

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



$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 形狀記憶合金箔帶之

製備與性能研究

Fabrication and Functional Properties of
 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ Shape Memory Alloy Ribbons

邱博暘

Po-Yang Chiu

指導教授：陳志軒 博士

Advisor: Chih-Hsuan Chen, Ph.D.

中華民國 112 年 8 月

August, 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

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 形狀記憶合金箔帶之
製備與性能研究

Fabrication and Functional Properties of
 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ Shape Memory Alloy Ribbons

本論文係 邱博暘 (R10522724) 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 27 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 27th July, 2023, have examined a Master's thesis entitled above presented by Po-Yang Chiu (R10522724) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

____ 吳錫侃 _____ 吳錫侃 _____

____ 林新智 _____ 林新智 _____

____ 陳志軒 _____ 陳志軒 _____
(指導教授 Advisor)

系主任/所長 Director: 柯淑群

誌謝

一轉眼，兩年的碩士生活已將近尾聲。回顧這段日子，雖然偶有挫折與意料之外之事，但毫無疑問地是個圓滿而順利的旅程。能走到今天這一步，單靠我自己是絕對不夠的，這份榮耀應該獻給身邊每一個人將我撐起的人們。以下試圖藉由簡單的字詞傳達我對各位的感激之情。

感謝父親生前對我的愛與教育，以及對家庭的奉獻；感謝母親獨自撐起家庭的責任，給我滿溢的愛、關懷、包容，以及不曾需要擔心的經濟支持。何其有幸能生長在這樣的家庭，有你們才有今天的我。這些話說得再多都不可能足夠，我能做的只有在接下來日子裡繼續表達與回報。

感謝陳志軒老師提供了一個如此令人安心的研究環境。志軒老師對於我的疑問都會悉心指導，更會在我遇到困難時給予鼓勵與建議。對研究室的狀態瞭若指掌並積極提供幫助，讓學生們無後顧之憂。研究室內的設備種類齊全且性能皆十分優異，雖然自己偶爾會開開設備的玩笑，但實則是個無可挑剔的便利環境，能隨時取用這些設備讓我的實驗可以順利進行。特別感謝博士生學長呂念虎與許懿霆，從我初進研究室便常常犧牲時間與精力無私地指導與協助，直至論文撰寫時期仍熱心關切並與我討論內容，沒有你們我的碩士生涯不可能那麼順利。感謝學長蘇唯仁、張晉宇、紀庚佑、周大軒、鄭聿、葉子祺、吳政典，從我專題生到碩士的每個階段都有學長們在研究上的帶領與生活上的分享，你們讓這個研究室有一個很好的氛圍與文化。感謝同屆的好同學周健權、王喜來、莊昀樸，和你們一起做實驗、討論、聊天、吃飯是研究生生活中不可或缺的放鬆時刻。感謝樓下研究室同學陸俊亦，是你讓噴箔帶的過程不那麼沉悶與孤單。

感謝我的好朋友戴承寧、洪緯祺、盧志賢，能在大學時便認識你們十分幸運，每次一起吃飯、分享生活中的開心與苦惱，甚至是一起去日本玩，都是最美好的記憶，是我台大生涯中的安歇處。感謝我的好朋友町田裕紀、林丘曼，在我有困難的時候給我支持陪伴，也在平時常常想起我，帶我參與你們的生活。

最後感謝這兩年來所有給過我祝福與支持的人，感謝每一個相遇，這些都使我成長並給我動力繼續向前。有以上所有人的關照，才能讓我的研究生涯順利畫上句點，並準備迎接下一個挑戰。

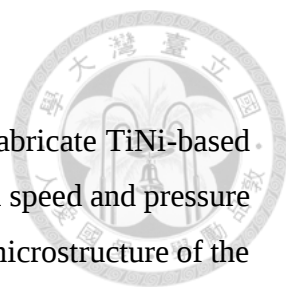
2023.08.01 邱博暘

摘要

本研究使用熔融紡絲製程製備 TiNi 基形狀記憶合金箔帶，結果顯示轉速及壓差能夠大幅影響噴出箔帶的巨觀樣貌及微觀結構。利用熔融紡絲製程製造出的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 箔帶被觀察到兩個不同種類的性質，兩者的差異應來自噴鑄時的熔融溫度導致的成分差異。第一類為 Ti 成分較高者，具有明顯相變態且相變態溫度較高；第二類的 Ni 及 Si 含量較高，相變態不明顯且相變態溫度低。第一類箔帶的可以在 200MPa 應力下產生 5.8% 可回復應變且殘留應變為 0.28%，拉伸至應變 3% 後快速釋放可產生 10.5°C 的彈熱溫降，適合作為常溫下固態冷媒應用。第二類箔帶噴鑄狀態能在室溫拉伸達應力 650MPa 及 1% 的彈性應變量，形狀記憶效應在 450MPa 的應力下有 5.2% 可回復應變與僅為 0.21% 應變殘留，適合在低溫大應力的環境使用。另外數位影像關係法的結果顯示，對箔帶進行表面研磨能使超彈性以及彈性拉伸的應變分布與各區域應變率均勻化，並使相變態起始時機趨同，顯著改善性能表現。

關鍵字：形狀記憶合金箔帶、熔融紡絲製程、超彈性、形狀記憶效應、彈熱效應

Abstract



In this study, the melt-spinning technique was employed to fabricate TiNi-based shape memory alloy ribbons. The results demonstrated that the wheel speed and pressure difference significantly influenced the macroscopic appearance and microstructure of the melt-spun ribbons. Two types of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ ribbons were fabricated through the melt-spinning process, which were likely attributed to the compositional differences caused by the melting temperature during the melt-spinning process. The first type of ribbon had a higher Ti content, showing a noticeable phase transformation with a higher transformation temperature. On the other hand, the second type had higher Ni and Si contents, with less pronounced phase transformation behavior and a lower transformation temperature. The superelasticity test showed that the first type of ribbon could generate 5.8% recoverable strain under a stress of 200 MPa, with a residual strain of 0.28%. Rapid releasing from 3% strain generated an elastocaloric temperature drop of 10.5°C . It was considered suitable for application as a solid-state refrigerant at room temperature. The second type of ribbon sustained a tensile stress of 650 MPa and an elastic strain of 1% at room temperature. The second type of ribbon showed shape memory effect with 5.2% recoverable strain and only 0.21% residual strain under a stress of 450 MPa, making it suitable for applications in low-temperature and high-stress environments. Furthermore, the results of digital image correlation indicated that surface polishing of the ribbons resulted in a more uniform distribution of strain and strain rate during superelastic deformation. It also led to a synchronization of the phase transformation initiation, significantly improving the performance characteristics.

Keywords: Shape memory alloy ribbons, Melt-spinning process, Superelasticity, Shape memory effect, Elastocaloric effect

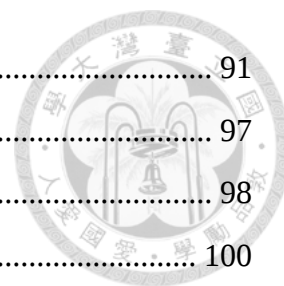
目錄



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	2
2-2 麻田散體相變態	2
2-3 形狀記憶效應	5
2-4 超彈性	7
2-5 彈熱效應	7
2-6 TiNi 基形狀記憶合金	8
2-6-1 TiNi 形狀記憶合金	8
2-6-2 TiNiCu 形狀記憶合金	14
2-6-3 TiNiCuAl 形狀記憶合金	15
2-7 快速凝固製程	15
2-7-1 快速凝固製程簡介	15
2-7-2 熔融紡絲製程	17
2-7-3 熔融紡絲製程參數影響	18
2-7-4 Si 雜質對 TiNi 基箔帶之影響	23
第三章 實驗方法	24
3-1 合金熔煉	24
3-2 熔融紡絲製程	24
3-3 箔帶表面及邊緣研磨	28
3-4 相變態溫度量測	28

3-5 微結構觀察	29
3-6 晶體結構分析與成分分析	29
3-7 形狀記憶效應實驗	30
3-8 超彈性拉伸實驗	30
3-9 彈熱效應實驗	31
第四章 實驗結果與討論	33
4-1 熔融紡絲製程研究結果	33
4-1-1 主要影響參數	33
4-1-2 次要影響參數	41
4-1-3 小結	42
4-2 TNCA Ribbon type I	44
4-2-1 微結構觀察	44
4-2-2 晶體結構與成分分析	44
4-2-3 相變態溫度與比熱量測	46
4-2-4 超彈性實驗	48
4-2-5 形狀記憶效應實驗	51
4-2-6 彈熱效應實驗	55
4-2-7 熱循環穩定性	59
4-2-8 應力循環穩定性	60
4-2-9 小結	62
4-3 TNCA Ribbon type II	63
4-3-1 微結構觀察	63
4-3-2 晶體結構與成分分析	64
4-3-3 相變態溫度量測	65
4-3-4 時效處理	66
4-3-4 拉伸實驗	70
4-3-5 形狀記憶效應實驗	70
4-4 Ti ₅₀ Ni ₄₄ Cu ₅ Al ₁ 箔帶性能之比較與討論	75
4-5 箔帶研磨之性能改善	77
4-5-1 比較一：TNCA ribbon type I 超彈性拉伸性能改善	80

4-5-2 比較二：TNCA ribbon type II 彈性拉伸性能改善.....	91
4-4-4 小結	97
第五章 結論.....	98
第六章 參考文獻.....	100



圖目錄

圖 2-1 序化與非序化結構(自行繪製).....	4
圖 2-2 正方形與四種平行四邊形兄弟晶示意圖(自行繪製).....	4
圖 2-3 自我調適示意圖(自行繪製).....	5
圖 2-4 形狀記憶效應示意圖[33].....	6
圖 2-5 溫度與麻田散體比例關係圖[34].....	6
圖 2-6 應力誘發麻田散體相變態與彈熱效應機制圖[36].....	8
圖 2-7 Ni 含量與 TiNi 合金 Ms 溫度關係圖[42].....	9
圖 2-8 TiNi 二元合金相圖[43].....	10
圖 2-9 Ni 含量與 TiNi 合金延展性關係圖[42].....	10
圖 2-10 TiNi 合金 (a) $B2 \rightarrow B19'$ (b) $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (c) $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 相變態之電阻對溫度關係圖[43].....	12
圖 2-11 Cu 含量與 B19 相出現關係圖[43].....	13
圖 2-12 TiNi 合金的三種相變態途徑[43].....	13
圖 2-13 TiNi 與 TiNiCu 超彈性循環曲線比較[43].....	14
圖 2-14 熔融紡絲設備示意圖[80].....	18
圖 2-15 冷卻輪轉速與箔帶厚度關係圖[67].....	19
圖 2-16 冷卻輪轉速和箔帶厚度與冷卻速度關係圖[82].....	20
圖 2-17 箔帶厚度與冷卻速度關係圖[82].....	20
圖 2-18 噴出壓力和加熱溫度對箔帶厚度關係圖[82].....	21
圖 2-19 噴出壓力和加熱溫度對冷卻速度關係圖[82].....	21
圖 2-20 熔融紡絲製程操作窗口[81].....	22
圖 3-1 COMBAT Boron Nitride Aerosol Spray	25
圖 3-2 經氮化硼噴劑噴佈之石英管	26
圖 3-3 箔帶噴出瞬間	26
圖 3-4 熔融紡絲設備腔體內部	27
圖 3-5 箔帶 SD、TD 及 ND 方向示意圖[88]	27
圖 3-6 經過噴漆的箔帶拉伸試片	31

圖 3-7 超彈性與彈熱效應實驗設備架設方式	32
圖 4-1 1500rpm 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像	34
圖 4-2 4000rpm 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像	35
圖 4-3 0.06MPa 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像	37
圖 4-4 0.11MPa 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像	38
圖 4-5 被鑲入之氮化硼顆粒	39
圖 4-6 與石英管反應而流出之 TiNi 材料	40
圖 4-7 在石英管內未噴出之 TiNi 材料	42
圖 4-8 TNCA Ribbon type I SEM 影像	44
圖 4-9 TNCA Ribbon type I XRD 繞射峰	45
圖 4-10 TNCA Ribbon type I 延 ND 方向成分變化	45
圖 4-11 TNCA Ribbon type I DSC 曲線	46
圖 4-12 (a) 藍寶石校正片熱流曲線 (b) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 塊材熱流曲線 (c)	
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 塊材比熱曲線	47
圖 4-13 TNCA Ribbon type I 超彈性曲線	48
圖 4-14 TNCA Ribbon type I 各環境溫度超彈性曲線	50
圖 4-15 TNCA Ribbon type I Clausius–Clapeyron 斜率	50
圖 4-16 TNCA ribbon type I 形狀記憶效應曲線	52
圖 4-17 TNCA ribbon type I 形狀記憶效應總應變、可回復應變、殘留應變	52
圖 4-18 TNCA ribbon type I 形狀記憶效應 Clausius–Clapeyron 斜率	53
圖 4-19 TNCA ribbon type I (a) 正變態與 (b) 逆變態過程應變溫度曲線	53
圖 4-20 TNCA ribbon type I (a) 正變態與 (b) 逆變態之熵變化溫度曲線	53
圖 4-21 TNCA ribbon type I 理論彈熱溫差與環境溫度曲線	54
圖 4-22 各卸載速度之彈熱溫度變化	56
圖 4-23 卸載應變率與彈熱溫降關係圖	56
圖 4-24 各環境溫度下的彈熱溫度變化	58
圖 4-25 環境溫度與彈熱溫降關係圖	58
圖 4-26 第 1、5、10、20、50、100 次熱循環 DSC 曲線	59
圖 4-27 熱循環次數與變態溫度關係圖	60

圖 4- 28 第 1、10、20、50、100 次應力循環超彈性曲線	61
圖 4- 29 應力循環次數與累積殘留應變關係圖	61
圖 4- 30 TNCA ribbon type II 不同區域之 SEM 影像	63
圖 4- 31 TNCA Ribbon type II XRD 繞射峰	64
圖 4- 32 TNCA Ribbon type II 延 ND 方向成分變化	65
圖 4- 33 TNCA ribbon type II DSC 曲線	66
圖 4- 34 TNCA ribbon type II 500°C 時效 DSC (a) 降溫及 (b) 升溫曲線	67
圖 4- 35 TNCA ribbon type II 500°C 時效 120 小時 SEM 影像	67
圖 4- 36 TNCA ribbon type II 600°C 時效 DSC (a) 降溫及 (b) 升溫曲線	68
圖 4- 37 TNCA ribbon type II 500°C 時效 120 小時 SEM 影像	68
圖 4- 38 TNCA ribbon type II 800°C 時效 120 小時 SEM 影像	69
圖 4- 39 TNCA ribbon type II 拉伸應力應變曲線	70
圖 4- 40 TNCA ribbon type II 形狀記憶效應曲線	71
圖 4- 41 TNCA ribbon type II 形狀記憶效應總應變、可回復應變、殘留應變	72
圖 4- 42 TNCA ribbon type II 形狀記憶效應 Clausius–Clapeyron 斜率	72
圖 4- 43 TNCA ribbon type II (a) 正變態與 (b) 逆變態過程應變溫度曲線	72
圖 4- 44 TNCA ribbon type II (a) 正變態與 (b) 逆變態之熵變化溫度曲線	73
圖 4- 45 TNCA ribbon type II 理論彈熱溫差與環境溫度曲線	73
圖 4- 46 箔帶表面(a)研磨前與(b)研磨後光學顯微鏡影像、箔帶 SD 方向(c)研磨前 與(d)研磨後光學顯微鏡影像	78
圖 4- 47 未研磨箔帶厚度分佈	79
圖 4- 48 經研磨箔帶厚度分佈	79
圖 4- 49 未研磨 type I 箔帶 3%超彈性曲線	81
圖 4- 50 未研磨 type I 箔帶 30°C 3%應變分佈	81
圖 4- 51 未研磨 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量	82
圖 4- 52 未研磨 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量變化	82
圖 4- 53 研磨後 type I 箔帶 3%超彈性曲線 (同圖 4- 14)	84
圖 4- 54 研磨後 type I 箔帶 30°C 3%應變分佈	84
圖 4- 55 研磨後 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量	85

圖 4- 56 研磨後 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量變化	85
圖 4- 57 (a) 研磨前與 (b) 研磨後 type I 箔帶 25°C 3%應變分佈	88
圖 4- 58 (a) 研磨前與 (b) 研磨後 type I 箔帶 25°C 3% 局部應變量	89
圖 4- 59 (a) 研磨前與 (b) 研磨後 type I 箔帶 25°C 3% 局部應變量變化	90
圖 4- 60 未研磨 type II 箔帶 1%拉伸曲線	92
圖 4- 61 未研磨 type II 箔帶應變分佈	92
圖 4- 62 未研磨 type II 箔帶局部應變量	93
圖 4- 63 未研磨 type II 箔帶局部應變量變化	93
圖 4- 64 研磨後 type II 箔帶 1%拉伸曲線 (同圖 4- 39)	95
圖 4- 65 研磨後 type II 箔帶應變分佈	95
圖 4- 66 研磨後 type II 箔帶局部應變量	96
圖 4- 67 研磨後 type II 箔帶局部應變量變化	96

表目錄

表 2- 1 主要的快速凝固製程及其特性[67]	16
表 4- 1 TNCA Ribbon type I EPMA 成分組成	46
表 4- 2 TNCA ribbon type II EPMA 成分組成	65



第一章 前言



隨著世界經濟發展與全球氣候變遷，冷凍空調成為人類社會的巨大需求。以我們所居住的台灣為例，在家庭中空調所消耗的電力佔總用電力的 20% 以上，在商辦、醫院、政府機關等的佔比甚至會超過 40~50% [1]。在美國，建築的空調需求也佔了約總用電量的 20% 以上[2]，全世界的冷凍空調亦佔總用電量的 25~30% [3]。此外，現今使用之氣體壓縮致冷中的冷媒也會造成溫室效應，如現在被廣泛使用的氫氟烴類 (HFCs) 就具有比二氧化碳高千倍至萬倍的全球暖化潛勢 (Global warming potential, GWP)[4, 5]。而要排除這些疑慮，零 GWP 的固態冷媒便開始受到人們的關注。固態冷媒中的彈熱效應 (Elastocaloric Effect, eCE) 材料因具有高能源效率、絕熱熵變大、體積小與成本低特性，是最有潛力的選項[6-8]。彈熱效應的致冷原理為透過對材料加載與卸載應力使其展現溫度變化，而彈熱材料中，會產生麻田散體相變態 (Martensitic transformation, MT) 的形狀記憶合金 (Shape memory alloy, SMA) 是最熱門的彈熱致冷材料[9]，也被認為是最具潛力的固態冷媒材料[7]。

TiNi 形狀記憶合金自 1962 年被發現以來因其優異的機械性能而備受關注，超彈性及形狀記憶效應性能優異且相變態的潛熱變化大[10-12]，因此被廣為研究。另外 TiNi 合金也具有抗腐蝕性、耐磨耗性以及生物相容性[13-15]，廣泛地被應用在生醫等[14]多種領域。後續發展出能改善抗疲勞性的 TiNiCu 合金[16-19]與 TiNiCuAl 合金[20]，其效果都在報導中被證實。

熔融紡絲製程 (Melt-spinning) 的技術可以在短時間內製造出合金箔帶，微米等級的厚度可以使致動器與冷卻運用微小化，表面積與體積比值大更是有利於快速熱交換，作為固態冷媒應用十分具有潛力。同時製程所伴隨的快速凝固特性也具多種獨特性質，賦予材料更多的操作空間。

目前對於 TiNiCuAl 材料的研究多集中在塊材與細線，尚未有關於 TiNiCuAl 箔帶的性能研究，故本研究以熔融紡絲製程將 TiNiCuAl 合金製成箔帶，對其製備過程的參數調整、箔帶機械性質與其改善方法進行研究調查。

第二章 文獻回顧



2-1 形狀記憶合金

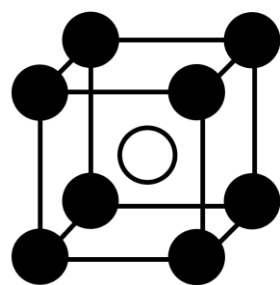
形狀記憶合金是一種具有很多特殊性質的合金，具有超彈性 (Superelasticity) 及形狀記憶效應 (Shape memory effect, SME) 等性質。最初是由瑞典物理學家 Arne Ölander 於 1932 年在 AuCd 合金上發現其超彈性的性能[21]。1938 年，Greninger 和 Mooradian 也在 CuZn、CuSn 合金上發現了類似的性質[22]。形狀記憶 (Shape-memory) 這個詞的初次出現則是要等到 1941 年，Vernon 以之命名其牙科用途聚合材料[23]。而在 1951 年，Chang 和 Read 也在 AuCd 合金中發現了形狀記憶的現象[24]。真正使形狀記憶合金開始在工程領域的應用中受到重視是到 1962 年，William Buehler 和 Frederick Wang 在等原子 NiTi 合金中發現形狀記憶效應，並將鈦鎳合金以 NiTi 與他們所屬之 Naval Ordnance Laboratory 的首字母合併命名為 Nitinol[25]。自此之後形狀記憶合金開始受到重視與大量的研究，在各種領域皆受到廣泛的運用，如機械[26, 27]、汽車[26]、航太[28]、微機電[29]、機器人[30]、生醫[14]、服飾[31]等。形狀記憶的現象也在很多合金系統中被觀察到，如 Ag–Cd, Au–Cd, Cu–Al–Ni, Cu–Sn, Cu–Zn, Cu–Zn–X (X = Si, Sn, Ga, Al), In–Ti, Ni–Al, Ni–Ti, Mn–Cu, Fe–Pt, Fe–Mn–Si 等[32]。其中 TiNi 基合金由於其優異的性能，儘管其相對價格昂貴，但仍被最廣泛的使用。Cu 基與 Fe 基形狀記憶合金性能較差但有價格上的優勢，為僅次於 TiNi 基的替代選項。

2-2 麻田散體相變態

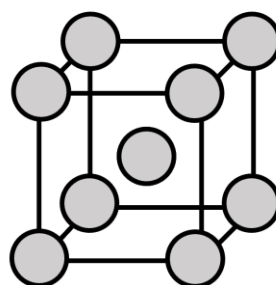
麻田散體相變態是形狀記憶合金所有特殊性質的根源。要先理解麻田散體相變態的基本機制與特徵，以便理解後續形狀記憶效應、超彈性、彈熱效應等性質。

形狀記憶合金在高溫時處於母相沃斯田體相 (Austenite)，低溫時會處於麻田散體相 (Martensite)。這兩個相之間的轉換有幾個重要的特徵，包含熱彈性 (Thermoelastic)、結晶可逆 (Crystallographically reversible)、非擴散性 (Diffusionless)、自我調適 (Self accommodate)、序化結構 (Ordered structure) 等。母相與麻田散體相的晶格各自有其特定的晶體結構，這兩者之間的轉換為非擴散性，意味著需要透過母相與麻田散體相之間界面的移動，使晶格結構發生轉換才能形

成相變態的現象。也因如此，不管是高溫相還是低溫相皆為序化的結構。序化結構所代表的是在晶格中原子的排列方式是固定的，而不是隨機亂排，如圖 2-1a 所示，反之非序化的結構中，不同原子可以任意填入各個位置，如圖 2-1b 所示。序化結構的好處是擁有比較高的彈性限及強度，可以一定程度地承受相變態過程所產生的應變。形狀記憶合金母相與麻田散體相間的變態是熱彈性的，也就是相的轉換會隨著溫度的改變而發生。將處在高溫母相的合金降溫，則低溫的麻田散體相會自母相中生成，此時持續降溫可以讓麻田散體相成長直至完成相變態。若在因溫度改變而發生相變態的過程中保持溫度的固定，則相變態過程也會被暫停、不繼續發生。藉由溫度的改變來引發相變態的這個特性也可以體現在潛熱的變化上。在麻田散體相變態與逆變態的過程中都可以觀察到潛熱的變化，這個在差示掃描量熱法所得到的熱流變化結果也可以有很清楚的觀察。麻田散體逆變態與正變態有一樣的特徵，只是過程完全相反，這就是結晶可逆的過程。在相變態的過程中，可以說是晶格結構之間的轉換，若將母相想像為正方形的結構，麻田散體相想像為平行四邊形的結構就可以很好地理解其機制。如圖 2-2，在母相的正方形結構時，晶格呈現規整的排列，而代表麻田散體相的平行四邊形有四種可能的晶體方位，每一個都是一樣的結構，只是方向不同而已，因此這樣的關係也被稱為兄弟晶 (Variant)。在母相轉變為麻田散體相時，各個晶格可以選擇變為不同方位的兄弟晶。不過形狀記憶合金有自我調適的特性，相比於如圖 2-3a 一般變為同一種方位的兄弟晶並產生巨大的形變，更傾向於巧妙搭配組合各種方位的兄弟晶，使兄弟晶間的應變能維持最小，讓整體不會有巨大的應變量出現，因此在巨觀下我們看不出明顯的形狀與體積變化，如圖 2-3b。



(a)



(b)



圖 2-1 序化與非序化結構 (自行繪製)

