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相一般在熔煉過程中形成，熔煉腔體在真空環境下仍然擁有殘留的氧氣，氧氣會在熔煉過程中穩定 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相，無法完全避免。 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相脆且延展性差，大量形成會影響合金的機械性質[109, 110]。

900°C 熱滾(900°C HR)試片中， $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相的 Cu 含量大約為基地的 2.5 倍，析出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相會降低基地中的 Cu 含量。當 Cu 含量太高，合金會變脆且難以加工[2]，熱滾過程中， $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相的析出能幫助降低基地的 Cu 含量從而提高合金的延展性。為了進一步了解固溶前 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相對熱滾的影響，本研究分別對熱滾後的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 以及基地作硬度測試。圖 4.1.4(a)(b)分別為硬度測試機壓痕(10g 重力)，透過 SEM 壓痕影像量測出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 維克式硬度為 $333 \pm 11\text{HV}$ ；基地硬度則為 $260 \pm 8\text{HV}$ 。根據文獻指出 TiNi 基中的 Ti_2Ni 硬度約 700HV，耐磨但延展性差[111, 112]。圖 4.1.3 白色箭頭顯示固溶處理後的試片在經過 27%冷滾加工量後 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相有裂開的痕跡，證明該相延展性差。 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 硬度介於基地以及 Ti_2Ni 硬度之間，推測在熱滾中能被加工變形。 TiNiCu 基相關研究也指出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相在熱滾後會沿著滾壓方向延長，相對於 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 擁有較好的加工性[113]。

1050°C 固溶一小時(1050°C ST)試片中 EDS 成份分析出基地 Cu 含量為 17.3at% 比配重時 Cu 原子比含量多出約 2.3%。 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相中 Cu 含量比基低，大約為 8%，VAR 過程中析出 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 會提高基地中的 Cu 含量。1050°C 一小時固溶處理能有效將 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相回溶入基地。固溶後的試片經過腐蝕後如圖 4.1.5 在 OM 進行晶像觀察，通過截距法可算出晶粒大小為 50 μm ，本篇研究在進行任何實驗前，試片會先以同樣條件進行固溶處理。

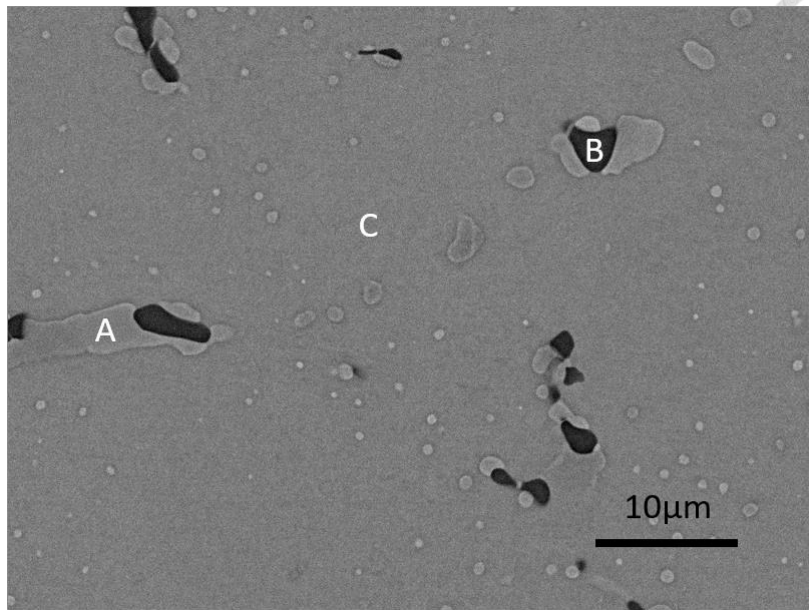


圖 4.1.1 900°C 熱滾試片 SEM 背向散射模式影像

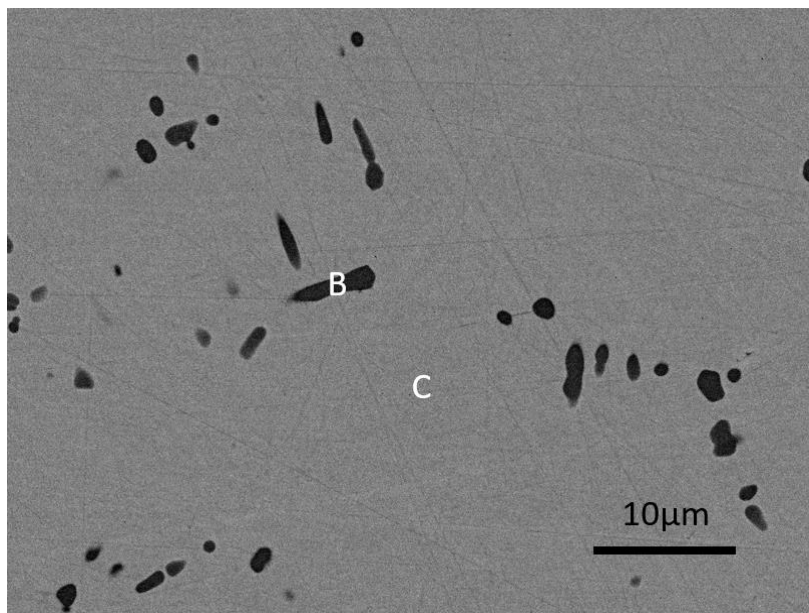


圖 4.1.2 1050°C ST 試片 SEM 背向散射模式影像

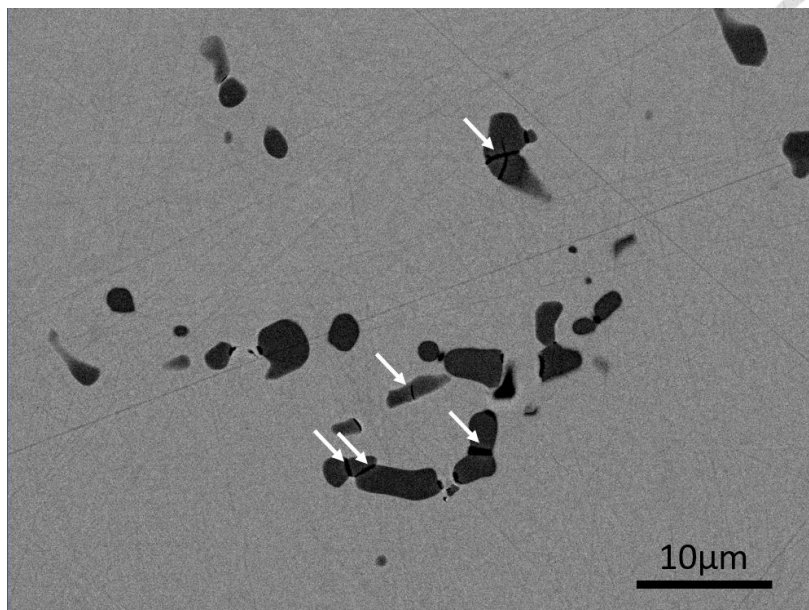


圖 4.1.3 1050°C ST，冷壓 27%加工量試片 SEM 背向散射模式影像(白色箭頭指示 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相裂痕跡)

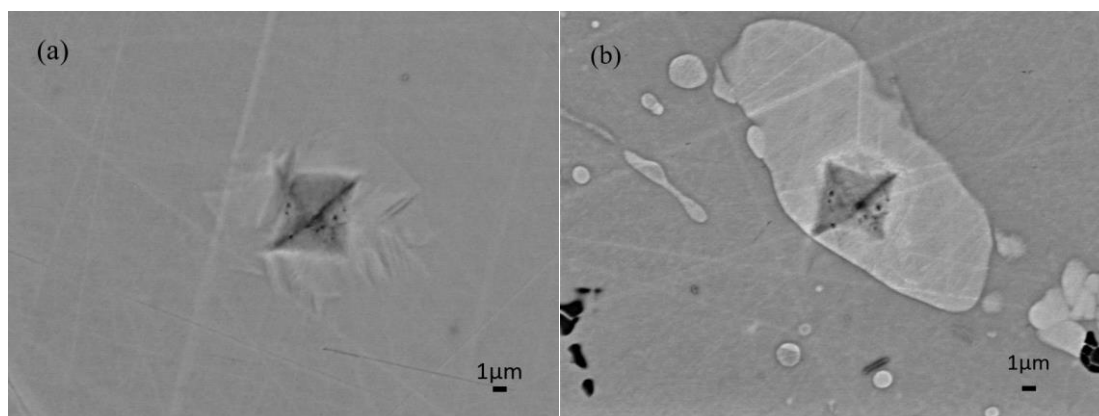


圖 4.1.4 900°C 熱滾試片中(a) $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 與(b)基地壓痕

表 4.1.1 EDS 成份分析原子比含量

試片	區域	成份原子比		
		Ti	Ni	Cu
900°C HR	A	33.2 ± 0.7	28.0 ± 0.3	38.8 ± 0.9
	B	64.1 ± 0.9	28.1 ± 0.7	7.8 ± 0.5
	C	48.0 ± 0.1	36.4 ± 0.3	15.6 ± 0.2
1050°C ST	B	64.2 ± 0.9	27.7 ± 0.5	8.1 ± 0.4
	C	47.0 ± 0.2	35.7 ± 0.3	17.3 ± 0.2

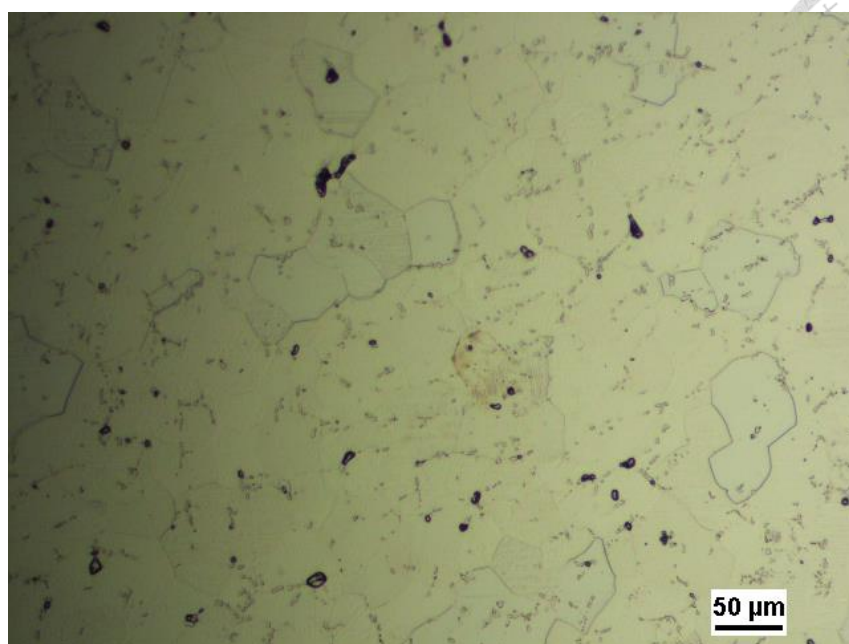


圖 4.1.5 1050°C ST 片 OM 影像



4.1.2 固溶之相變溫度結果

圖 4.1.4 顯示 1050°C ST 試片以及 900°C HR 試片，兩者 M_s 值分別為 -75.1°C 與 -0.5°C。900°C HR 和 1050°C ST 試片，溫度遲滯 A_f - M_s 分別為 17.9°C 和 23.4°C 兩者差異不大，皆於 B2→B19 相變溫度遲滯範圍內。

研究中顯示，在固溶處理後的 $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ 和 $Ti_{50}Ni_{41}Cu_{10}$ 中，兩者 B2→B19 相變 M_s 分別為 37°C 和 -38.2°C，顯示伴隨著 (Ni+Cu) 增加，溫度將以 75.2°C/at%(Ni+Cu) 下降 [81, 114]。在等原子比 Ti(Ni+Cu) 中研究則發現， $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ 和 $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ 中，兩者 B2→B19 相變 M_s 溫度分別為 40°C 和 56°C，溫度以 1.6°C/at%(Cu) 上升 [2]。900°C HR 試片中，EDS 成份分析中顯示基體 (Ni+Cu) 成份為 52.0at%；1050°C ST 試片中，大部分 $Ti(Ni,Cu)_2$ 回溶至基體內，(Ni+Cu) 則為 53.0at%，兩者 Cu 含量相差 1.7 at%。以 -75.2°C/at%(Ni+Cu) 和 1.6°C/at%(Cu) 估算出 M_s 溫度差為 72.48°C，DSC 實際測出兩者 M_s 溫差為 74.6°C，與估算值接近。

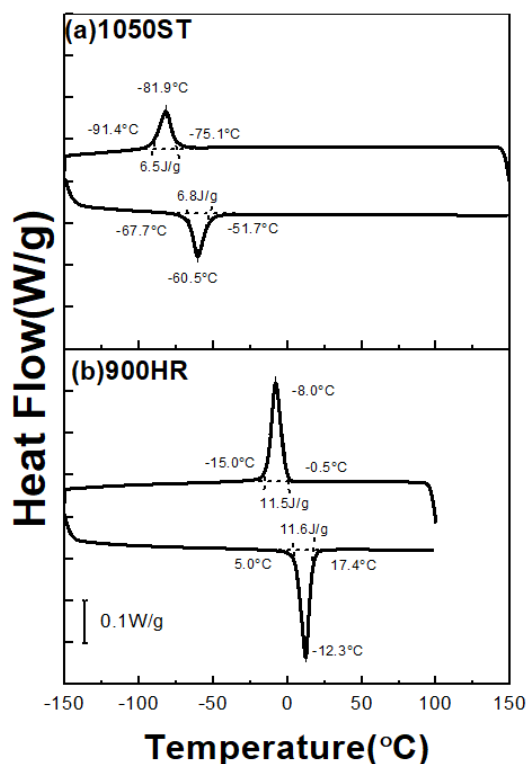


圖 4.1.4 (a)1050°C ST 試片；(b)900°C HR 試片 DSC 升降溫曲線



4.2 冷滾及時效對相變態溫度之影響

4.2.1 冷滾之相變溫度結果

透過冷加工能將試片晶粒細化及導入差排缺陷，通過 DSC 測量相變態峰是判斷材料是否形成應變玻璃的其中一個方式。圖 4.2.1(a)為 1050°C ST 試片經過冷滾後試片的 DSC 變態峰，試片厚度減量分別為 5%、7%、10%、13%、15%、17%、19%、27%，後續將以 CR 代表冷加工厚度減量。由於試片中的銅含量較高，厚度減量達到接近 30%後就容易裂開。對於 CR0%(與 1050°C ST/As-ST 為同試片)、CR5%、CR7%試片，DSC 升降溫曲線中只觀察出一個相變態峰值，其相變態為 B2→B19。隨著厚度減量的增加，DSC 的降溫曲線峰值溫度逐漸下降，分別為-81.9°C、-89.4°C、-90.4°C，變態峰也隨之變得平坦；升溫曲線峰值則分別為-60.5%、-69.8%、-69.2%。CR10%在降溫曲線中無法明顯觀測到峰值，而在升溫曲線紅峰值為-75.3%。CR13%試片 DSC 曲線中已經無法明顯觀察到相變態峰值，藉此推測當厚度減量超過 13%，冷滾所導入的差排就足以抑制麻田散體相變態，材料形成應變玻璃[89, 90, 115]。

圖 4.2.2 為相變態溫度示意圖， M_s 為麻田散體相變其實溫度； M_f 為麻田散體相變結束溫度； A_s 為麻田散體相逆變態起始溫度； A_f 為麻田散體相逆變態結束溫度。針對 CR0%、CR5%和 CR7%相變態溫度觀察， M_s 分別為-74.9°C、-73.9°C、-76.9°C； M_f 分別為-91.3°C、-110.7°C、-127.5°C； A_s 分別為-68.9°C、-90.2、-102.1°C； A_f 分別為-51.9°C、-56.6°C、-52.7°C。將麻田散體是相變態溫度區間定義為 $M_s-M_f=M_{tr}$ ；麻田散體相逆變態溫度區間定義 $A_f-A_s=A_{tr0}$ 。圖 4.2.3 顯示 CR0%、CR5%、CR7%相變態溫度區間大小及相變態潛熱， M_{tr} 分別為 16.4°C、36.8°C、50.6°C； A_{tr} 則分別為 17.0°C、33.6°C、49.4°C，表示隨著厚度減量的增加，麻田散體相變態溫度區間隨著變廣。 ΔH_M 代表 B2→B19 相變潛熱； ΔH_A 代表 B19→相變潛熱。CR0%、CR5%和 CR7%之 ΔH_M 分別為 6.1J/g、4.1 J/g、1.8J/g； ΔH_A 分別為 6.6 J/g、4.7 J/g、2.4 J/g，顯示相變潛熱會隨著厚度減量增加而下降。

經過冷加工後的試片， M_p 與 A_p 明顯下降； M_s 與 A_f 稍微上升； M_f 與 A_s 明顯下降。其中原因為經過冷加工產生的內應力可以幫助優選麻田散兄弟晶的產生，因此在此母相較高的溫度就能會開始產生麻田散體相變態；另一方面，冷加工帶來的差排以及晶粒細化使得麻田散體兄弟晶成長需要克服更多的阻礙，因此需要更高的過冷度才能完成麻田散體相變態， M_f 與 A_s 溫度下降，相變潛熱也因 $B2 \rightarrow B19$ 相變受阻礙而下降[116]。

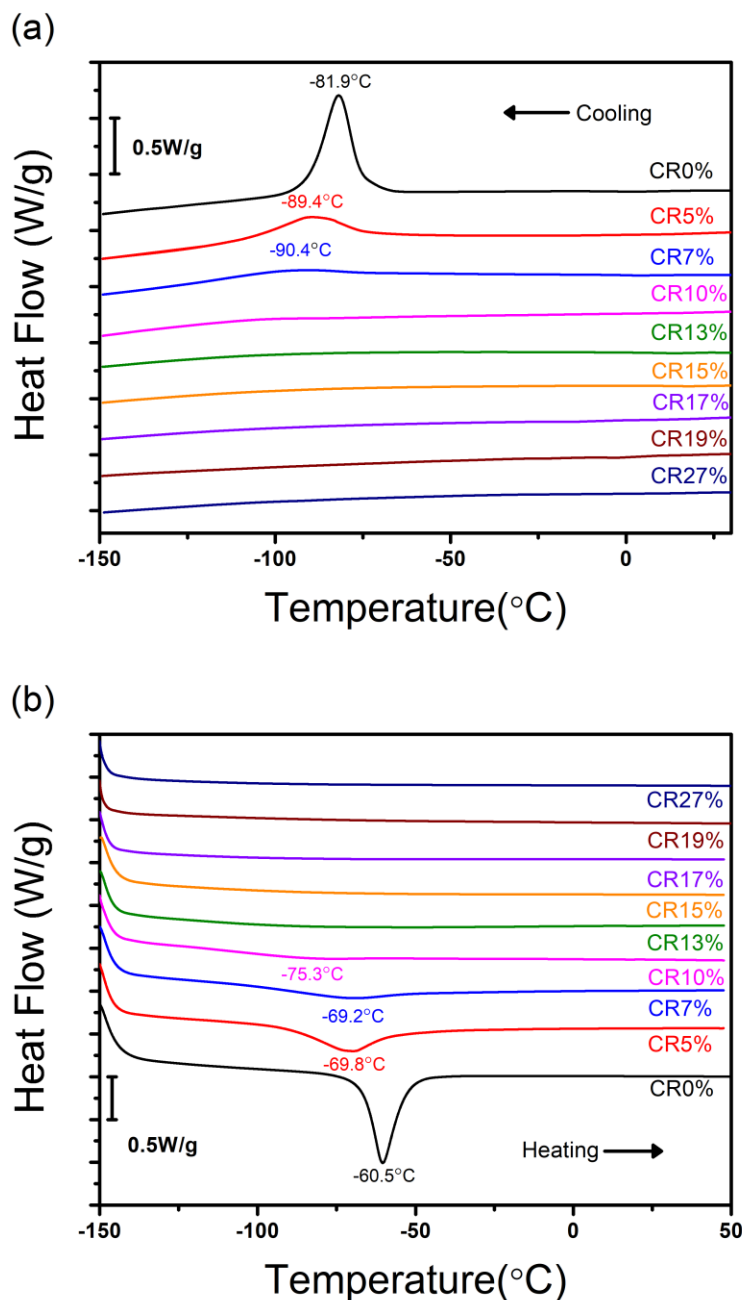


圖 4.2.1 不同冷加工量在 DSC 相變之(a)降溫(b)升溫曲線圖

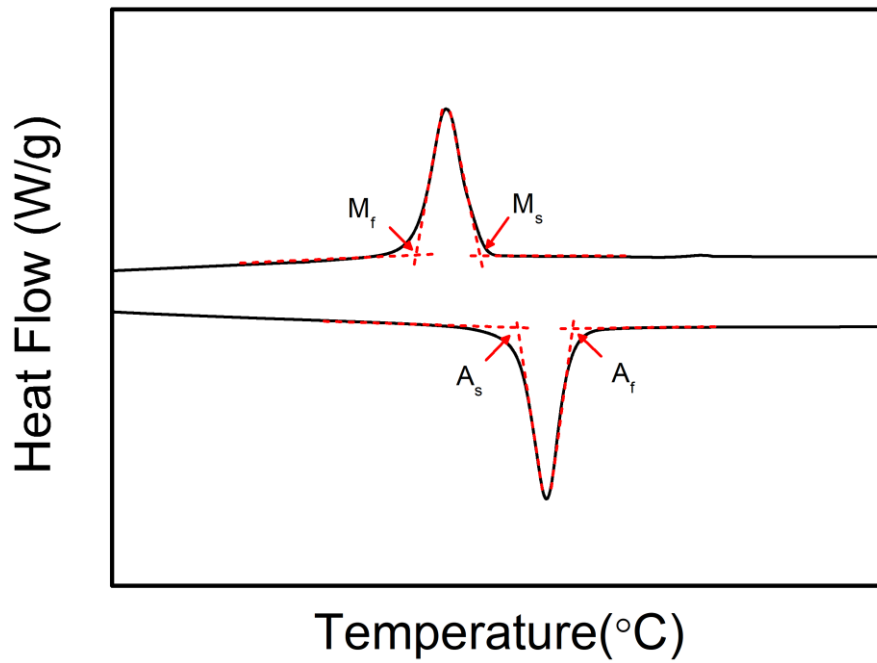


圖 4.2.2 DSC 曲線相變溫度示意圖

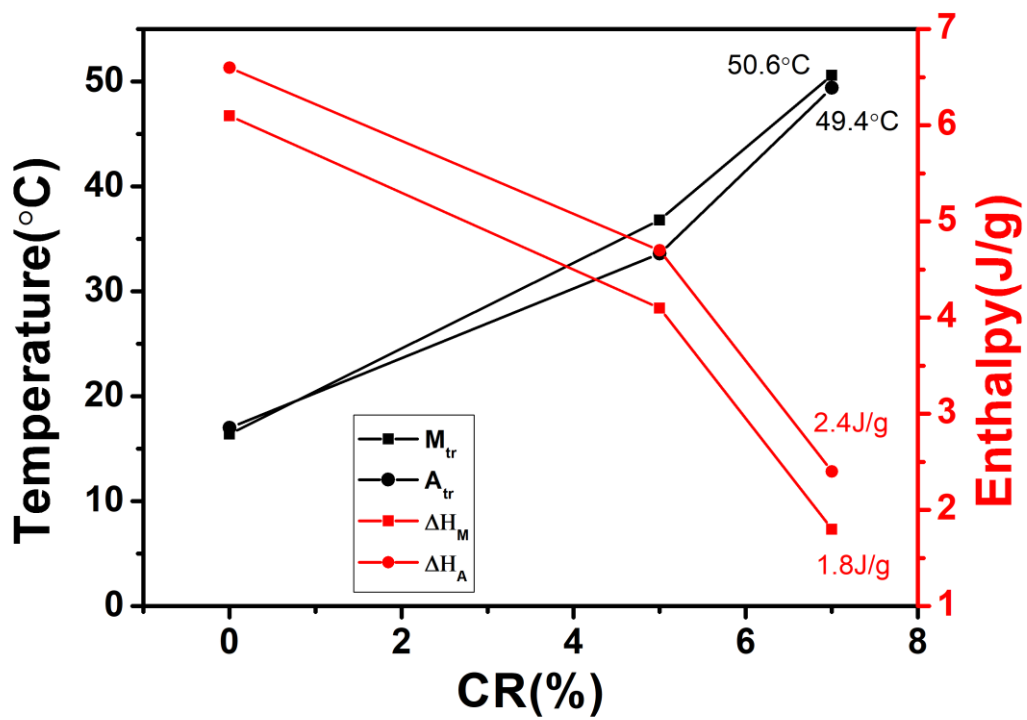


圖 4.2.3 不同冷加工量所對應變態溫度區間與變態潛熱



4.2.2 300°C 時效處理之相變溫度結果

為了探討冷加工與非冷加工試片時效之間的差異，本編研究分別將固溶試片以及 CR27%試片分別在 300°C、400°C、500°C 下進行不同時間的時效處理，時效處理後會進行冷水淬火。經過時效處理後的試片，會以加工量、時效溫度與時效時間命名試片，如：CR27% 400°C 1hr 為加工量 27%試片，經過 400°C 一小時處理。經過時效處理後富(Ni,Cu)基地重新析出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ ，產生應力場及成份分佈不均改變試片相變態溫度。此外， $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 也能透過析出強化的效果提升機械性質。