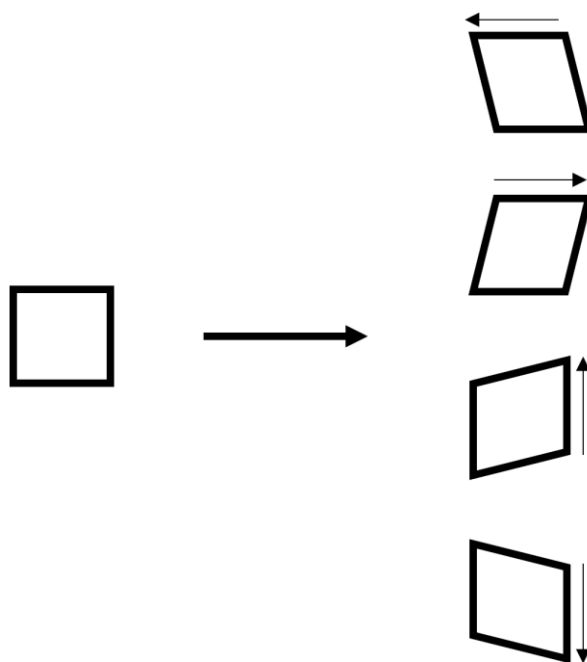


圖 2-2 正方形與四種平行四邊形兄弟晶示意圖 (自行繪製)

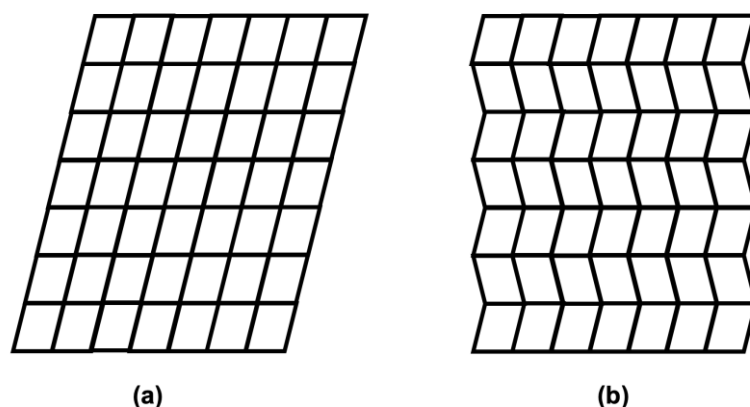


圖 2-3 自我調適示意圖 (自行繪製)

2-3 形狀記憶效應

形狀記憶合金在低溫麻田散體相受到一個顯著的變形後，經加熱回復到母相的同時，也就可以回到原本的幾何形狀，此現象即為形狀記憶效應。此現象背後的機制來自於前述之麻田散體相兄弟晶與逆變態的過程。以下說明形狀記憶效應的過程可參考圖 2-4。

當形狀記憶合金從母相降溫形成麻田散體相後經過自我調適，會先形成如圖 2-4b 一般各種方位兄弟晶的組合。麻田散體相相較之下比較柔軟，容易受外力而變形。當對其施以一外力，此時與外力方向不同的兄弟晶開始變得不穩定，與外力方向相同的兄弟晶則藉由晶界的移動與成長，逐漸取代其他兄弟晶的位置，如圖 2-4c。若麻田散體相狀況下的變形都是在上述的偏好兄弟晶的成長範圍內，則透過加熱可以使低溫麻田散體變回高度對稱的高溫母相，達到幾何形狀回復的效果。

麻田散體相變態與其逆變態的變態溫度會有所不同，圖 2-5 呈現了溫度變化與麻田散體比例的關係。兩者之間會有延遲的現象，這是為了克服相變態過程中產生的應變所造成的彈性應變能，因而需要額外的能量。本研究所使用之相變態特徵溫度及縮寫包含：麻田散體相變態開始溫度 M_s 、麻田散體相變態峰值溫度 M_p 、麻田散體相變態結束溫度 M_f 、麻田散體逆變態開始溫度 A_s 、麻田散體逆變態峰值溫度 A_p 、麻田散體逆變態結束溫度 A_f 。

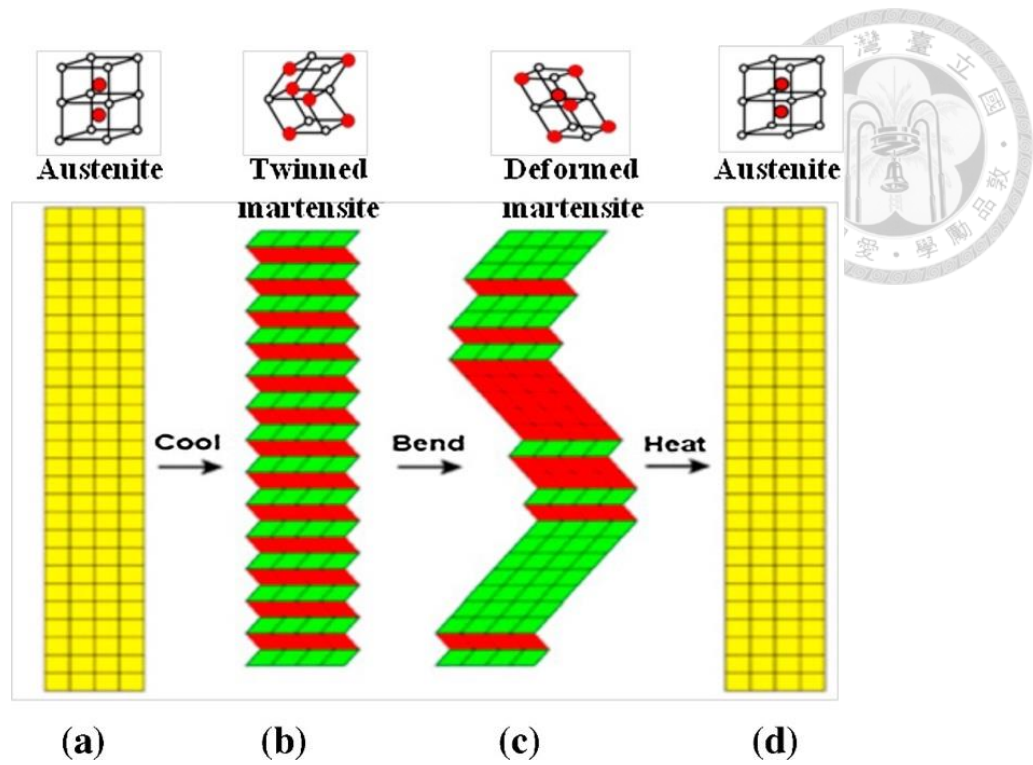


圖 2-4 形狀記憶效應示意圖[33]

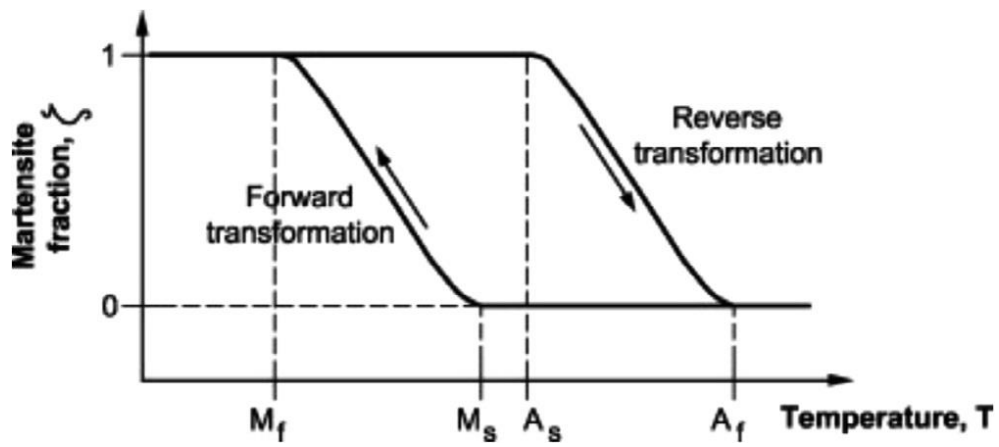


圖 2-5 溫度與麻田散體比例關係圖[34]

2-4 超彈性

超彈性 (Superelasticity) 又稱為擬彈性 (Pseudoelasticity)，是形狀記憶合金受到應力時透過麻田散體相變態所展現的一種形變反應。與前述之形狀記憶效應最大的不同是，形狀記憶效應是用溫度變化使麻田散體相變態發生，而超彈性則是用應力來產生麻田散體相變態。當形狀記憶合金在高溫的母相時，對其施加一應力，也可以誘發其由母相轉變為麻田散體相，因此也被稱為應力誘發麻田散體 (Stress-induced martensite, SIM)。在拉伸加載的過程中，在母相的形狀記憶合金會先出現母相的彈性變形，接著隨著拉伸的應力與應變增加，材料會以應力誘發麻田散體的方式回應這樣的需求，母相會轉變為與應力方向相同的麻田散體兄弟晶。這樣的相變態情形會持續發生直到整個試片都變成了麻田散體相。圖 2- 6a 可以說明這一個過程，應力應變曲線的上平台為母相轉變為麻田散體相的過程，因此應力的增加相對較小而應變增加的量相對較大，產生大量的應變量。反之，曲線的下平台為逆變態過程，兩者之間圍成的面積為能量耗散。正因為有上述應力誘發麻田散體的產生，形狀記憶合金的大形變並不會造成結構上的破壞，可以在不產生塑性變形的情況下以麻田散體相變態回應之，達到遠比一般金屬彈性變形更大的應變。

2-5 彈熱效應

形狀記憶合金的彈熱效應源自於合金受到加載與卸載過程中，伴隨著麻田散體相變態出現的潛熱改變[35]。圖 2- 6 可以描述彈熱效應的發生過程。將彈熱效應的循環拆解為以下四步驟：

1. Stage 1 → Stage 2：快速加載應力形成絕熱過程，母相轉變為麻田散體相並釋放潛熱使試片升溫
2. Stage 2 → Stage 3：維持應力或應變不變，使試片與環境達熱平衡
3. Stage 3 → Stage 4：快速卸載應力形成絕熱過程，麻田散體相轉變為母相並吸收潛熱使試片降溫
4. Stage 4 → Stage 1：維持應力卸載狀態，使試片與環境達熱平衡。此段即為固態致冷的過程

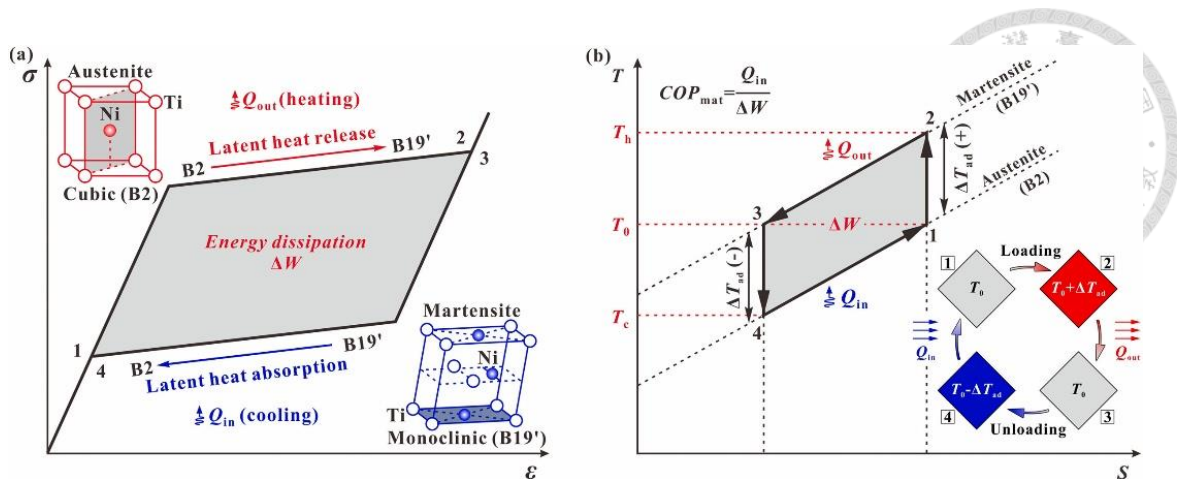


圖 2-6 應力誘發麻田散體相變態與彈熱效應機制圖[36]

2-6 TiNi 基形狀記憶合金

2-6-1 TiNi 形狀記憶合金

自 1963 年 Buehler 等人發現等原子 TiNi 合金中的形狀記憶效應之後，憑藉著優異的機械性質與數十年的研究，TiNi 合金漸漸受到關注，成為了最有名的形狀記憶合金之一，在汽車[37]及航太[38]等眾多領域皆有應用。除了超彈性與形狀記憶效應之外，TiNi 形狀記憶合金也擁有與其他形狀記憶合金不同的性質，如耐腐蝕、耐磨耗、以及高度的生物相容性，因此也被視為是一種理想的生醫材料[39]。TiNi 基形狀記憶合金也被認為具有作為固態冷媒的巨大潛力，因其應力誘發麻田散體相變態的潛熱值高[10-12]，有很大的彈熱效應絕熱溫差，可以在應力卸載的過程中降低多達約 21K 的溫差[40]。

在 TiNi 形狀記憶合金中，藉由控制 Ti 與 Ni 的含量可以改變其變態溫度，圖 2-7 以 M_s 溫度為例呈現這樣的關係。在 Ti 含量較多的一側時，成分幾乎對其變態溫度沒有影響。一般來說通常在 50.5 at.% Ti 時可以有變態溫度的最大值。添加大於 53 at.% 的 Ti 只會使合金中持續產生第二相 Ti_2Ni 的析出物，且不會被時效或高溫固溶消除[41]。而另一方面，在 Ni 含量較多的一側，變態溫度則隨著 Ni 含量的增加而急遽下降。添加大量的 Ni 會使合金容易被時效，產生 Ti_3Ni_4 與 Ti_2Ni_3 等中間相析出物並且於最後生成穩定的 $TiNi_3$ 相，使基地的 Ni 含量下降。

圖 2-8 為 TiNi 二元合金的相圖，為 Otsuka 根據 Massalski 所發表的版本進行修改，也可以與前述結果相呼應。可以發現 TiNi 區域在富 Ti 一側的邊界基本為垂直，富 Ni 一側的邊界則顯示在較高的溫度時，Ni 溶解度有明顯的增加。

在合金性能方面，Ni 含量的增加會使 TiNi 合金的延性快速下降，尤其是在 Ni 含量大於 51 at.% 時，其變化情形如圖 2-9。而透過時效可以使其延性增加，這是因為如前面所提，時效會使基體 Ni 含量下降，進而改善延性，提高變態溫度。

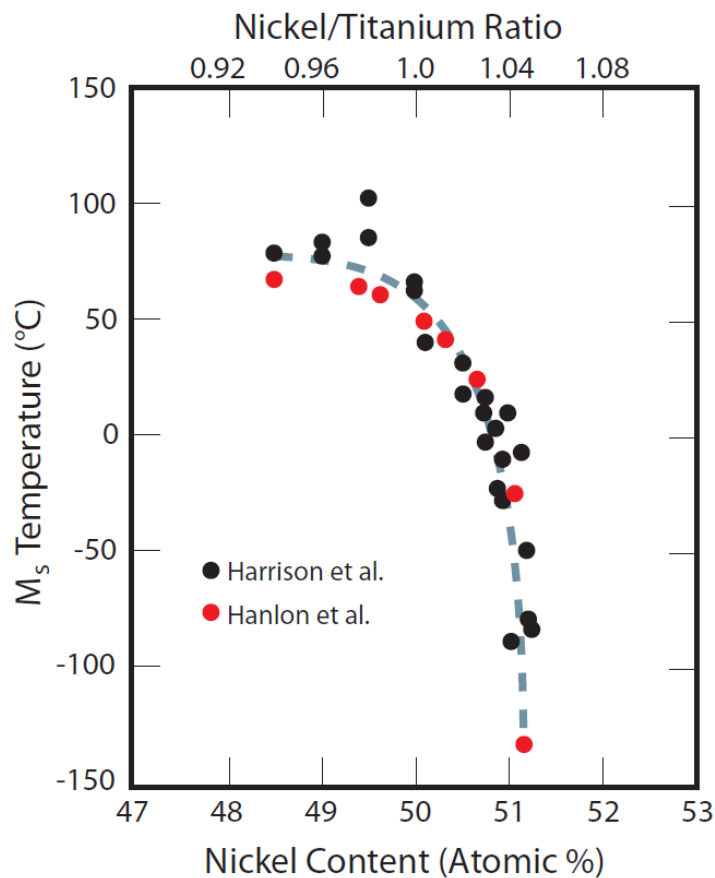


圖 2-7 Ni 含量與 TiNi 合金 Ms 溫度關係圖[42]

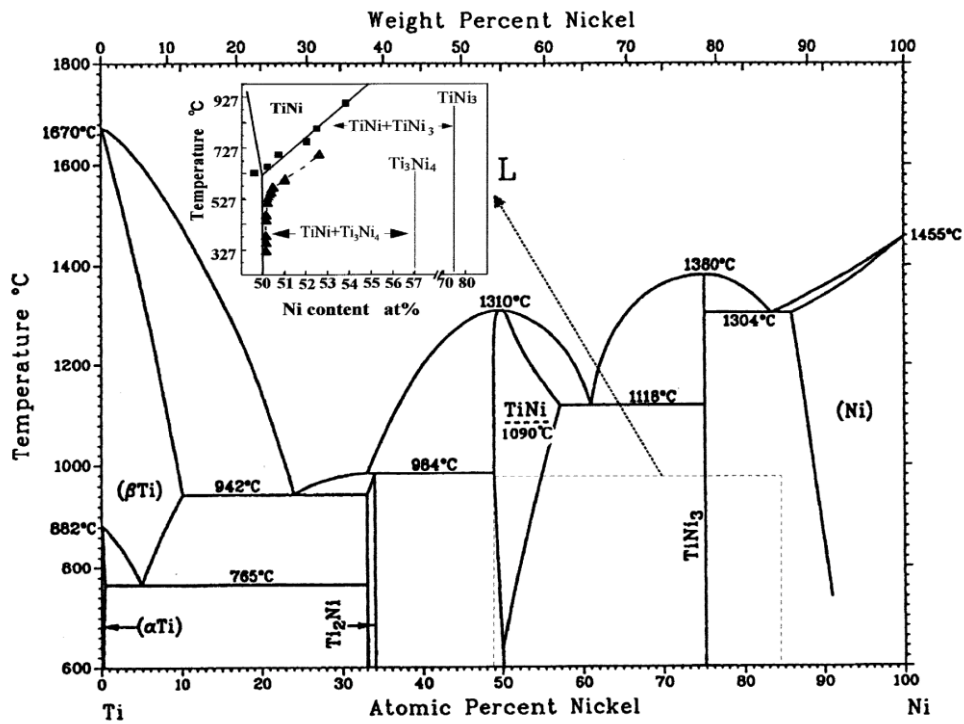


圖 2- 8 TiNi 二元合金相圖[43]

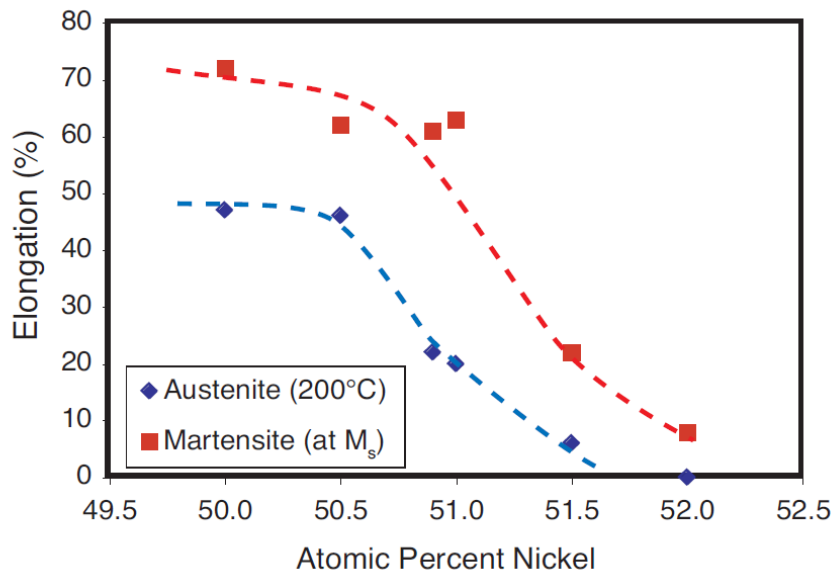


圖 2- 9 Ni 含量與 TiNi 合金延展性關係圖[42]

TiNi 在室溫下為母相 B2 (CsCl 型) 序化結構，具有高度的對稱性，晶格常數為 0.3015nm。當溫度到達 1090°C 時，會由 CsCl 變為 BCC 結構，產生序化與非序化之間的轉換。當溫度降低時，TiNi 合金會轉變為麻田散體結構，此即為麻田散體相變態。在 TiNi 基形狀記憶合金中有三種不同型態的麻田散體相，其相變態行為為可用電阻的變化被觀察到，並以電阻溫度曲線來表示，如圖 2- 10。

B19' 相為單斜 (Monoclinic) 結構的麻田散體相，圖 2- 10a 呈現的是 B2→B19' 的一階相變態。此相變態過程的溫度遲滯較大，晶格相容性較差。

R 相最初被認為是菱形 (Rhombohedral) 結構且是麻田散體相變態前兆的先麻田散體 (Premartensitic)，但後來經確認為三方 (Trigonal) 結構，且本身即為麻田散體相變態之一。R 相相變態的特徵是在降溫時會出現電阻的急劇上升，且遲滯極小 (<10K)。圖 2- 10b 圖即為 B2→R→B19' 的相變態過程，R 相相變態發生在圖中降溫過程中的第一個變態處。

B19 相為正交 (Orthorhombic) 結構，B19 相變態可發生在 TiNiCu 合金中，且對 Cu 含量相當敏感。一般認為，當 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ 合金中 Cu 成分的 $x \geq 7.5$ ，則會出現如圖 2- 10c 中的 B2→B19→B19' 二階相變態，當 $5 \leq x \leq 7.5$ 時，二階相變態會出現但不明顯故難以用 X 光繞射觀察到。Cu 含量對 B19 相出現的影響可以整理為圖 2- 11。

整體而言，如圖 2- 12 所示，TiNi 合金都有由 B2 轉變為 B19' 的傾向，有些會直接由 B2 變為 B19'，有些是會經過二階的相變態到達，但取決於成分與熱處理，有些情況下會因為第二階的 B19→B19' 相變態溫度過低，而只有第一階的相變態。在這三種相變態當中，B2→B19' 的相變態雖然具有最大的超彈性應變量，但兩個晶體結構之間的晶格相容性也最差，缺陷會在每次的相變態的過程中逐漸堆積，造成其抗疲勞性能不盡人意[44-46]。至於 R 相方面，雖受惠於其與 B2 相之間優秀的晶格相容性而抗疲勞性能顯著[47]，但同時也受到了超彈性應變量過小以及潛熱值過小的影響而應用有限[48, 49]。B19 相則可以說是一個介於中間的選項[50-52]。B2→B19 相變態具有適中的抗疲勞與超彈性性能，如 TiNiCuPd 合金的 B2 與 B19 相間有良好的晶格相容性和小的遲滯，並且有巨大的抗疲勞性提升[53-55]。

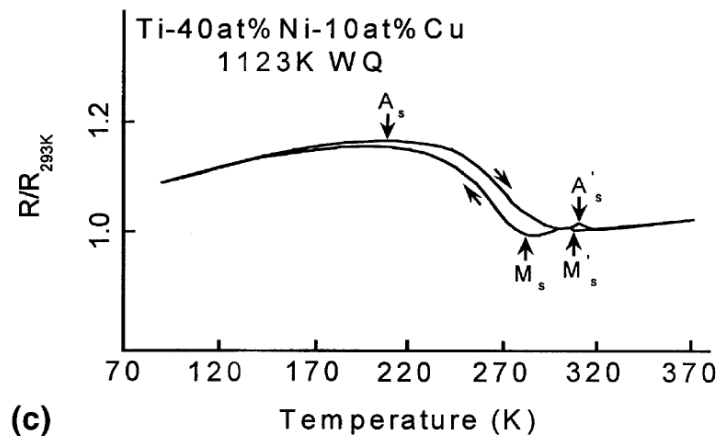
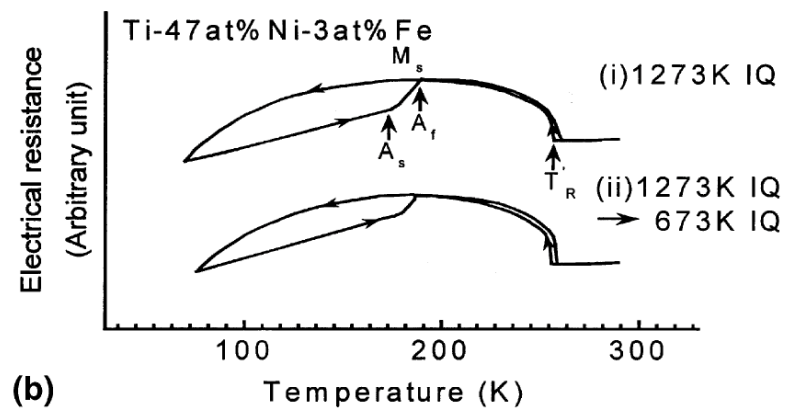
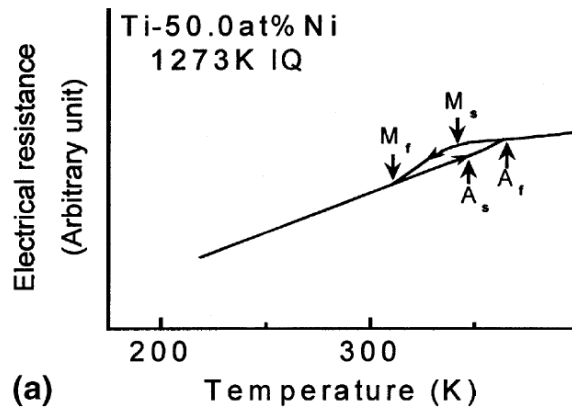


圖 2- 10 TiNi 合金 (a) $B2 \rightarrow B19'$ (b) $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (c) $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 相變態之電阻對溫度關係圖[43]

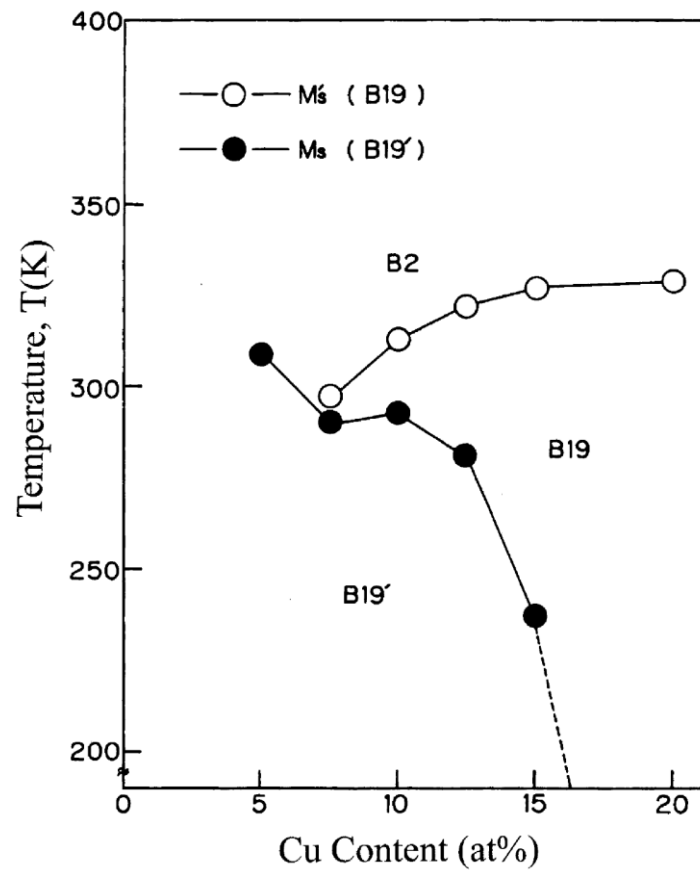


圖 2- 11 Cu 含量與 B19 相出現關係圖[43]

Martensitic Transformations in Ti-Ni-based Alloys

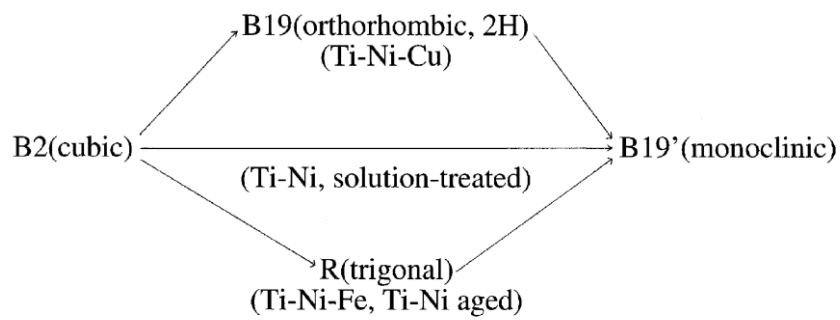


圖 2- 12 TiNi 合金的三種相變態途徑[43]

2-6-2 TiNiCu 形狀記憶合金

TiNi 基形狀記憶合金雖然擁有眾多的優勢使其獲得廣泛的關注與研究，但也有兩個明顯的劣勢，就是其抗疲勞性較差且遲滯大，從而成為限制其進入固態冷媒實際應用的重要因素[56, 57]。要改善 TiNi 基形狀記憶合金之疲勞性能可以由晶格相容性著手。正如 2-6-1 所提到，TiNiCu 系列合金可以提供晶格相容性高的 B2→B19 相變態。

透過以 Cu 取代 Ni，根據其成分的不同會具有不同的性質，如當 Cu 含量越高則母相與麻田散體相之間的晶格相容性較好，但同時加工性顯著下降。如圖 2-13，Ti-40Ni-10Cu 的超彈性應力遲滯為 100MPa，相當於 Ti-50.6Ni 的一半不到，且應力循環穩定性也更高[43]。

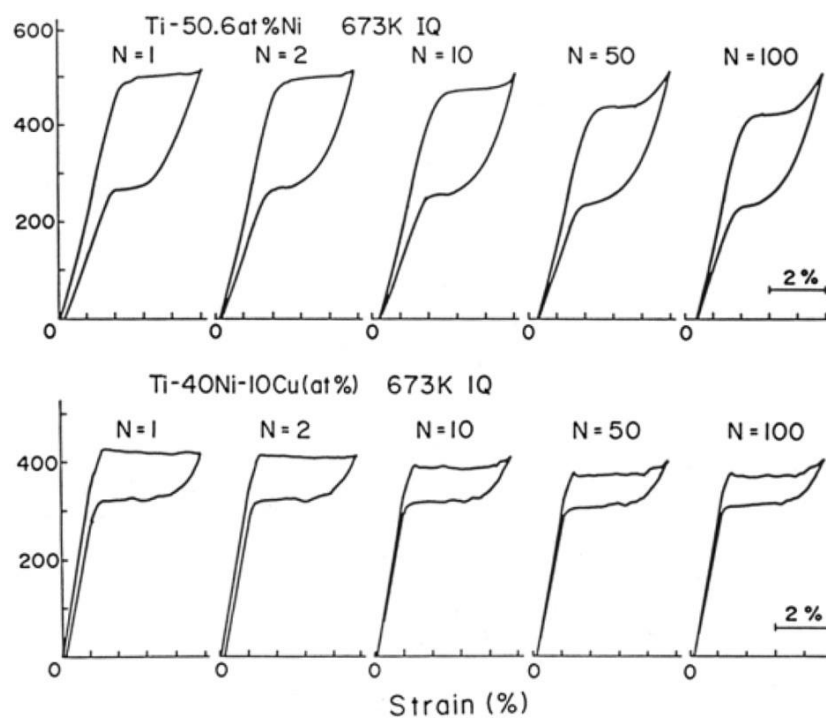


圖 2- 13 TiNi 與 TiNiCu 超彈性循環曲線比較[43]

2-6-3 TiNiCuAl 形狀記憶合金

本研究選用之 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 形狀記憶合金具有以下的優勢。首先 Cu 的成分越高合金的脆性將增加，較低成分的 Cu 具有較好的冷加工性[58]。同時儘管 Cu 含量低於 7.5%，但此成分的合金依然可以在相變態的過程中，在 B2 相裡生長出 B19 相，再由 B19 相中生成 B19' 相[59, 60]。另一方面 Al 元素的添加具有穩定 B19 相的作用，並且相變態的遲滯只有同條件下均質化之 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$ 合金的一半左右[60]。

根據先前的報導，塊材的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 在冷滾後經過 5 分鐘 673K 的退火處理，可以得到平均晶粒大小為 40nm 之奈米晶材料。此試片在拉伸到 500MPa 下可以達到 4.9% 的應變且遲滯為 90MPa，快速釋放的絕熱溫差可達 17K，且在 5000 次循環之後溫降未有明顯衰退[20]，600MPa 下更可達 25K 的絕熱溫差[61]。這些性質是因為奈米晶的結構以及冷滾所引入的缺陷造成擴散性麻田散體相變態 (Diffuse martensitic transformation) 的貢獻。而在同成分的 200 μm 線材中，同樣是冷抽過後在 673K 下退火 5 分鐘，可以得到一樣的 40nm 奈米晶。此試片可在 400MPa 拉伸下有 5% 的超彈性應變，遲滯為小的 80MPa，彈熱效應溫降達 14K，並且在 600 次循環後彈熱效應與超彈性未明顯衰退[62]。

2-7 快速凝固製程

2-7-1 快速凝固製程簡介

快速凝固製程 (Rapid solidification process, RSP) 有別於傳統鑄造，是透過急速的凝固過程來獲得有別於傳統鑄造的特殊性質，很早就被研究用於鈦合金[63]、鎂合金[64]、鋁合金[65]以及陶瓷等材料[66]。核心概念是將金屬熔融液與高熱容量、高熱傳導的表面緊密接觸，以達到極高的冷卻速率。目前已經有多種方式都可以達到快速凝固的效果，表 2-1 列舉多種製程及其冷卻速度及特性。快速凝固製程包含但不僅限於表中所列項目，而當中最常被使用的是熔融紡絲製程。



表 2-1 主要的快速凝固製程及其特性[67]

Techniques	Cooling rate °K/sec	Sample Shape	Remarks	References
Single foil techniques	10^8 - 10^9	Porous and irregular foils	Ideal laboratory tool to obtain high cooling rates. Porosity of the samples helps in direct electron microscopy studies	Duwez and Willens (1963)
Piston anvil	10^7	Nearly circular foils	Since the amount of charge required is small, samples are uniform and cooling rate is high, the technique is good for laboratory use.	Pietrowsky (1963)
Arc quenching	10^7	—	Well suited for high melting point alloys.	Ohring and Haldipur (1972)
Drum casting	10^7	2-3 mm wide ribbons	Uniform ribbons cooled at high cooling rate because of the additional cohesion provided by the centrifugal force.	Pond and Maddin (1969)
Extended foils/ filaments				
Twinrollers	10^3	Fairly wide foils/ filaments	Stress rich uniform ribbons. The technique is ideal for making foils of brittle semiconductors and oxides.	Chen and Miller (1970)
Melt spinning	10^6	Smooth ribbons	Ideal technique for producing wide ribbons and sheets. Most suited for industrial applications.	Liebermann and Graham (1976)
Melt extraction	10^6	Fine Wires and ribbons	Technique is well suited for production of glassy wires.	Maringer and Mobley (1974)
Thick films				
Plasma spray	10^3 - 10^6	Porous Films	Simple and low cost technique for depositing wear resistant coating.	Giessen <i>et al</i> (1977)
Electric Field Auto-minization	10^6	—	Though cost involved is large, adhesion of the films is better.	Clampitt <i>et al</i> (1978)
Laser Glazing	10^{10} - 10^{11}	Thick films 1-2 μ m	Ideal for developing wear resistant coatings on machine tools.	Mizzoldi <i>et al</i> (1980)
Powder technique				
Spark Erosion	10^5 - 10^6	Particles 20-30 μ m diameter	Good laboratory process for preparing non-crystalline metallic powders.	Berkowitz <i>et al</i> (1981)



以快速凝固製程製造的 TiNi 箔帶擁有比傳統鑄造的合金鑄錠更優異的形狀記憶效應與超彈性。這是因為快速凝固所造成之微結構改變。普遍上來說，快速凝固製程具有以下四個優點[68-71]：

1. 可以形成介穩定相 (metastable phases)
2. 得到高於平衡溶解度的溶解度
3. 減少添加元素偏析
4. 微結構細化

這些性質可以使快速凝固箔帶的形狀記憶效應提升。

2-7-2 熔融紡絲製程

在眾多快速凝固製程的技術中，熔融紡絲製程是現今最常被使用的技術，藉由合金加熱熔融之後，通過噴嘴噴射在高速旋轉的冷卻輪上，以製造出高速冷卻且連續的合金箔帶，圖 2-14 為熔融紡絲製程設備示意圖。這個概念最早可以追溯到 1908 年由 Strange 和 Pim 所設計用來製造薄型 Zn 或 Pd 等金屬的裝置[72]。在 1976 年 Liebermann 和 Graham 運用這樣的技術首次製造出了非晶的 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 箔帶[73]。

將合金製成箔帶的型態具有多種好處。首先，箔帶表面積與體積比更大，是非常有利於熱交換的形狀，具有作為彈熱效應固態冷媒的潛力。箔帶的厚度通常落在數十微米的範圍內，尺寸小則可以當作微型致動器。另外，藉由熔融紡絲製程可以在短時間內大量製造且無需再進行額外的熱處理，使其在擁有以上的優點的同時，對比傳統鑄造塊材更能節省時間與能源成本。

快速凝固帶來的特性也是箔帶的優勢之一。很快的冷卻速度可以使箔帶得到細小的晶粒，晶粒的尺寸會隨著冷卻速度的提升而減小，更快的冷卻速度甚至可以得到噴鑄的非晶結構[74-77]。非晶結構對於形狀記憶合金來說也是有很大用處的，除了可以在非晶的狀態先塑形再進行結晶之外，也可以透過控制結晶的過程來得到想要的微結構或麻田散體相變態特性，在 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ [78] 和 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ [79] 上都已經經過測試。

熔融紡絲製程在廣義上來說就是將熔融金屬液以冷卻輪高速且連續冷卻成形的過程。在這樣的觀念之下有些許不同的變體且他們分類方式眾說紛紜，但依

據噴嘴與冷卻輪間的間距 (gap) 大致上可以分為兩大類，Chill block melt spinning (CBMS) 和 Planar flow casting (PFC)。前者噴嘴與冷卻輪間的距離較大，約可達數個 mm，主要為金屬液噴出撞擊到冷卻輪上後與輪之間的表面張力的互動；後者的間距較小，一般會落在 1mm 以內，並會在噴嘴與冷卻輪之間的狹窄間隙中形成一個金屬液珠(puddle)。本研究所使用的熔融紡絲製程間距不大於 0.4mm，屬於後者。不過這兩者的界線相當模糊，也有可能因為噴嘴的設計而有所影響[80]。

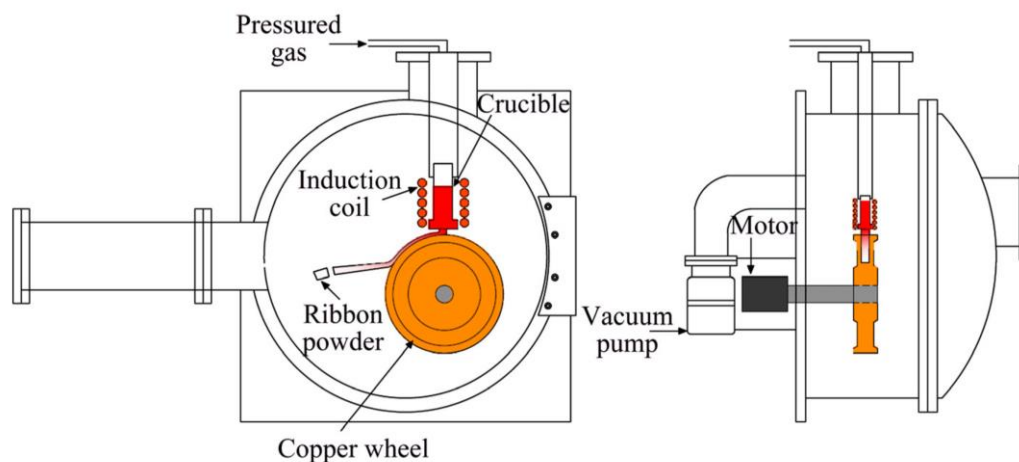


圖 2- 14 熔融紡絲設備示意圖[80]

2-7-3 熔融紡絲製程參數影響

熔融紡絲製程是一套極為複雜的系統，其中最重要的幾個參數包含了冷卻輪轉速、噴出壓差 (ΔP) 以及加熱溫度。其他仍有很多可以調整的參數，包含諸如噴嘴冷卻輪間距、噴嘴設計、冷卻輪表面狀況、加熱坩鍋、環境氣體，這些都會影響成品的均勻度、形狀、晶粒大小、機械性質、析出物狀況等。目前多數實驗室等級的熔融紡絲設備都需要操作者手動啟動噴射，因此相當仰賴技術員的技巧與經驗。然而依舊有眾多學者針對可控制的參數進行詳細的研究，甚至以流體力學與熱力學方法探討，成果已十分詳盡具有參考價值。

首先一般而言，若冷卻輪轉速快具有使箔帶的厚度變薄和冷卻速率增加的效果。根據質量不減，並忽略其他如飛濺等可能的損失，則在每個瞬間噴出熔融金屬液質量應等於形成箔帶之質量。將 Budhani[67]與 Steen[81]所提出的關係式結合可表示為

$$\frac{1}{4}\pi\phi^2 V_0 \rho_l = TWV_s \rho_s$$

其中等號左方為液態金屬噴出質量，右方為固態金屬箔帶質量，密度為 ρ_l 之熔融金屬液以 V_0 的速度從直徑為 ϕ 的噴嘴噴出，在下游處以 V_s 的速度噴出密度為 ρ_s 厚度為 T 、寬度為 W 的箔帶。假設金屬液噴出量為定值，且箔帶的密度一致，則厚度與冷卻輪轉速成反比

$$T \propto \frac{1}{V_s^A}$$

並且 Steen 認為在 planar flow casting 的情況下，係數 A 應等於 1，這是由於其假設箔帶寬度皆一致。而 Budhani 則根據圖 2-15 的實驗結果認為係數 A 應為 0.5，Tkatch[82]根據圖 2-16 的實驗結果認為 A 為 1.3。不過共通的是噴出的速度越快，箔帶厚度會越薄。另外圖 2-16 也顯示轉速可以非常顯著地影響冷卻速度，約呈指數關係。結合兩者後如圖 2-17 可知，薄帶厚度 d 與冷卻速度 $\dot{T}$ 之間有非常強的相關性，關係為

$$\dot{T} \propto \frac{1}{d^{3.1}}$$

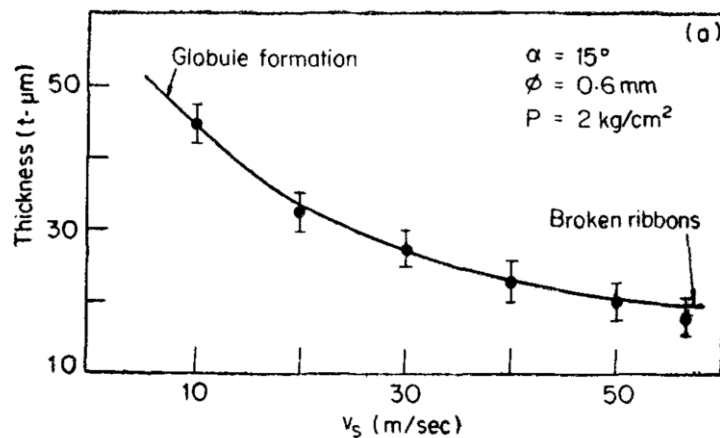


圖 2-15 冷卻輪轉速與箔帶厚度關係圖[67]

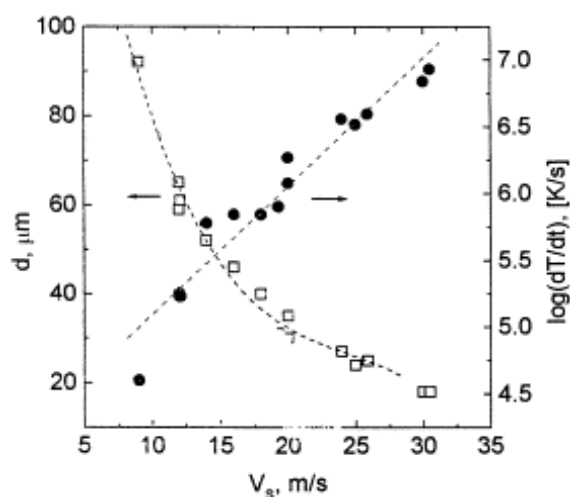


圖 2-16 冷卻輪轉速和箔帶厚度與冷卻速度關係圖[82]

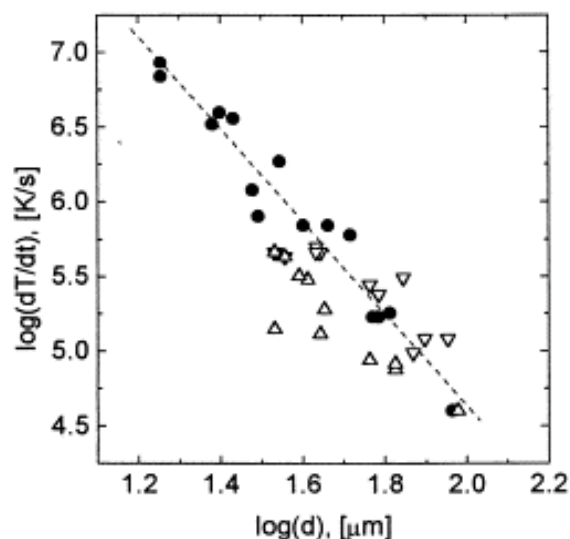


圖 2-17 箔帶厚度與冷卻速度關係圖[82]

由於熔融紡絲製程是利用氣體將熔融之金屬液噴嘴以噴嘴噴出，因此噴出壓差也是一個重要的因素。增加噴出壓差會使單位時間從噴嘴流出的金屬熔融液增加，因此厚度會增加。儘管根據前述的關係，箔帶厚度增加會使冷卻速率大幅下降，但透過增加壓差，可以讓箔帶更加貼合冷卻輪，反而讓傳導降溫的效果增加了其冷卻速度。如圖 2-18 所示，噴出壓差與厚度成正比，而圖 2-19 將噴出壓差與冷卻速率作圖，說明在某個程度之前增加壓差是可以增加冷卻速率的，但過了一定值之後效果便不再明顯。

另外，利用感應加熱對金屬液加熱的程度也會影響箔帶的厚度與型態。Ozturk[80]對 6060 鋁合金的研究中發現過加熱 (Overheating) 會使金屬液的黏滯性

下降，流動性增加，因此金屬可以在凝固之前擴散開，故厚度會減少。但這同時也會改變其表面張力，更容易讓箔帶在冷卻輪側表面上出現小坑洞。加熱溫度對自由凝固側（自由側）的表面也有影響，因為過度加熱對金屬液流動性的增加，在表面的地方形成波浪，導致自由側的表面出現厚度不一致或粗糙的現象[67]。

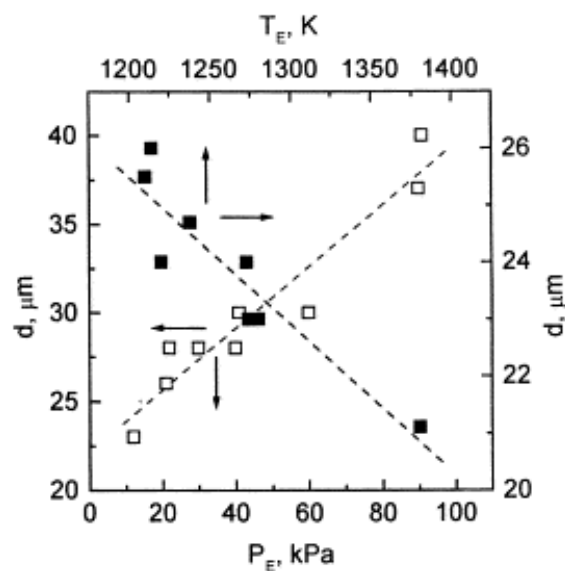


圖 2-18 噴出壓力和加熱溫度對箔帶厚度關係圖[82]

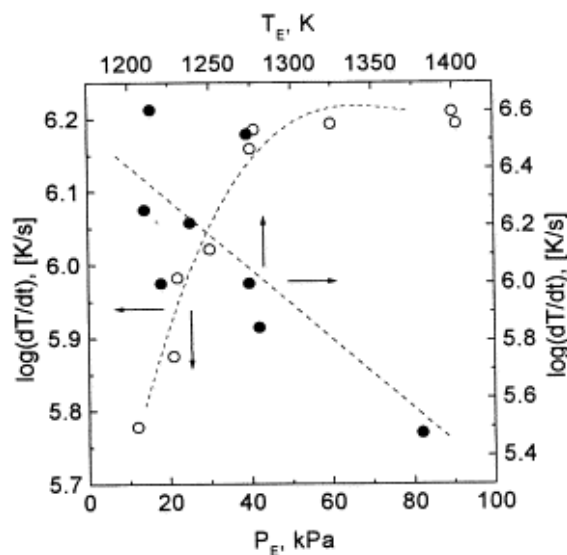


圖 2-19 噴出壓力和加熱溫度對冷卻速度關係圖[82]

Steen[81]等人認為在噴嘴與冷卻輪之間金屬液珠的穩定性是熔融紡絲製程的重要因素，並以壓力與冷卻輪轉速這兩個因素提出在兩者相互影響之下的熔融紡絲製程操作窗口概念。圖 2-20 的橫坐標代表意義的是噴出壓差，縱座標代表的是冷卻輪轉速，三條線圍出的中央面積代表了理想的操作窗口。上部水平線呈現的是當轉速過高時，會因為金屬液沒有足夠的時間凝固而導致噴出來的變成細碎的碎屑。當壓力過低時，會使金屬液的擠出量不足，呈現出如左側圖示一般液珠被過度往下游帶成摺疊貌 (Folding)，空氣會容易在箔帶成型的過程中被夾帶進去，進而產生氣泡或甚至讓金屬液與冷卻輪未能有良好的接觸而使箔帶不能成型。在右側的斜向邊界是轉速過慢或者壓力過大的狀況。這樣的時候會出現使金屬液的擠出量多於冷卻輪能帶走的量，液珠於上游處的產生擠出 (Balloon) 以及下游處的拍打 (Flapping) 現象。以上這些都是會讓熔融紡絲製程失敗的不穩定狀態。