圖 4.2.4(a)(b)分別為 CR0%試片在 300°C 下，經過不同時間時效處理後的 DSC 降溫及升溫曲線圖，時效時間介於 0hr 至 360hr。圖中可觀察出相變態溫度隨著時效時間的增加而逐漸上升。圖 4.2.5(a)(b)分別顯示 CR27%試片在 300°C 下，經過不同時間時效處理後的 DSC 及降溫及升溫曲線圖。經過 3hr 時效處理後，相變態峰重新出現於曲線當中，並且隨著時效時間增長，相變態峰由寬變尖，相變態潛熱也有明顯的增加。當試片在經過 96hr 時效後，明顯在升溫與降溫曲線中觀察出兩階的相變態峰。圖 4.2.6 為兩階相變態峰示意圖，圖中藍色虛線與紅色虛線分別顯示降溫曲線低溫與高溫的相變態潛熱峰，後續 CR27%時效後試片均以相變態峰(M_p 與 A_p)之熱流值(Heat Flow)較高者取樣。

圖 4.2.7 比較 CR0%與 CR27%試片在 300°C 時效 1hr~360hr 後相變溫度的變化。CR0%時效 0hr 與 360hr 之 M_p 值分別為 -81.9°C 和 -21.5°C，相差 60°C；CR27%時效 3hr 與 360 的 M_p 值分別為 -89.2°C 和 -26.8°C，相差 62.4°C，兩者在 300°C 時效後都有明顯的相變態溫度改變，推測富(Ni,Cu)之 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 已經析出於結構當中。相較於 CR0%，CR27%在 3hr 與 360hr 時效 M_p 差值較高顯示 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出體積分率較高。

$\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 中(Ni,Cu)含量相較於基地來得高，析出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 會降低基地平均的(Ni,Cu)含量進而提高相變態溫度[72, 74]。Wu 等人的研究中顯示，經過 1050°C



固溶處理後的 $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{10}$ 分別在 300°C 時效 1hr 及 72hr，由於原子擴散速率慢，不足以讓 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 從基地中析出，因此兩者間的變態溫度不會產生明顯的變化 [30]。本研究所使用合金成份為 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ ，相較而言 (Ni,Cu) 成份佔比較高。經過 1050°C 固溶處理後，基地中 Ti 成份佔比為 47.0at% $(\text{Ni}+\text{Cu})$ 成份佔比為 53.0at% 此時基地處於 (Ni,Cu) 飽和狀態，需要較小的驅動力就能促使析出。CR0% 與 CR27% 試片在 300°C 時效處理下，相變態溫度皆有明顯的上升趨勢，證明 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 已經從基地當中析出。富 (Ni,Cu) 的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出後，會在析出物周圍產生應力場，應力場會促使麻田散體的生成，所以在更高溫度下便能產生麻田散體相變態。此外， $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 中 Cu 原子比比基地高，析出物周圍基地的 Cu 原子比會比基地平均 Cu 原子比來得低，所以麻田散相變態溫度較高 [64, 81, 82]。

CR27% 300°C 時效試片中，推測低溫潛熱峰為未再結晶以及差排密度高區域所對應之相變態峰；高溫潛熱峰為再結晶及差排密度較低區域所對應之相變態峰，兩者皆為 $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ 麻田散相變態。該時效溫度不足以讓試片完全再結晶，大量差排以及冷滾後碎裂的奈米晶依然殘留於結構當中，相變態主要以低溫潛熱峰為主。冷滾後產生的差排經過時效後被部分消除，差排的減少降低了麻田散體相變態的阻礙，因此相變態峰在 3hr 時效後重新出現於曲線中。

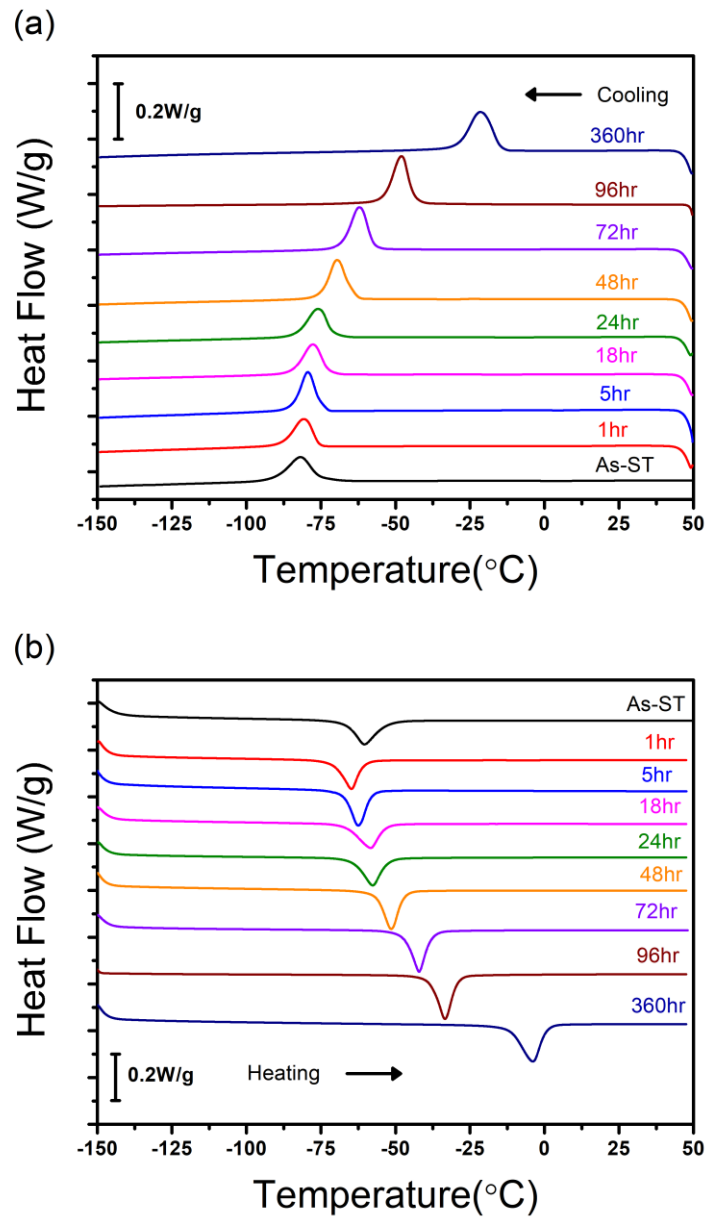


圖 4.2.4 CR0%試片在 300°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線

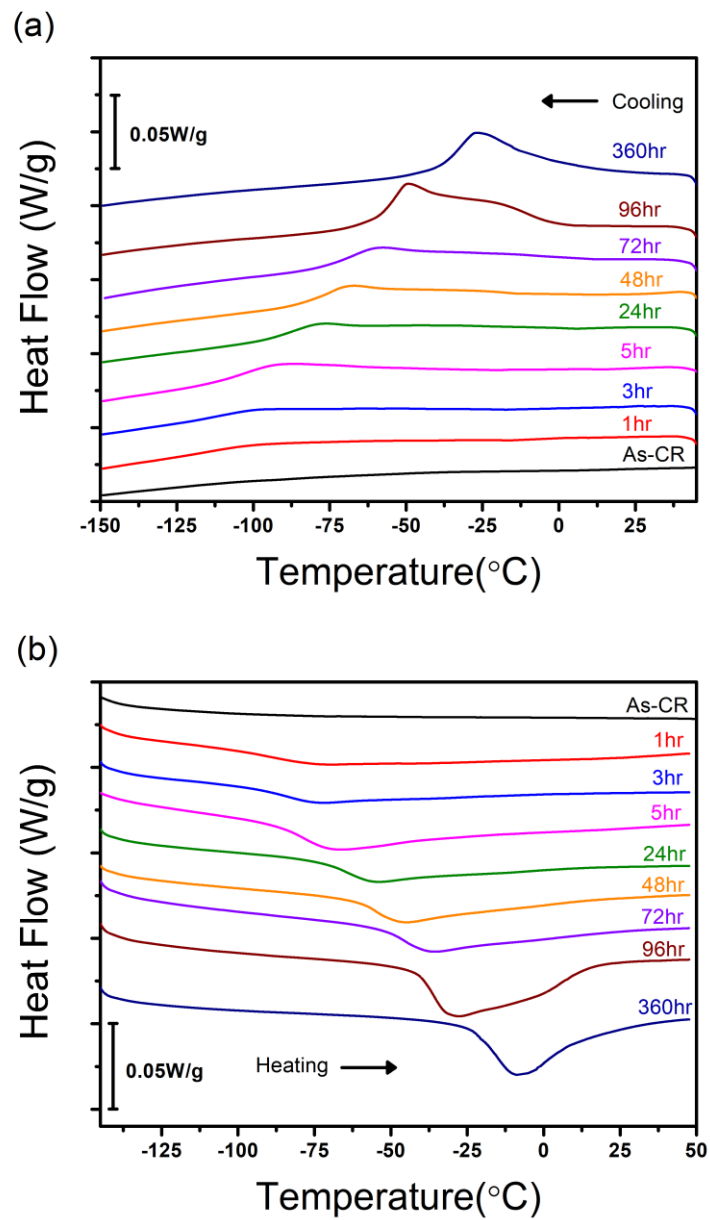


圖 4.2.5 CR27%試片在 300°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線

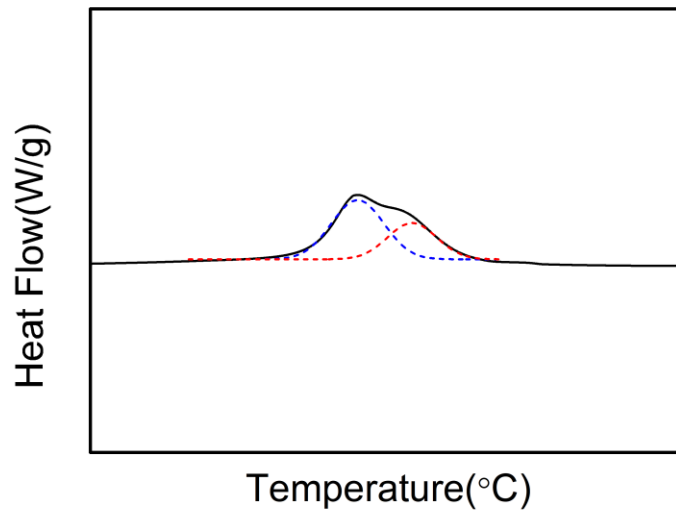


圖 4.2.6 CR27%試片時效後之兩階相變態示意圖，藍色虛線示意低溫相變潛熱峰；紅色虛線示意高溫相變潛熱峰

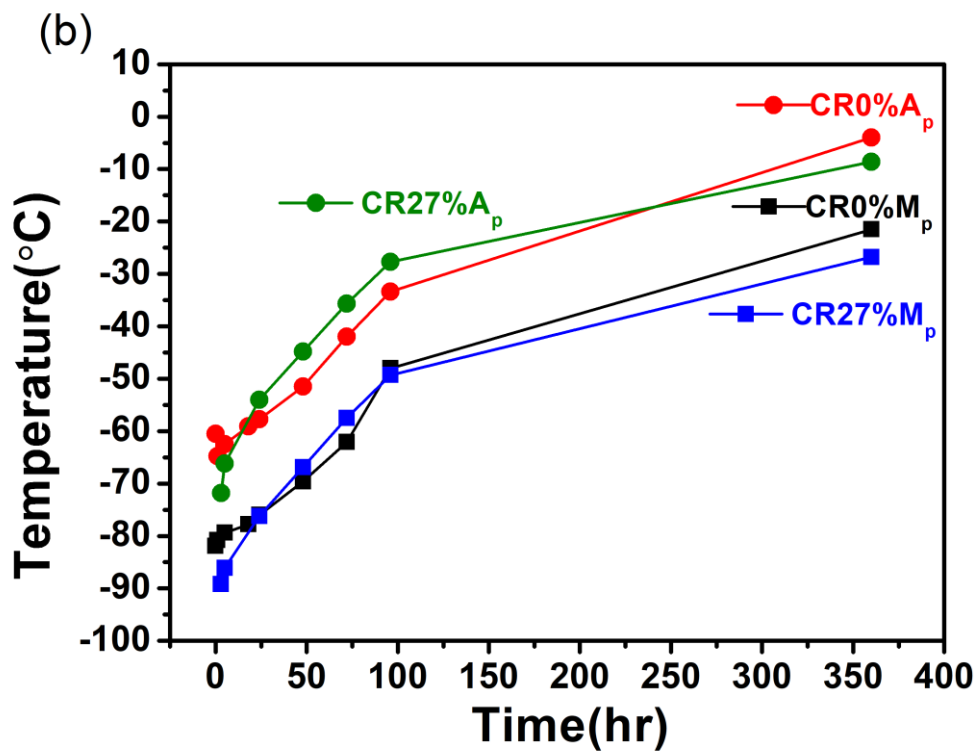


圖 4.2.7 CR27%與 CR0%試片在 300°C 不同時間時效下之相變溫度



4.2.3 400°C 時效處理之相變溫度結果

圖 4.2.8(a)(b)分別顯示 CR0%試片中在 400°C 下進行不同時間時效處理之 DSC 降溫及升溫曲線圖。在 1hr~360hr 時效處理中, M_p 從 -48.8°C 上升至 -4.2°C, 1hr 和 360hr 兩者 M_p 溫差為 44.6°C。圖 4.2.9(a)(b)顯示 CR27%試片在相同溫度下進行時效, 0.5hr~360hr 時效處理, M_p 從 -65.3°C 上升至 27.9°C, 1hr 和 360hr 兩者 M_p 溫差為 77.3°C。

CR0%試片在 168hr 與 360hr 時效條件升降溫曲線峰出現分裂現象, 推測為成份不均所造成, 沒有明顯趨勢。CR27%試片在 24hr 時效下, 高溫潛熱峰熱流值高於低溫潛熱峰值, 並在時效時間達到 360hr 完全收斂成單一潛熱峰。

圖 4.2.10 顯示, CR0%和 CR27%試片在 400°C 下 1hr 至 360hr 時效的相變態溫度。CR27.3%試片之 M_p 值上升 77.3°C 而 CR0%試片則上升 44.6°C。證明在同樣的時效時間中, 經過冷滾的試片所析出的析出物體積分率較高。合金在經過冷滾後內部會產生大量的差排與缺陷, 這些缺陷在時效處理中能成為析出物的成核點, 促使 $Ti(Ni,Cu)_2$ 成核成長[82, 83, 113]。關於 Ti_3Ni_4 析出研究則顯示, 奈米晶富鎳 $TiNi$ 合金經過時效無法析出 Ti_3Ni_4 , 證明冷加工所帶來的晶粒細化反而抑制了 Ti_3Ni_4 成長[117, 118]。

CR27%試片在經過 360hr 時效後相變態峰完全從低溫相變峰轉移至高溫相變峰, 推測在該時效條件下結構中的差排以被大量消除, 冷滾後碎裂的奈米晶也重新再結晶。為了觀察冷加工量對時效的影響, 本實驗也對 CR19%與 CR36%試片在 400°C 進行 24hr 時效。圖 4.2.11 顯示 CR0%、CR19%、CR27%和 CR36%在該時效條件下的升降溫曲線, 經過冷滾後的 CR19%、CR27%和 CR36%試片升降溫曲線中皆出現兩階相變態, 降溫峰值 M_p 介於 15.5°C 與 16.3°C; 升溫曲線峰值; A_p 則介於 32.1°C 與 32.9°C 之間, 雖然升降溫峰值並無明顯趨勢, 但皆比 CR0%試片相變溫度高, 進一步驗證冷壓後的試片會促進析出物的成核與生長。

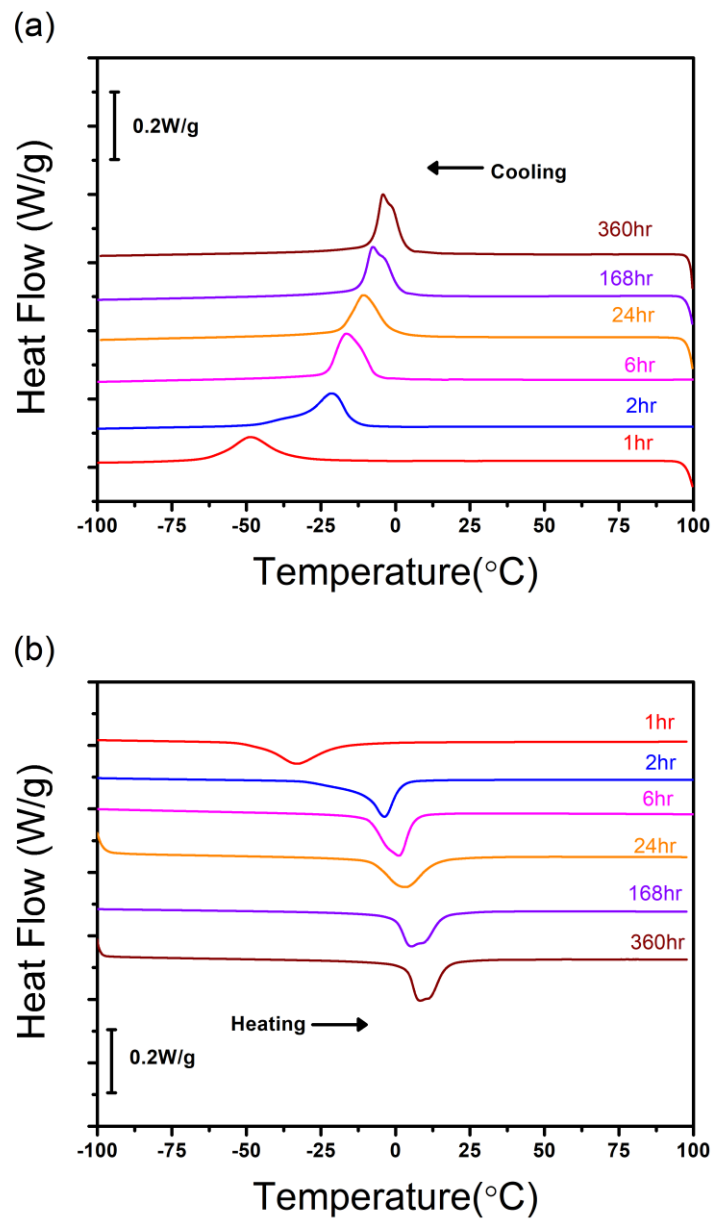


圖 4.2.8 CR0%試片在 400°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線

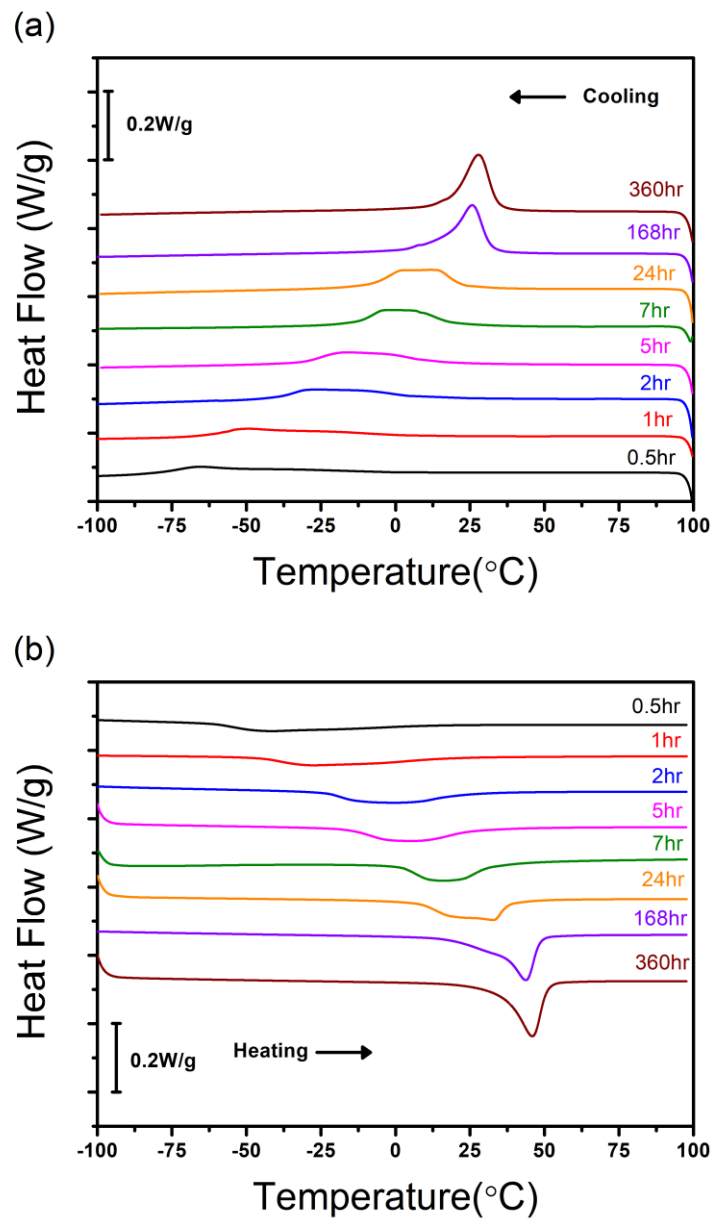


圖 4.2.9 CR27%試片在 400°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線

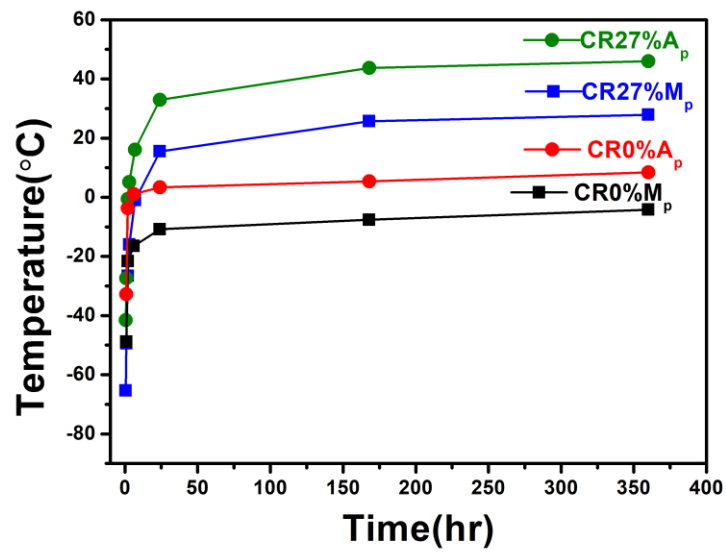


圖 4.2.10 CR27%與 CR0%試片在 400°C 不同時間時效下之相變溫度

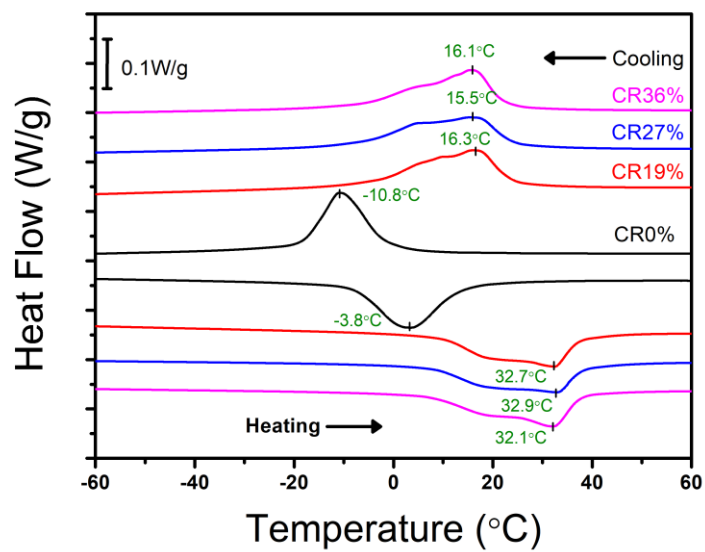


圖 4.2.11 CR0%、CR19%、CR27%和 CR36%試片在 24 小時時效下 DSC 之升降溫
曲線



4.2.4 500°C 時效處理之相變溫度結果

圖 4.2.12 顯示 CR0%試片中在 500°C 下進行不同時間時效處理之 DSC 升溫及降溫曲線圖。在 1hr~48hr 時效處理中， M_p 從 0°C 上升至 33.3°C。當時效時間超過 48hr 後， M_p 值改變不大，48hr、72hr、96h 分別為 33.3°C、33.5°C、33.2°C； A_p 值則緩慢上升，分別為 46.0 °C、49.5°C、51.3°C。