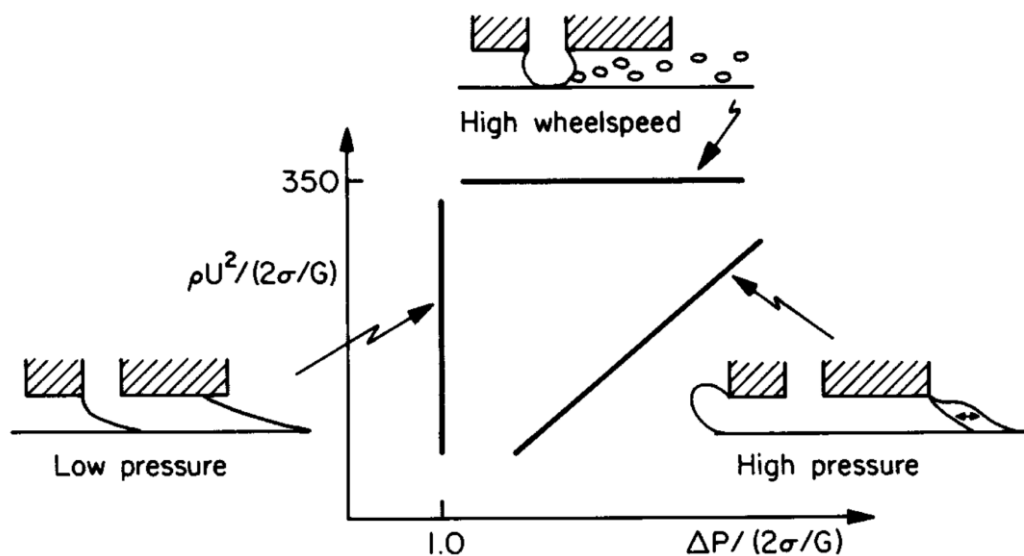


圖 2-20 熔融紡絲製程操作窗口[81]

2-7-4 Si 雜質對 TiNi 基箔帶之影響

由於熔融紡絲製程中需要用到石英管作為坩鍋融化合金鑄錠，因此無可避免有微量的 Si 元素被溶進合金熔融液之中。尤其 TiNi 合金易與石英進行反應，因此需要了解 Si 元素做為雜質參入對於箔帶的影響。根據先前的報導，微量 Si 元素對於箔帶的性質有重要的影響。Nagarajan 等人的研究結果顯示在接近等原子比的 TiNi 箔帶中，微量的 Si 元素會促進 Ti_2Ni 的成核析出[83]。而在 $Ti_{50.4}Ni_{49.5}Si_{0.1}$ 以及 $Ti_{50.1}Ni_{49.7}Si_{0.2}$ 等含有微量 Si 元素的箔帶中，微量的 Si 也被證實會促進 Ti_2Ni 的成核並促進析出，在噴鑄狀態即具有析出強化箔帶的效果。由於大量的 Ti_2Ni 析出使基體轉為富 Ni 的狀態，在時效過後會使 Ti_3Ni_4 進一步析出，與 Ti_2Ni 共同產生析出強化的效果[84, 85]。此外，Nam 等人也在關於 $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ 箔帶的研究中發現，在 1773K 以上的較高熔融溫度下所噴出的箔帶具有眾多平均直徑 13nm 以下的奈米級 Ti_2Ni 析出物，能夠對抗差排滑移並提高產生塑性變形的臨界應力，使箔帶具有更好的形狀記憶效應與超彈性[86]。這個現象或也與更高加熱程度造成 Si 元素融入有關。析出強化對於箔帶形狀記憶效應的影響在低應力的情況下尤為明顯，析出物會使麻田散體相變態的應變量降低；而在大應力下，應變量則主要是由可發生相變態的體積與析出物體積比所影響[87]。

第三章 實驗方法

本研究的試片製備及實驗過程大致如下。先將元素酸洗配重後融煉成合金，將此合金經過適當的熱滾壓後切成小塊，以熔融紡絲製程製造出箔帶。箔帶以差示掃描量熱法觀察其麻田散相變態行為、X 光繞射及掃描式電子顯微鏡觀察顯微結構與成分、動態機械分析儀測量形狀記憶效應、數位影像關係法測量應變、紅外線熱像儀測量箔帶之溫度變化。以下為針對各步驟更詳細的說明。

3-1 合金熔煉

使用元素皆來自台灣 Gredmann 公司，Ti 的純度為 99.99% 並經過 HF： HNO_3 ： H_2O =1：5：64 之酸洗液酸洗以去除氧化層；Ni 純度為 99.99% 並以 HCl： HNO_3 ： CH_3COOH =2：25：75 之酸洗液酸洗。Cu 與 Al 純度皆為 99.99%。酸洗完成後，將元素浸於丙酮內以超音波震盪器清洗。配重所使用的是 Mettler Toledo 公司的電子天秤，測量至誤差 $\pm 0.0001\text{g}$ 內。

熔煉使用真空電弧再熔煉 (Vacuum arc remelting, VAR) 方法進行。使用前將銅模與腔體以砂紙及酒精磨淨，放入元素之後抽真空。抽真空過程總計有六個階段，分別為抽真空 5、6、7、9、10、60 分鐘後通入純度 99.9995% 之高純度氬氣至 53 cmHg。熔煉過程為先進行兩次的純 Ti 熔煉以吸收腔體內剩餘的氧氣，接著對合金進行六次的反覆熔煉並翻轉以達成分均勻，最後將其移至定型模中進行兩次的定型熔煉。

3-2 熔融紡絲製程

首先將合金鑄錠熱滾壓至適當厚度的薄板以增加內部成分的均勻度，同時也方便進行後續切割。將合金薄板模去氧化層並切割成尺寸約 $3\times 3\times 8\text{mm}$ 的小塊以便放入熔融紡絲設備的石英管中。

本研究所使用的石英管製備方式如下。先將石英試管的尖端處以砂紙磨出孔洞，大小可以自行調整。石英試管供應商與規格為鼎翰光電製造之 $13\times 15\times 120\text{mm}$ 單邊尖封石英試管。磨出孔洞後的石英管需再以氮化硼噴劑進行噴塗以防止合金與石英進行反應。氮化硼噴劑採用的是圖 3-1 COMBAT 公司生產之 Boron Nitride Aerosol Spray 直接朝石英管口向內噴塗，並以空壓機的氣流加速乾

燥，確保管內尖端部分皆被均勻包覆之後，對管外靠近尖端處進行同樣的噴塗，成品如圖 3-2。

熔融紡絲設備為日新技研 (Nissin Giken Corporation, Japan) 的 NEV-NA50 型液體急凝固裝置。將合金小塊放入噴塗氮化硼噴劑的石英管中，套上夾具安裝到裝置腔體內，調整管口至銅輪之間的間距。銅輪直徑為 0.2m。關起腔體用迴轉泵粗抽真空至壓力為 15 Pa 左右時，回灌高純度氬氣後再進行一次的粗抽至壓力為 2 Pa。此時開啟擴散泵細抽真空約 30 分鐘，則腔體內真空度約可達 $5\sim 8\times 10^{-3}$ Pa，即可結束抽真空過程，回灌氬氣至適當壓力後即可開始加熱過程。本設備加熱方式為感應加熱，透過感應線圈與石英管內的合金小塊行電磁感應融合金，以人眼目視的方式判斷噴出融熔合金的時機。

本研究所使用的參數為：轉速 4000rpm，噴射氣體為 0.02 MPa 的氬氣，腔體環境壓力為 -0.04 MPa 的氬氣，gap 0.2mm，石英管孔徑 0.67mm，加熱功率則快速調整至刻度 560。圖 3- 3 為噴出瞬間之數位相機影像。圖 3- 5 則定義本研究中所使用的三個方向標示，分別為箔帶噴鑄方向 SD、寬度方向 TD 以及厚度方向 ND。



圖 3- 1 COMBAT Boron Nitride Aerosol Spray



圖 3-2 經氮化硼噴劑噴佈之石英管



圖 3-3 箔帶噴出瞬間

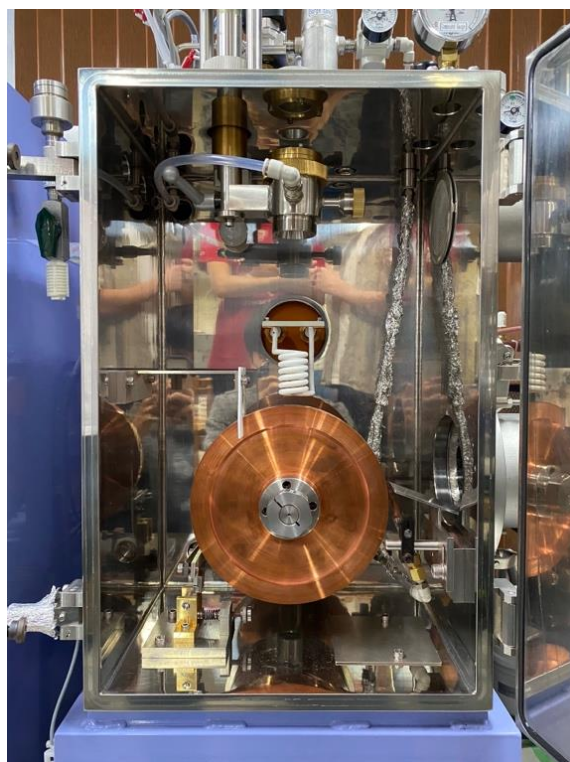


圖 3- 4 熔融紡絲設備腔體內部

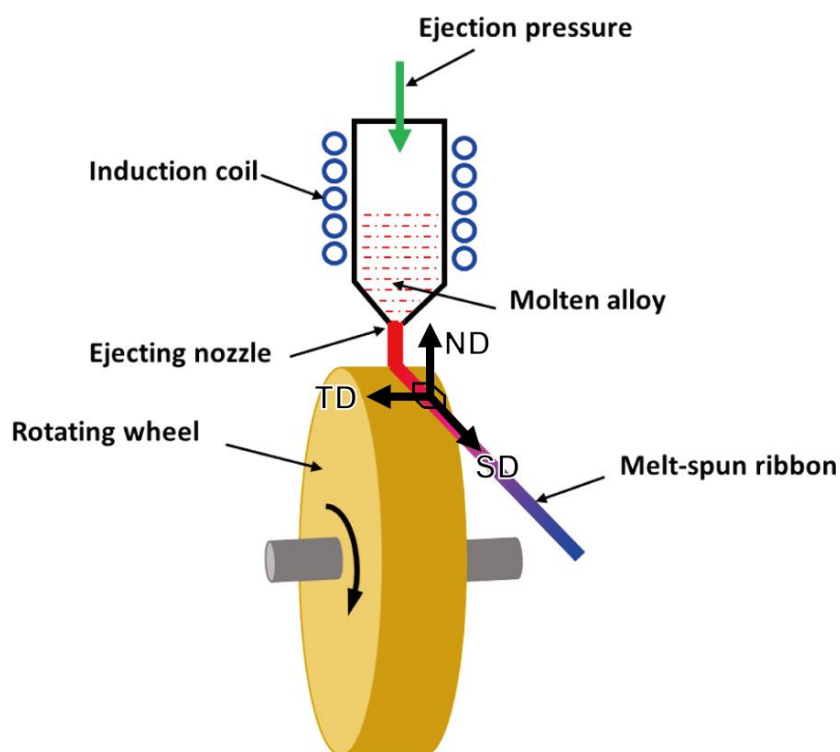


圖 3- 5 箔帶 SD、TD 及 ND 方向示意圖[88]



3-3 箔帶表面及邊緣研磨

在實驗的過程中有時會發現箔帶的性能不如預期，推測有可能是因為噴鑄箔帶厚度不均勻導致應力集中，或是因表面及邊緣凹凸不平的紋理、微小卻難以發現的裂紋等因素誘發裂痕生長，使得箔帶在達到材料極限前便提早斷裂。根據報導，對形狀記憶合金塊材之狗骨頭形狀拉伸試片進行表面研磨能有效提升其性能，因此本研究透過對箔帶表面進行研磨以改善其性質[57, 89, 90]。

研磨方法如下。先在載玻片上以雙面膠黏貼上箔帶，此時雙面膠面積需大於箔帶之面積。確實黏貼後，以美工刀盡量沿箔帶邊緣將多餘之雙面膠切斷去除。完成黏貼與去除多餘膠帶的步驟之後，即可以 2000 號砂紙研磨箔帶面。研磨完成再將玻片浸入丙酮以超音波震盪機清洗，即可取下箔帶。

兩側邊緣之研磨方法如下。取兩載玻片將箔帶夾在兩者之間，箔帶邊緣平行且稍稍露出玻片邊緣，夾緊後以此邊在砂紙上進行研磨即可使箔帶邊緣平整。

3-4 相變態溫度量測

差示掃描量熱法 (Differential scanning calorimetry, DSC) 是利用改變試片的溫度，量測其吸放熱情形來得到試片的熱性能。藉由儀器改變溫度的過程中進出試片的熱流變化，可以觀察到其相變態過程。本研究使用 TA Instruments 生產之 DSC25，先將箔帶裁切成數段，浸入丙酮以超音波震盪清洗之後，秤重並放入鋁盤中。試片質量約落在 2~4mg 區間。

儀器控制及數據後處理使用 TA Trios 軟體進行，於軟體中輸入試片質量，設定測量的溫度範圍，本研究採用的溫度範圍約在 -100~100°C 之間。升降溫速率為 10°C/min。過程中儀器通入液態氮降溫以及氮氣。測量流程設定如下：

1. 升至高溫並持溫 1 分鐘
2. 以 10°C/min 的速率降至低溫
3. 低溫持溫 1 分鐘
4. 以 10°C/min 的速率降至高溫
5. 量測結束後降回室溫

測量結束得到之曲線上半部為放熱曲線，此時試片熱流訊號為正值，對應到試片的降溫過程；而下半部曲線則為吸熱曲線，熱流訊號為負值，對應的是試

片的升溫過程。典型的 DSC 曲線上通常可以觀察到一個或多個峰，亦即相變態的發生點，並找出相變態特徵溫度。



3-5 微結構觀察

透過掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 可以比光學顯微鏡更進一步觀察材料的微結構。其提供之背向散射電子模式 (Backscattered electron, BSE) 可以觀察試片之原子序對比，越重的元素在圖片中越亮。二次電子 (Secondary electron, SE) 模式的電子來自試片表面，可以呈現出試片的表面樣貌。X 射線能量散佈分析儀 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 可藉由被電子束激發之特徵 X 射線得知試片之組成成分。本研究使用之 SEM 為 JOEL JSM-7800F Prime，操作電壓為 20kV，工作距離為 10 mm。箔帶藉由金屬雙圓環狀夾具固定後進行熱鑲埋，並經過砂紙研磨與鑽石拋光至 1 μ m。此樣品亦可用於光學顯微鏡觀察。

3-6 晶體結構分析與成分分析

晶體結構的分析使用的是 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD)，能夠以偵測不同角度下的 X 光繞射強度的方式，非破壞性地分析材料的結構組成。本研究使用 Rigaku TTRAX III 18kW XRD，靶材為 Cu，K α 波長 0.154056nm，掃描速率為 4°C/min，並在室溫下進行掃描。箔帶的 XRD 試片製備需先將箔帶裁剪為 1.5cm 之小段，並在載玻片上以雙面膠並排緊密黏貼 5 片以上，即可進行 XRD 的分析。分析結束後可再以丙酮浸泡以取下箔帶以進行機械性質實驗。

成分分析除 3-5 提到之 EDS 之外，也使用高解析電子微探儀 (Electron probe micro analyzer, EPMA) 進行比 EDS 更精確的成分分析。本研究所使用的是 JEOL JXA-8530F Plus，操作電壓為 15kV。試片製備與 SEM 相同，測量時取四點量測成分後取平均，得到材料的成分組成。



3-7 形狀記憶效應實驗

本研究的形狀記憶效應採用動態機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer, DMA) 進行分析，為 TA Instruments 的 DMA Q800 搭配薄膜用夾具 (Thin film clamp)。形狀記憶效應用的試片為裁剪成長度 15mm 的箔帶，拉伸方向為 SD 方向。實驗前先將儀器進行 Position 及 Clamp 的校正，再夾上待測試片。本實驗設計在固定的應力負載下，改變試片溫度以觀察其長度變化。實驗流程如下：

1. 升至高溫並持溫 3 分鐘
2. 施加一固定應力
3. 以 5°C/min 的速率降至低溫
4. 以 5°C/min 的速率升至高溫

測量結束後以 TA Universal Analysis 軟體進行分析，可以得到溫度應變曲線，並觀察到各應力下，箔帶的相變態溫度以及最大應變量、可回復應變量和殘留應變量。

3-8 超彈性拉伸實驗

本實驗使用 TA Instruments ElectroForce 3200 測試系統作為試片的拉伸機台，搭配恆溫箱以控制實驗環境溫度。拉伸機控制及力量、位移的紀錄由電腦端 TA Wintest 軟體控制。應變的測量使用的是數位影像關係法 (Digital image correlation, DIC)，由 Correlated Solutions 提供。這是因為箔帶體積小比較適合使用非接觸式的量測方法。DIC 資料後處理使用 VIC 2D 6 軟體進行，可得應變變化及應變分布。應力應變曲線則是使用拉伸機的力量以及 DIC 的應變進行計算繪製而成。

超彈性拉伸試片為長約 15mm 的箔帶，拉伸方向同為 SD 方向，並以兩片玻片將其夾起在砂紙上磨去毛邊。為了 DIC 的分析，需要在試片上進行單面的黑底白點的噴漆處理，經過噴漆的箔帶試片樣貌如圖 3- 6。試片在拉伸機上的夾持需先在夾具內側以雙面膠貼上 600 號砂紙以增加摩擦力，再安裝試片進行拉伸實驗。

3-9 彈熱效應實驗

本實驗使用前述之 TA Instruments ElectroForce 3200 紀錄力量以及 Correlated Solutions DIC 紀錄應變，再加上紅外線熱像儀 FLIR A615 進行溫度變化記錄。如紅外線熱像儀等非接觸式溫度量測方法特別適合用於體積與質量很小的箔帶上，因其無法使用傳統的接觸式熱電偶量測。

彈熱效應試片製備方法同超彈性實驗，拉伸機設定為慢拉快放以達成在應力釋放時的絕熱狀態。夾具內面同樣黏貼砂紙，除增加摩擦力之外也減少試片產生的溫降因夾具的熱交換而減少的情形。彈熱效應實驗以及前述拉伸實驗之 DIC 相機與紅外線熱像儀架設方式可參考圖 3-7。

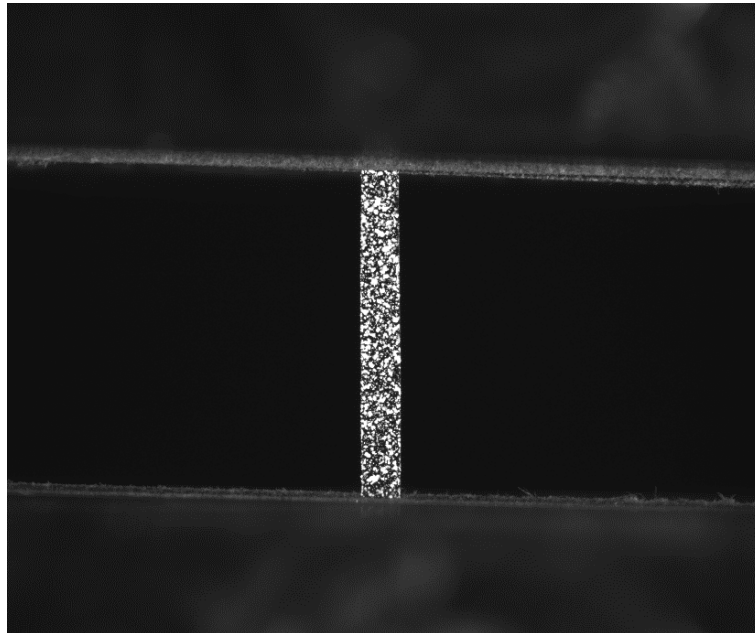


圖 3-6 經過噴漆的箔帶拉伸試片



圖 3-7 超彈性與彈熱效應實驗設備架設方式

第四章 實驗結果與討論



4-1 熔融紡絲製程研究結果

如第二章所述，熔融紡絲的過程中的各个参数会大幅影响产出箔带之微结构，进而展现出不同的性质。以下以实验经验与微结构影像分析对箔带性质影响较明显的参数，亦提及其他有影响但还有待确认的因素。

4-1-1 主要影响参数

(1) 转速：

在本研究中，转速可以说是最直接最显著影响箔带样貌的参数。较高转速（如：4000rpm）产生之箔带表面比较光滑平整。较低转速（如：2000rpm 以下）则会使箔带在巨观下表面呈粗糙海苔状，有密集的颗粒状小丘且边缘斑驳，箔带宽度普遍会比高转速下宽许多。较高的转速可以使箔带表面滑顺并可看出延 SD 方向延伸的纹理。不过在转速高的情况下是相对较难使箔带成型的，有比较高的可能性形成失败的粉碎状金属于腔体内，低的转速箔带易成形但微观下品质较差。

观察实际成品，图 4-1 与图 4-2 为 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{51.1}$ 分别以 1500rpm 以及 4000rpm 的铜轮转速喷出的光学显微镜与扫描式电子显微镜影像。除转速之外其余参数条件均相似，分别为 $\text{gap}=0.15\text{mm}$ 、 $\Delta P=0.06\text{MPa}$ ，惟因石英管喷嘴研磨差异使两者直径略有差异，前者约为 0.9mm，后者约为 1.0mm。观察光学显微镜影像可以发现，对比图 4-1a 与图 4-2a，1500rpm 者边缘斑驳不规则成湾澳状；而 4000rpm 者虽偶有毛边出现，但大致上边缘平整。以光学显微镜放大观察箔带自由侧表面如图 4-1b 与图 4-2b，1500rpm 者部分区域为数十微米大小的凸起小丘，部分区域则没有，可见其质地相当不均匀。腐蚀后以扫描式电子显微镜确认其横截面的微结构可以发现，确实呈现相当不均匀的状况，除了具有延半圆形放射方向长出的柱状晶之外，其他区域则皆析出物眾多，可以明显对应到表面所观察到的状况。会有这样的情形出现应来自转速过慢使金属液珠不稳定，而其中的拍打现象造成与铜轮的接触不完整，使有接触的区域冷速较快形成半圆形柱状晶，未完整接触的区域则冷速较慢故有多析出物产生。相反的在图 4-2b 中，4000rpm 者大致光滑，未发现不均匀质地，只有少数的气泡延 SD 方向延伸的气泡与凹洞。以扫描式电