圖 4.2.13 顯示 CR27%在線同溫度下的時效處理結果，降溫曲線中 0.5hr 高溫相變峰的熱流量高於低溫相變峰，並隨著時效時間的增長，相變態峰向高溫相變峰收斂且相變溫度區間逐漸變小，熱流量逐漸上升。時效至 5hr 後，升降溫曲線皆呈現一階相變態峰，推測結構內冷滾碎裂的奈米晶已完成再結晶。0.5hr 和 18hr 之 M_p 分別為 15.8°C 和 30.3°C。18hr~96hr 中， M_p 值介於 30.3°C~31.3°C，並沒有明顯變化； A_p 則從 47.9°C 緩慢上升至 51.7°C。CR0%和 CR27%在 96hr 時效處理後，相變態溫度並沒有太大差異。

圖 4.1.14 顯示，相較 CR0%和 CR27%試片，在同樣溫度下，CR27%試片在 18hr 溫度開始 M_p 便無明顯改變，CR0%試片在 48hr M_p 才開始穩定。這顯示先冷滾後再進行時效處理的試片更快達到析出飽和。

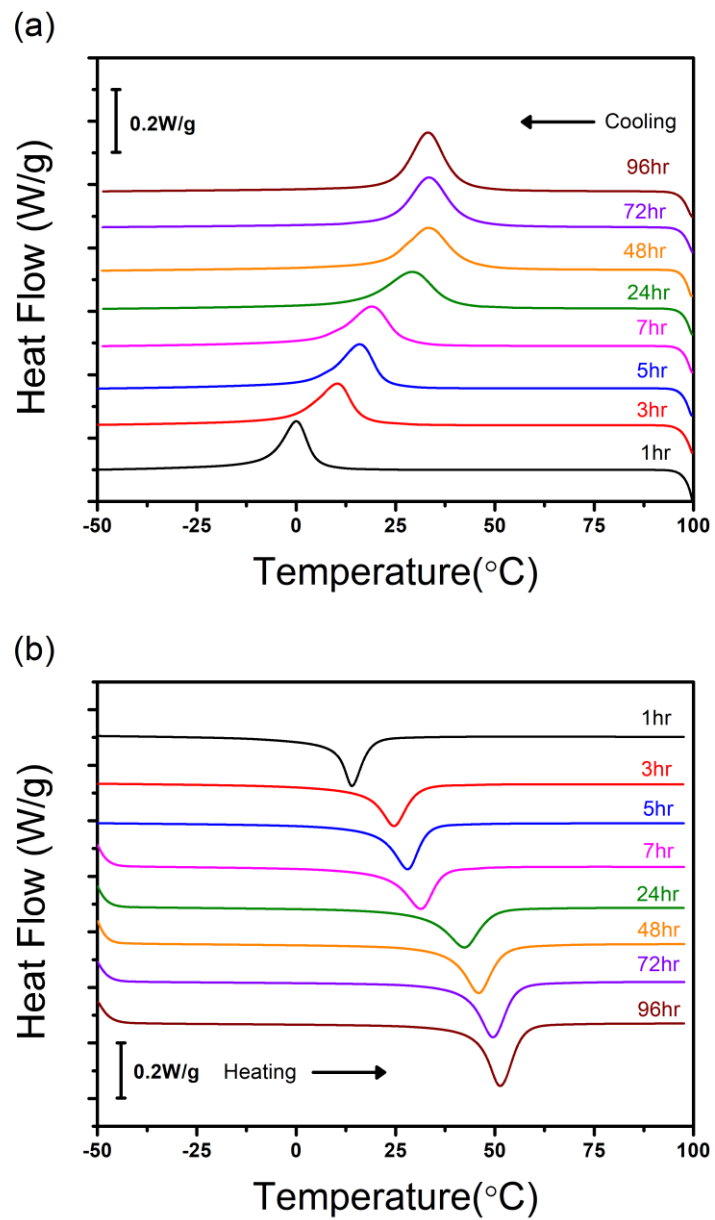


圖 4.2.12 CR0%試片在 500°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線

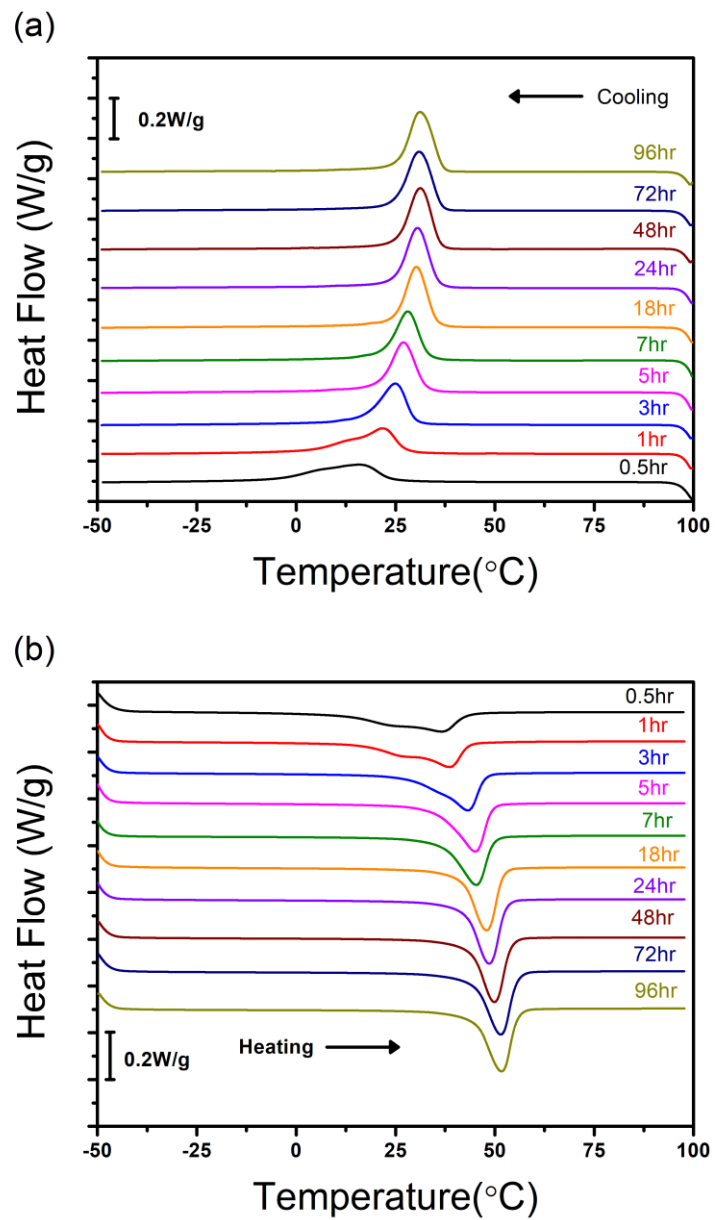


圖 4.2.13 CR27%試片在 500°C 不同時間時效下 DSC 之(a)降溫(b)升溫曲線

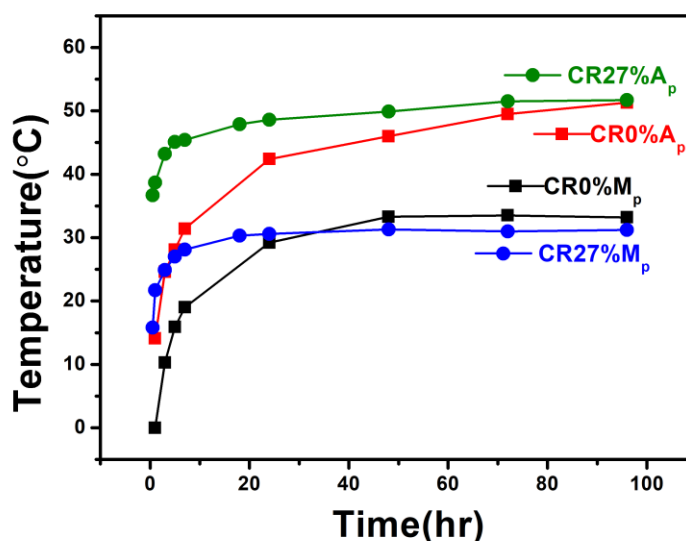


圖 4.2.14 CR27%與 CR0%試片在 500°C 不同時間時效下之相變溫度

4.2.5 300°C、400°C 與 500°C 時效效果討論

300°C 時效中, CR0%和 CR27%試片相變態都有明顯上升趨勢, 推測富(Ni+Cu)之 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出物已析出於結構當中。CR27% 300°C 3hr 試片在 DSC 升降溫曲線中能觀測到相變態峰, 證明 300°C 時效能消除部分差排, 試片非應變玻璃狀態。CR27% 300°C 360hr 試片中升降溫曲線的高溫相變峰依然不顯著, 推測結構內還沒有再結晶產生。

400°C 1hr 與 360hr 時效下, CR0%之 M_p 值上升 44.6°C(-48.8°C → -4.2°C); CR27%之 M_p 值上升 77.3°C(-65.3°C → 27.9°C)。Ti(Ni,Cu)₂ 析出物在該溫度下快速成核成長, 導致結構中基地的(Ni+Cu)含量下降, 相變態溫度上升趨勢顯著。從 CR27%試片相變溫度上升幅度較高的結果可推論, 冷滾導入的缺陷在時效過程中能成為析出物的成核點, 促使析出物成核成長, 因此在同樣的時效條件下 CR27%中 Ti(Ni,Cu)₂ 的體積分率較高。

500°C 時效下, CR0%與 CR27%之 M_p 值分別在 48hr 與 18hr 收斂於~30°C。相較於 CR0%, CR27%在更短的時間達到析出飽和符合冷滾試片中缺陷促使析出物成核成長的假設。CR27% 500°C 5hr 試片升降溫曲線中沒有兩階相變態, 證明該溫度能讓冷滾後碎裂的奈米晶產生再結晶。



4.3 顯微結構觀察與檢測

4.3.1 CR0%與 CR27%試片降溫之 XRD 結果

圖 4.3.1 為 CR0%試片分別在 27°C、-83°C、-100°C、-173°C 掃描之 XRD 結果。CR0%試片在室溫(27°C)下掃描只呈現 B2 相繞射峰，而降溫過程中 B2 相之(110)繞射強度逐漸降低，B19 相之(101)、(002)、(020)+(111)、(012)繞射強度則逐漸上升。掃描溫度為-83°C 時，溫度接近 DSC 量測 CR0%試片對應之 M_p 值(-81.9°C)，該溫度下試片處於麻田散相變態中，XRD 結果同時顯示 B2 相及 B19 相繞射峰。掃描溫度為-100°C 對應 CR0% 試片 M_f 值(-92°C)，B2 繞射峰強度相較於-83°C 掃描結果來得弱。當掃描溫度下降至-173°C 時，B2 相繞射峰幾乎完全消失只剩下 B19 相繞射峰，證明在該溫度下 CR0%試片已經完成 B2→B19 麻田散體相變態。在室溫(27°C)下進行掃描時，(110)_{B2} 所對應 2 θ 角為 42.2°C，晶格常數為 0.3041nm；-100°C 低溫掃描所對應角度為 42.28°，晶格常數為 0.3035nm，證明 B2 相晶格常數會隨降溫過程降低。根據表 4.3.1 所列方位對應之角度，得知在-83°C 下 B2 相晶格常數為 $a_c=0.3035\text{nm}$ ；B19 相晶格常數為 $a_o=0.2880\text{nm}$ 、 $b_o=0.4243\text{nm}$ 、 $c_o=0.4516\text{nm}$ 。兩者晶格常數 middle eigenvalue (λ_2) 為 0.989 接近於 1，證明 B2 與 B19 間擁有良好的晶格相容性，在相變態產生中 B2→B19 剪應力相對 B2→B19' 小，應此不容易因相變態而產生塑性變形，母相與麻田散體相之間擁有良好的循環穩定性[36, 119]。降溫 XRD 實驗所使用試片經過研磨後厚度約為~300 μm 以便讓載台在降溫時試片容易達到熱平衡。當掃描溫度為-100°C (M_f 值以下)，結果中仍然能觀測出 B2 相繞射峰，推測原因為載台降溫時試片無法達到熱平衡。降低載台降溫速率或將試片研磨至更薄的厚度能夠讓數據呈現的更精準。

圖 4.3.2 為 CR27%試片分別為 27°C、-173°C、-253°C 溫度下掃描之 XRD 結果。CR27%試片在室溫掃描中呈現強(100)_{B2} 繞射峰與弱(020)+(111)_{B19} 繞射峰，推測 B19 相為冷滾過程中應力誘發所殘留的麻田散體相。在-173°C 及-273°C 溫度進行掃描後，結果顯示弱 B19 之(002)、(020)+(111)繞射峰。CR0%與 CR27%試片在

不同溫度下皆能觀察出微弱的 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 之(511)+(333)峰。經過冷滾後的 CR27%試片在 DSC 升降溫曲線中皆無法觀測出相變態曲線，在降溫 XRD 掃描結果中操作溫度為 -173°C 時，CR0%試片已經無法觀測出 B2 相繞射峰，然而 CR27%試片中 $(100)_{\text{B2}}$ 繞射強度高於 $(020)_{\text{B19}} + (111)_{\text{B19}}$ 與 $(002)_{\text{B19}}$ 繞射峰。當掃描溫度下降至 -253°C (機台降溫極限)，繞射峰仍然以 B2 相為主，與 -173°C 掃描結果相似。試片在經過冷滾後被導入大量的差排及缺陷，這些缺陷會阻礙麻田散體相變態，試片從原本一級連續麻田散體相變態改變成區域性的非連續麻田散體相變態，當溫度下降至低於冷滾前的 M_f 溫度，B2 母相依然不會完全相變成為 B19 相，證明試片已進入應變玻璃狀態，本實驗所量測變溫 XRD 掃描結果與 DCS 結果和 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_7\text{Co}_2$ 透過冷滾導入差排形成應變玻璃的結果趨勢相符[120]。

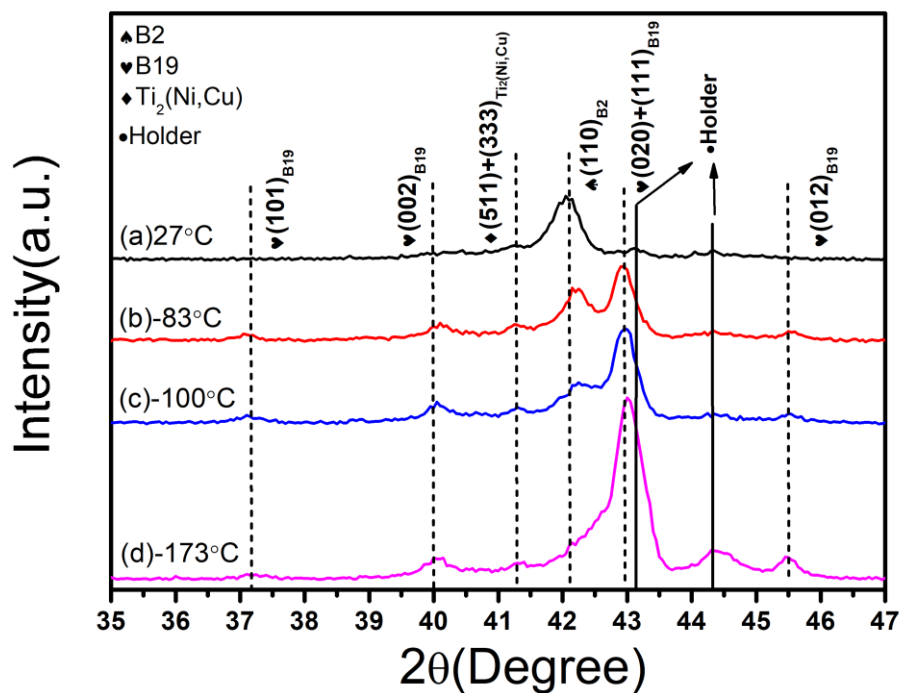


圖 4.3.1 CR0% 試片降溫 XRD 掃描結果

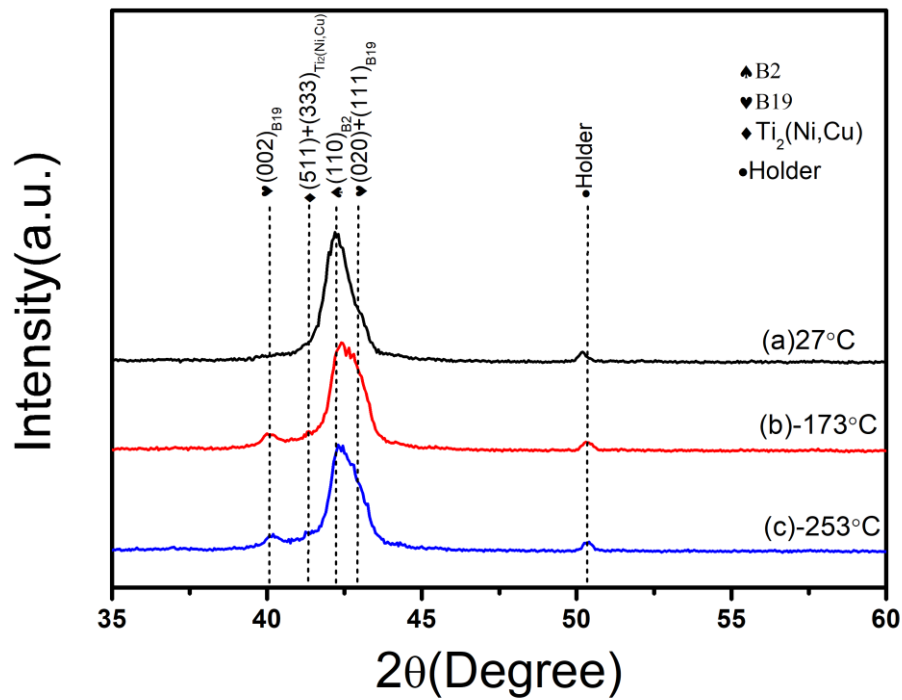


圖 4.3.2 CR27% 試片降溫 XRD 掃描結果

表 4.3.1 CR0%試片於-83°C 方位所對應角度

Matrix's Index	2θ(°)
(110) _{B2}	42.28
(101) _{B19}	37.05
(002) _{B19}	40.10
(020) _{B19} +(111) _{B19}	42.95
(012) _{B19}	45.55



4.3.2 CR0%時效之 XRD 結果

圖 4.3.3 顯示室溫下 As-ST 試片與 CR0% 500°C 96hr 試片時效處理試片之 XRD 實驗結果，從中可觀察出 As-ST 試片顯示明顯的(110)_{B2} 繞射峰，此外在 As-ST 試片和 CR0% 500°C 96hr 時效處理試片均能發現微弱 Ti₂(Ni,Cu)之(422)、(511)+(330)、(440)繞射峰。CR0% 500°C 96hr 時效處理試片中 B2 繞射峰明顯消失，取而代之為(002)_{B19}、(020)_{B19}+(111)_{B19}、(022)_{B19} 繞射峰。此外，經過時效析出的 Ti(Ni,Cu)₂ 之(110)、(103)繞射峰也能明顯被觀察。

對比圖 4.1.2 SEM 結果，試片在固溶後依然殘留 Ti(Ni,Cu)₂，與 XRD 繞射結果相符，而此時麻田散相變態溫度 M_s 為 -75.1°C，在室溫下試片為母相，因此 B2 相繞射峰最明顯。經過 CR0% 500°C 96hr 時效處理麻田散相變態溫度提升，對比圖 4.2.11(b) DSC 升溫曲線結果，試片 M_s 溫度為 41.3°C，因此在室溫下為麻田散體，XRD 繞射結果中顯示 B19 繞射峰，符合 DSC 結果。在 Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x 研究中，在 $7.5 < x \leq 15$ 時，相變態順序為 B2 $\leftrightarrow$ B19 $\leftrightarrow$ N19' 而 B19' 相變溫度會隨著銅含量增加而降低，當 Cu 含量高於 15at%，B19' 相會被完全抑制[2]。Ti₄₉Ni₄₁Cu₁₀ 研究中顯示，500°C 48hr 時效後 A_s 溫度約為 41.0°C，在室溫下 XRD 繞射結果可觀察出微弱 B19' 相繞射峰[30]。本實驗 Ti_{48.5}Ni_{36.5}Cu₁₅ 經過固溶後的試片基 Cu 含量為 17.3at%，時效後的試片在室溫下進行 XRD 繞射結果中未發現 B19'。在 300°C、400°C、500°C 時效處理中，DSC 曲線皆無發現明顯兩階相變態曲線，證明較高的 Cu 含量抑制了 B19' 相變態。表 4.3.2 顯示 As-ST 試片及 500°C 96hr 時效處理試片中 XRD 繞射所對應相之方位以及角度，從結果中可推算出 As-ST 試片在室溫下 B2 晶格常數為 $a_c=0.3041\text{nm}$ 。CR0% 500°C 96hr 時效處理試片在室溫下為 B19 相，晶格常數 $a_o=0.2932\text{nm}$; $b_o=0.4262\text{nm}$; $c_o=0.4527\text{nm}$ 。取 As-ST 試片之 B2 晶格常數與 CR0% 500°C 96hr 之 B19 晶格常數，兩者晶格常數 middle eigenvalue (λ_2) 為 0.991。

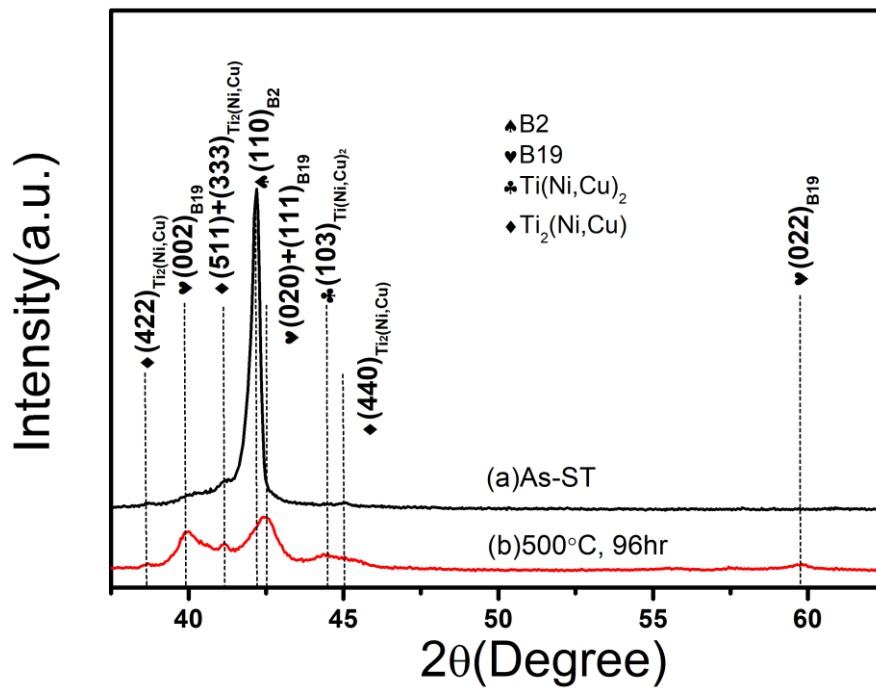


圖 4.3.3 CR0% 試片時效前後 XRD 掃描結果

表 4.3.2 As-ST 與 CR0% 500°C 96hr XRD 峰值所對應角度與方位

Condition	Matrix's Index	2θ(°)
As-ST	(110) _{B2}	42.2
CR0% 500°C 96hr	(002) _{B19}	40.0
	(020) _{B19} + (111) _{B19}	42.6
	(022) _{B19}	59.7



4.3.3 CR0%與 CR27%時效之 XRD 結果

圖 4.3.4 為 CR0%和 CR27%在 500°C 96hr 時效處理後 XRD 繞射結果。CR0%和 CR27%試片中 XRD 繞射結果中，均可觀察出 B19 之(002)、(020)+(111)、(022)繞射峰，對比兩者可觀察出 CR27%在時效後 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 之(110)、(103)繞射峰相對強度(intensity)較高。

兩者在 DSC 升溫曲線中 M_s 溫度分別為 41.3°C 和 37.0°C，在室溫下 XRD 結果顯示 B19 相繞射，符合 DSC 結果。在 CR0%和 CR27%之 400°C 與 500°C 之 DSC 曲線對比中可發現冷滾後進行時效處理的試片相變態溫度上升幅度明顯較高，從 XRD 結果中也能觀察出 CR27%試片的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相繞射強度較為明顯，證明在該時效條件下 CR27%試片所析出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相體積分率較高。

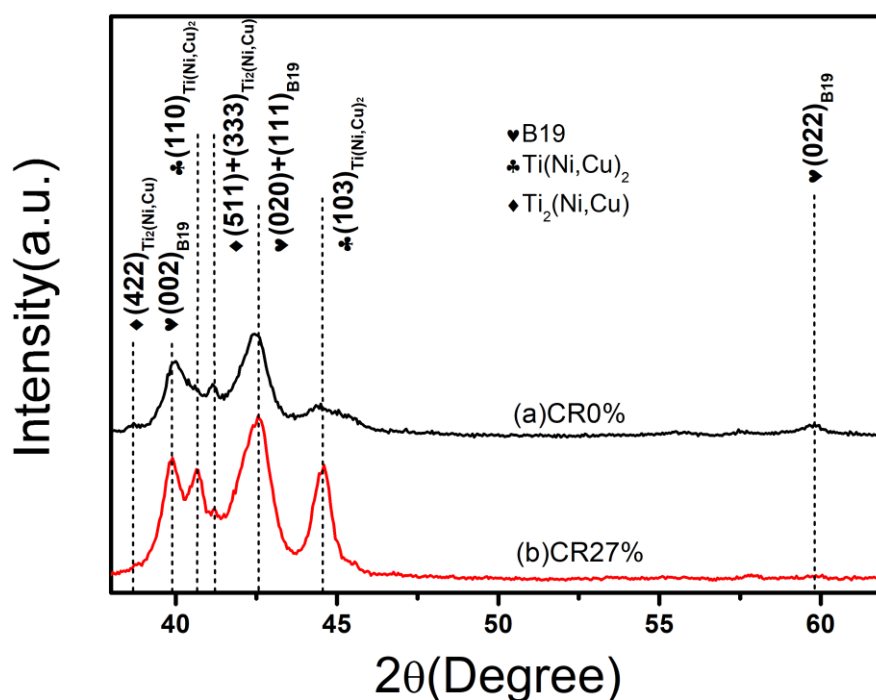


圖 4.3.4 (a)CR0%與(b)CR27%試片時效後 XRD 掃描結果



4.4 時效對微結構之影響

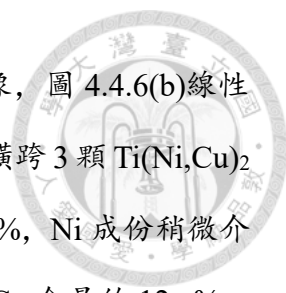
4.4.1 500°C 96hr 時效對顯微結構影響之結果

圖 4.4.1 為 CR0%試片經過 500°C 96hr 時效後在 SEM 背向散射模式(back scattered electron, BSE)中(20000 倍)觀測結果。圖中顯示有偏好生長方向的白色片狀析出物, 圖 4.4.2 則顯示 EDS 成份分析結果, 分析位置對應圖 4.4.1 中白線位置, 由於析出尺寸小, EDS 成份分析結果中, 析出物及基地對比之 Ti、Ni、Cu 成份皆無明顯偏差(該儀器所搭配 EDS 最小分辨率為 1 μ m), 析出物的尺寸、形態、分佈及成份需進一步在 TEM 下確認。

圖 4.4.3(a)為 CR0% 500°C 96hr 試片 TEM 明場影像, 結構中可發現高密度的片狀析出物且析出物之間以相互垂直的方式排列(如白色箭頭標示), 固溶後的試片基地含 53at% 飽和(Ni+Cu)成份, 促使時效後 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 大量析出導致相變態溫度提升, 符合 DSC 所量測出的結果, 在 XRD 繞射結果中, 也能偵測出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相的繞射峰。圖 4.4.3(b)為圖 4.4.3(a)對應之擇區電子繞射(selected area electron diffraction, SAED)結果, 在每個繞射點中均可發現 $(0\bar{1}1)_{B19}^*$ 方向及 $(01\bar{1})_{B19}^*$ 方向的亮紋(streaks),繞射圖中的亮紋來自於薄片狀析出物。對照圖 4.4.3(a)與圖 4.4.3(b), 從[100] zone axis 觀測, 析出物的生長方向為 B19 相倒空間之 $(0\bar{1}1)$ 及 $(01\bar{1})$ 面向。圖 4.4.3(c)白色箭頭位置可觀察出析出物與基地之間有扭曲(distortion)現象產生, 屬於應變界面(strained interface), 析出物與基地之間的晶格錯位(lattice mismatch)導致界面有應變場的產生。析出物長度約 100nm; 寬度約 2nm; 平行間距約 40nm, 本研究中 CR0%試片在時效後均無發現多階相變態。在過去研究中 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{12}$ 1100°C 1hr 塊材固溶後, 基地含 52.6 at% (Ni+Cu), 經過 450°C 2.5hr 時效析出物之間的平均間距為 10.5nm, 相變態量測結果中也未發現多段相變態[72]。 $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{40.5}\text{Cu}_{10}$ 及 $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_{10}$ 塊材固溶後時效, 在相變態溫度的量測中皆可發現到兩階 B2-B19 相變態。析出物與基地界面的應力場及周圍低(Ni+Cu)含量讓麻田散體率先在析出周圍誘發, 析出物周圍先誘發的麻田散體對應高溫潛熱峰; 基地後續

的相變態則對應低溫潛熱峰[30, 64]。對比本實驗與過去研究，高(Ni+Cu)飽和狀態下時效可析出低平行間距的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 。析出物的緊密靠攏讓相變態過程中析出物周圍與基體幾乎同時轉變成麻田散體 B19 相，因此在 DSC 相變態溫度的量測中無法觀測出兩階 B2-B19 相變態產生。圖 4.4.4(a)為高解析度穿透式電子顯微(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)模式影像，影像中顯示析出物的位置。圖 4.4.4(b)為對白色虛線區域，即析出物與基體界面進行快速傅立葉轉換(Fast Fourier's Transform, FFT)所得到該區域的繞色點。對應白圈位置進行局部遮掩(masking)再進行反傅立葉轉換(Inverse Fast Fourier's Transform, FFT)可得出圖 4.4.4(c)之結果，沿 $[010]_{\text{B19}}$ 方向，白線劃過析出物的位置時白線以 $[01\bar{1}]_{\text{B19}}$ 方向偏移約 -2.5° ，證明析出物與基體兩者之間確實有晶格錯位，因此產生如圖 4.4.4(b)中的扭曲現象。

圖 4.4.5(a)為 CR27% 500°C 96hr 試片 TEM 明場影像；圖 4.4.5(b)為對應 SAED 結果以確認 zone axis；圖 4.4.6(c)則為析出物的暗場影像。從圖 4.4.5(a)和(c)中能觀察出 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出，析出物平均長度為 150nm，寬度為 35nm，形狀為雙凸行。在同樣的時效條件當中，CR27% 試片所析出的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 尺寸較大，且形狀趨近於橢圓形，冷加工後試片內的差排網絡(dislocation network)能成為析出物的成核區，此外，低活化能(activation energy)能幫助原子擴散，能提高析出物成長速率[121, 122]。參考相關研究，30%冷加工量 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ 塊材經過 650°C 72hr 時效後也能觀察出長度約 500nm 的橢圓形 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出[83]。XRD 繞射峰在 CR27% 500°C 96hr 試片中 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相強度高於 CR0% 500°C 96hr 試片與影像結果相符。橢圓狀 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出物與材料的界面沒有扭曲的現象，析出物與界面沒有明顯局部應力場(local stress field)，析出物與界面之間在高溫長時間時效後逐漸失去整合性(coherency)，因此與基體之間為非整合(incoherent)界面。圖圖 4.4.5(a)和(d)中也能發現，大中部分差排在經過長時間的時效後被消除，僅剩少部分差排依然殘留在試片當中。由於冷加工量不大，試片中儲存的內能不高，因此需要更高的時效溫度和時間才能將差排完全消除。圖 4.4.6(a)為扫描透射电子显微(scanning transmission



electron microscopy, STEM)模式下 CR27% 500°C 96hr 試片影像, 圖 4.4.6(b)線性模式 EDS 成份分析結果結對圖 4.4.6(a)黑線掃描位置。掃描區域橫跨 3 顆 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 析出, 析出物中的 Cu 含量介於 20~27at%, Ti 含量介於 40~45at%, Ni 成份稍微介於 30~33at%, 相較於基地稍來得低。從掃描結果中, 此時基地 Cu 含量約 12at%, CR27%試片經過 500°C 96hr 時效, 基地的 Cu 含量從固溶後的 17.3at%下降至約 12at%, 富銅 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 的析出降低了基地原本的銅含量。圖 4.4.6(c)則為能量散射線譜素像(EDS mapping)結果, 分析區域對應圖 4.4.6(a)中黑色虛線框, 結果中也能明顯看出 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 析出中的 Ti 含量明顯低於基地而 Cu 含量則高於基地。 $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{40.8}\text{Cu}_{10}$ 500°C 10hr 時效析出的 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 在 EDS 成份分析中 Cu 約 30at%; Ni 約 35at%; Ti 約 45at%[82], 本研究與該研究在 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 析出中皆量測出 Cu 含量明顯高於基地的趨勢。 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 中 Ni 與 Cu 含量子相對於基地來得高, $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 在經過析出成長後, 會降低基地中 Ni 與 Cu 含量, 因此在 DSC 相變態溫度量測結果中, 相變峰值會隨著時效時間增長而升高。

為了探討 CR0% 500°C 96hr 與 CR27% 500°C 96hr 試片析出 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 對結構的析出硬化效果, 本研究也針對兩者進行硬度測試。為了防止應力誘發麻田散體在母相產生影響析出對結構的檢測, 試片在進行硬度測前浸泡於液態氮確保試片在室溫下為麻田散體相(兩者 $A_s \sim 45^\circ\text{C}$)。CR0% 500°C 96hr 與 CR27% 500°C 96hr 硬度分別為 $325 \pm 5\text{HV}$ 與 $299 \pm 6\text{HV}$, 結果中顯示 CR27% 500°C 96hr 試片析出物與基地界面失去相參性, 析出硬化效果相比起 CR0% 500°C 96hr 不顯著。

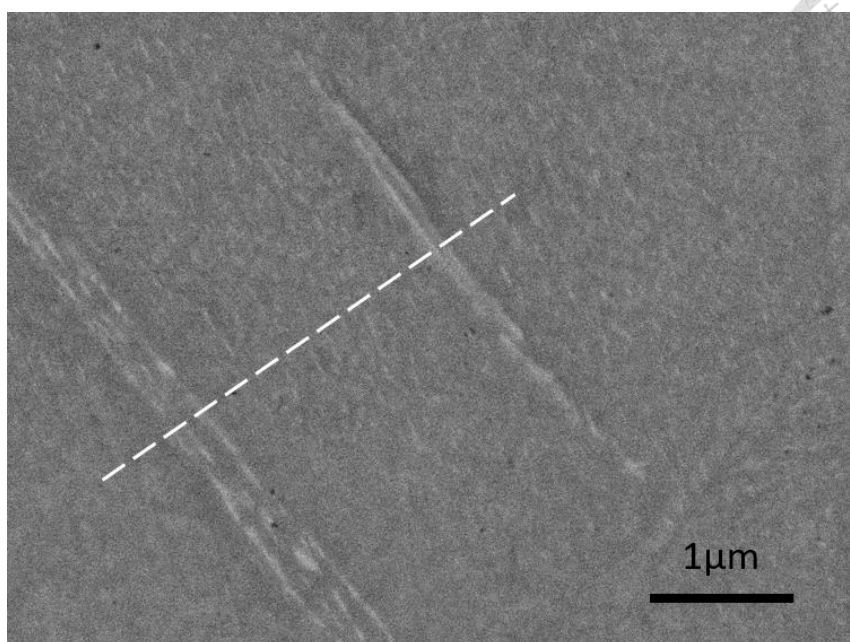


圖 4.4.1 CR0% 500°C 96hr 試片 BSE (20000 放大倍率)

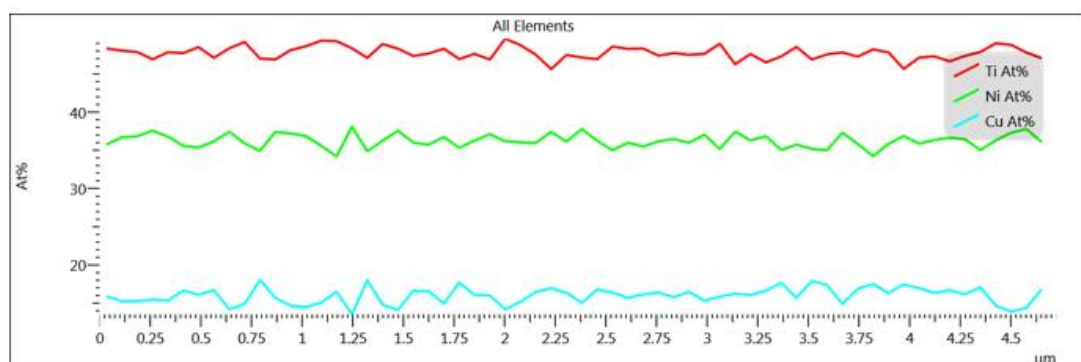
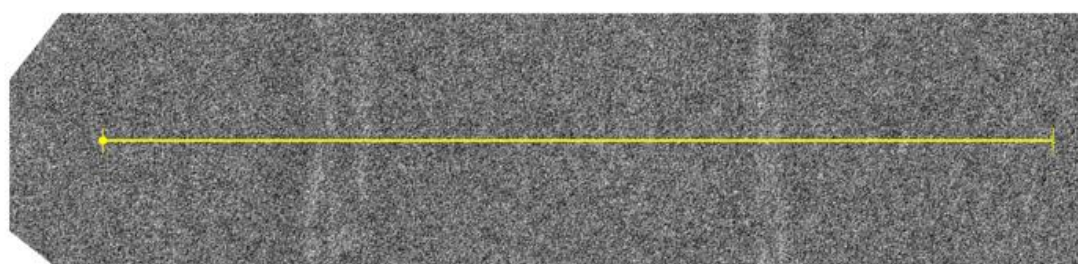


圖 4.4.2 CR0% 500°C 96hr EDS 掃描結果

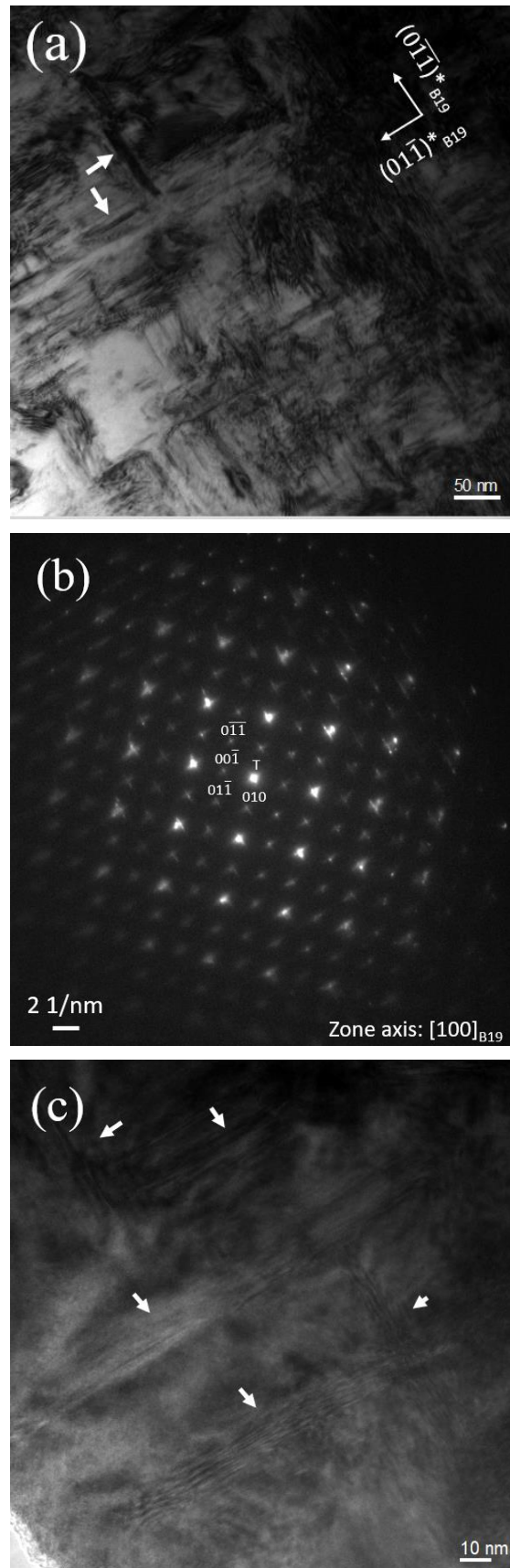


圖 4.4.3 (a) CR0% 500°C 96hr 明場影像；(b)為(a)區域所對應 SAED 繞射結果；(c) 高倍率明場影像

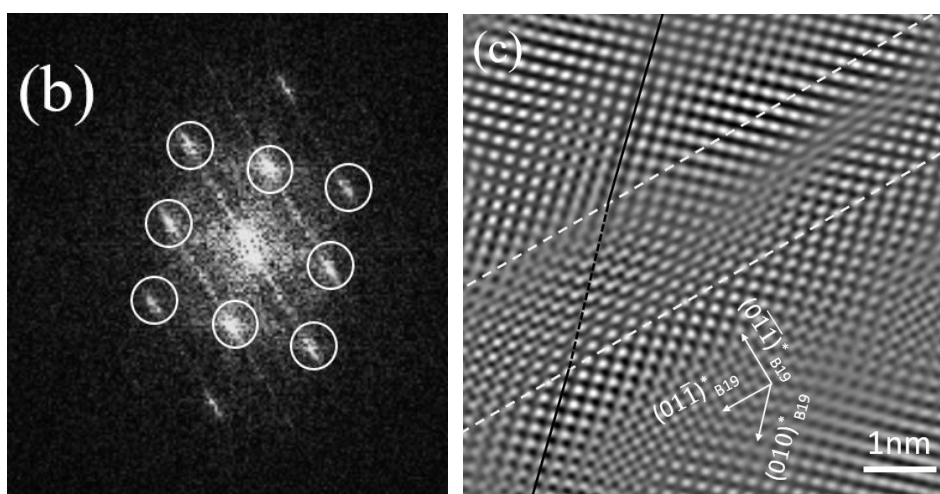
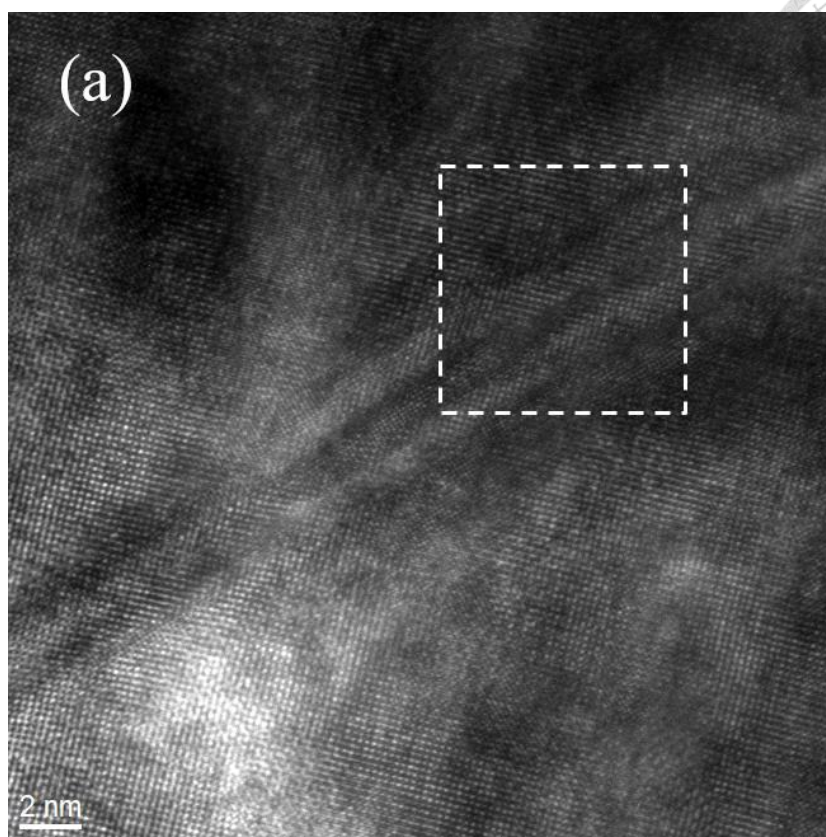


圖 4.4.4 (a) CR0% 500°C 96hr 試片析出物之 HRTEM 影像；(b)為(a)中白色虛線區域對應 FFT 結果，白圈為屏蔽區域；(c)為(b)IFFT 結果

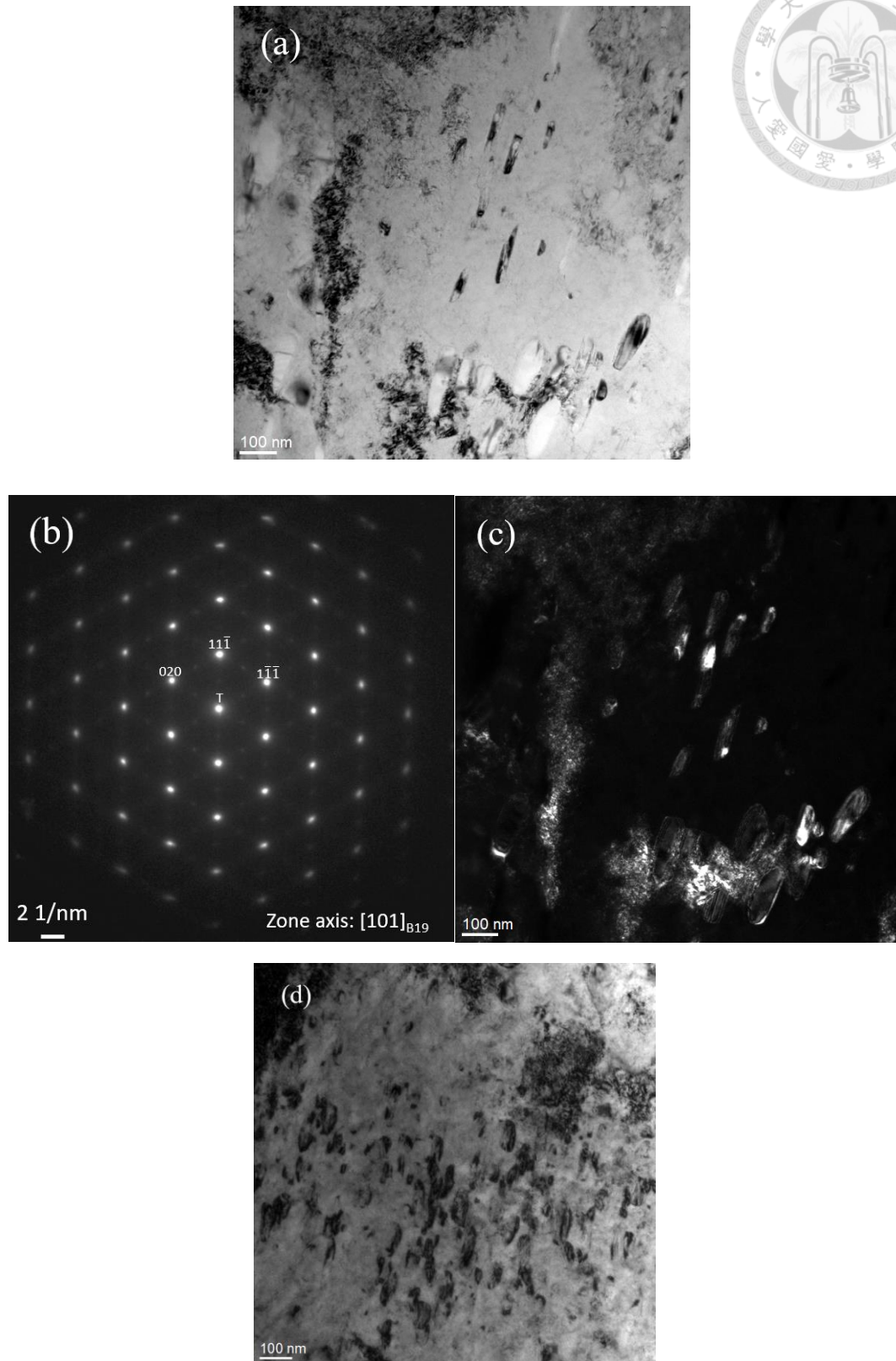


圖 4.4.5(a) CR27% 500°C 96hr 試片明場影像；(b)為(a)SAED 結果；(c)為(a)暗場影像；(d)其他區域明場影像

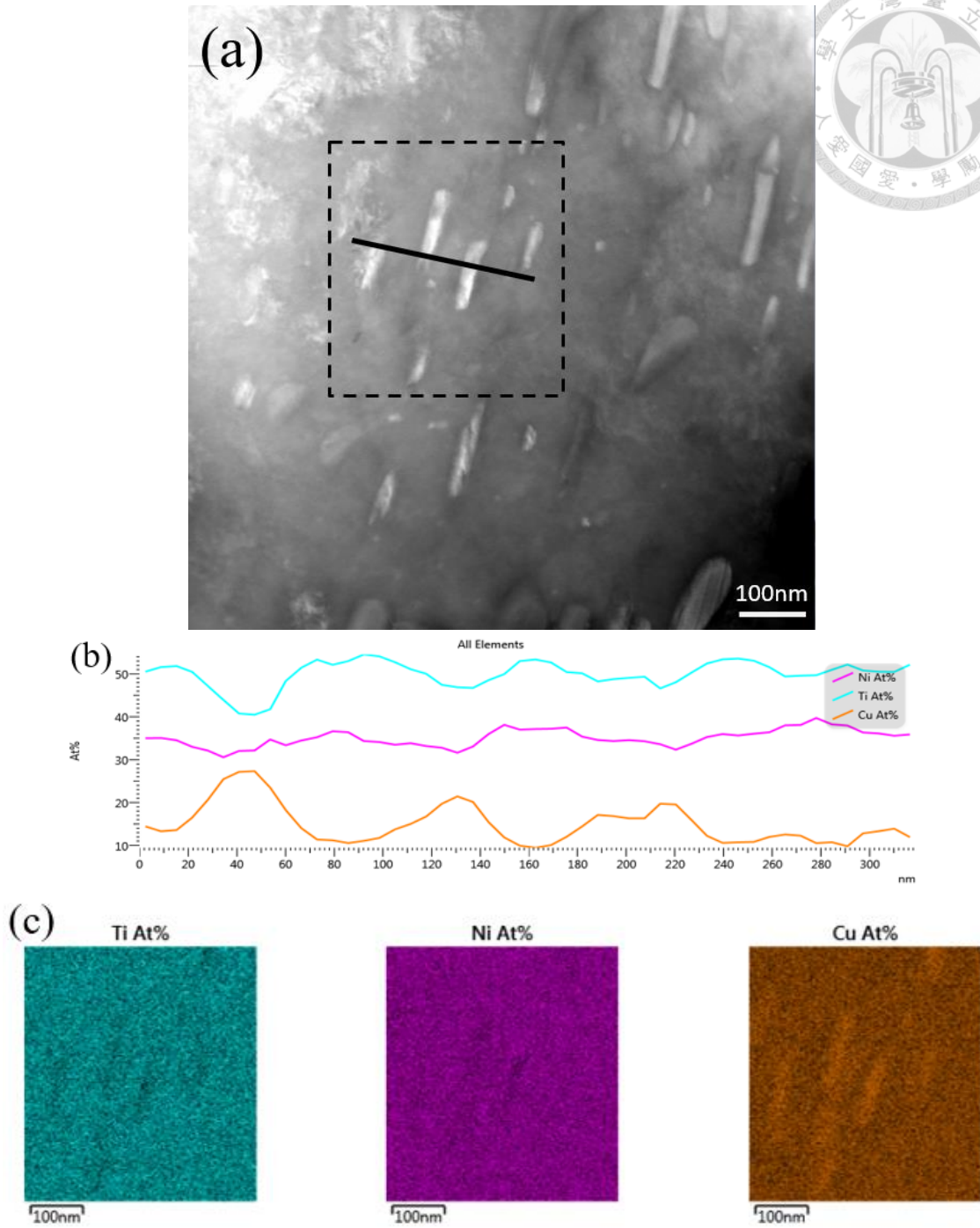


圖 4.4.6 (a) CR27% 500°C 96hr 試片 STEM 影像；(b)為線性模式 EDS 掃描結果，對應(a)黑線位置；(c)為 EDS mapping 掃描結果，對應(a)黑色虛線區域