子顯微鏡觀察橫截面的微結構後發現，在高速的銅輪轉速下使得冷速較快，因此呈現均勻的細晶結構。由此可見轉速對微結構影響巨大。

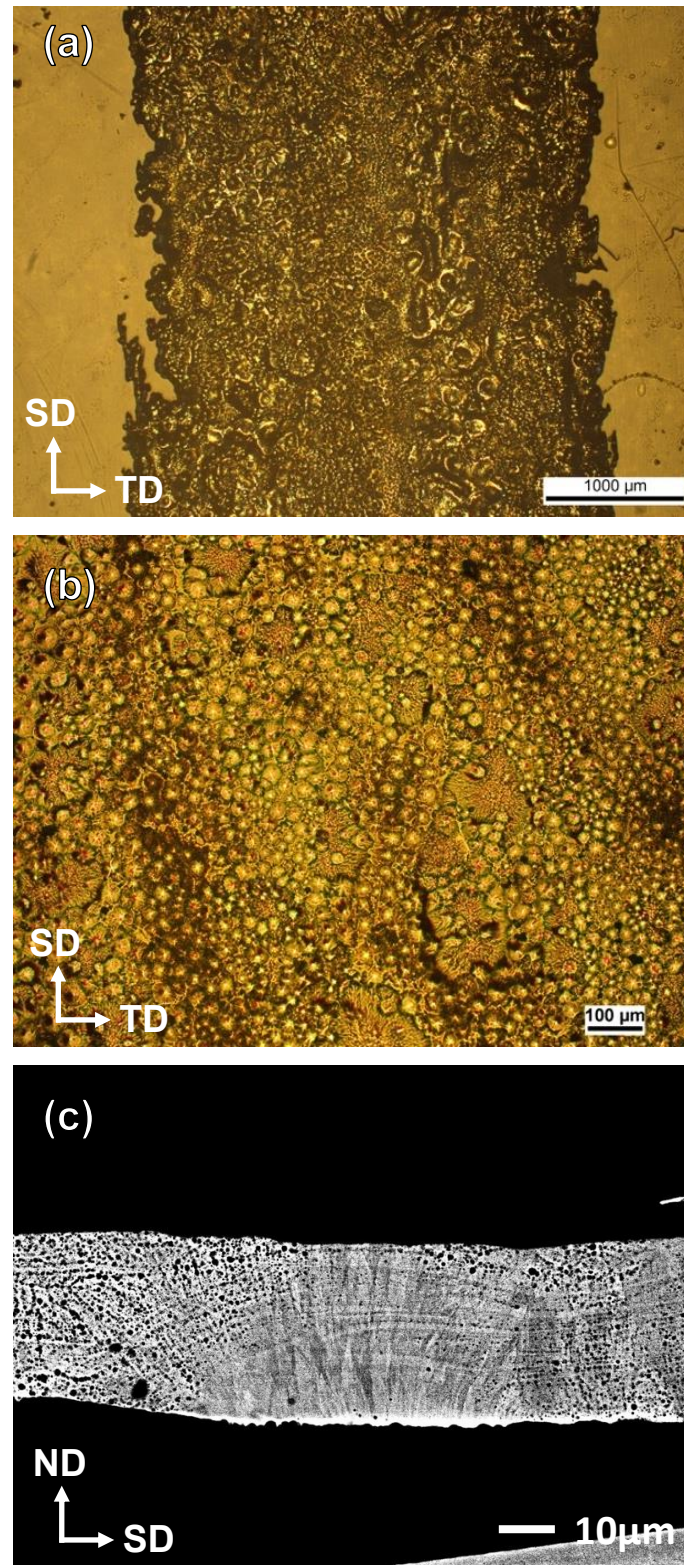


圖 4- 1 1500rpm 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像

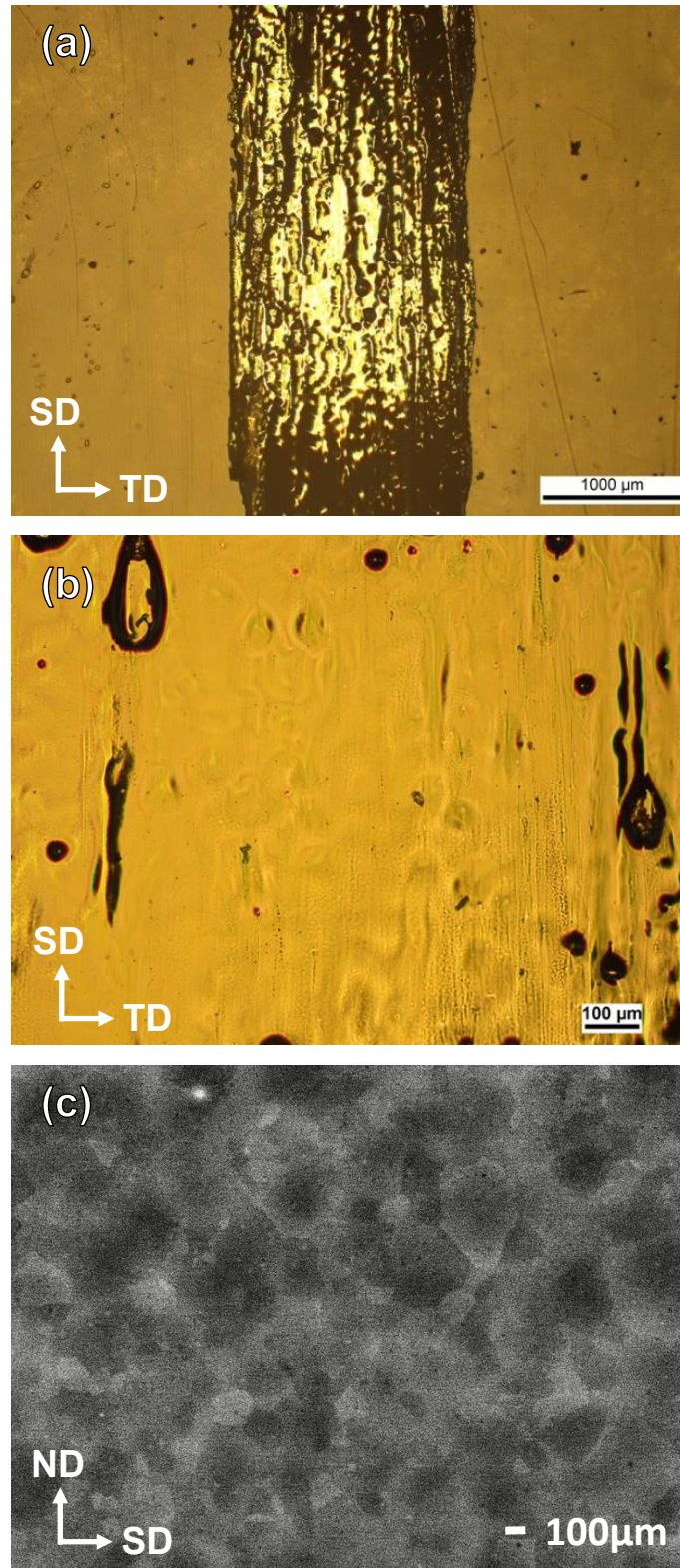


圖 4- 2 4000rpm 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像

(2) 噴出壓差：

本研究所定義的噴出壓差指腔體負壓與噴出瞬間石英管內正壓間的壓力差值。噴出壓差及轉速在一定的範圍內應是互相耦合的關係，正如同 2-7-3 所提到的，壓差的大小與轉速有關。噴出壓差較大的情況下箔帶會有變厚的傾向，同時整體的邊緣、表面與厚實程度都會比較好。噴出壓差較小時，箔帶厚度可降低使之更有利於熱交換，但同時以製造的角度而言也更有可能會出現毛躁的邊緣，並在表面看到水流狀的紋理進而形成眾多長縫型孔洞。

對於壓差的調節，本實驗的過程中採取調節腔體負壓的方式來改變壓差值，即將噴射用的正壓固定，通過回填腔體氬氣的量改變腔體的負壓值以控制噴出壓差。因腔體體積較大且氣壓設定完成之後便會關起閥門，故使噴出過程變因較少。

實際以 $\text{Ti}_{48.9}\text{Ni}_{49.1}\text{Fe}_2$ 進行試驗並將成果以光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡觀察，如圖 4-3 與圖 4-4。噴出壓差前者為 0.06MPa，後者為 0.11MPa，其餘參數皆相似，銅輪轉速 4000rpm，gap=0.15mm，因石英管噴嘴的研磨誤差，前者直徑約為 0.94mm，後者直徑約為 1.0mm。由圖 4-3a 與圖 4-3b 發現，壓差較小的 0.06MPa 者邊緣會出現與 SD 方向平行和延伸的毛邊，放大觀察表面會發現同方向的凹槽。這些都是在較高的轉速下容易出現的現象之一，在壓差小時會更加明顯的出現。以掃描式電子顯微鏡觀察橫截面的微結構，可以發現其形成乾淨的柱狀晶粒結構，生長的方向與凝固瞬間的熱流方向 ND 一致。另一方面，在噴出壓差較大的情況下，自由側與銅輪側的表面差異相當大。圖 4-4a 與圖 4-4b 分別是 0.11MPa 噴出箔帶的自由側與銅輪側表面狀況。在自由側表面巨觀下呈現出的是霧面的質地，從光學顯微鏡影像也可以看出均勻細緻的表面，對光的反射很少。銅輪側表面在肉眼觀察下平整光亮，放大的影像顯示其表面均一，上有延 SD 方向連續性的細微刮痕，是在大的壓差下使讓金屬液與銅輪緊密接觸，讓此面緊密接觸之餘也印上銅輪本身的刮痕，形成相當於銅輪表面的複製品。若以掃描式電子顯微鏡觀察橫截面的微結構則會有更有趣的發現。在圖 4-4c 中明顯可見在銅輪側有著均勻分布的細晶結構，這是因為大的壓差讓金屬液與銅輪緊密接觸，因此冷卻效果均勻且顯著。儘管接觸良好，但壓差大必然造成材料的供給量很大，故箔帶厚度會比較厚。上半部分為自由側，晶粒明顯大上許多，而且可以看出有一渦卷狀結構以及伴隨著的朝自由側波浪狀突起。這樣的渦卷密集出現在此段箔帶中，直徑約 5~15 μm ，根據 2-7-3 所提及的，這是因為在加熱溫度較高使得金屬液

流動性增加，且壓差大會使金屬液珠內產生不穩定對流的影響之下，形成的波浪狀表面結構以及箔帶內部渦卷。

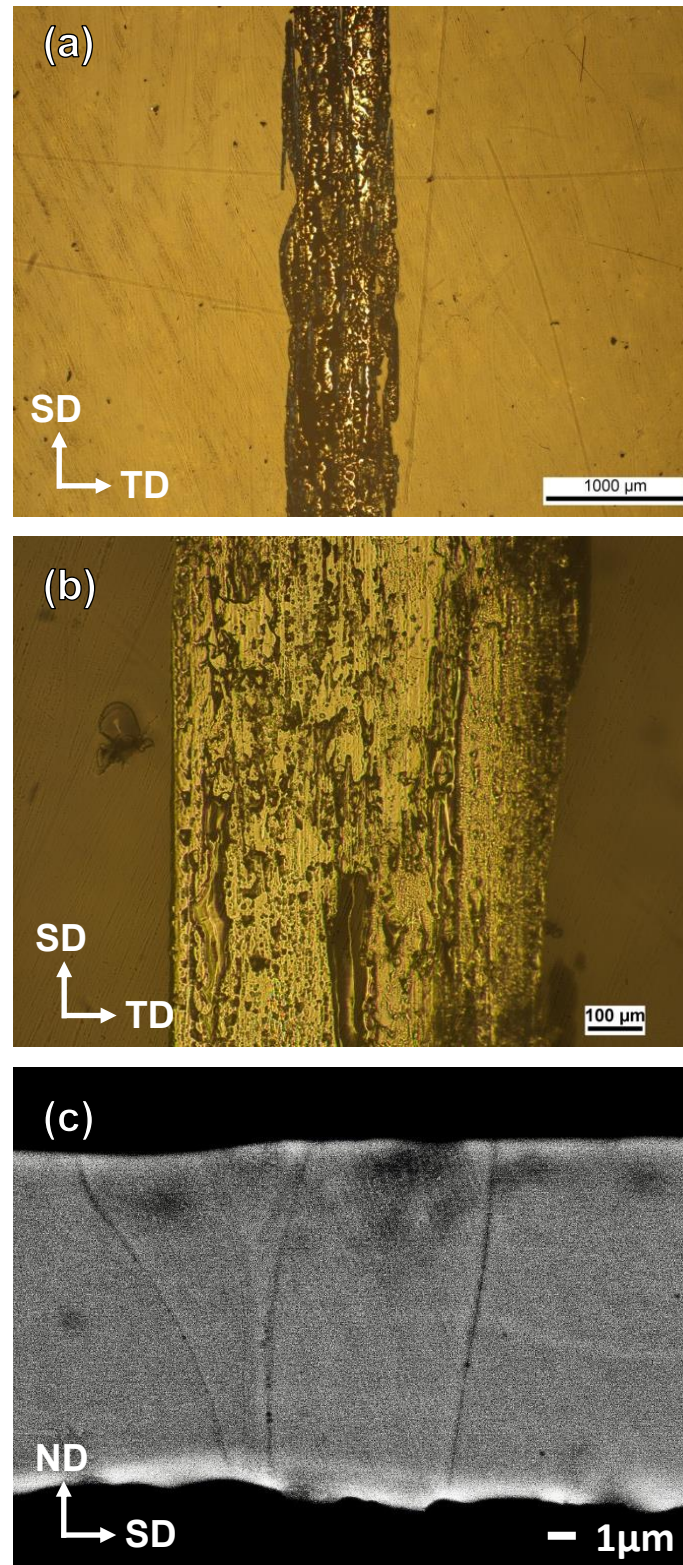


圖 4- 3 0.06MPa 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像

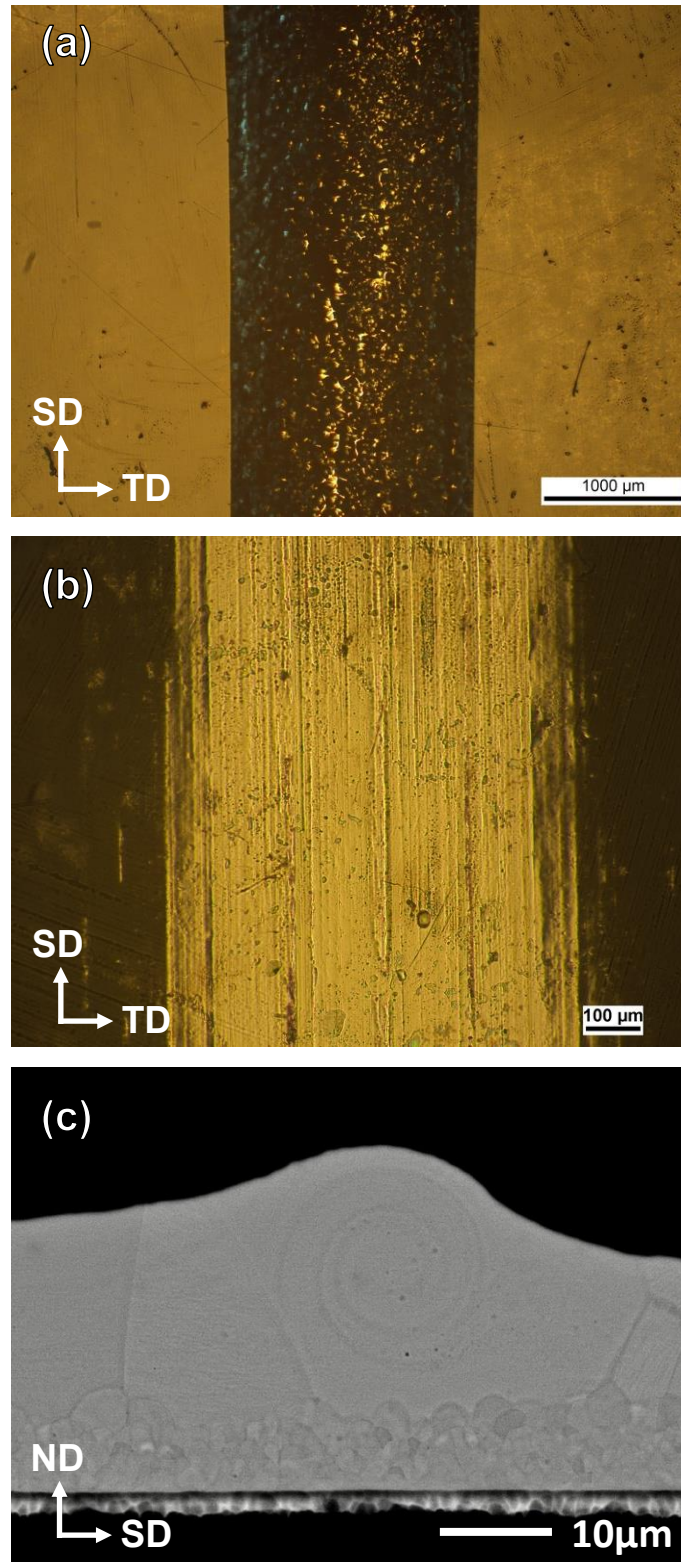


圖 4- 4 0.11MPa 箔帶 (a) 表面光學顯微鏡與 (b) 截面掃描式電子顯微鏡影像

(3) 氮化硼隔離劑噴佈情形：

在石英管內壁之氮化硼隔離劑附著情形也會很大程度影響箔帶的連續性及品質。在將材料小塊放入石英管的過程中，氮化硼隔離劑的塗層可能會被刮落，並在感應加熱之後混入金屬熔融液中噴出。當這些細微的氮化硼顆粒小於箔帶厚度時，便會鑲入其中，造成其幾何強度上的弱點。如圖 4-5，在 SEM 的觀察中偶爾可以找到這些顆粒，經 EDS 分析得知其含有大量的氮元素，判斷其為被鑲入之氮化硼顆粒，且有機會誘發渦卷的出現。當顆粒較大時，可能會使箔帶巨觀上產生孔洞或斷裂處，阻礙形成一長條的可用箔帶。實際操作也確認在刻意加厚氮化硼之噴塗量後，會比較難使箔帶成型。

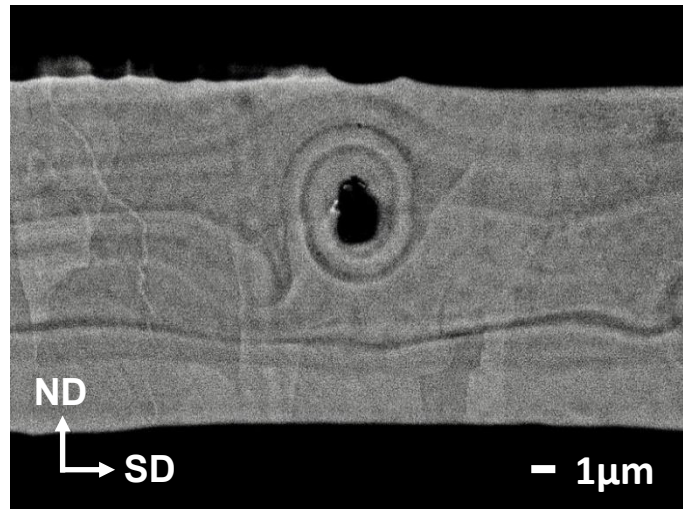


圖 4-5 被鑲入之氮化硼顆粒

(4) 加熱程度：

用來融化石英管內金屬塊的加熱速率與加熱溫度會明顯影響噴出箔帶的性能及樣貌，最容易對加熱程度有效控制的方式是調整加熱的功率。加熱功率小會使到達可噴出狀態前的加熱時間拉長，造成合金的氧化以及與石英管間的反應。過久的加熱時間將導致噴出的箔帶脆性明顯增加，再繼續拉長加熱的時間會讓金屬液溫度過高，與石英管產生嚴重反應，最終石英管被融破成洞而金屬熔融液流出，如圖 4-6。加熱功率大雖可以縮短加熱的時間以避免脆性問題，但在較高的功率下會讓肉眼較難判斷金屬的液化程度，無法精準掌握噴出的時機。另外高的

功率下會讓金屬液溫度快速上升，不管是金屬黏滯性過低導致噴出過程飛濺或是在腔體內生產大量的金屬蒸氣汙染腔體，也都不是好的現象。



圖 4-6 與石英管反應而流出之 TiNi 材料

(5) 銅輪表面狀況：

銅輪表面狀況相對難以量化，卻十分大的影響了產出箔帶之品質。每次的使用都會不可避免地使銅輪表面產生或大或小的痕跡，可能是細刮痕或者孔洞。前者來自於已經凝固之金屬未完全脫離石英管的瞬間，與銅輪產生相對位移並在表面留下細微刮痕。這些細微的刮痕大多在單次使用後並不明顯，對箔帶的品質影響也較小，只需要在長久多次使用之後將其磨去即可。孔洞主要來自於石英管會與熔融 TiNi 基合金反應，使石英管常常會在箔帶噴出後約數十秒後破裂，此時銅輪尚在其下方轉動未完全靜止，掉落的石英管破片與旋轉的銅輪撞擊後便會在銅輪表面產生具一定深度的孔洞。要減少這樣的問題可以在箔帶噴出之後立即關閉銅輪旋轉的開關，使之儘早停下以減少高速撞擊的機率。過大的銅輪缺陷會顯著影響箔帶的成型。



4-1-2 次要影響參數

(1) 石英管錐度：

本研究訂製不同錐度的石英管，尖管、中等管與鈍管的尖端圓錐部分長度分別為 7mm、10mm 與 20mm。使用不同錐度的石英管並未觀察到明顯的區別，惟鈍管容易使單次噴出箔帶的頭尾寬度變異較大。剛噴出的部分寬度較寬，但隨著噴出過程會逐漸收窄，使得同一批次的寬度有很大的差異。本特性仍須更多的測試來進一步確認。

(2) 間距：

在實際操作上，石英管管口與銅輪間的 gap 在 0.1mm~0.3mm 的區間內，並沒有觀察到對箔帶的形狀有產生明顯的影響。僅需注意以厚度規量測間距時統一測量方式與標準即可。

(3) 加熱時間（熔融情形）：

本部分與加熱功率高度相關，但將加熱時間歸在此部分說明主要是因為它難以精準描述，相當倚賴個人操作經驗，故 4-1-1 以加熱功率描述加熱程度所造成的影響，本部分則以文字描述肉眼觀察到的金屬熔融過程以供參考。首先，在感應加熱開始後可以慢慢看到一個或多個金屬塊開始發亮，漸漸全部的金屬塊會開始亮起來。接下來可見到金屬塊先是產生些微震動，再向下融化崩落並失去形狀，整體而言，接近圓形的金屬液會取代原先的有稜有角堆疊狀的金屬塊。金屬液逐漸轉變為圓形後繼續加熱，將會看到金屬液震動一下並且面積突然擴大的瞬間。於此同時可觀察到金屬液上方漂浮著一些東西，形貌可想像為地球板塊狀，這些漂浮著的板塊狀物質會隨著繼續的加熱逐漸向金屬液圓形的邊緣移動，最後消失。至此為本實驗所觀察到的金屬熔融過程，其過程演變的速度取決於加熱功率。以上過程可以作調整噴出時機之判斷依據。

(4) 氬氣氣瓶與氮化硼噴劑剩餘量：

本研究過程中曾密集出現如圖 4-7 一般金屬溶液堵塞而未能成功噴出石英管的情形，原因可能出自即將耗盡的高壓氬氣或是氮化硼隔離劑，造成如噴射氣壓不穩或是氮化硼隔離劑未能有效隔離石英與金屬液。在同時將以上兩者換新之後便未再出現過此情形，因此氬氣氣瓶與氮化硼噴劑的剩餘量是在將來發生這種情形下可以首先改善的方向之一。



圖 4-7 在石英管內未噴出之 TiNi 材料

4-1-3 小結

為了研究箔帶的機械性質，我們需要製造出彈性佳、無孔洞裂痕、長度足夠的箔帶。要達成以上的幾點，需要熔融紡絲的過程中金屬液珠處於穩定的狀況，穩定地流出石英管，穩定地被銅輪帶走噴出。金屬液珠穩定性的出現需要熔融紡絲製程處在操作窗口內，這要求各條件都要在良好的狀況下，這個窗口不大。影響最大的幾個條件有轉速、壓差、加熱程度等。轉速大則容易碎掉，轉速小則結構不均勻且析出物多性質不佳；壓差小容易產生孔洞，壓差大會造成箔帶太厚與金屬液珠的不穩定；加熱過度則會使流動性太強，加劇渦卷、表面波浪狀起伏的情形。另外氮化硼隔離劑的噴佈狀況也必須良好，以避免氮化硼粉末在箔帶內形成雜質、孔洞，或造成斷裂。

由前面的敘述可知，熔融紡絲製程製造出的噴鑄箔帶可能會因為瞬間的參數差異而形成不同的微結構，展現出不同的特性。本研究中所使用的參數為：轉速 4000rpm，噴射氣壓 0.02 MPa，腔體氣壓 -0.06 MPa，gap 0.2mm，石英管孔徑

0.7mm，加熱功率則快速調整至刻度 560 處。由以上參數製備出的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 箔帶具有兩種不同的特性，分別是相變態峰較明顯且變態溫度較高的 TNCA Ribbon type I (簡稱 type I 箔帶) 以及變態溫度低、相變態峰不明顯的 TNCA Ribbon type II (簡稱 type II 箔帶)。這兩者的差異應來自於製備過程中加熱程度略有不同，導致成分差異所致。以下內容將以 TNCA Ribbon type I 為主，TNCA Ribbon type II 為輔，進行箔帶的性質研究與兩者特性比較。



4-2 TNCA Ribbon type I

4-2-1 微結構觀察

圖 4- 8 為 TNCA Ribbon type I 經過腐蝕過後延 TD 方向觀察的掃描式電子顯微鏡影像。由截面之影像可以看到向 ND 方向延伸的柱狀晶粒，這是受到製程中單面冷卻的熱流方向所造成的典型熔融紡絲晶粒樣貌之一。

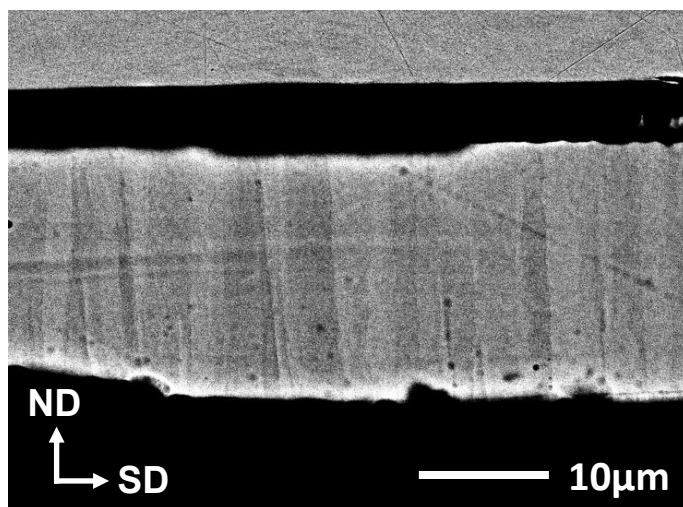


圖 4- 8 TNCA Ribbon type I SEM 影像

4-2-2 晶體結構與成分分析

針對箔帶冷速較快的銅輪側以 XRD 進行結構分析如圖 4- 9，確認在常溫下 TNCA Ribbon type I 冷速較快的銅輪側已形成 B2 結晶，因此可確認整個箔帶都是完全結晶的 B2 狀態，製程的冷速並未快到使其形成非晶狀態。

接著在圖 4- 8 中的截面上由自由側到銅輪側拉出一條直線進行 EDS 成分分析。圖 4- 10 的橫坐標為厚度，即 ND 方向，縱座標為各成分原子比。由結果可知任何元素的比例在沿厚度的 ND 方向上並沒有太大的變化，可以確認其在 ND 方向上的均勻性。為了更精確地知道箔帶的成份比例，再進一步以 EPMA 進行箔帶的成分分析。隨機取四個點並取平均，可以得到如

表 4- 1 中的成份比例。相較於合金鑄錠的比例，可以發現 Ti 元素有些微上升，Ni 元素則些微下降，Cu 與 Al 元素則大致與鑄錠相同，另外也可觀察到箔帶含有微量的 Si。