4.4.2 500°C 1hr 時效對顯微結構影響之結果

圖 4.4.8(a)與(b)為分別為不同區域中 CR27% 500°C 1hr 明場影像，圖 4.4.8(a)中再結晶後的晶粒大小約 100nm，基地中分佈著高密度析出物，影像中析出物與基地有明顯的扭曲現象，證明析出物與基地之間擁有局部應力場。以圖 4.4.8(b)白色虛線為區隔，虛線上方結構大部分已再結晶，且無明顯差排殘留；虛線下方則能明顯觀察出大量差排殘留於結構當中。在差排大量殘留的區域中，B2 母相需要克服更大的能量屏障(energy barrier)才能形成 B19 相麻田散體相變態，因此相較於沒有差排的區域，需要更高的過冷度才能誘發麻田散體相變態。在 CR27% 500°C 1hr 試片 DSC 相變態溫度量測的試驗中明顯出現兩階相變態，其中低溫相變態峰(M_{p1})為差排殘留的區域，而高溫相變態峰(M_{p2})為差排消除區域。圖 4.4.9(a)顯示 CR27% 500°C 1hr 試片中的 $Ti(Ni,Cu)_2$ 析出物，圖中白色虛線區域對應圖 4.4.9(b)HRTEM 模式影像，圖中顯示析出物長度約 20nm，寬度約 2nm。為了進一步確認析出物位置，將圖 4.4.9(b)白色虛線區域進 FFT 後得出圖 4.4.9(c)之繞射圖，顯示該區域為 B2 母相基地，zone axis 為[011]。圖 4.4.9(d)為將白色實線框區域進行 FFT 結果，對比圖(c)與(d)，圖(d)中黃色箭頭標示不屬於 B2 之[011] zone axis 繞射點，可進一步推測析出物的存在。



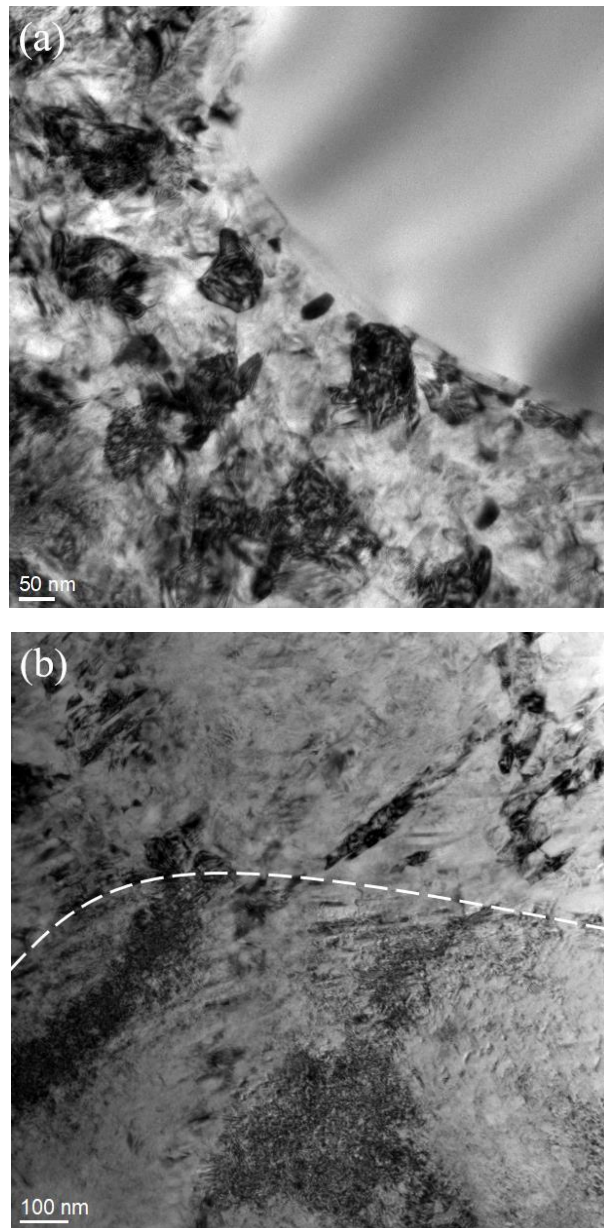


圖 4.4.8 (a) CR27% 500°C 1hr 試片明場影像；(b)缺陷集中區域(白色虛線以下)與再結晶區域(白色虛線以上)

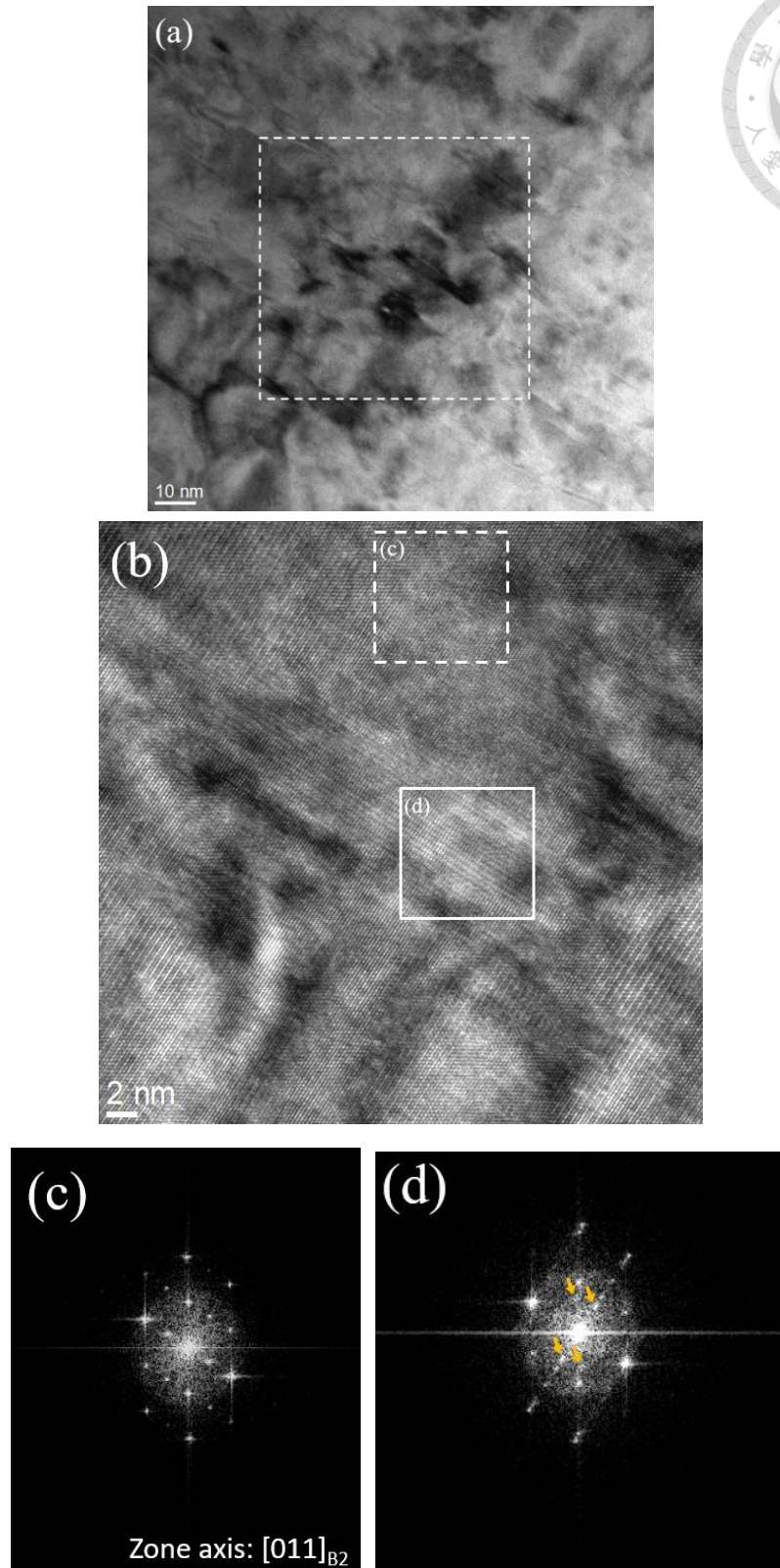


圖 4.4.9 (a) CR27% 500°C 1hr 試片高倍數明場影像；(b)為(a)白色虛線區域對應之 HRTEM 影像；(c)為(b)白色虛線區域之 FFT 圖(基地位置)；(d)為(b)白色實線區域之 FFT 圖(基地與析出物位置),黃色箭頭顯示非 $[011]_{B2}$ zone axis 繞射點



4.4.3 400°C 1hr 時效對顯微結構影響之結果

圖 4.4.10(a)顯示 CR0 400°C 1hr 試片中析出的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 。圖中白色箭頭表示結構中的析出物。圖 4.4.10(b)為圖(a)區域之 SAED 繞射圖，從繞射圖形中得知基底為 B2 母相，明場影像 zone axis 為 $[010]$ 。析出物以相互垂直的方式沿著 $[001]_{\text{B2}}$ 及 $[100]_{\text{B2}}$ 方向生長，與過去研究相符[72, 84]。圖 4.4.10(c) HRTEM 影像中更清楚展示了 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出的生長方與形態，析物長度約 3.5nm；寬度約 0.6nm；平均間隔約 1nm。TiNiCu 系列合金透過濺鍍再退火析出介於 2~60nm 中的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 有利於提高合金在超彈性中的穩定性[6, 123, 124]。本實驗透過低溫時效方式成功析出尺寸相近的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出物。

圖 4.4.11(a) 顯示 CR27% 400°C 1hr 試片在時效後，晶粒依然沿著滾壓方向延伸，並還沒再結晶。圖(b)為圖(a)區域 SAED 繞射圖，這區繞射範圍涵蓋多晶粒，形成多晶繞射環。圖中白環顯示繞射晶面，內圈分別為 $(101)_{\text{B2}}$ 、 $(200)_{\text{B2}}$ 、 $(112)_{\text{B2}}$ 。試片在經過冷滾後晶粒碎裂，並沿冷滾方向延伸，碎裂後的晶粒大小為奈米級，在 SAED 選擇區域範圍內同時捕捉到多顆晶粒。圖 4.4.11(c)為滾壓試片示意圖，其中 RD(rolling direction)為滾壓方向；ND(normal direction)為垂直方向；TD(transverse direction)為側向。過去研究中發現經過冷加工後的 TiNi 基合金都會朝垂直於冷加工方向(本實驗示意 ND 方向)形成 $\langle 111 \rangle$ 織構(texture)[125, 126]，本實驗試片在 TEM 進行觀察的方向為 ND 方向，圖 4.4.11(b)顯示 $(101)_{\text{B2}}$ 與 $(112)_{\text{B2}}$ 繞射晶面主要來自 $\{111\}$ 晶帶(zone)，而 $(200)_{\text{B2}}$ 繞射晶面較不明顯，因此推測試片在 ND 方向擁有 $\langle 111 \rangle$ 織構(texture)，與過去實驗相符。圖 4.4.11(d)暗場影像顯示冷滾碎裂後的晶粒平均長度為 550nm，寬度為 60nm。由於 CR27% 400°C 1hr 試片時效溫度低且時間短，經過冷滾後的試片結構內含大量缺陷，因此在明場影像中無法明顯觀測出析出物，但從 CR27% 400°C 1hr 時效後 DSC 升降溫曲線中，相變態溫度的上升能推測析出物已析出於結構內。

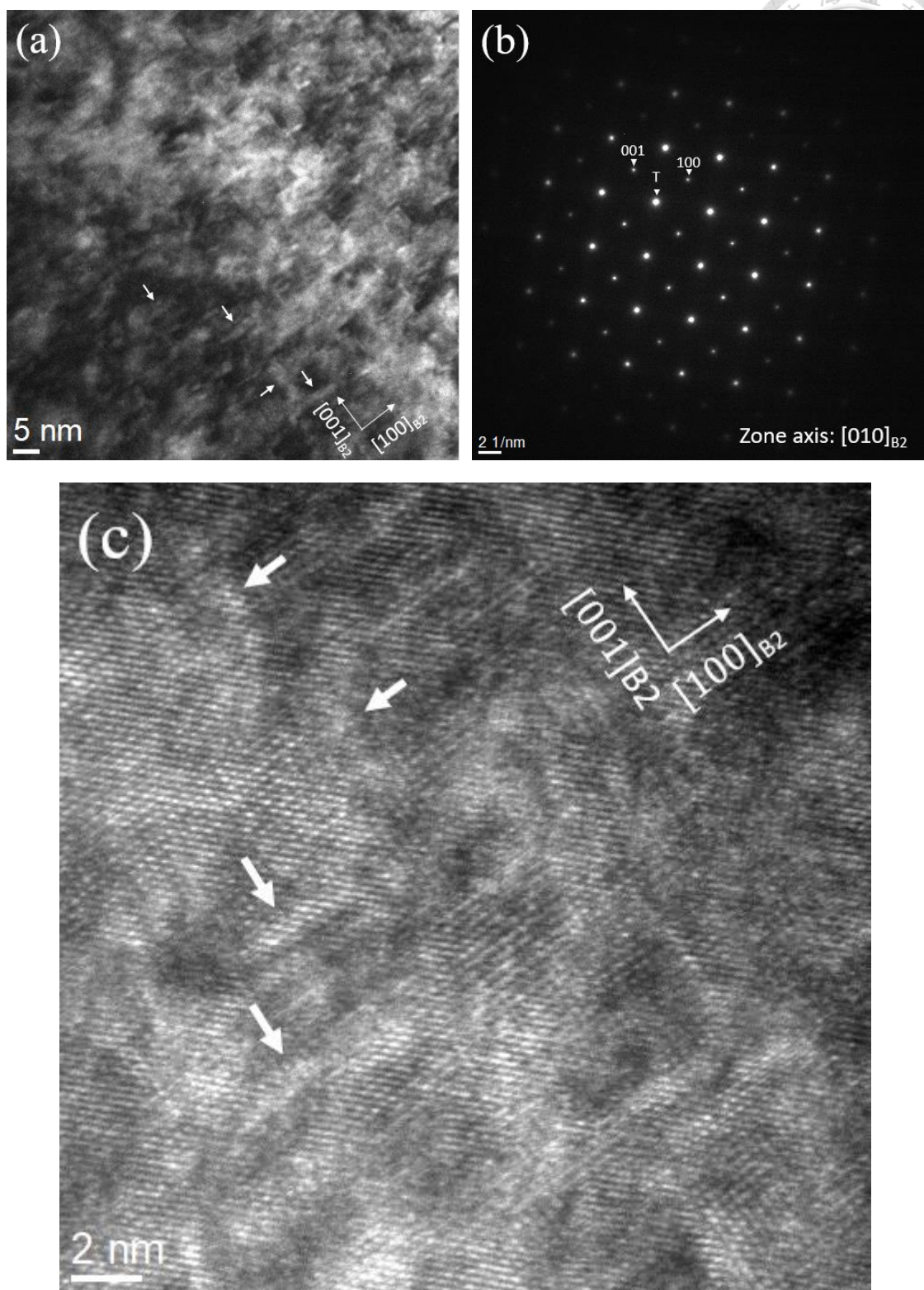


圖 4.4.10 (a) CR0% 400°C 1hr 試片明場影像；(b)為(a)對應之 SAED 繞射圖

(c)CR0% 400°C 1hr 試片 HRTEM 影像

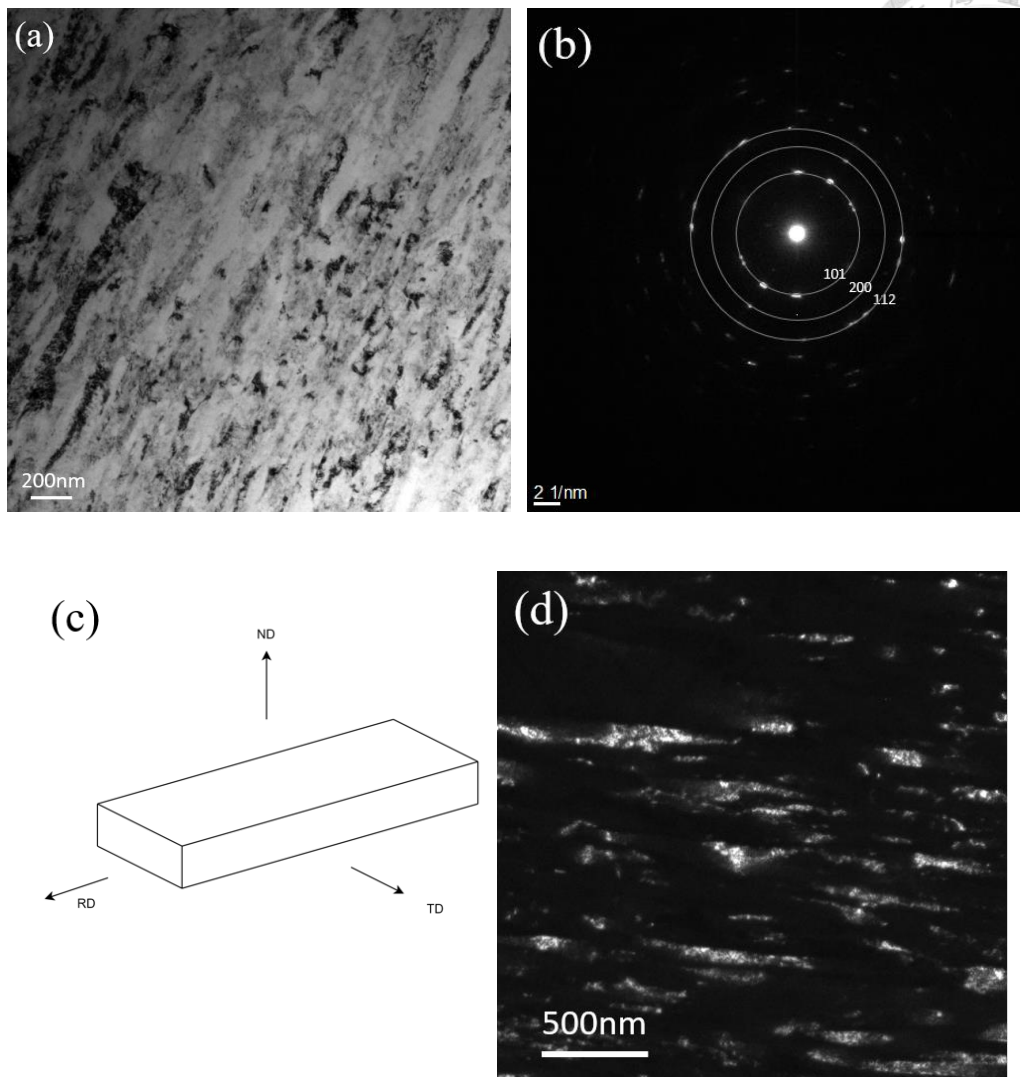


圖 4.4.11 (a) CR27% 400°C 1hr 試片明場影像；(b)為(a)對應 SAED 圖；(c)試片方向示意圖；(d)暗場影像，顯示晶粒大小



4.5 無應力熱循環測試結果

在無應力熱循環的測試當中，本研究針對 As-St、CR0% 400°C 1hr 以及 CR27% 400°C 1hr 試片以 DSC 量測第 1、5、10、50、100 與 150 次相變態溫度，不被量測的循環則以自製載台加熱至 100°C 再降溫至 -130°C 達成。圖 4.5.1(a)顯示 As-ST 試片熱循環之 DSC 結果。試片在第 1 次循環與第 150 次循環 M_p 溫度從 -85.4°C 下降至 -89.6°C，相差 5.2°C。在等原子比鈦鎳二元 $Ti_{50}Ni_{50}$ 塊材料中，試片經過 20 次循環，相變溫度就會偏移 12.5°C[127]。記憶合金在經歷熱循環中，母相與麻田散體之間轉換時會產生剪應力，造成合金內部缺陷的產生。當熱循環次數提高時，缺陷的累積會迫使下次相變態需更高的過冷度來克服能量屏障導致相變態溫度會下降[128]。通過調配記憶合金成份，能提高記憶合金中母相與麻田散體的晶格相容性能夠降低相變態 [127, 129]。本實驗合金成分為 $Ti_{48.5}Ni_{36.5}Cu_{15}$ ，經過固溶後在降溫 XRD 掃描結果中只發現 B2 相及 B19 相，B19'相因為高 Cu 含量而被抑制。掃描結果中顯示 B2 與 B19 之間的晶格相容性為 0.986(接近 1)，相變態所產生的剪應力較低，因此熱循環下不容易堆積缺陷。

CR0% 400°C 1hr 時效試片在熱循環後的相變態溫度結果如圖 4.5.1(b)所示。第 150 次循環與第 1 次循環 M_p 分別為 -49.6°C 與 -49.1°C，相差 0.8°C。從試片的微結構觀測中發現，試片在該時效後條件析出高密度的 $Ti(Ni,Cu)_2$ ，且析出物與基地界面具有高度相參性，對合金有析出強化的作用。相較 As-ST 試片，CR0% 400°C 1hr 時效試片在熱循環當中，除了擁有高晶格相容性降低相變之間的剪應力以外，析出強化效果也能在循環中抑制材料內塑性變形的產生，因此在多次熱循環中並沒有累積太多缺陷，從 M_p 溫度漂移結果而言 CR0% 400°C 1hr 時效試片擁有較高的循環穩定性。

圖 4.5.1(c)顯示 CR27% 400°C 1hr 時效試片在熱循環後相變態溫度的改變。對比起 As-ST 與 CR0% 400°C 1hr 時效試片，該試片擁有最好的循環穩定性，第 150 次與第 1 次循環， M_p 只相差了 0.2°C。在微結構的觀測中，CR27% 400°C 1hr 時



效試片中並沒有明顯再結晶的現象，大部分晶粒仍然為冷滾後碎裂的奈米晶粒，結構中也有大量的差排殘留。除了冷加工帶導入的差排提升材料的強度，該試片綜合了高晶格相容性與析出強化特質。在熱循環當中，母相與麻田散相之間轉換時的剪應力幾乎無法對合金造成塑性變形，因此 M_p 溫度在多次的熱循環中幾乎沒有漂移。

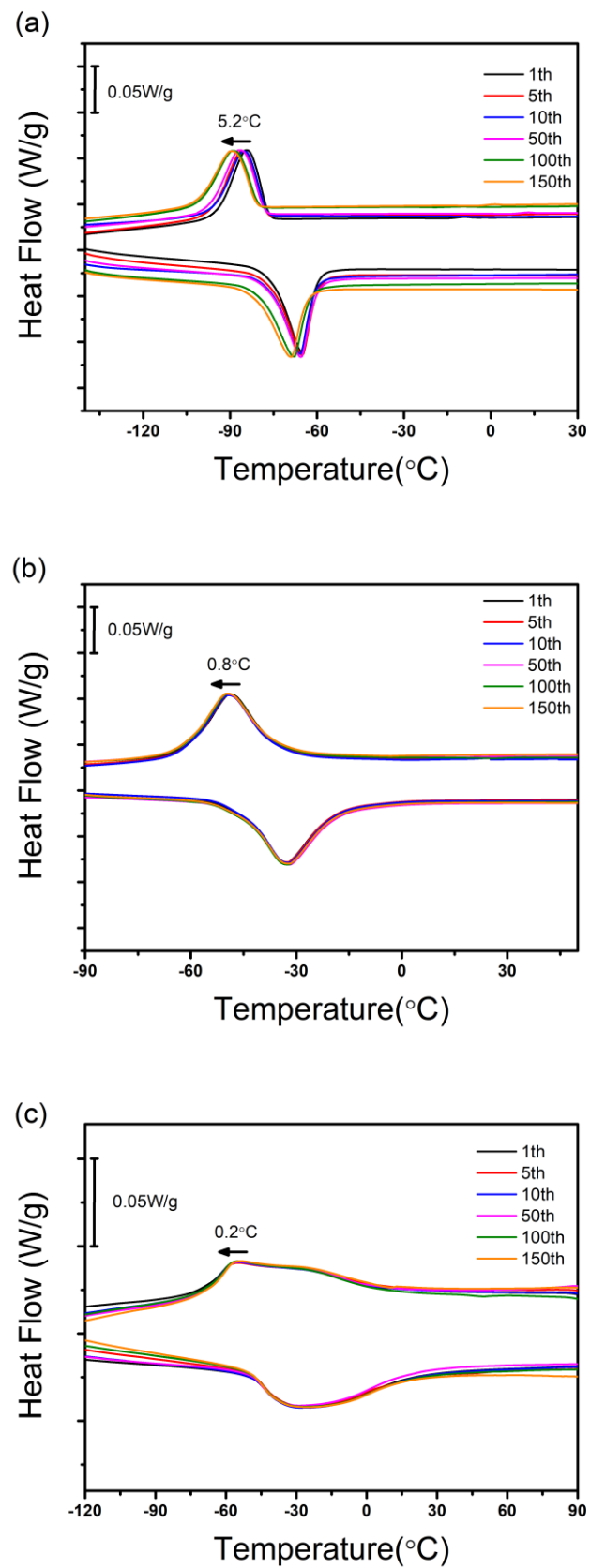


圖 4.5.1(a)CR0%; (b) CR0% 400°C 1hr; (c) CR27% 400°C 1hr 試片第 1、5、10、50、100、150 次熱循環之 DSC 升降溫曲線



4.6 超彈性

本章節超彈性拉伸試驗在室溫($\sim 25^{\circ}\text{C}$)下進行。圖 4.6.1 顯示拉伸結果應變分析示意圖, 其中 ε_t 為應變量; ε_{irr} 則為不可恢復應變量; $\varepsilon_t - \varepsilon_{irr} = \varepsilon_r$ 為可恢復應變量。由於本實驗所使用的合金原子比為 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$, 高 Cu 含量使試片進行冷滾時容易脆裂, 導致 CR27%試片的製備再現性低, 因此拉伸實驗將以 20%冷加工量的 CR20% 400 $^{\circ}\text{C}$ 0.5hr 試片進行。圖 4.6.2 中顯示 CR0% 400 $^{\circ}\text{C}$ 1hr 與 CR20% 400 $^{\circ}\text{C}$ 0.5hr 試片 DSC 升降溫的曲線結果, 兩者 A_f 溫度分別為 -18.7°C 與 7.8°C 。因此在室溫($\sim 25^{\circ}\text{C} > A_f$)下進行超彈性實驗相變所貢獻的應變在卸載後皆可完全恢復, 不可恢復應變為塑性變形所造成。

圖 4.6.3(a)顯示 CR0% 400 $^{\circ}\text{C}$ 1hr 試片拉伸結果, 第一次拉伸應變量為 0.5%, 每次拉伸將卸載至受力為零再進行下次拉伸, 並以每次扣除前次殘留應變後增加 0.5%應變量進行下次拉伸。該試片在應變量為 1.5%時, 不可恢復應變為 0.08%;應變量為 2.5%時, 不可恢復應變為 0.14%。試片在嘗試 3%變形量拉伸中斷裂, 斷裂時所對應的應力為 640MPa。

圖 4.6.3(b)顯示 CR20% 400 $^{\circ}\text{C}$ 0.5hr 試片在相同的程序下進行拉伸, 從應變量為 1.5%的拉伸結果中觀察, 應力應變曲線為擬線性, 並沒有展現出明顯的相變平台。試片在嘗試 2%變形量拉伸中斷裂, 斷裂時所對應的應力為 530MPa。圖 4.6.3(c)顯示兩者的應變量(total strain), ε_t ; 不可恢復應變量(irreversible strain), ε_{irr} ; 可恢復應變率(recoverable ratio), $\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_t} \times 100\%$ 。CR20% 400 $^{\circ}\text{C}$ 0.5hr 試片在應變量為 1.5%下卸載後的殘留應變為 0.03%, 相比起 CR0% 400 $^{\circ}\text{C}$ 1hr 試片在同樣的變形量下所殘留的 0.08%來得低, 可恢復應變率分別為 98%與 95%。冷加工晶導入的差排與晶粒細化提高試片的強度, 不容易產生塑性變形。圖 4.6.2 CR20%試片在經過 400 $^{\circ}\text{C}$ 0.5hr 時效後升降溫曲線相變峰平緩, 結合圖 4.4.12 CR27% 400 $^{\circ}\text{C}$ 1hr 試片明場影像結果可推測 CR20% 400 $^{\circ}\text{C}$ 0.5hr 試片中大部分結構為冷滾後碎裂的奈米晶粒, 並未有明顯再結晶產生。

圖 4.6.4 DIC 分析結果中顯示，CR0% 400°C 1hr 試片在負載過程中，當變形量達到 1% 時候，可以觀察出從左下至右上變形量較大，是典型記憶合金在相變過程的 Lüders 應變。在卸載後，當受力為零時，殘留應變分佈的範圍接近相變態過程中 Lüders band 產生的位置，在麻田散體相變態與逆變態過程中的剪應力會讓試片結構內產生塑性變形因此應變不能完全恢復。圖 4.6.5 為 CR20% 400°C 0.5hr 試片 1.5% 變形量拉伸實驗的 DIC 分析結果，該試片在相變態過程中沒有產生明顯的 Lüders band，冷加工後導入的差排在 400°C 0.5hr 時效後並未完全消除，差排抑制了一級麻田散體相變態，因此在相變態與逆變態過程中試片應變量分佈均勻，在完全卸載後試片也沒有明顯的殘留應變。

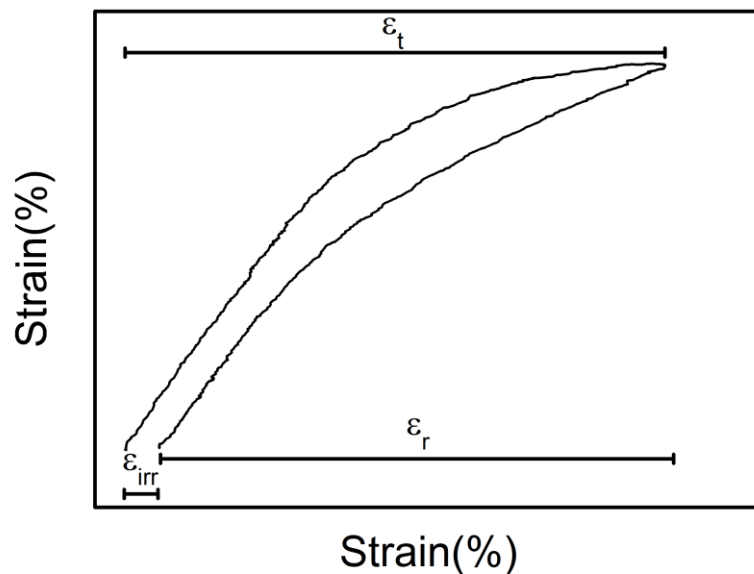


圖 4.6.1 拉伸應變量示意圖

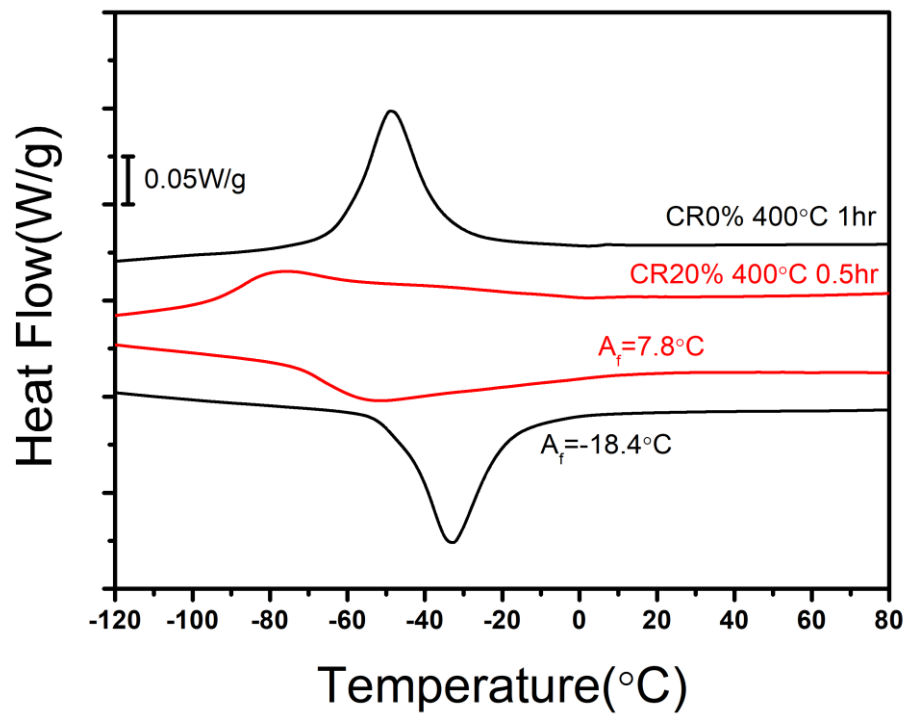
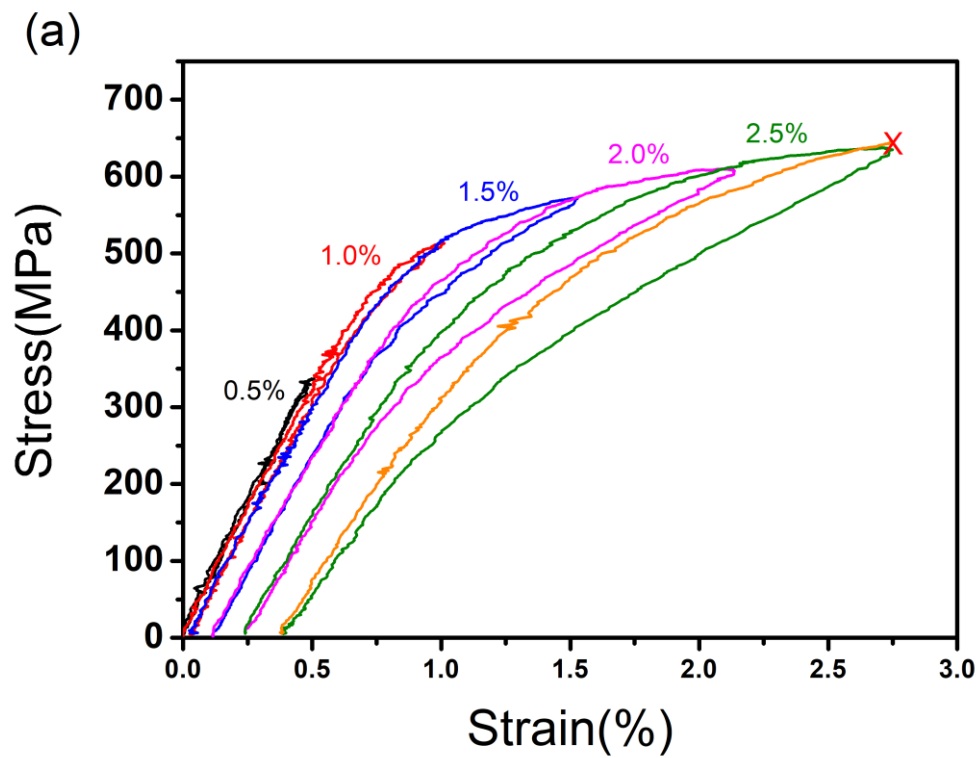


圖 4.6.2 CR0% 400°C 1hr 與 CR20% 400°C 0.5hr 試片 DSC 升降溫曲線



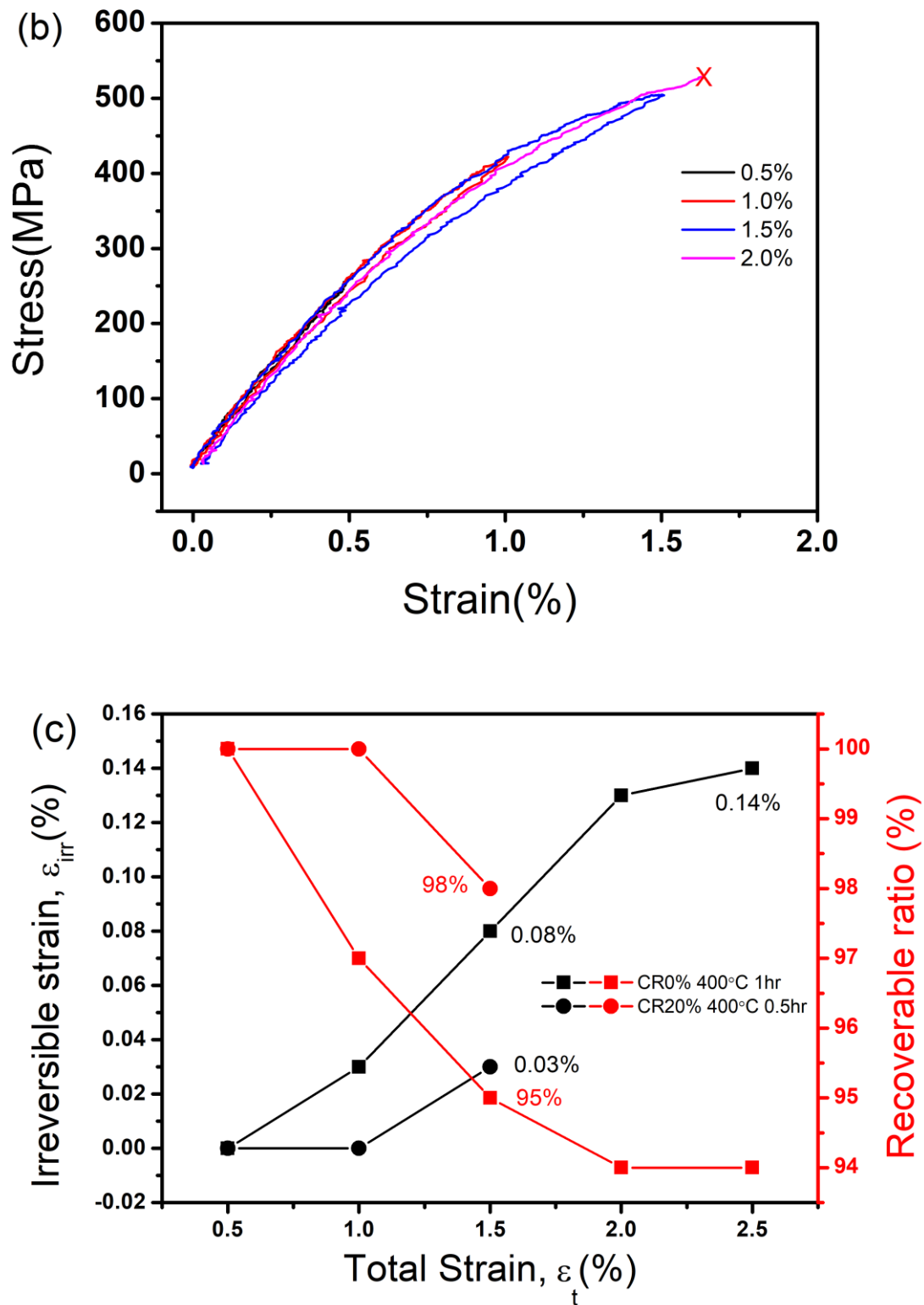


圖 4.6.3 (a)CR0% 400°C 1hr; (b) CR20% 400°C 0.5hr 超彈性應力應變曲線, (c)兩者應變量、不可恢復應變量與可恢復應變率

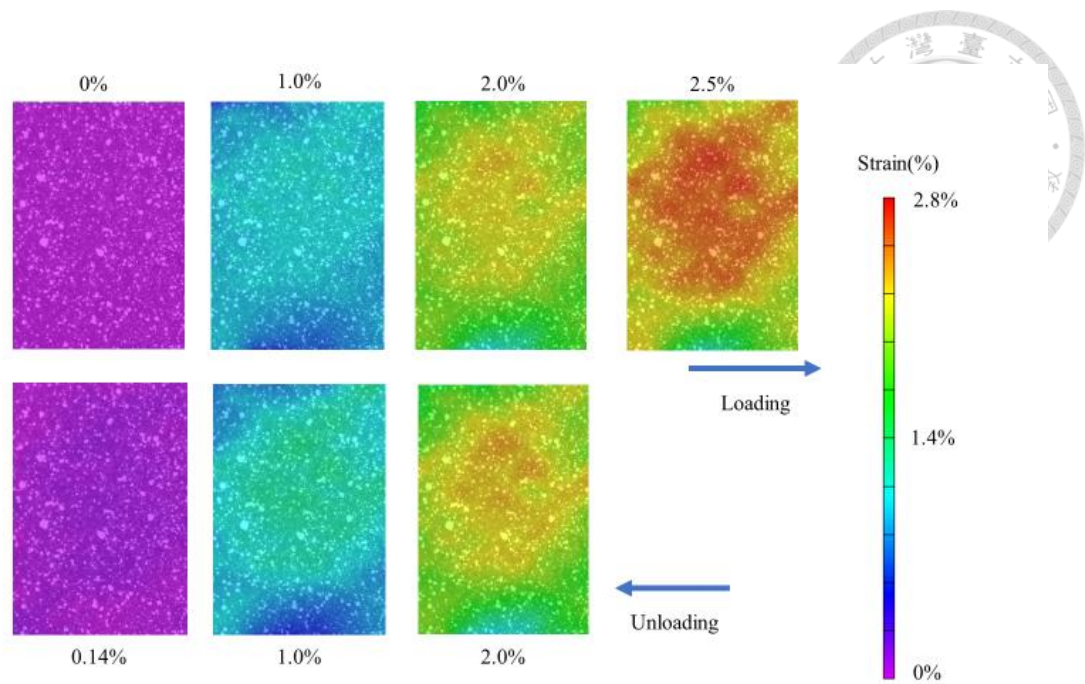


圖 4.6.4 CR0% 400°C 1hr 時效試片 2.5%拉伸應變量所對應 DIC 分析圖

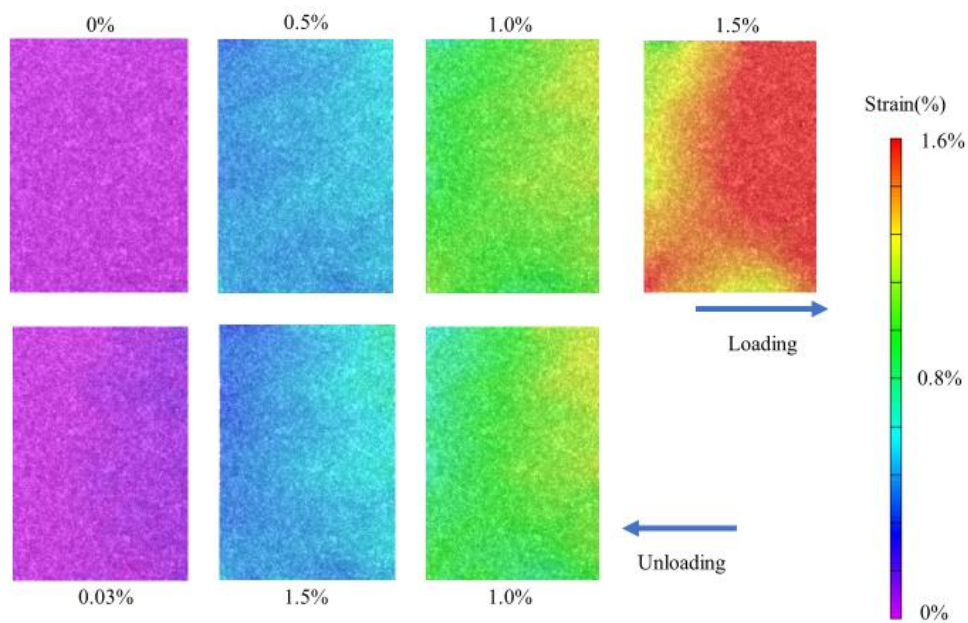


圖 4.6.5 CR20% 400°C 0.5hr 時效試片 1.5%拉伸應變量所對應 DIC 分析圖



4.7 形狀記憶效應

4.7.1 CR0% 形狀記憶效應

形狀記憶效應實驗針對 CR0%、CR0% 400°C 1hr 與 CR27% 400°C 1hr 試片在三點彎曲模式下進行，實驗中顯示應力為彎曲應力(flexural stress)，應變為彎曲應變(flexural strain)。圖 4.7.1 為形狀記憶效應的應變量以及變態溫度分析的示意圖，其中 ε_t 為應變量； ε_r 為可恢復應變； ε_{irr} 為不可恢復應變； M_s 為相變態起始溫度。

圖 4.7.2 顯示 CR0% 試片在不同應力下的記憶效應曲線。隨著應力增加，記憶效應曲線向右偏移。應力增加會促使麻田散相變態的產生，因此試片在更高的起始溫度(M_s)就產生相變態。在 400MPa 應力下，試片在升溫逆相變態完成後應變並沒有完全恢復，顯示塑性變形開始產生。500MPa 與 600MPa 應力下，記憶效應曲線在相變態產生時(M_s 區域)，坡度顯得較為平緩。塑性變形表示結構內已產生差排，差排抑制了麻田散體相變態的產生，因此相變態起始溫度(M_s)與結束溫度(M_f)區間變寬。

圖 4.7.3 為不同應力下所對應的應變，試片在 400MPa 所擁有最高的可恢復應變量($\varepsilon_r = 4.93\%$)，應變量(ε_t)為 5.2%，可恢復應變率($\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_t} \times 100\%$)為 94.8%。由於塑性變形在 400MPa 開始產生，500MPa 與 600MPa 應力下可恢復應變開始下降。試片在 600MPa 應力下，應變量(ε_t)為 5.7%；可恢復應變(ε_{irr})為 4.79%；不可恢復應變(ε_{irr})為 0.91%；可恢復應變率為 84.0%；在最高可恢復應變量圖 4.7.4 將記憶效應曲線的相變起始溫度(M_s)與應力進行線性回歸，斜率為 13.1MPa/°C (C-C 斜率)。斜線顯示試片在不同溫度與應力下的相態，斜線上方為麻田散體 B19 相，下方為母相 B12 相。