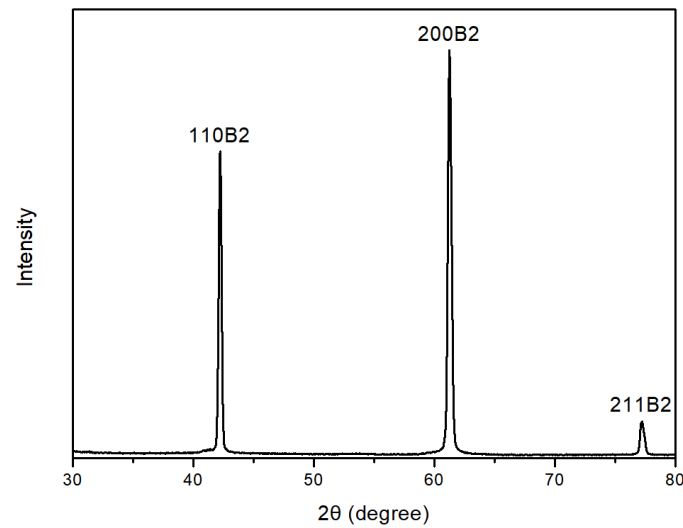


圖 4- 9 TNCA Ribbon type I XRD 繞射峰

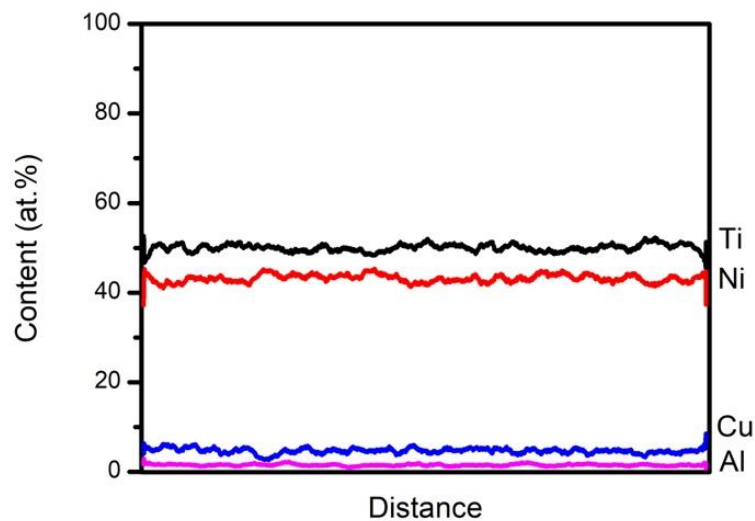


圖 4- 10 TNCA Ribbon type I 延 ND 方向成分變化

表 4- 1 TNCA Ribbon type I EPMA 成分組成



	Ti	Ni	Cu	Al	Si
1	51.1798	42.7372	4.9268	1.0208	0.1354
2	50.9142	42.9782	4.8053	1.1054	0.1968
3	51.3638	42.6375	4.9111	0.9618	0.1259
4	51.3749	42.4799	4.9657	1.0642	0.1153
Avg	51.208175	42.7082	4.902225	1.03805	0.14335

4-2-3 相變態溫度與比熱量測

TNCA Ribbon type I 的 DSC 結果如圖 4- 11。在未經熱處理的噴鑄狀態，type I 具有明顯的相變態峰，相變態溫度分別為 $M_s = 2.6^{\circ}\text{C}$ ， $M_f = -10^{\circ}\text{C}$ ， $A_s = 9.7^{\circ}\text{C}$ 以及 $A_f = 16.3^{\circ}\text{C}$ 。

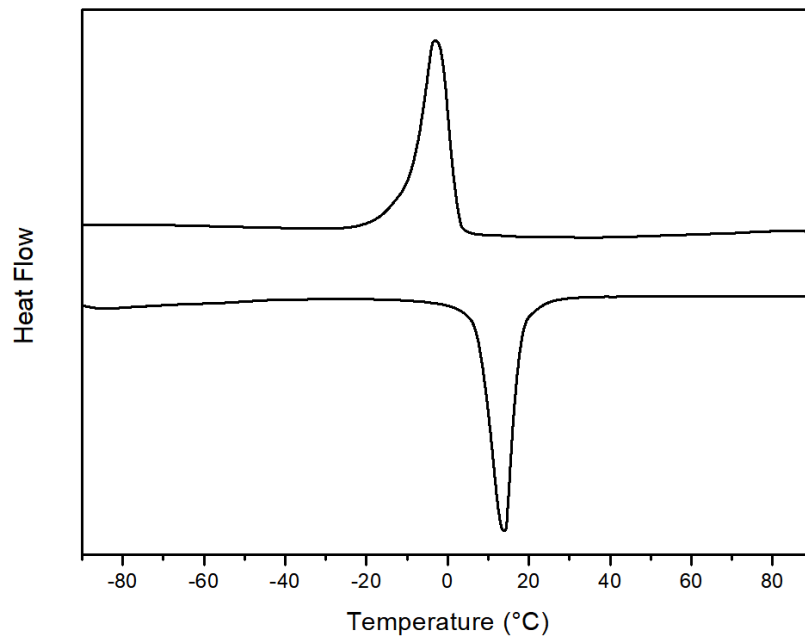


圖 4- 11TNCA Ribbon type I DSC 曲線

另外針對 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 塊材進行比熱的量測。藉由得知比熱值可以進而求出後續彈熱效應實驗之理論溫降。比熱量測是以 TA 公司之 DSC25，先在測量範圍內分別量測空鋁盒、藍寶石校正片以及試片之熱流變化，並依據下式計算出試片之比熱值。

$$C_p = \frac{H}{H_r} \times \frac{m_r}{m} \times C_{pr}$$

其中 C_p 為欲求之試片比熱值， H 為試片與空鋁盒之熱流差異， H_r 為藍寶石校正片與空鋁盒之熱流差異， m 為試片質量， m_r 為藍寶石校正片質量， C_{pr} 為藍寶石校正片比熱。圖 4-12a 為藍寶石校正片之熱流結果、圖 4-12b 為 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 塊材之熱流結果，以及圖 4-12c $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 塊材之比熱值。本實驗中的取高溫相的平均比熱值 $0.7 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ 進行後續計算。

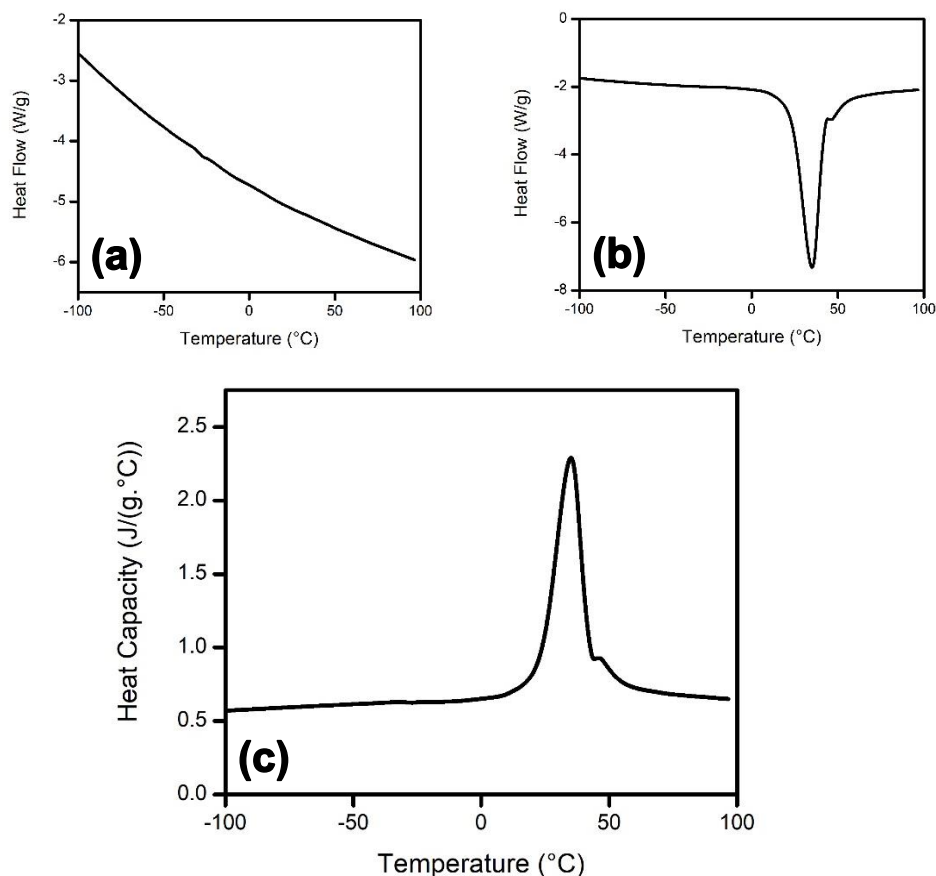


圖 4-12 (a) 藍寶石校正片熱流曲線 (b) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 塊材熱流曲線 (c)

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$ 塊材比熱曲線

4-2-4 超彈性實驗

本研究將箔帶在室溫下進行不同應變量的超彈性拉伸，目的為測試其超彈性的範圍。圖 4- 13 可以看出，在應變量為 1% 下，TNCA Ribbon type I 就已經可以看出明顯的應力應變曲線斜率改變並進入平台區，平台區的出現表示有超彈性展現。繼續增加應變的量至 2%、3%、4%、5%。在 4% 以下的應變，試片皆經過由母相受應力作用而產生應力誘發麻田散體相變態的過程。然而在應變加大到 5% 後，可以發現平台的末端再次出現斜率的改變，這個部分就是麻田散體相的彈性變形區間。故可知此時試片應已全部變為麻田散體相，可以停止實驗。根據最後結果，本次測試得到 type I 箔帶在室溫下的麻田散體相變態應變約為 4.3%。另外值得注意的是即使將試片拉到了 5% 的應變，在卸載過後依然沒有明顯的殘留。

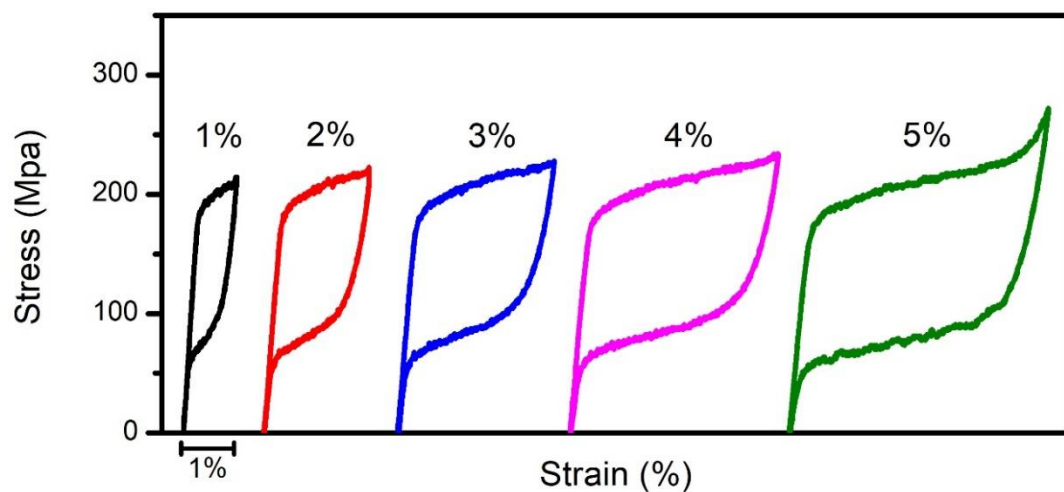


圖 4- 13 TNCA Ribbon type I 超彈性曲線

接著取一固定的應變量，在室溫進行超彈性拉伸，隨後逐次改變環境溫度進行一樣的拉伸，以觀察環境溫度對於超彈性性能的展現有何影響與關係，本實驗取的环境溫度點為 30°C、40°C、50°C、60°C、70°C。過後將各溫度下的臨界應力與溫度作圖，便可以得到 Clausius–Clapeyron 斜率。由圖 4-14 應力應變曲線可以看到，在 30°C 時，超彈性曲線如圖 4-13 一般，臨界應力較低並且有明顯的變態平台。隨著環境溫度的增加，可以看出臨界應力會漸漸上升，同時超彈性平台逐漸消失變得不明顯。最後試片在環境溫度為 90°C 時破壞。將各溫度的臨界應力對溫度作圖如圖 4-15。可以得出 Clausius–Clapeyron 斜率約為 6.3MPa/°C。此值與對於同成分奈米晶線材以及塊材的報導結果相似，介於線材的 7.7MPa/K[62]與塊材的 5.4MPa/K[20]之間。根據 Clausius–Clapeyron equation：

$$\Delta S = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right) \cdot \Delta \varepsilon_T \cdot \frac{1}{\rho}$$

Clausius–Clapeyron 斜率取上述之 6.3MPa/°C， $\Delta \varepsilon_T$ 取室溫下平均應變量為 3% 時的麻田散體相變態應變量 2.7%，密度 ρ 以各元素密度乘上原子比計算為 6.6459 g/cm³，則可得 ΔS 為 25.0 J/kg·K。再藉由下列關係式，便可以得到理論彈熱溫降。

$$\Delta T = -\frac{T_{amb}}{C_p} \cdot \Delta S$$

代入 T_{amb} 為環境溫度， C_p 為 0.7 J/g·°C，則計算得知在環境溫度為 25°C、35°C、45°C 時的理論彈熱溫降分別為 10.6°C、11.0°C、11.4°C。

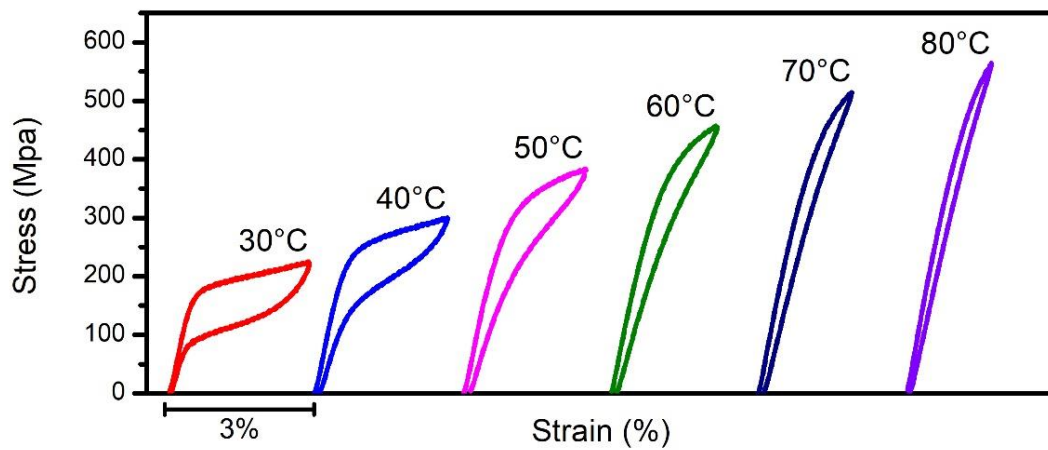


圖 4- 14 TNCA Ribbon type I 各環境溫度超彈性曲線

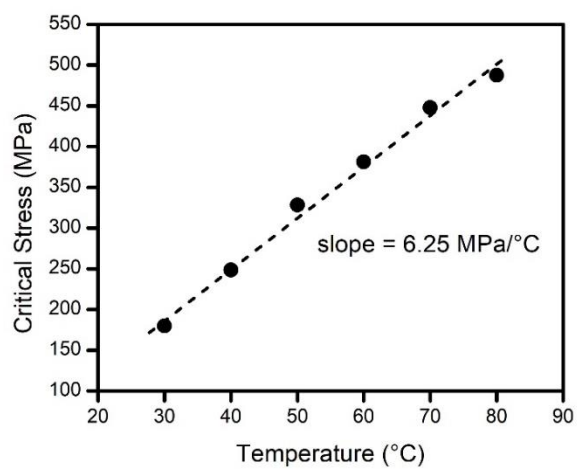


圖 4- 15 TNCA Ribbon type I Clausius–Clapeyron 斜率

4-2-5 形狀記憶效應實驗

除了超彈性實驗，利用形狀記憶效應的測試一樣可以得到 Clausius - Clapeyron 斜率，也可以藉由 Maxwell relation 計算出彈熱效應的理論絕熱溫降。將試片施以不同大小的應力並改變環境溫度，可以得到在不同環境溫度下的應變量變化。取與拉伸試片相同大小的試片以 DMA 進行實驗，應力值為 100MPa、200MPa、300MPa 及 400MPa，試片在應力增至 500MPa 時發生斷裂，結果如圖 4-16。在 100MPa 和 200MPa 都可以看到明顯的相變態現象，且未有明顯的殘留應變，可回復應變分別為 5.2% 與 5.8%，殘留應變為 0.08% 以及 0.28%。不過當應力加大到 300MPa 與 400MPa 後，雖然總應變量也有些微上升，但是殘留應變的增加使可回復應變量反而開始減少，分別降至僅 5.3% 與 4.8%，與小應力的情況對比並無優勢。各應變量與施加應力的關係整理如圖 4-17。在不同的應力下，會使相變態溫度發生改變，以不同應力下的 M_s 與 A_f 溫度取平均代表相變態溫度，將其對施加的應力作成圖 4-18，便可得到溫度誘發麻田散體相變態的 Clausius - Clapeyron 斜率 5.9 MPa/°C，亦介於同成分之線材與塊材之間但較超彈性實驗之計算結果稍小。

將形狀記憶效應曲線中分別代表正變態與逆變態的降溫與升溫曲線分離如圖 4-19，把其斜率對應力積分後也可以得到熵變 ΔS 曲線，並進一步得到在不同環境溫度下的理論溫降 ΔT 。根據 Maxwell relation：

$$\Delta S = \int_0^\sigma \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d\sigma \cdot \frac{1}{\rho}$$

$\partial \varepsilon / \partial T$ 為形狀記憶效應曲線之斜率，將其對應力積分後得到的 ΔS 曲線如圖 4-20 所示，在 400MPa 時正變態與逆變態的最大 $|\Delta S|$ 值分別為 46.9J/kg·K 與 37.1J/kg·K，比 4-2-4 中利用超彈性拉伸實驗數據與 Clausius-Clapeyron equation 計算得到的值 25.0 J/kg·K 大。根據此 ΔS 值代入下式計算可得理論溫降 ΔT 曲線如圖 4-21。

$$\Delta T = -\frac{T_{amb}}{C_p} \cdot \Delta S$$

由此可知在 400MPa 的應力下逆變態最大理論溫降 18.2°C 出現在環境溫度為 69°C 時，該曲線半高寬為 48.5°C，意即溫降大於最大值之半的溫度區間。