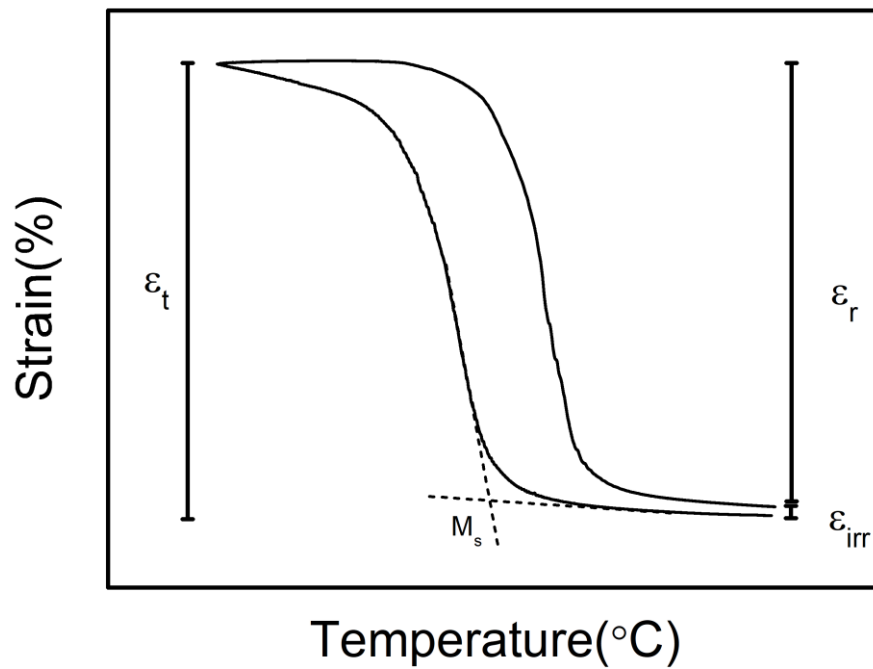


圖 4.7.1 形狀記憶效應應變與起始相變溫度示意圖

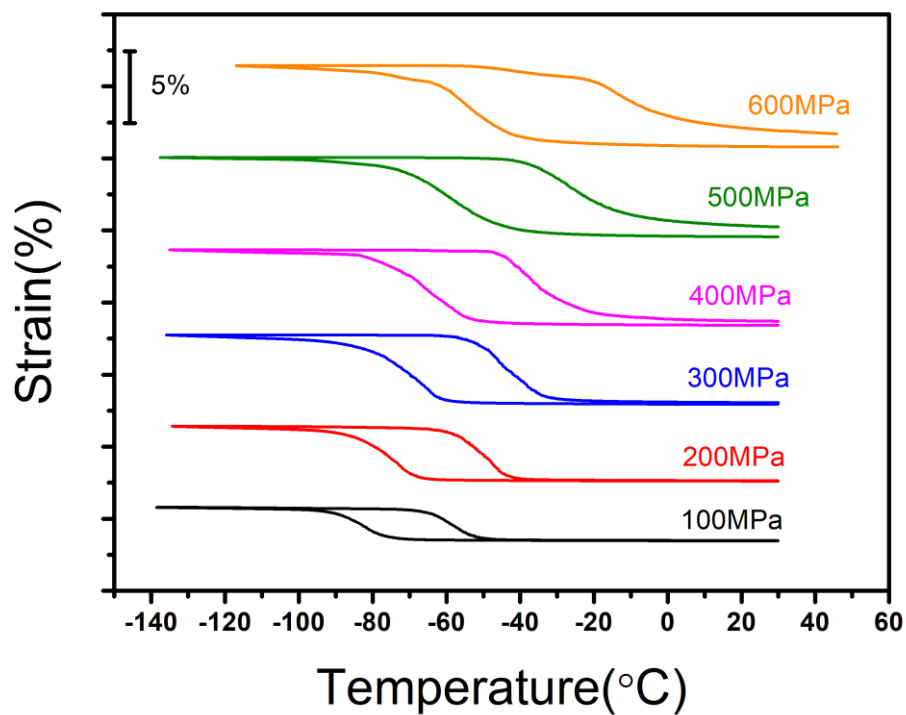


圖 4.7.2 CR0%試片在不同應力下記憶效應曲線

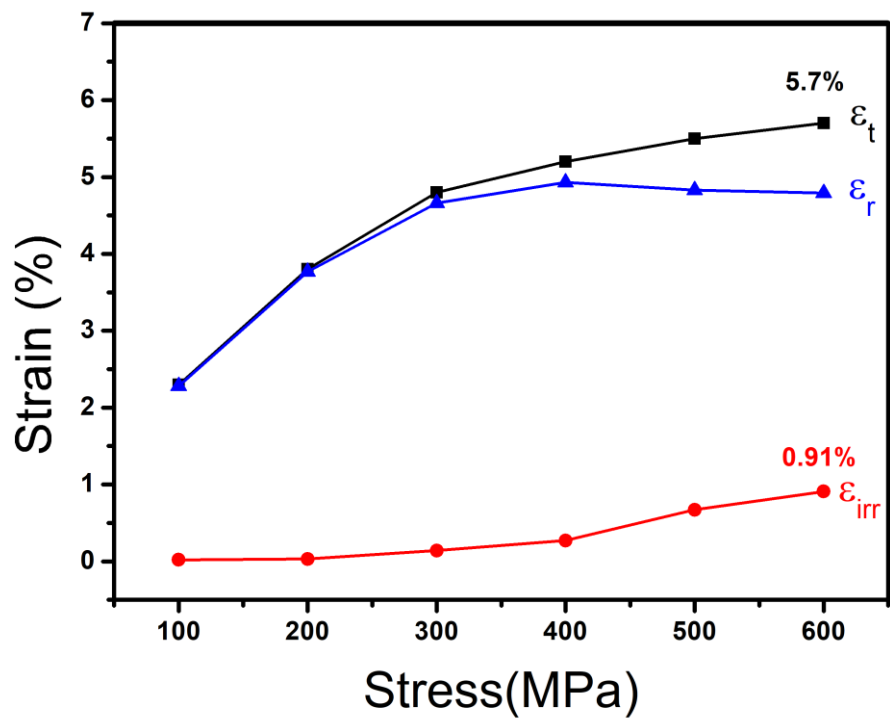


圖 4.7.3 CR0%試片記憶效應曲線所對應應變量(ϵ_t)；可恢復應變(ϵ_r)；為不可恢復應變(ϵ_{irr})

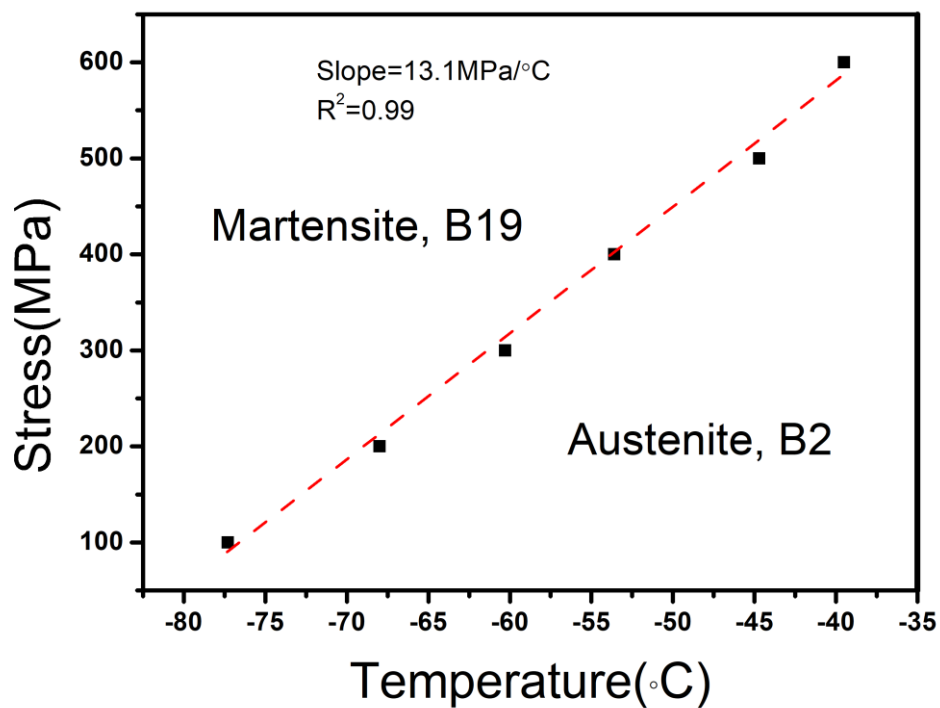


圖 4.7.4 CR0%試片形狀記憶效應之 C-C 斜率



4.7.2 CR0% 400 1hr 形狀記憶效應

圖 4.7.5 顯示 CR0% 400°C 1hr 試片分別在 100MPa 200MPa 300MPa 400MPa 600MPa 應力下應變對溫度曲線。600MPa 應力下，試片在降溫過程後產生差排，完成升溫後有殘留應變，相對其他應力下的曲線平緩。圖 4.7.6 顯示不同應力下所對應的應變量(ϵ_t)；可恢復應變(ϵ_r)；為不可恢復應變(ϵ_{irr})。試片在 400MPa 應力下可恢復應變達到最高點，其可恢復應變量為 6.2，應變量為 6.3%可恢復應變率為 98.4%。試片在 600MPa 應力下， ϵ_t 為 6.6%；可恢復應變(ϵ_{irr})為 6.18%； ϵ_{irr} 為 0.42%；可恢復應變率為 93.6%，比 CR0%在 600MPa 下的可恢復應變率(84%)高。CR0% 400°C 1hr 試片結構內的奈米 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 擁有良好的析出強化效果，析出物抑制了原子界面的滑移，因此差排不容易產生。

試片在不同應變下的相變態其實溫度 M_s 分別為 -72.9°C、-64.4°C、-56.8°C、-49.2°C、-38.6°C。以 M_s 對應應力線性回歸可得出如圖 4.7.7 顯示 C-C 斜率，CR0% 400°C 1hr 之 C-C 斜率為 14.4MPa/°C。

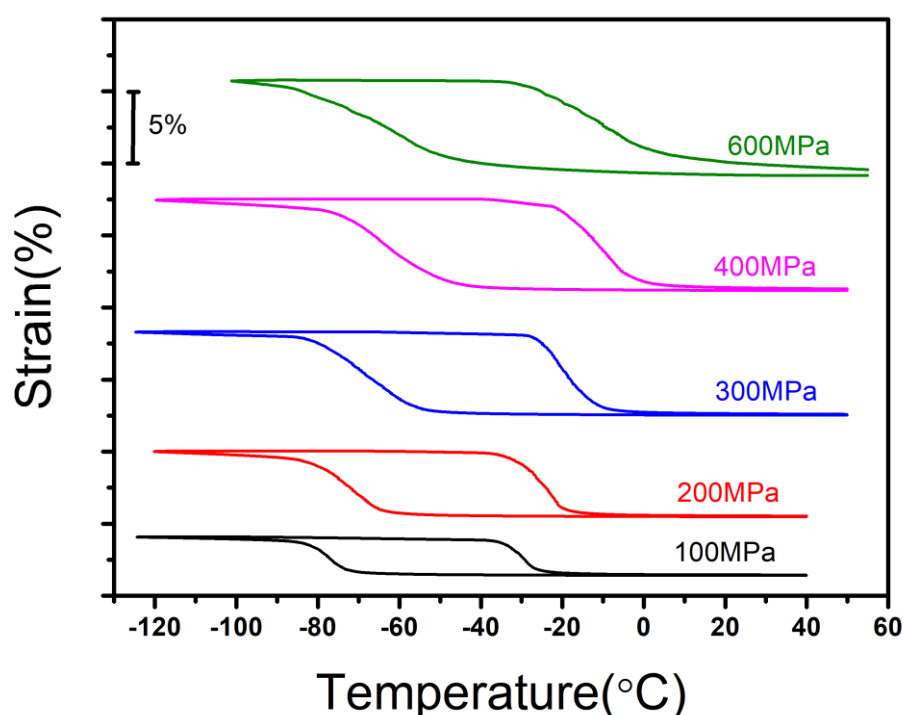


圖 4.7.5 CR0% 400°C 1hr 試片在不同應力下記憶效應曲線

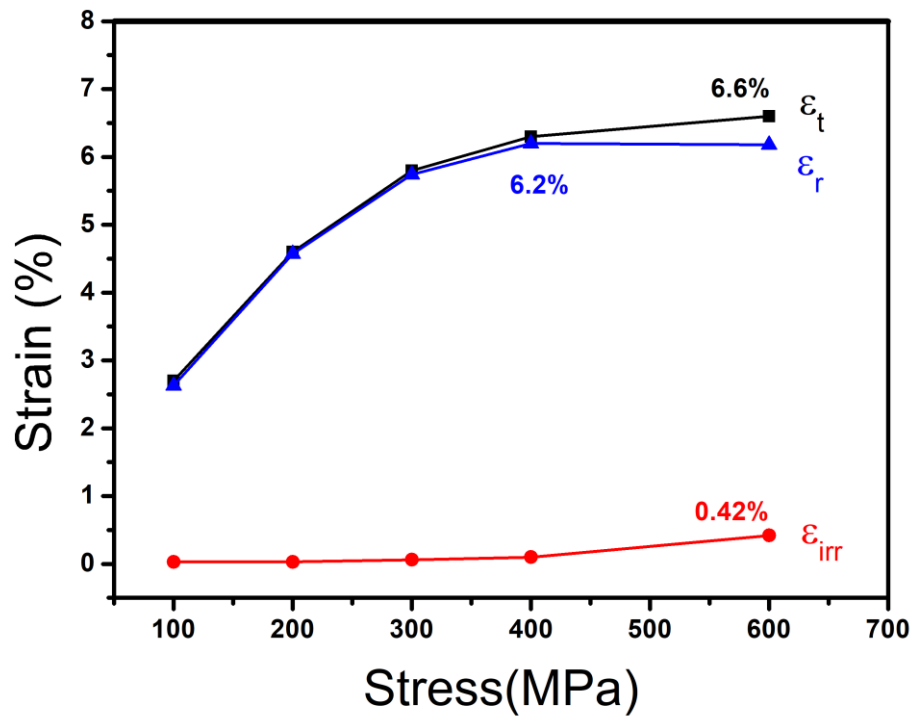


圖 4.7.6 CR0% 400°C 1hr 試片記憶效應曲線所對應應變量(ϵ_t)；可恢復應變(ϵ_r)；
為不可恢復應變(ϵ_{irr})

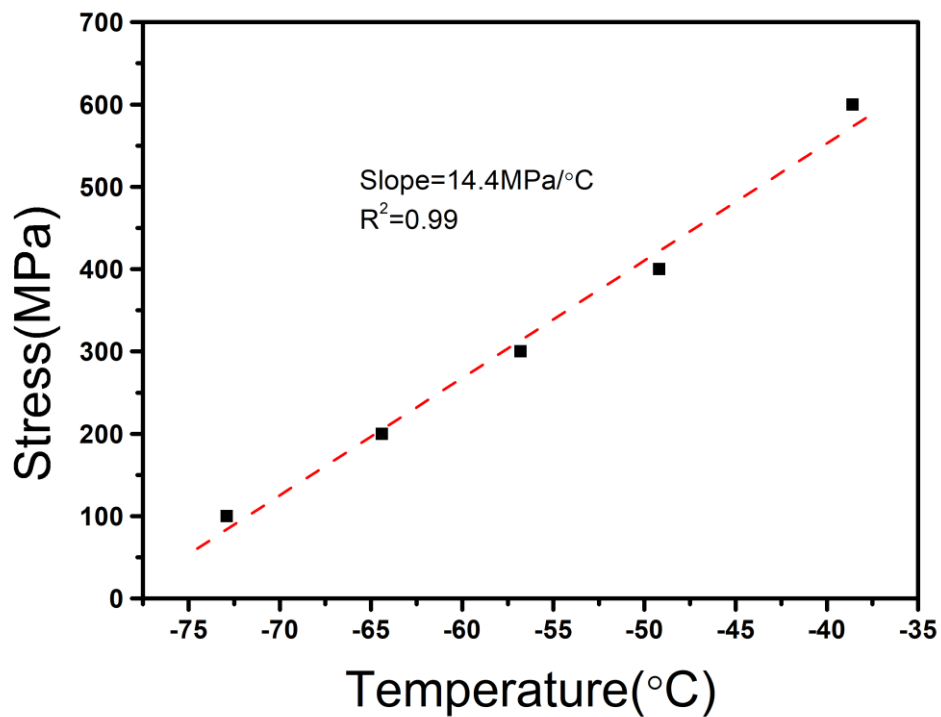


圖 4.7.7 CR0% 400°C 1hr 試片形狀記憶效應之 C-C 斜率



4.7.3 CR27% 400 1hr 形狀記憶效應

圖 4.7.8 顯示 CR27% 400°C 1hr 試片分別在 100MPa、200MPa、300MPa、400MPa、500MPa 應力下應變對溫度曲線。對比 CR0% 與 CR0% 400°C 1hr 試片，CR27% 400°C 1hr 試片在每個應力下的記憶效應曲線顯得平緩。CR0% 400°C 1hr 試片經過冷加工導入大量差排於結構當中，經過 400°C 1hr 時效處理晶粒並未完成再結晶，且差排未完全消除。結構中的差排阻礙了相變態的產生，相變態行為從一級麻田散體相變態轉變為連續相變態，導致相變態溫度區間變寬。在所有應力下，記憶效應曲線迴圈幾乎能完全恢復，並沒有明顯塑性變形的產生。

圖 4.7.9 顯示試片在 500MPa 應力下可恢復應變達到最高點， ε_t 為 5.3%；可恢復應變(ε_{irr})為 5.22%； ε_{irr} 為 0.08% ，可恢復應變率為 98.5%。Ti(Ni,Cu)₂ 析出強化與冷滾導入的差排抑了塑性變形產生。因此在最高的可恢復應變下，CR27% 400°C 1hr 在三者中擁有最高的可恢復應變率。由於 CR27% 400°C 1hr 試片在相變過程中為連續相變態，在應力以 100MPa 為區間的增長下， ε_t 與 ε_r 展現線性增長趨勢。線性應力應變關係提升對材料應變控制的精確度，提高材料在實際應用層面上的可能性。4.7.10 顯示 CR27% 400°C 1hr 之 C-C 斜率為 10.6MPa/°C，相較 CR0% 與 CR0% 400°C 1hr C-C 斜率低，顯示材料的臨界應力受周遭溫度影響較小，使用溫度區間較廣。

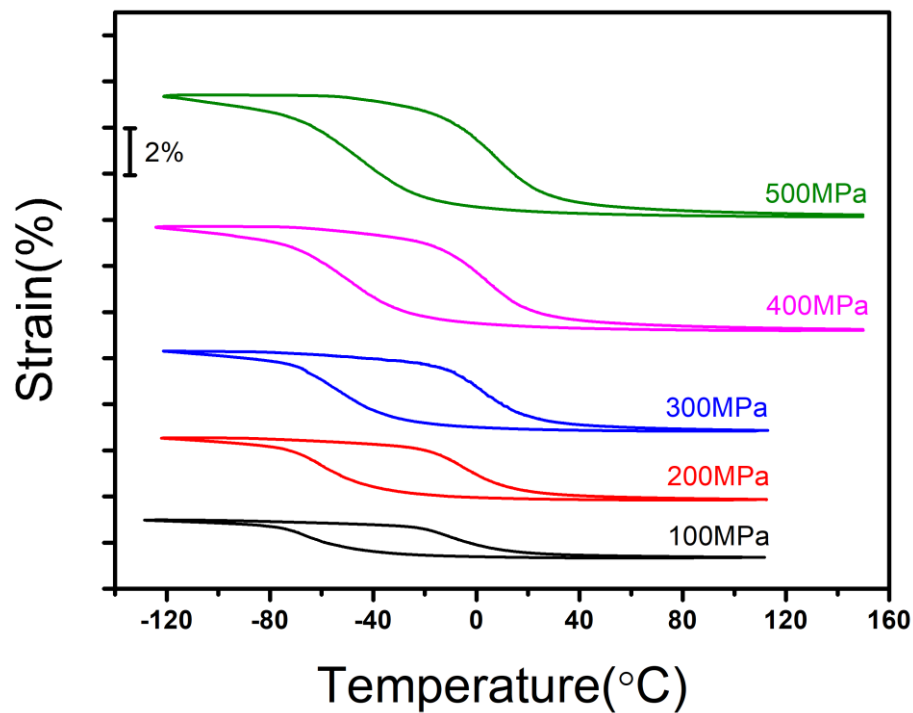


圖 4.7.8 CR27% 400°C 1hr 試片在不同應力下記憶效應曲線

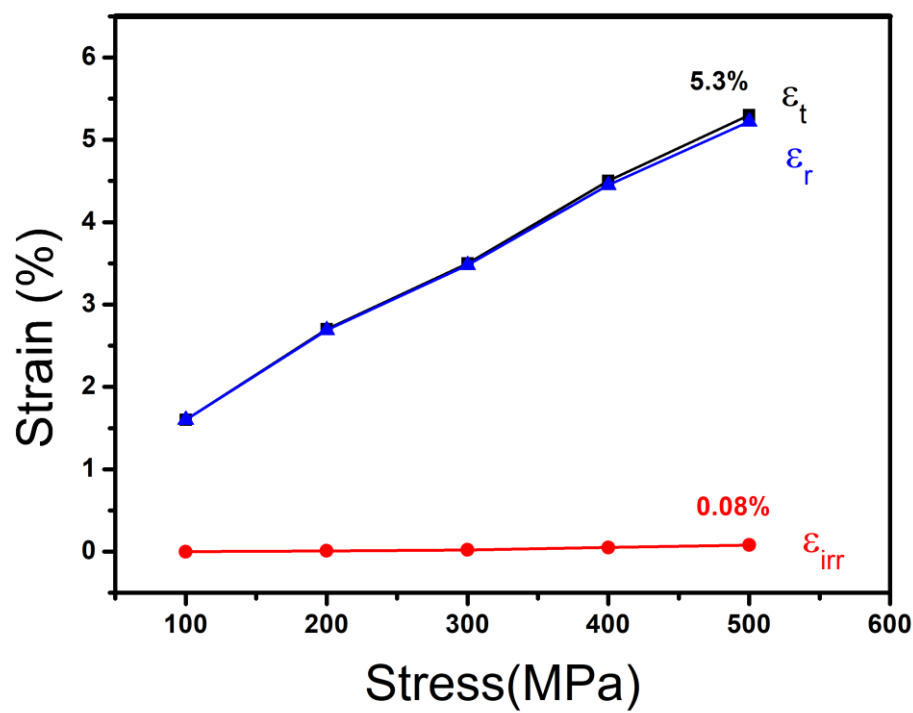


圖 4.7.9 CR27% 400°C 1hr 試片記憶效應曲線所對應應變量(ϵ_t); 可恢復應變(ϵ_r); 為不可恢復應變(ϵ_{irr})

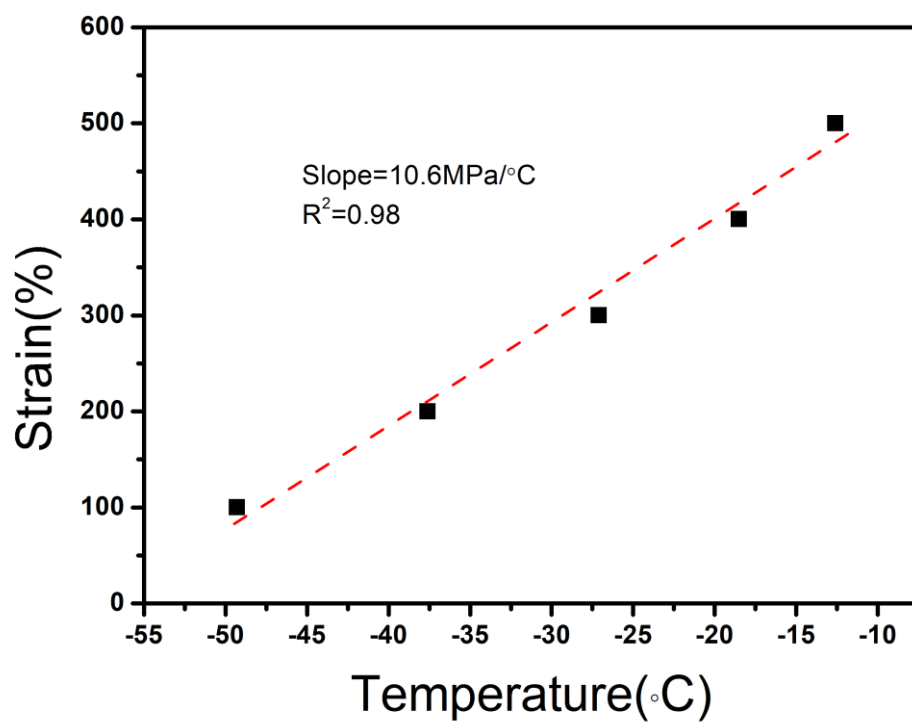


圖 4.7.10 CR27% 400°C 1hr 試片形狀記憶效應之 C-C 斜率

第五章 結論



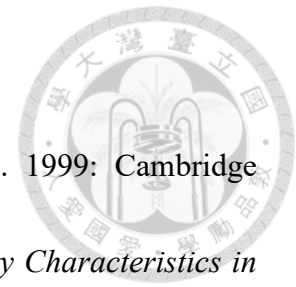
1. $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{36.5}\text{Cu}_{15}$ 形狀記憶合金經過 1050°C 一小時固溶處理後，能將 900°C 熱滾殘留的 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相完全回熔於基地內，而 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 則依然殘留於結構當中。 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 中 Cu 含量高，回熔後導致基地 Cu 含量上升，變態溫度下降。高 Cu 含量抑制了 B19' 相的產生，因此相變態與逆變態為 $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}$ 相。
2. 冷滾導入差排與缺陷會抑制麻田散體的產生，CR27% 試片在 DSC 升降溫曲線中沒有相變峰，在 -253°C XRD 變溫掃描結果中，B2 母相仍然存在。
3. 固溶後的試片處於 (Ni+Cu) 飽和狀態，DSC 結果顯示，試片經過 300°C 、 400°C 與 500°C 時效都能析出富 (Ni,Cu) 之 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 。試片經過冷滾後會被導入大量的差排與缺陷，這些缺陷在時效過程中能成為 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出物的成核點，促使其成核成長。此論點從以下結果中證實：
 - a. CR27% 經過時效處理後，變態溫度上升幅度相較 CR0% 高。
 - b. XRD 掃描結果中，CR27% 500°C 96hr 之 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 相繞射強度相較於 CR0% 500°C 96hr 來得高。
 - c. CR0% 500°C 96hr 在 TEM 明場影像中，片狀 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 長度為 100nm，寬度為 2nm；CR27% 500°C 96h 中 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 為雙凸形，長度為 150nm，寬度為 35nm。
4. $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出物與基地擁有整合性 (coherency)，界面間晶格失配產生局部應力場對於材料有強化效果。過時效之 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出物與基地界面失去整合性，強化效果也會下降。CR0% 500°C 96hr 與 CR27% 500°C 96h 試片硬度分別為 $325 \pm 5\text{HV}$ 與 $299 \pm 6\text{HV}$ 。
5. CR27% 400°C 1hr 試片在第 1 次與第 150 次熱循環中， M_p 溫度下降 0.2°C 。經過冷滾再時效的 CR27% 400°C 1hr 試片擁有長 550nm，寬 60nm 的奈米晶粒，且結構內殘留差排。從 DSC 變態溫度上升的結果中可推測析出物已析出於結構當中。綜合析出強化與差排導入的效果讓材料在熱循環中展現