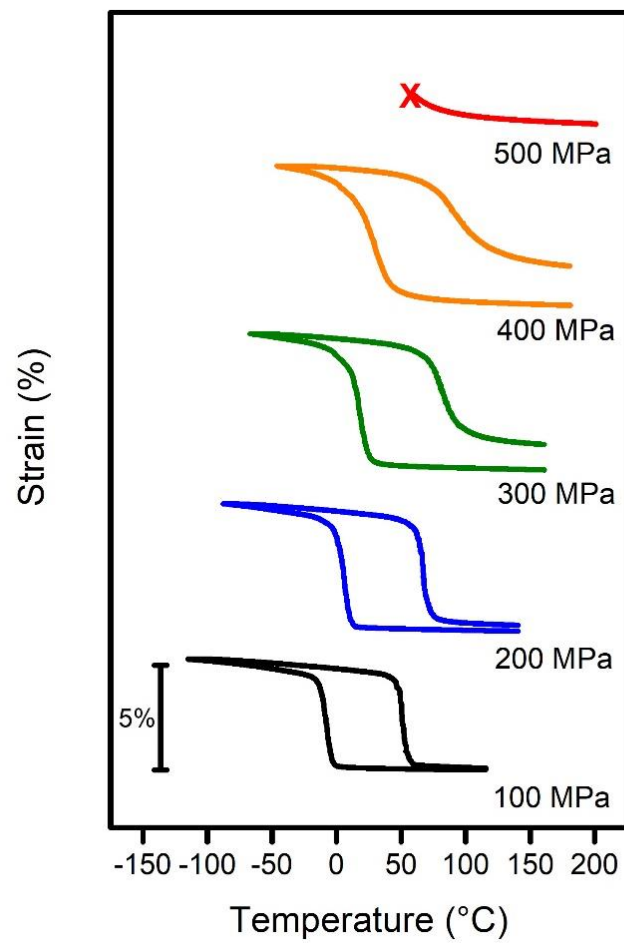


圖 4- 16 TNCA ribbon type I 形狀記憶效應曲線

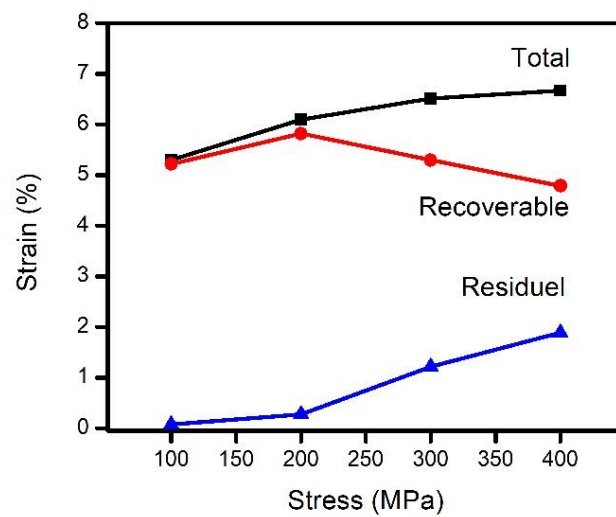


圖 4- 17 TNCA ribbon type I 形狀記憶效應總應變、可回復應變、殘留應變

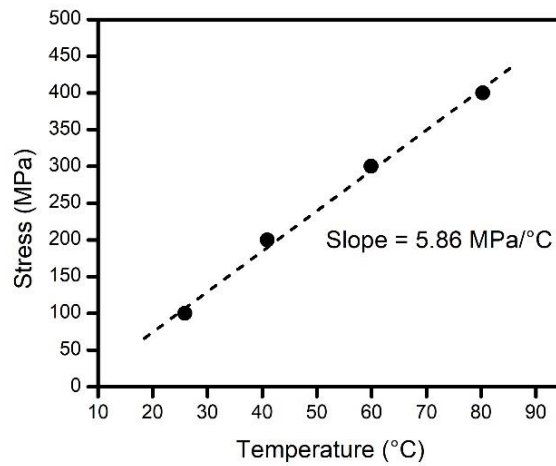


圖 4- 18 TNCA ribbon type I 形狀記憶效應 Clausius–Clapeyron 斜率

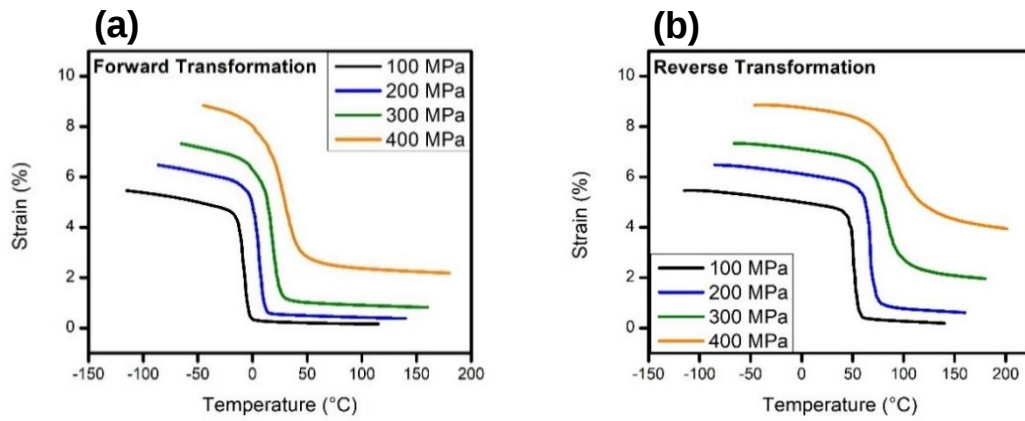


圖 4- 19 TNCA ribbon type I (a) 正變態與 (b) 逆變態過程應變溫度曲線

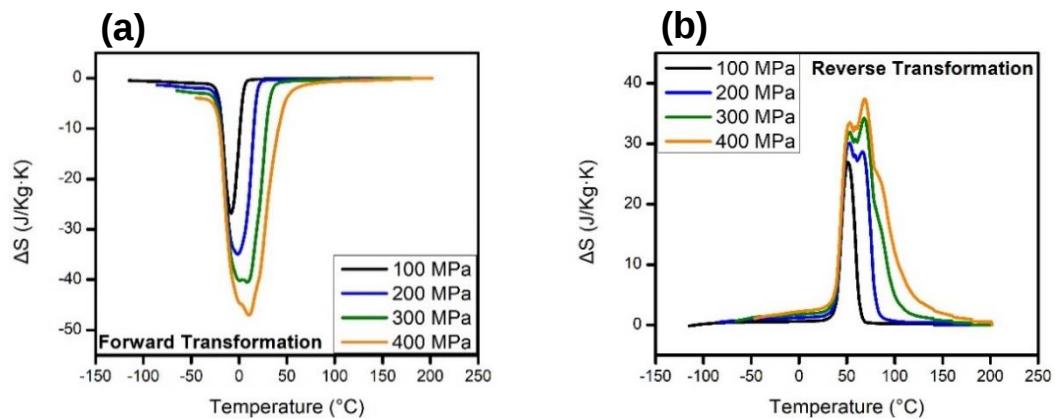


圖 4- 20 TNCA ribbon type I (a) 正變態與 (b) 逆變態之熵變化溫度曲線

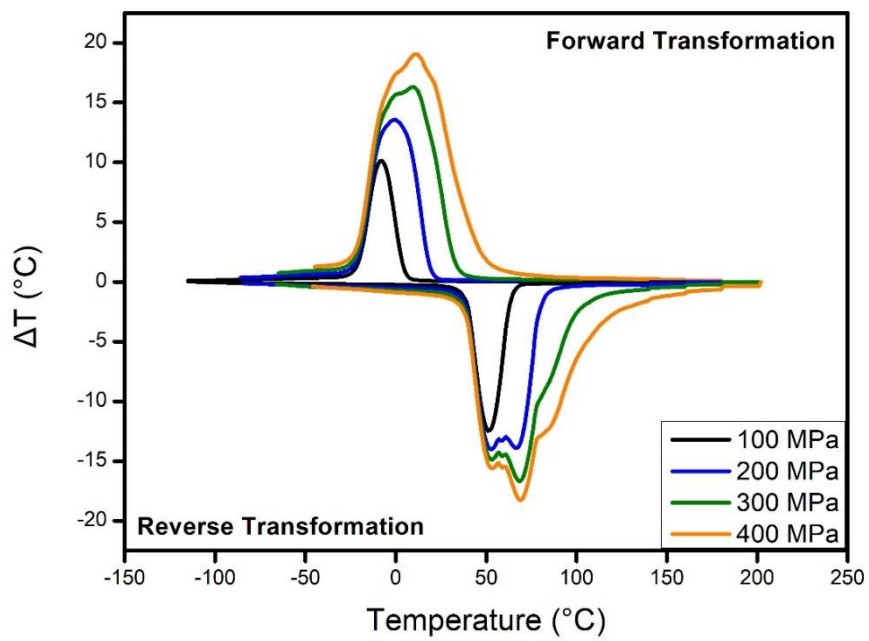


圖 4- 21 TNCA ribbon type I 理論彈熱溫差與環境溫度曲線

4-2-6 彈熱效應實驗

作為固態冷媒最重要的性質之一就是彈熱效應。要測量到良好的彈熱效應表現，需要以足夠快的速度將試片上的應力卸載，以達到絕熱狀態，尤其是在表面積與體積比值大的薄型材料上，如線材、薄膜、箔帶等，會需要更大的卸載速度。過慢的卸載速度會使試片與環境有過多的時間進行熱交換，量測到的溫差會偏小。但是卸載速度也不是越快越好，需要考慮到拉伸設備與試片之間的動態行為，否則會使試片釋放的過程中產生彎曲。另外若卸載速度已經提升至記錄設備的速度上限，則繼續對加快卸載速度也是徒勞。因此本研究先以各個卸載速度測試彈熱溫降的變化，綜合試片的動態行為溫降大小，找出最適合的卸載速度以進行後續測試。先以固定的應變量 1% 進行不同速度的卸載測試，速度以拉伸機上的設定單位 mm/s 為基準取 8 個速度進行量測，分別為 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 mm/s，換算成應變率分別為 7.7×10^{-3} 、 1.61×10^{-2} 、 3.3×10^{-2} 、 5.94×10^{-2} 、 9.08×10^{-2} 、 1.86×10^{-1} 、 3.91×10^{-1} 、 $7.9 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。由圖 4- 22 的結果可以看出，在卸載速度慢時，除了溫降會比較小之外，達到熱平衡所需要的時間也會比較長，在卸載速度低於 $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 時都有這個問題，其中以卸載速度最慢的 $7.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 者最為明顯，溫降甚至未達 1°C ，可見這些速度是不足以使箔帶達到絕熱狀態的。當卸載速度提升至 $6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 後，彈熱溫降都比較接近，即使速度提升為 20 倍快，溫降依然是落在 1.3°C 至 1.4°C 之間這個範圍內。由此可知，卸載速度大於 $6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 後便已處於有效的絕熱狀態，再繼續加快卸載速度的效益不大。本研究的測試發現，溫降的最大值出現在應變率為 $3.91 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的 1.4°C ，且此速度約為試片不會發生衝過頭或是彎曲的上限值，當速度加快到 $7.9 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 後，因為瞬間釋放的速度過快，試片會將難以控制與紀錄，推測這也是其溫降幅度小於前者的原因之一。故本研究的彈熱效應實驗選用約 $3 \sim 4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的應變率進行。

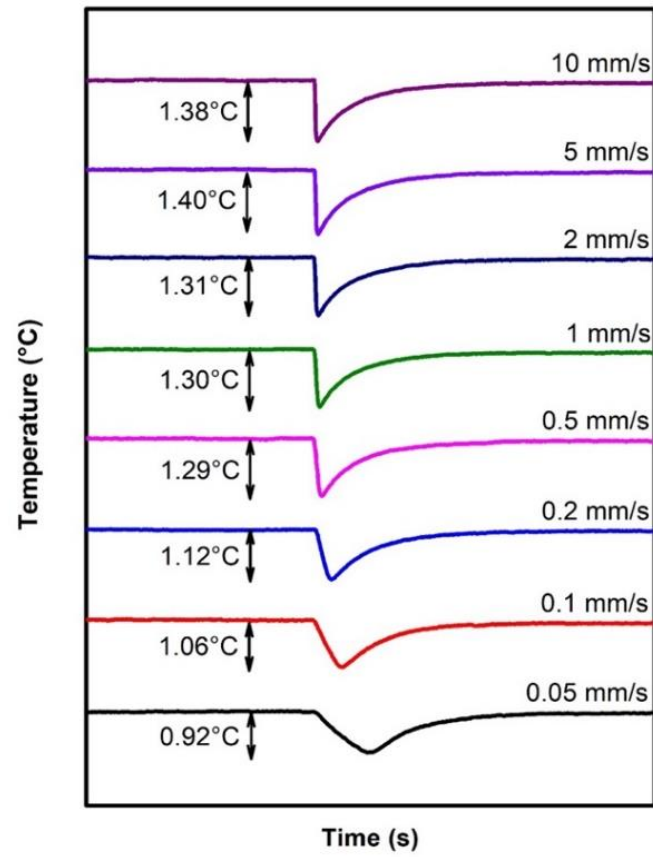


圖 4- 22 各卸載速度之彈熱溫度變化

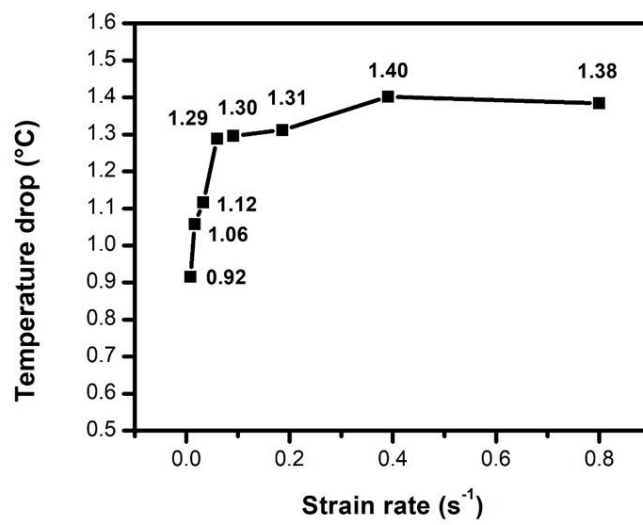


圖 4- 23 卸載應變率與彈熱溫降關係圖

接著在室溫 25°C、30°C、35°C、40°C、45°C 等不同環境溫度下實際測量 TNCA Ribbon type I 的絕熱溫降表現，皆拉到應變量為 3% 後釋放，結果如圖 4-24。根據實驗結果可以發現雖然是同樣的應變量，但是在 25°C 和 30°C 時的絕熱溫降明顯不如更高環境溫度下來的多。會出現這樣的現象是因為在箔帶快速卸載的瞬間，降溫的效果巨大使得試片整體的溫度降到低於材料之 A_f 溫度，反而導致麻田散體的逆變態不完全。在只有局部的麻田散體得以產生彈熱效應的情況下，自然沒辦法得到大的絕熱溫降。因此當繼續提高環境溫度，便可讓材料在瞬間發生麻田散體逆變態後的最低溫依然高於材料 A_f 溫度，保證了完全的相變態與彈熱效應發生，故在環境溫度為 35°C~45°C 這個區間時，絕熱溫降皆可達 10°C 以上。不過當環境溫度提升至 50°C 時，彈熱效應的溫降有了明顯的下降，這應是因為受到環境溫度的提升，試片的麻田散體相變態效果變差，對照圖 4-14 同溫度下的超彈性曲線，麻田散體相變態平台區已大幅傾斜，使其溫降明顯受限。

將測得的彈熱溫降實驗值與透過 Clausius–Clapeyron equation 以及 Maxwell relation 算出的理論值進行比較。實驗所測得的最大值為 10.5°C，出現在 35°C 時。根據 Clausius–Clapeyron equation，在 35°C 時的理論值為 11.0°C，可以發現理論值與實驗值十分接近。儘管實驗值與理論值接近或為計算以及試片個體差異所致，但由於兩者皆同為利用拉伸機以應力誘發麻田散體相變態，兩項實驗所進行的機制與環境十分相似且計算所帶入之應變量亦為真實拉伸應變量，故仍具有參考價值。這樣的現象足以證明熱量透過夾具以及空氣的散失並不嚴重。但若是參考 Maxwell relation 算出的理論值 18.2°C，就與 Clausius–Clapeyron equation 理論值以及實驗值有較大落差。Maxwell relation 利用形狀記憶效應曲線計算，而形狀記憶效應為熱誘發麻田散體相變態，能夠進行完全的相變，因此會有較大的熵變與溫降。應力誘發麻田散體相變態則因內部缺陷等因素，較難保證百分之百的相變態，因此造成了兩個理論值的差異。

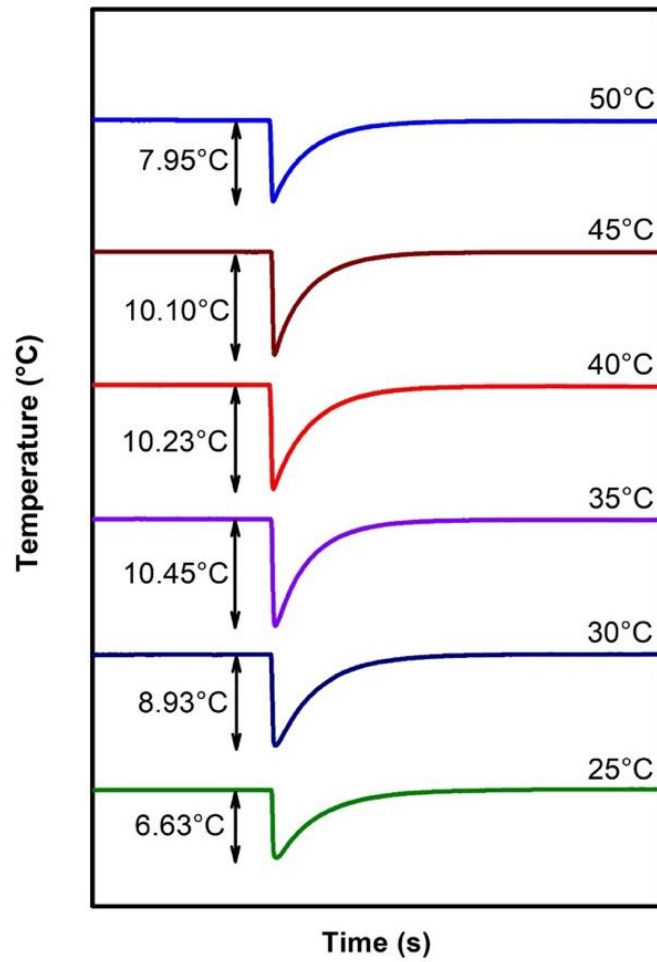


圖 4- 24 各環境溫度下的彈熱溫度變化

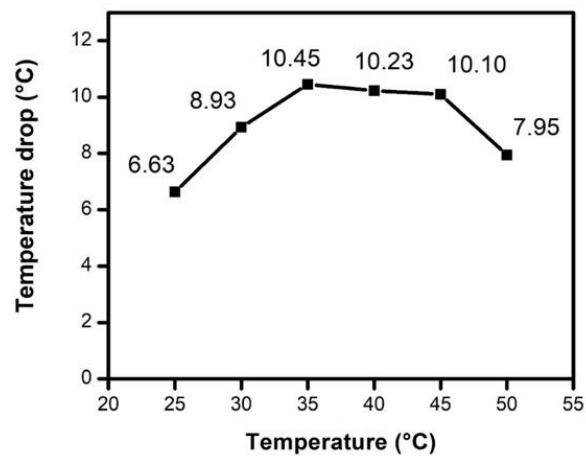


圖 4- 25 環境溫度與彈熱溫降關係圖

4-2-7 熱循環穩定性

形狀記憶合金在實際應用場景裡，常常會需要經歷多次反覆的相變態，因此其穩定性也將是一項重要的指標。圖 4- 26 為 TNCA Ribbon type I 箔帶在 100°C 到 -100°C 區間內循環 100 次後的 DSC 結果，並未發現明顯的曲線變化。相變態峰溫度隨循環次數變化整理於圖 4- 27， M_p 由第 1 次循環的 -5.5°C 變化為第 100 次循環的 -4.8°C， A_p 則由 12.4°C 變化為 11.3°C，兩者皆未有沒有變化，變化量分別為 +0.7°C 與 -1.1°C。由實驗結果可見，經過 100 次熱循環之後相變態溫度變化小，有良好的熱循環穩定性。

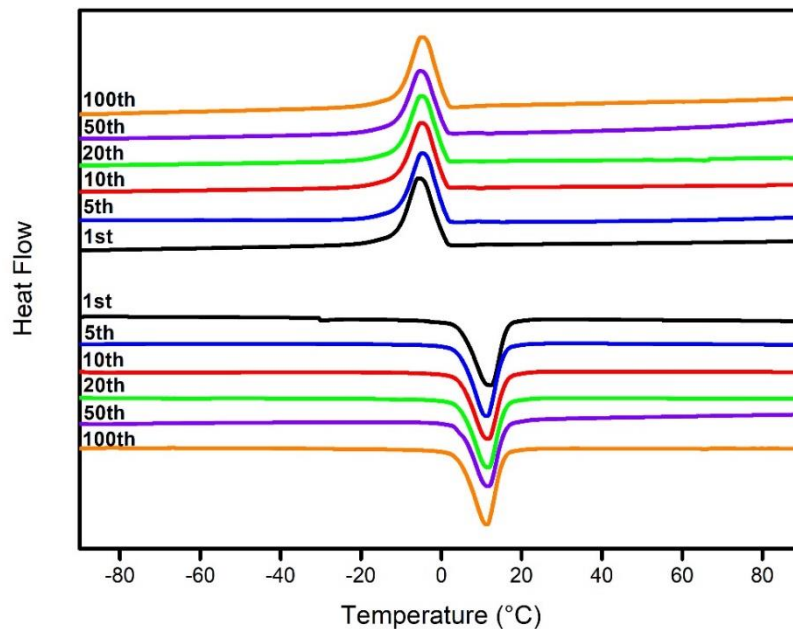


圖 4- 26 第 1、5、10、20、50、100 次熱循環 DSC 曲線

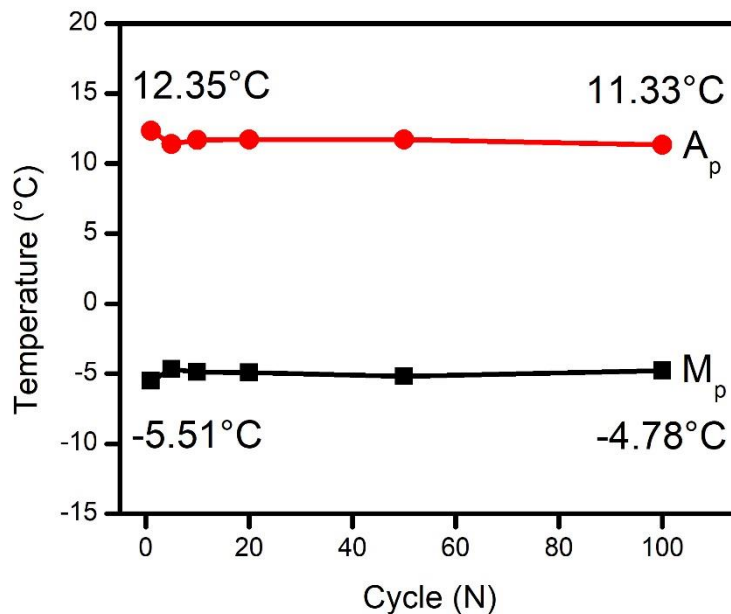


圖 4-27 熱循環次數與變態溫度關係圖

4-2-8 應力循環穩定性

在形狀記憶合金的固態致冷應用中，材料將被反覆施以應力使其相變態。然而在相變態過程中，材料可能會產生差排的堆積並出現殘留應變。本實驗對 TNCA Ribbon type I 箔帶反覆進行 3% 的超彈性循環拉伸，觀察其應變殘留狀況，結果如圖 4-28。相比於熱循環實驗的優異穩定性，TNCA Ribbon type I 箔帶在應力循環的過程中相對較容易產生性能的衰退。在前 50 個循環中殘留應變累積較快，尤其是在前 20 次循環內。在第 50-100 次循環中殘留應變的累積已趨於穩定，最終在第 100 次循環結束時有約 0.64% 的累積殘留應變，詳細殘留應變累積過程如圖 4-29。除了累積殘留應變之外，圖 4-29 亦整理了臨界應力隨循環次數的變化情形。與殘留應變相同，臨界應力的下降幅度在前 50 次循環內較大，並以前 20 次循環最為明顯。初始之臨界應力為 182.2MPa，在經過 100 次循環之後下降為 156MPa，下降幅度為 14.4%。

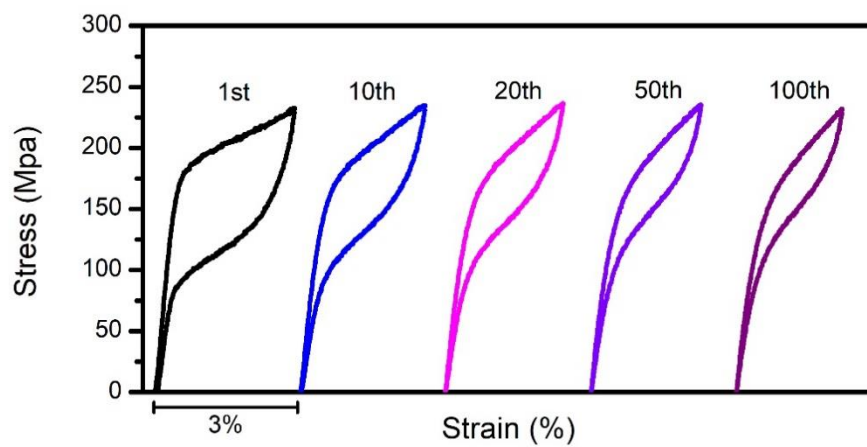


圖 4- 28 第 1、10、20、50、100 次應力循環超彈性曲線

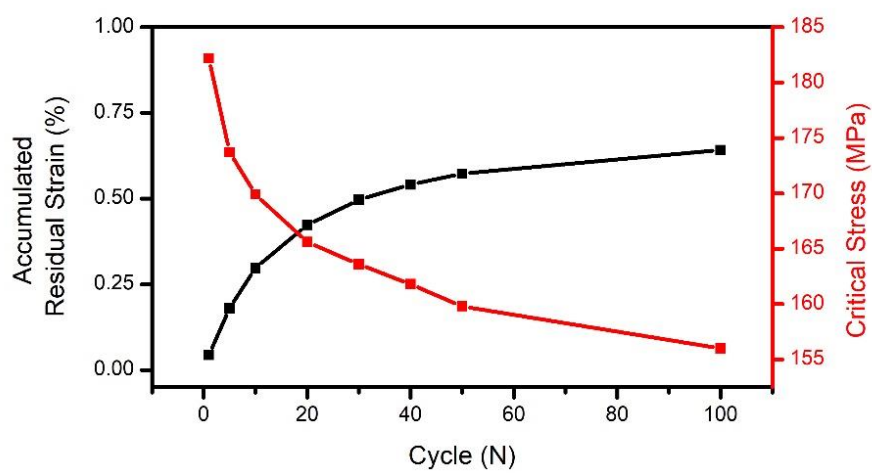


圖 4- 29 應力循環次數與累積殘留應變關係圖

4-2-9 小結

TNCA Ribbon type I 噴鑄狀態下即具明顯相變態，變態溫度為 $M_s=2.6^{\circ}\text{C}$ ， $M_f=-10^{\circ}\text{C}$ ， $A_s=9.7^{\circ}\text{C}$ 以及 $A_f=16.3^{\circ}\text{C}$ ，微結構呈柱狀晶粒， C_p 為 $0.7\text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ 。常溫下的超彈性拉伸在 1% 就已經出現超彈性，在 5% 出現麻田散體的彈性變形，麻田散體相變態過程的應變量為 4.3%。變溫下進行 3% 應變超彈性拉伸，於環境溫度升至 90°C 時斷裂，可得 Clausius–Clapeyron 斜率為 $6.3\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$ 。形狀記憶效應實驗顯示在 200 MPa 前都有明顯的相變態現象且無明顯殘留應變，在 200MPa 時的可回復應變量為 5.8% 且殘留為 0.28%，以 M_s 與 A_f 取平均計算出 Clausius–Clapeyron 斜率為 $5.9\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$ 。根據 Clausius–Clapeyron equation 計算出理論最大溫降在 35°C 的環境下為 11.0°C ，以 Maxwell relation 計算則得到理論的溫降最大值為 18.2°C 。實驗中，在 35°C 下由 3% 的應變量快速釋放可以得到 10.5°C 的絕熱溫降，在 40°C 下與 45°C 下同樣有大於 10°C 的溫差。這三個數值的差異來自於 Maxwell relation 的計算來自於熱誘發麻田散體相變態，Clausius–Clapeyron equation 的計算與實驗值皆來自應力誘發麻田散體相變態，故未能完全相變態使後兩者較為接近且與前者差距較大。熱循環穩定性良好，經歷 100 次的熱循環相變態溫度皆未有明顯的改變，應力循環穩定性表現稍差，經歷 100 次的 3% 應變的超彈性循環後有 0.64% 的殘留應變，臨界應力則有 14.4% 的下降。



4-3 TNCA Ribbon type II

4-3-1 微結構觀察

將 TNCA Ribbon type II 研磨並腐蝕之後觀察沿其 TD 方向觀察。在掃描式電子顯微鏡影像圖 4-30a 中可以看出 type II 箔帶內部也有類似圖 4-4c 的渦卷結構與細晶結構。但在圖 4-4 的箔帶中，渦卷出現得相當密集，且明顯會在自由側造成類似海浪的巨大凸起結構，這與 type II 中密度低且只蘊藏在內部的型態有所不同。這表示雖然 type II 箔帶也具有相似的特質，也就是在噴出的瞬間壓差較大(對流旺盛與銅輪側的細晶結構)且加熱程度較高(金屬液流動性較高)，但程度上是低了許多。而且由圖中之晶界可以發現晶界其實是穿過了渦卷本身的，因此可知渦卷的結構並不影響晶界的生成，依然是柱狀晶的型態。事實上在某些區域，type II 箔帶也有與 type I 相似的結構，如圖 4-30b。因此在結構方面，type II 箔帶除具有加熱程度較高與壓差較大的跡象之外，與 type I 並無顯著差異。

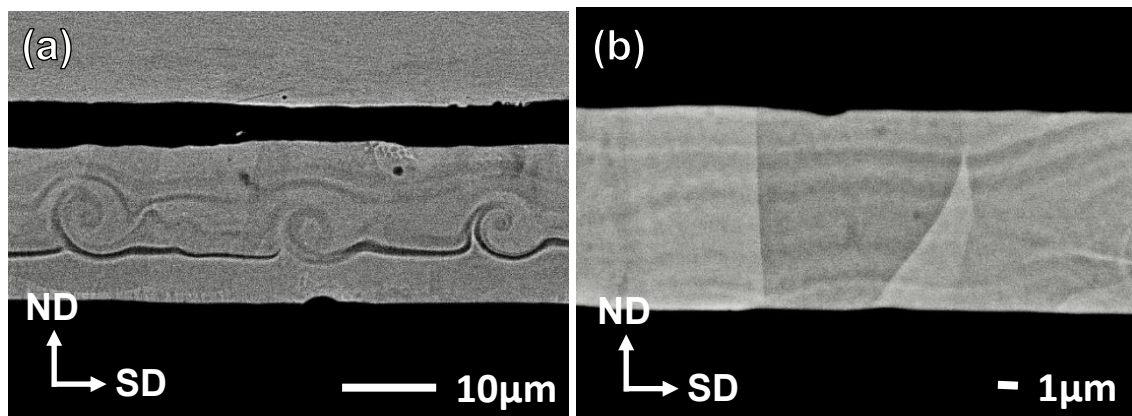


圖 4-30 TNCA ribbon type II 不同區域之 SEM 影像

4-3-2 晶體結構與成分分析

首先，以 XRD 進行 TNCA Ribbon type II 箔帶結晶狀況的確認。同樣是在室溫下分析冷速較快的銅輪側表面，得到 B2 結構的結果，因此確認 type II 箔帶也是已經完全結晶的 B2 結構。

因為在為結構中出現了如圖 4- 30a 一般的渦卷結構，因此有必要確認其厚度方向上的成分均勻性。與 type I 同樣以 EDS 沿厚度，也就是 ND 方向的直線上進行成分分析，但考量 SEM 的經度因此該線並未穿過渦卷本身。由圖 4- 32 可以看出即使是出現了渦卷的結構，沿厚度上的成分變化依然是均勻不受影響的，也呼應了晶粒能跨越渦卷而長成柱狀的現象。再繼續以 EPMA 對其進行定量的成分分析，隨機取四個點量測取平均後得到如表 4- 2 的結果。