優良的熱穩定性。

6. DIC 結果中，CR20% 400°C 0.5hr 在負載與卸載過成沒有形成 Lüders band，形變均勻分佈於試片當中，應力應變曲線為線性。差排阻礙麻田散相一級相變，轉變為連續相變態。
7. CR27% 400°C 1hr 試片在 500MPa 彎曲應力(flexural stress)可恢復達 98.5%，其對應應變 ε_t 為 5.3%； ε_{irr} 為 0.08% 析出強化與差排導入讓材料在完成記憶效應迴圈後幾乎不產生塑性變形。線性應力應變關係也讓材料在使用層面擁有更精確的應變控制。



參考文獻

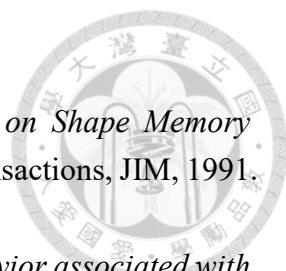


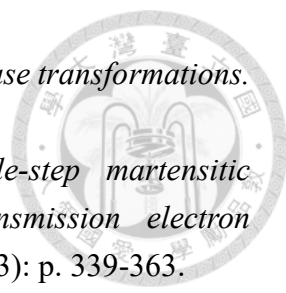
1. Otsuka, K. and C.M. Wayman, *Shape memory materials*. 1999: Cambridge university press.
2. Nam, T.H., et al., *Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-N-Cu Alloys*. Materials Transactions, JIM, 1990. **31**(11): p. 959-967.
3. Nam, T.H., et al., *Shape memory characteristics and lattice deformation in Ti-Ni-Cu alloys*. Materials Transactions, JIM, 1990. **31**(12): p. 1050-1056.
4. Li, J., et al., *The microstructure of Ti-Ni-Cu shape memory thin films: a review*. Materials Science and Technology, 2022. **38**(3): p. 143-158.
5. Delville, R., et al., *Transmission electron microscopy investigation of microstructures in low-hysteresis alloys with special lattice parameters*. Scripta Materialia, 2009. **60**(5): p. 293-296.
6. Ishida, A., M. Sato, and K. Ogawa, *Microstructure of annealed Ti₄₈. 5NiCu_x thin films*. Philosophical Magazine, 2008. **88**(16).
7. Fukuda, T., et al., *Martensitic Transformation Behavior of a Shape Memory Ti-40.5Ni-10Cu Alloy Affected by the C11-type Precipitates*. Materials Transactions, JIM, 1996. **37**(10): p. 1540-1546.
8. Fukuda, T., et al., *Shape Memory Behavior of Ti-40.5Ni-10Cu Alloy Affected by C11-Type Precipitates*. Materials Transactions, JIM, 1997. **38**(2): p. 107-111.
9. Zhang, J., et al., *Dislocation induced strain glass in Ti₅₀Ni₄₅Fe₅ alloy*. Acta Materialia, 2016. **120**: p. 130-137.
10. Lin, H., P. Hua, and Q. Sun, *Effects of grain size and partial amorphization on elastocaloric cooling performance of nanostructured NiTi*. Scripta Materialia, 2022. **209**: p. 114371.
11. Chen, H., et al., *Elastocaloric effect with a broad temperature window and low energy loss in a nanograin Ti-44Ni-5Cu-1Al (at-%) shape memory alloy*. Physical Review Materials, 2021. **5**(1): p. 015201.
12. Chen, H., et al., *Stable and large superelasticity and elastocaloric effect in nanocrystalline Ti-44Ni-5Cu-1Al (at-%) alloy*. Acta Materialia, 2018. **158**: p. 330-339.
13. Ölander, A., *An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys*. Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(10): p. 3819-3833.
14. Suoninen, E.J., *Investigation of the martensitic transformation in metastable beta brass*. 1954, Massachusetts Institute of Technology.
15. Genevray, R.M., *The martensitic transformation in muntz metal*. 1953, Massachusetts Institute of Technology.
16. Chen, C., *Some characteristics of the martensite transformation of Cu-Al-Ni alloys*. JOM, 1957. **9**: p. 1202-1203.

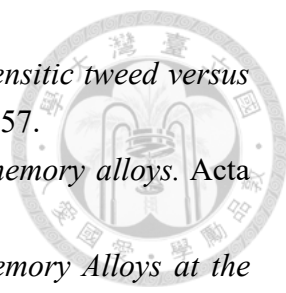
- 
17. Van Humbeeck, J., *Non-medical applications of shape memory alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **273**: p. 134-148.
 18. Sun, L., et al., *Stimulus-responsive shape memory materials: a review*. Materials & Design, 2012. **33**: p. 577-640.
 19. Bil, C., K. Massey, and E.J. Abdullah, *Wing morphing control with shape memory alloy actuators*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2013. **24**(7): p. 879-898.
 20. Hartl, D.J. and D.C. Lagoudas, *Aerospace applications of shape memory alloys*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 2007. **221**(4): p. 535-552.
 21. Kheirikhah, M.M., S. Rabiee, and M.E. Edalat, *A review of shape memory alloy actuators in robotics*. RoboCup 2010: Robot Soccer World Cup XIV 14, 2011: p. 206-217.
 22. Sreekumar, M., et al., *Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots*. Industrial Robot: An International Journal, 2007.
 23. Kahn, H., M. Huff, and A. Heuer, *The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1998. **8**(3): p. 213.
 24. Fujita, H. and H. Toshiyoshi, *Micro actuators and their applications*. Microelectronics Journal, 1998. **29**(9): p. 637-640.
 25. Schetky, L.M., *Miscellaneous Applications of Intermetallic Compounds*. MRS Bulletin, 1996. **21**(5): p. 50-55.
 26. Huang, W., *On the selection of shape memory alloys for actuators*. Materials & Design, 2002. **23**(1): p. 11-19.
 27. Alaneme, K.K. 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, 2016. **19**(3): p. 1582-1592.
 28. Firstov, G.S., J. Van Humbeeck, and Y.N. Koval, *High-temperature shape memory alloys: Some recent developments*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **378**(1): p. 2-10.
 29. Otsuka, K. and X. Ren, *Recent developments in the research of shape memory alloys*. Intermetallics, 1999. **7**(5): p. 511-528.
 30. Wu, C.-T., *Research on the Pseudoelasticity and Elastocaloric Effect of Aged Ti49Ni41Cu10 Shape Memory Alloy*, in *Department of Mechanical Engineering College of Engineering*. 2021, National Taiwan University. p. 137.
 31. 李芝媛、吳錫侃, *淺談形狀記憶合金*. 科儀新知第十六卷, 1995: p. 6.
 32. Nishida, M. and T. Honma, *All-round shape memory effect in Ni-rich TiNi alloys generated by constrained aging*. Scripta metallurgica, 1984. **18**(11): p. 1293-1298.

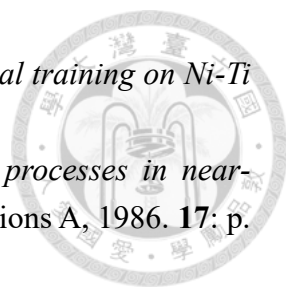
- 
33. Schroeder, T. and C. Wayman, *The formation of martensite and the mechanism of the shape memory effect in single crystals of Cu-Zn alloys*. Acta Metallurgica, 1977. **25**(12): p. 1375-1391.
 34. Schroeder, T. and C. Wayman, *The two-way shape memory effect and other "training" phenomena in Cu Zn single crystals*. Scripta metallurgica, 1977. **11**(3): p. 225-230.
 35. Enami, K., A. Nagasawa, and S. Nenno, *Reversible shape memory effect in Fe-base alloys*. Scripta Metallurgica, 1975. **9**(9): p. 941-948.
 36. Otsuka, K. and X. Ren, *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*. Progress in materials science, 2005. **50**(5): p. 511-678.
 37. Miyazaki, S., K. Otsuka, and Y. Suzuki, *Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at% Ni alloy*. Scripta Metallurgica, 1981. **15**(3): p. 287-292.
 38. Yang, Z., et al., *Enhanced cyclability of elastocaloric effect in boron-microalloyed Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys*. Acta Materialia, 2017. **127**: p. 33-42.
 39. Schmidt, M., A. Schütze, and S. Seelecke, *Elastocaloric cooling processes: The influence of material strain and strain rate on efficiency and temperature span*. APL Materials, 2016. **4**(6): p. 064107.
 40. Xie, X., et al., *Observation on rate-dependent cyclic transformation domain of super-elastic NiTi shape memory alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2016. **671**: p. 32-47.
 41. Zhou, M., et al., *The elastocaloric effect of Ni₅₀. 8Ti₄₉. 2 shape memory alloys*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018. **51**(13): p. 135303.
 42. H.O. T.B. Massalski, P.R.S., L. Kacprzak, *Binary Alloys Phase Diagrams*. 1990. 12.
 43. Kudoh, Y., et al., *Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.% Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method*. Acta Metallurgica, 1985. **33**(11): p. 2049-2056.
 44. Bührer, W., et al., *Powder neutron diffraction study of nickel-titanium martensite*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1983. **13**(5): p. L77.
 45. Michal, G. and R. Sinclair, *The structure of TiNi martensite*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1981. **37**(10): p. 1803-1807.
 46. Otsuka, K., T. Sawamura, and K. Shimizu, *Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite*. Physica status solidi (a), 1971. **5**(2): p. 457-470.
 47. Hehemann, R.F. and G.D. Sandrock, *Scr. Metall.*, 1971. **5**: p. 457.
 48. Saburi, T., M. Yoshida, and S. Nenno, 1984. **18**: p. 363.
 49. Miyazaki, S., et al., *The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in Ti-Ni single crystals*. Scripta metallurgica, 1984.

- 18(9): p. 883-888.
50. Hara, T., et al., *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, 1997. **38**(1): p. 11-17.
 51. Tadaki, T. and C. Wayman, *Electron microscopy studies of martensitic transformations in Ti50Ni50– xCux alloys. Part II. Morphology and crystal structure of martensites*. Metallography, 1982. **15**(3): p. 247-258.
 52. Shugo, Y., *Two-Step Martensite Transformation and Yield Strenght in TiNi_{0.8}Cu_{0.2}*. 1987.
 53. Goo, E. and R. Sinclair, *The B2 to R transformation in Ti50Ni47Fe3 and Ti49.5Ni50.5 alloys*. Acta Metallurgica, 1985. **33**(9): p. 1717-1723.
 54. Miyazaki, S. and K. Otsuka, *Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys*. Metallurgical Transactions A, 1986. **17**(1): p. 53-63.
 55. Miyazaki, S. and K. Otsuka, *Mechanical behaviour associated with the premartensitic rhombohedral-phase transition in a Ti50Ni47Fe3 alloy*. Philosophical Magazine A, 1985. **50**(3): p. 393-408.
 56. Hwang, C., et al., *Transformation behaviour of a Ti50Ni47Fe3 alloy I. Premartensitic phenomena and the incommensurate phase*. Philosophical Magazine A, 1983. **47**(1): p. 9-30.
 57. Hara, T., et al., *Structural Study of R-Phase in Ti-50.23 at.%Ni and Ti-47.75 at.%Ni-1.50 at.%Fe Alloys*. Materials Transactions, 1997. **38**: p. 11-17.
 58. Fan, G., et al., *Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys*. Acta Materialia, 2004. **52**: p. 4351-4362.
 59. Zhang, J., et al., *The Nature of Reversible Change in M_s Temperatures of Ti-Ni Alloys with Alternating Aging*. Materials Transactions, JIM, 1999. **40**(12): p. 1367-1375.
 60. Chang, S., S. Wu, and G. Chang, *Grain size effect on multiple-stage transformations of a cold-rolled and annealed equiatomic TiNi alloy*. Scripta materialia, 2005. **52**(12): p. 1341-1346.
 61. Nakayama, H., K. Tsuchiya, and M. Umemoto, *Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in tini shape memory alloys*. Scripta Materialia, 2001. **44**(8): p. 1781-1785.
 62. Wu, S.K. and H.C. Lin, *Recent development of TiNi-based shape memory alloys in Taiwan*. Materials Chemistry and Physics, 2000. **64**(2): p. 81-92.
 63. Miyamoto, H., et al., *Two-stage B2–B19–B19' martensitic transformation in a Ti50Ni30Cu20 alloy observed by synchrotron radiation*. Scripta materialia, 2005. **53**(2): p. 171-175.
 64. Fukuda, T., et al., *Martensitic transformation behavior of a shape memory Ti–40.5 Ni–10Cu alloy affected by the C11b-type precipitates*. Materials transactions, JIM,

- 
1996. **37**(10): p. 1540-1546.
65. Nam, T.H., et al., *Effect of Thermo-mechanical Treatment on Shape Memory Characteristics in a Ti-40Ni-10Cu (at%) Alloy*. Materials Transactions, JIM, 1991. **32**(9): p. 814-820.
 66. Miyazaki, S. and K. Otsuka, *Deformation and transition behavior associated with the r-phase in ti-ni alloys*. Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 1986. **17 A**(1): p. 53-63.
 67. Gao, Z.Y., M. Sato, and A. Ishida, *Microstructure and shape memory behavior of annealed Ti_{44.5}Ni_{55.5}-XCuX (X=15.3–32.8) thin films with low Ti content*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **619**: p. 389-395.
 68. Cui, J., et al., *Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width*. Nature Materials, 2006. **5**(4): p. 286-290.
 69. Bhattacharya, K., et al., *Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations*. Nature, 2004. **428**(6978): p. 55-59.
 70. Kahn, H., M.A. Huff, and A.H. Heuer, *The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1998. **8**(3): p. 213.
 71. Strnadel, B., et al., *Cyclic stress-strain characteristics of TiNi and TiNiCu shape memory alloys*. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1995. **202**: p. 148-156.
 72. Kim, J.-h., et al., *Microstructure, transformation behavior and superelasticity of an aged Ti-40Ni-12Cu (at%) shape memory alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **900**: p. 163390.
 73. Kim, J.-H., et al., *Microstructures and mechanical behavior of Ti-(38+x) Ni-12Cu (at%)(x= 0~3) alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. **938**: p. 168664.
 74. Shim, J.-h., et al., *Improvement in the superelasticity of a Ti-35.5 Ni-15Cu (at.%) alloy using Ti (Ni, Cu) 2 phase*. Materials Science and Engineering: A, 2022. **847**: p. 143346.
 75. Bataillard, L., J.-E. Bidaux, and R. Gotthardt, *Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations*. Philosophical magazine A, 1998. **78**(2): p. 327-344.
 76. Allafi, J.K., X. Ren, and G. Eggeler, *The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys*. Acta Materialia, 2002. **50**(4): p. 793-803.
 77. Tadaki, T., et al., *Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at% Ni shape memory alloy*. Transactions of the Japan institute of metals, 1986. **27**(10): p. 731-740.
 78. Khalil-Allafi, J., A. Dlouhy, and G. Eggeler, *Ni₄Ti₃-precipitation during aging of*

- 
- NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations.* Acta Materialia, 2002. **50**(17): p. 4255-4274.
79. Dlouhy, A., J. Khalil-Allafi, and G. Eggeler, *Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys--an in-situ transmission electron microscopy investigation.* Philosophical Magazine, 2003. **83**(3): p. 339-363.
 80. Fan, G., et al., *Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys.* Acta Materialia, 2004. **52**(14): p. 4351-4362.
 81. Lin, K.-N. and S.-K. Wu, *Multi-stage transformation in annealed Ni-rich Ti49Ni41Cu10 shape memory alloy.* Intermetallics, 2010. **18**(1): p. 87-91.
 82. Dang, P., et al., *Low-fatigue and large room-temperature elastocaloric effect in a bulk Ti49. 2Ni40. 8Cu10 alloy.* Acta Materialia, 2022. **229**: p. 117802.
 83. Lin, K.-N., S.-K. Wu, and L.-M. Wu, *Martensitic transformation of cold-rolled and annealed Ti50Ni40Cu10 shape memory alloy.* Materials transactions, 2009. **50**(11): p. 2637-2642.
 84. Fukuda, T., et al., *Shape memory behavior of Ti-40.5 Ni-10Cu alloy affected by C11b-type precipitates.* Materials Transactions, JIM, 1997. **38**(2): p. 107-111.
 85. Ishida, A., M. Sato, and K. Ogawa, *Microstructure of annealed Ti48. 5Ni (51.5-x) Cu x (x= 6.2-33.5) thin films.* Philosophical Magazine, 2008. **88**(16): p. 2427-2438.
 86. Sarkar, S., X. Ren, and K. Otsuka, *Evidence for Strain Glass in the Ferroelastic-Martensitic System Ti_{50-x}Ni_x.* Physical Review Letters, 2005. **95**(20): p. 205702.
 87. Tušek, J., et al., *Understanding the Thermodynamic Properties of the Elastocaloric Effect Through Experimentation and Modelling.* Shape Memory and Superelasticity, 2016. **2**(4): p. 317-329.
 88. Tagiltsev, A.I., et al., *Two-way shape memory effect in stress-induced martensite aged Ni50.3Ti32.2Hf17.5 alloy.* Materials Letters, 2020. **268**: p. 127589.
 89. Wang, D., et al., *Strain Glass State, Strain Glass Transition, and Controlled Strain Release.* Annual Review of Materials Research, 2022. **52**(1): p. 159-187.
 90. Liu, C., Y. Ji, and X. Ren, *Strain Glass and Novel Properties.* Shape Memory and Superelasticity, 2019. **5**: p. 299 - 312.
 91. Zhou, Y., et al., *Strain glass in doped Ti50(Ni50-xDx) (D=Co, Cr, Mn) alloys: Implication for the generality of strain glass in defect-containing ferroelastic systems.* Acta Materialia, 2010. **58**(16): p. 5433-5442.
 92. Liang, Q., et al., *Strain states and unique properties in cold-rolled TiNi shape memory alloys.* Acta Materialia, 2022. **231**: p. 117890.
 93. ji, Y., et al., *Heterogeneities and strain glass behavior: Role of nanoscale precipitates in low-temperature-aged Ti48.7Ni51.3 alloys.* Physical Review B, 2013. **87**.

- 
94. Ren, X., et al., *Strain glass in ferroelastic systems: Premartensitic tweed versus strain glass*. Philosophical Magazine, 2010. **90**(1-4): p. 141-157.
 95. Xu, S., et al., *Strain glass state in Ni-rich Ni-Ti-Zr shape memory alloys*. Acta Materialia, 2021. **218**: p. 117232.
 96. Zhang, Z., et al., *Nonhysteretic Superelasticity of Shape Memory Alloys at the Nanoscale*. Physical Review Letters, 2013. **111**(14): p. 145701.
 97. Zhang, J., et al., *High temperature superelasticity realized in equiatomic Ti-Ni conventional shape memory alloy by severe cold rolling*. Materials & Design, 2020. **193**: p. 108875.
 98. Zheng, Y.F., et al., *The microstructure and linear superelasticity of cold-drawn TiNi alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2000. **279**(1): p. 25-35.
 99. Kockar, B., et al., *Effect of severe ausforming via equal channel angular extrusion on the shape memory response of a NiTi alloy*. Journal of Nuclear Materials, 2007. **361**(2): p. 298-305.
 100. Delville, R., et al., *Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni-Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy*. Acta Materialia, 2010. **58**(13): p. 4503-4515.
 101. Sergueeva, A.V., et al., *Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **339**(1): p. 159-165.
 102. Prokoshkin, S.D., et al., *Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti-Ni based shape memory alloys*. Acta Materialia, 2005. **53**(9): p. 2703-2714.
 103. Ahadi, A. and Q. Sun, *Stress hysteresis and temperature dependence of phase transition stress in nanostructured NiTi—Effects of grain size*. Applied Physics Letters, 2013. **103**: p. 021902.
 104. Tsuchiya, K., et al., *Production of TiNi amorphous/nanocrystalline wires with high strength and elastic modulus by severe cold drawing*. Scripta Materialia, 2009. **60**(9): p. 749-752.
 105. Tsuchiya, K., et al., *Martensitic Transformation in Nanostructured TiNi Shape Memory Alloy Formed via Severe Plastic Deformation*[JJ]. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER, 2006. **438**: p. 643-648.
 106. Chen, J., L. Lei, and G. Fang, *Grain-size effects on the temperature-dependent elastocaloric cooling performance of polycrystalline NiTi alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **927**: p. 166951.
 107. Tušek, J., et al., *Elastocaloric effect vs fatigue life: Exploring the durability limits of Ni-Ti plates under pre-strain conditions for elastocaloric cooling*. Acta Materialia, 2018. **150**: p. 295-307.

- 
108. Engelbrecht, K., et al., *Effects of surface finish and mechanical training on Ni-Ti sheets for elastocaloric cooling*. APL Materials, 2016. **4**(6).
 109. Nishida, M., C.M. Wayman, and T. Honma, *Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys*. Metallurgical Transactions A, 1986. **17**: p. 1505-1515.
 110. Frenzel, J., et al., *Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys*. Acta Materialia, 2007. **55**(4): p. 1331-1341.
 111. Fei, G. and W. Hua-Ming, *Abrasive wear property of laser melting/deposited Ti₂Ni/TiNi intermetallic alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. **17**(6): p. 1358-1362.
 112. Gao, F. and H. Wang, *Dry sliding wear property of a laser melting/deposited Ti₂Ni/TiNi intermetallic alloy*. Intermetallics, 2008. **16**(2): p. 202-208.
 113. Shim, J.-h., et al., *Improvement in the superelasticity of a Ti–35.5Ni–15Cu (at.%) alloy using Ti(Ni,Cu)₂ phase*. Materials Science and Engineering: A, 2022. **847**: p. 143346.
 114. Yoshida, I., et al., *Internal friction of Ti–Ni–Cu ternary shape memory alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **370**(1-2): p. 444-448.
 115. Ren, X., *Strain glass and ferroic glass—Unusual properties from glassy nano-domains*. physica status solidi (b), 2014. **251**(10): p. 1982-1992.
 116. Liang, Q., et al., *Strain states and unique properties in cold-rolled TiNi shape memory alloys*. Acta Materialia, 2022. **231**: p. 117890.
 117. Chen, H., et al., *Improvement of the stability of superelasticity and elastocaloric effect of a Ni-rich Ti-Ni alloy by precipitation and grain refinement*. Scripta Materialia, 2019. **162**: p. 230-234.
 118. Prokofiev, E.A., et al., *Suppression of Ni₄Ti₃ Precipitation by Grain Size Refinement in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys*. Advanced engineering materials, 2010. **12**(8): p. 747-753.
 119. Evirgen, A., et al., *Relationship between crystallographic compatibility and thermal hysteresis in Ni-rich NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys*. Acta Materialia, 2016. **121**: p. 374-383.
 120. Chou, D.-S., *Research on Martensitic Transformation Behaviours and Mechanical Properties of Ti₅₀Ni₄₁Cu₇Co₂ Shape Memory Alloy*, in Department of Mechanical Engineering 2023, National Taiwan University. p. 131.
 121. Cahn, J.W., *Nucleation on dislocations*. Acta Metallurgica, 1957. **5**(3): p. 169-172.
 122. Dutta, B., E.J. Palmiere, and C.M. Sellars, *Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels*. Acta materialia, 2001. **49**(5): p. 785-794.
 123. Ishida, A., M. Sato, and Z. Gao, *Effects of Ti content on microstructure and shape memory behavior of Ti_xNi (84.5– x) Cu_{15.5} (x= 44.6–55.4) thin films*. Acta materialia, 2014. **69**: p. 292-300.

- 
124. Ishida, A., et al., *Shape memory behavior of Ti–Ni–Cu thin films*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **438**: p. 683-686.
125. Yu, C., et al., *Synchrotron high energy X-ray diffraction study of microstructure evolution of severely cold drawn NiTi wire during annealing*. Acta Materialia, 2016. **115**: p. 35-44.
126. Inoue, H., N. Miwa, and N. Inakazu, *Texture and shape memory strain in TiNi alloy sheets*. Acta Materialia, 1996. **44**(12): p. 4825-4834.
127. Zarnetta, R., et al., *Identification of quaternary shape memory alloys with near-zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(12): p. 1917-1923.
128. Zhang, J., et al., *Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: A new explanation for functional fatigue during thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys*. Acta materialia, 2012. **60**(5): p. 1999-2006.
129. Al Hasan, N.M., et al., *Combinatorial synthesis and high-throughput characterization of microstructure and phase transformation in Ni–Ti–Cu–V quaternary thin-film library*. Engineering, 2020. **6**(6): p. 637-643.