對比 TNCA Ribbon type I 箔帶，type II 箔帶的 Ti 含量較低，Ni 含量較高，Si 的含量也比較高。較高 Si 含量與 4-3-1 所述之箔帶內部渦卷結構皆可顯示其具有比較高的加熱溫度，因為較高的加熱溫度會使 TiNi 基金屬液與石英管反應而把 Si 元素溶入其中，並且較高的溫度使流動性變高，造成了結構上的明顯的流動痕跡。如所述 2-7-4，在近等原子比 TiNi 合金中，Si 元素的出現會使基地中有很多 Ti_2Ni 析出物析出，使基地的 Ni 含量相對升高[84, 85]。此現象符合此處所觀察到的現象，確認了 type I 與 type II 的差別。

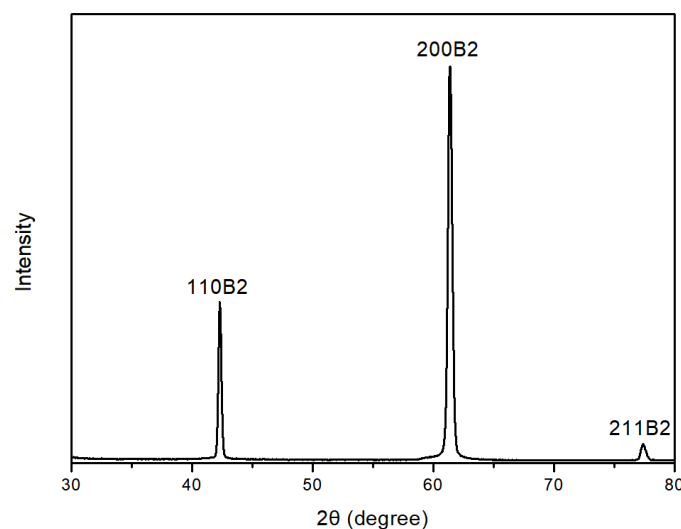


圖 4- 31 TNCA Ribbon type II XRD 繞射峰

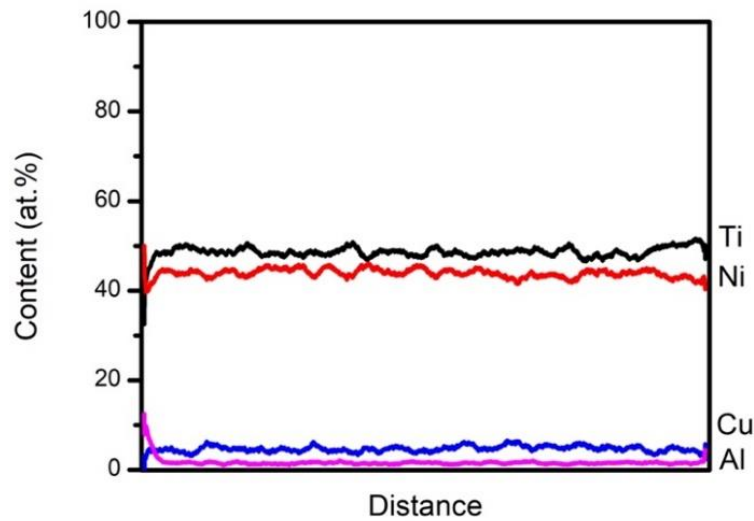


圖 4- 32 TNCA Ribbon type II 延 ND 方向成分變化

表 4- 2 TNCA ribbon type II EPMA 成分組成

	Ti	Ni	Cu	Al	Si
1	50.2045	42.8464	5.1302	1.145	0.674
2	50.2626	43.4362	4.9036	1.0499	0.3476
3	49.8169	43.4759	4.9827	1.1523	0.5722
4	50.4709	43.1511	4.8888	1.0514	0.4378
Avg	50.188725	43.2274	4.976325	1.09965	0.5079

4-3-3 相變態溫度量測

圖 4- 33 為 TNCA ribbon type II 箔帶以差示掃描量熱法得到的相變態溫度結果。與 type I 箔帶相比，type II 箔帶的相變態峰很不明顯，變態溫度也比較低。這是因為在 type II 箔帶中的 Ni 含量比較高，造成相變態溫度較低。另外相變態峰不明顯的現象可能來自於凝固前的高流動性所造成的內部缺陷，因此藉由時效的處理可以讓相變態峰變得更明顯。另外，因其 Si 含量明顯較高，因此也有可能是高的 Si 含量使基體產生眾多微小的富 Ti 析出物，使得麻田散體相變態被抑制所致。

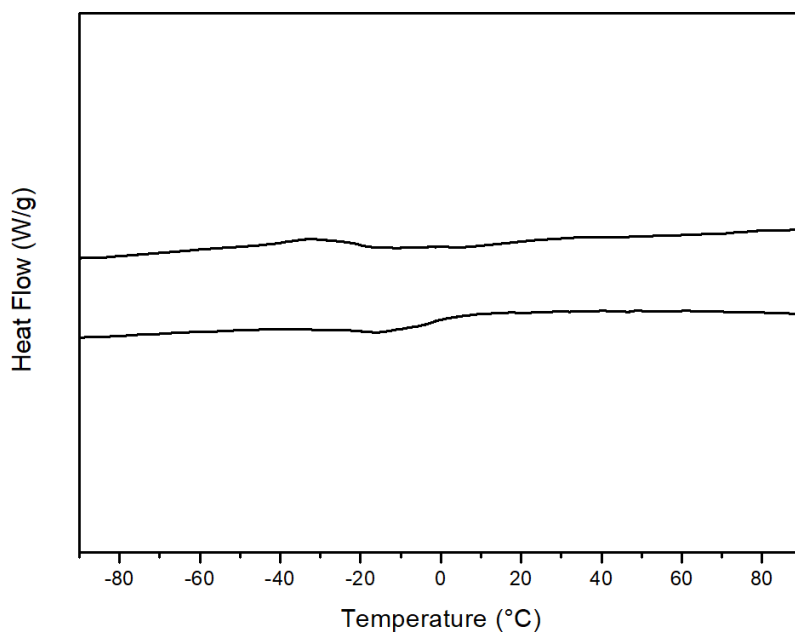


圖 4- 33 TNCA ribbon type II DSC 曲線

4-3-4 時效處理

由於在 TNCA Ribbon type II 在噴鑄狀態下相變態峰十分不明顯，因此本研究中對此類箔帶進行時效處理，並再次以 DSC 以及 SEM 影像觀察其變態溫度與微結構的變化情形。

分別在 500°C、600°C 與 800°C 下對 TNCA Ribbon type II 時效 1 小時、6 小時、24 小時、72 小時及 120 小時。圖 4- 34 為 500°C 時效之 DSC 結果，發現相變態峰隨著時效時間的增加有逐漸變得明顯，並且不管是麻田散體相變態或是逆變態的峰皆略為向高溫移動。這應該是因為透過時效處理，有更多富 Ni (Ni 含量 > 50 at.%) 的析出物自基地中析出，使基地的 Ti 成份比例升高而導致變態溫度上升。為了瞭解是微結構裡什麼樣的析出物改變了相變態溫度，故將 500°C 時效 120 小時的試片進行研磨拋光以利用掃描式電子顯微鏡觀察，影像如圖 4- 35。但依然未能觀察到明顯的析出物，應是因為析出物的尺寸仍過於微小。

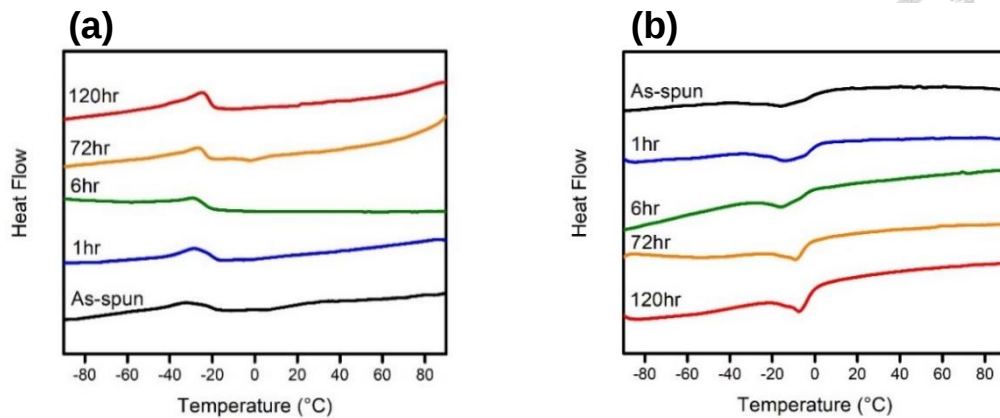


圖 4- 34 TNCA ribbon type II 500°C 時效 DSC (a) 降溫及 (b) 升溫曲線

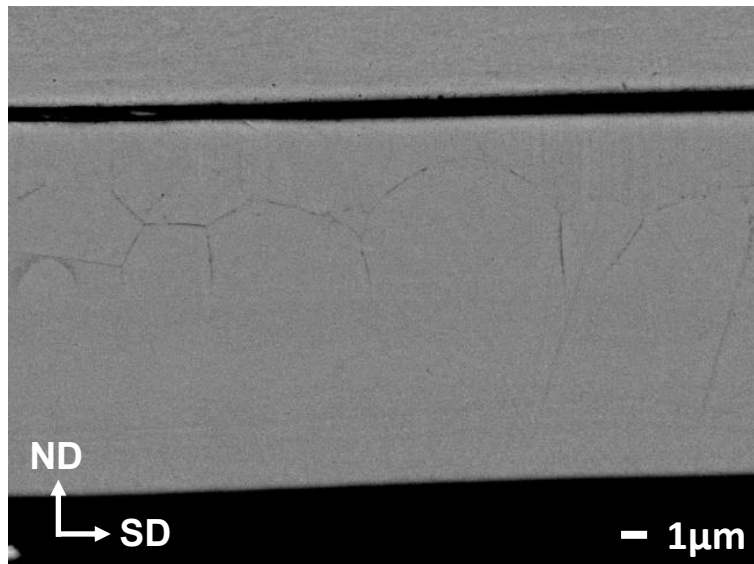


圖 4- 35 TNCA ribbon type II 500°C 時效 120 小時 SEM 影像

有鑒於 500°C 下的時效未能觀察到明顯的相變態溫度變化與析出物影像，因此嘗試以 600°C 進行時效並觀察。圖 4- 36 為 600°C 時效的結果。由相變態峰的變化可以觀察到在經過一個小時的時效之後，相變態峰就有變得明顯很多，隨著時效時間的增加，相變態溫度會先往高溫移動，再漸漸走向低溫。起初相變態溫度偏向高溫的趨勢與 500°C 時效者相似，應是富 Ni 析出物造成基地 Ti 含量上升。而後相變態溫度開始偏向低溫，此時可能是富 Ti 析出物開始析出，導致基地 Ti 含量開始下降，或是富 Ni 析出物所造成的周圍應力場所致。在時效 120 小時後的降溫曲線會出現兩個峰，應是因為過度的析出導致成分不均勻。一樣取 600°C 下時效 120 小時的試片以掃描式電子顯微鏡進行微結構觀察，影像為圖 4- 37。而對

比 500°C 時效者，最明顯的差異在於可以明顯的觀察到兩種析出物。在晶粒內有明顯的白色針狀析出物，另有很多黑色的針狀析出物，主要集中在晶界上。

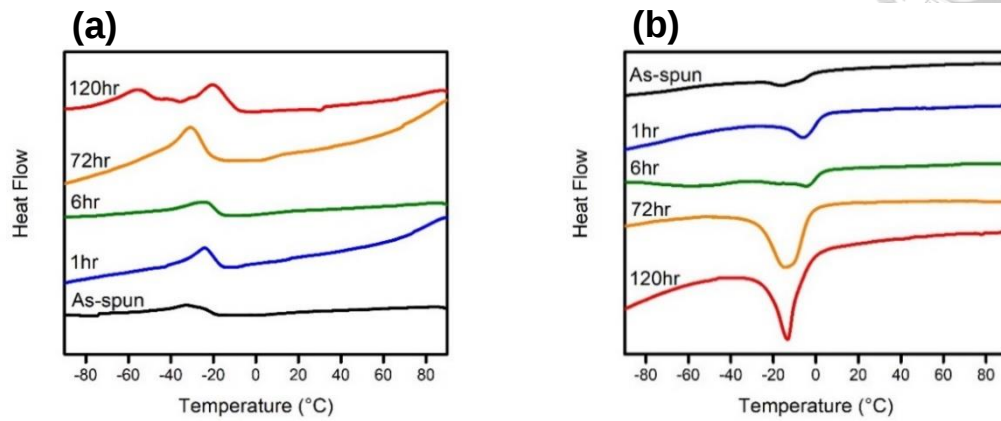


圖 4- 36 TNCA ribbon type II 600°C 時效 DSC (a) 降溫及 (b) 升溫曲線

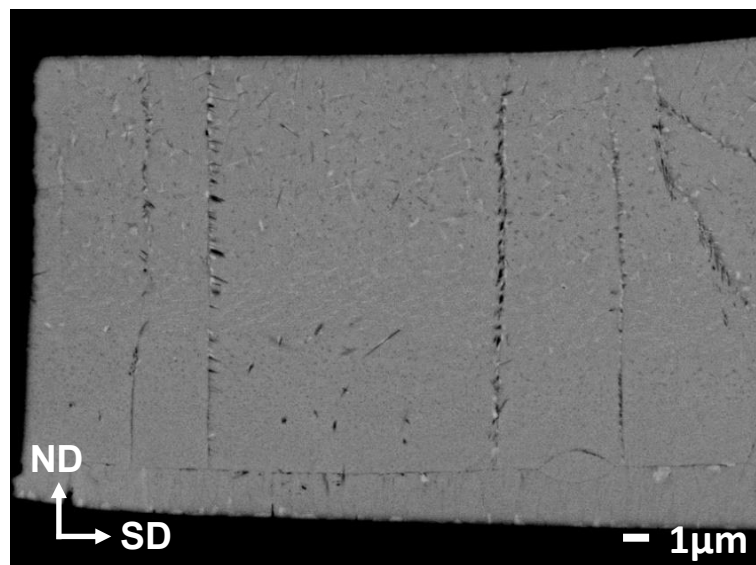


圖 4- 37 TNCA ribbon type II 500°C 時效 120 小時 SEM 影像

為了能夠更清楚的觀察到析出物的生長情形與成分，再將箔帶 800°C 進行 120 小時的時效處理並進行相變態溫度與掃描式電子顯微鏡影像的觀察。觀察圖 4- 38，此時的箔帶在背向散射影像裡可以清晰地看出嚴重的析出現象，其中在箔帶的兩側表面處以及內部可以發現大量的大型白色塊狀析出物，經過 EDS 確認其成分比例為 $\text{Ti} : (\text{Ni,Cu}) = 1 : 2$ ，為 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2$ 析出物。在晶界上以及晶粒內有大量的黑色顆粒，EDS 顯示其比例為 $\text{Ti} : \text{Ni} = 2 : 1$ ，應為 Ti_2Ni 析出物。另外可以觀察到經過 800°C 時效 120 小時之後，晶粒有明顯的成長，已經由細長的柱狀晶變為形狀較不規則的大型晶粒。在大量析出物產生的情況下，成分與結構已經被大量改變，因此在 DSC 上已經無法觀察到相變態的峰。基地的成分經 EDS 分析結果為 $\text{Ti} : (\text{Ni,Cu}) = 47 : 53$ ，富 Ni 的基地亦與 500°C 時效時間較長者出現的相變態溫度下降現象相符。

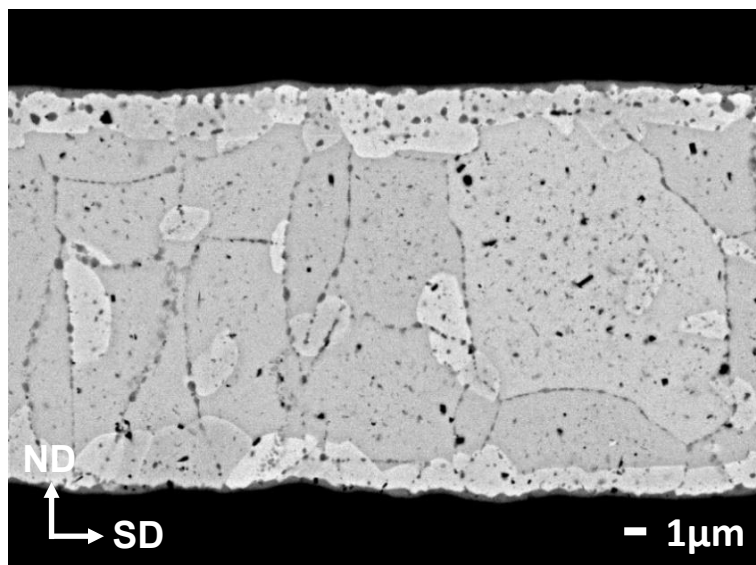


圖 4- 38 TNCA ribbon type II 800°C 時效 120 小時 SEM 影像

4-3-4 拉伸實驗

圖 4-39 為噴鑄 TNCA Ribbon type II 在室溫下進行拉伸試驗的結果。可以發現由於其相變態溫度較低，因此拉伸並沒有超彈性的現象出現，其最大彈性應變約可達 1% 且此時的應力為 650MPa 左右。試片在 2% 應變的拉伸過程中破壞斷裂。

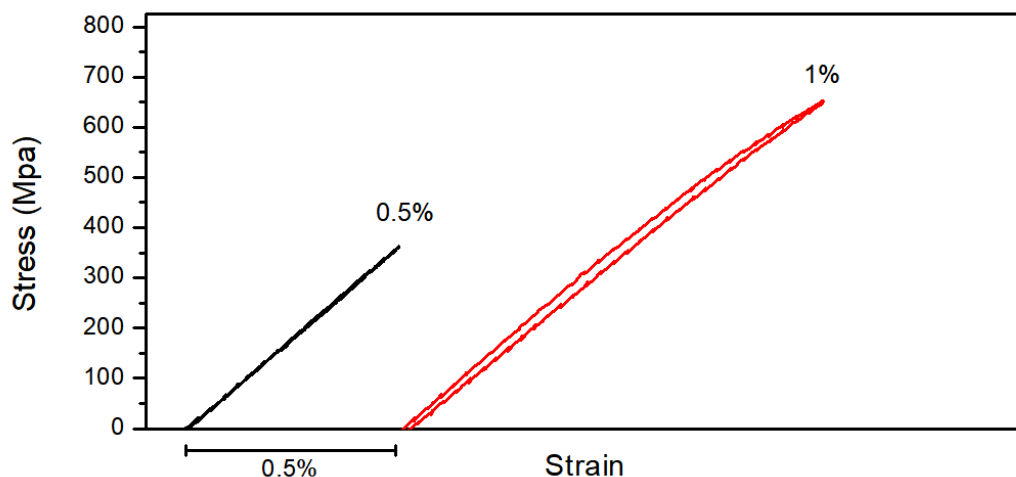


圖 4-39 TNCA ribbon type II 拉伸應力應變曲線

4-3-5 形狀記憶效應實驗

將 TNCA ribbon type II 以 DMA 進行形狀記憶效應的測試，施以不同的應力並改變溫度以誘發其麻田散體相變態，應力設定為 150 MPa、300 MPa、450 MPa、600 MPa，結果如圖 4-40。因經過先前測試，在 100MPa 時曲線仍大致呈線性關係，僅能稍稍看到相變態的出現，因此本實驗以 150MPa 作為起始應力值。在 150MPa 下箔帶已稍稍可標記出相變態發生的溫度點，當應力加到 300MPa 以上時，則可以明顯得看出相變態的現象，相變態溫度會隨著應力的增加而上升。圖 4-41 為總應變、可回復應變以及殘留應變的統計。試片 300MPa 以下皆無明顯殘留應變產生，當力量加大到 450MPa 時有 5.2% 的可回復應變與有 0.21% 的殘留應變，在 600MPa 時則有 5.4% 的可回復應變以及 0.46% 的殘留應變。另外，相變態的溫度會隨著應力的增加而改變，兩者之間的關係可以用 Clausius - Clapeyron 描述。取 M_s 與 A_f 溫度的平均作為相變態溫度的代表，與對應的應力值作圖可得到圖 4-42 的 Clausius - Clapeyron 斜率為 $6.80\text{Mpa}/^\circ\text{C}$ 。此值較 type I 箔帶所測得之

6.3MPa/K 與 5.8MPa/K 稍大，但不管是 type I 或是 type II 箔帶的斜率都是介於同成分線材的 7.7MPa/K[62]與塊材的 5.4MPa/K[20]之間。

利用形狀記憶效應曲線代入 Maxwell Relation 可以計算得到箔帶的理論最大彈熱溫差。將正變態與逆變態曲線分離如圖 4- 43，根據 Maxwell relation：

$$\Delta S = \int_0^\sigma \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d\sigma \cdot \frac{1}{\rho}$$

將其斜率對應力積分可得圖 4- 44 的熵變 ΔS 曲線。由圖可知在 600MPa 時正變態與逆變態的最大 $|\Delta S|$ 值分別為 30.5J/kg·K 與 26.0J/kg·K。以熵變曲線經由關係式：

$$\Delta T = -\frac{T_{amb}}{C_p} \cdot \Delta S$$

計算可以得到圖 4- 45 的理論最大溫降曲線，其中應力 600MPa 的曲線顯示，試片在 4.9°C 時會有最大的理論溫降 10.3°C，且半高寬為 81.9°C。

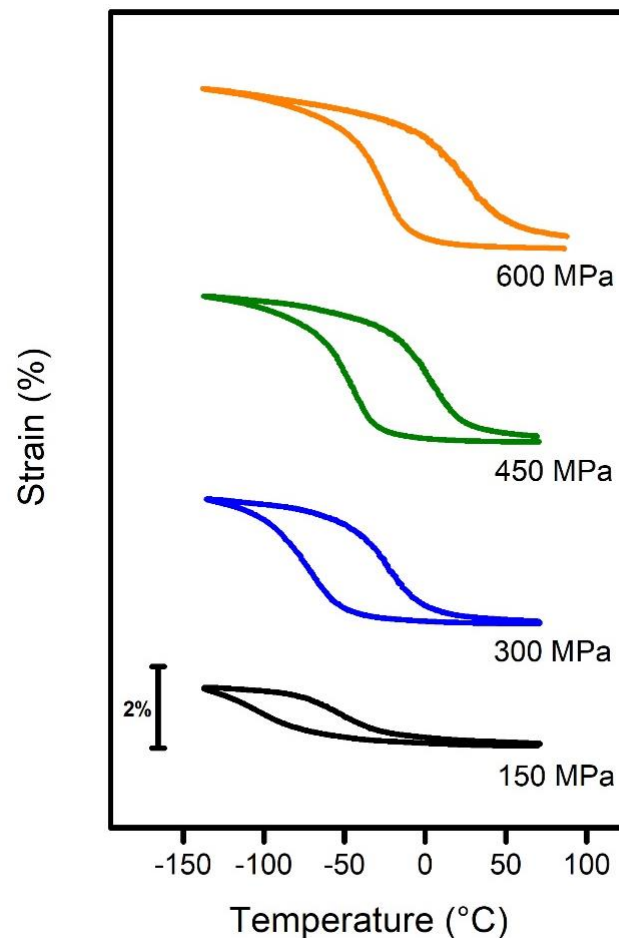


圖 4- 40 TNCA ribbon type II 形狀記憶效應曲線

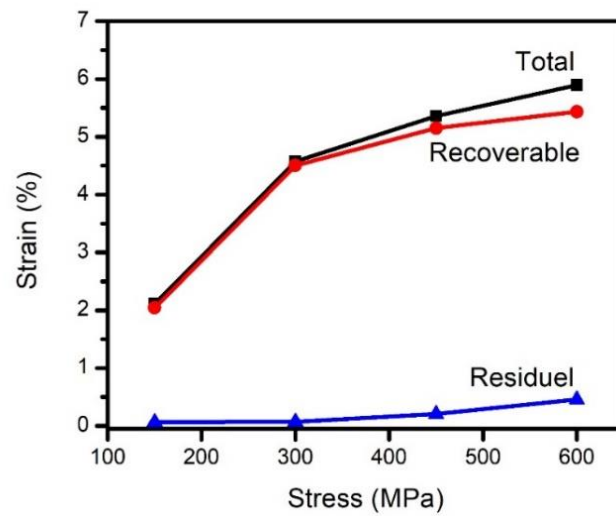


圖 4- 41 TNCA ribbon type II 形狀記憶效應總應變、可回復應變、殘留應變

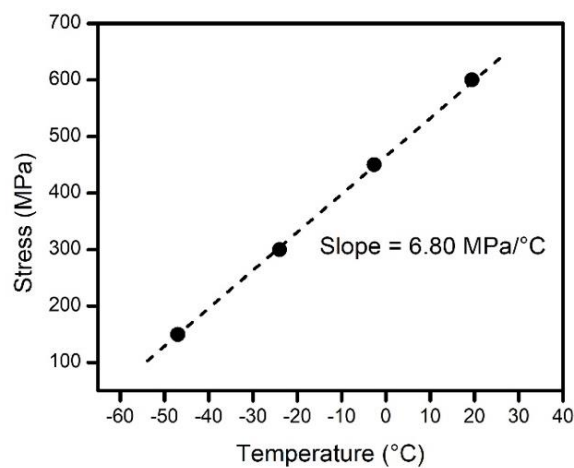


圖 4- 42 TNCA ribbon type II 形狀記憶效應 Clausius–Clapeyron 斜率

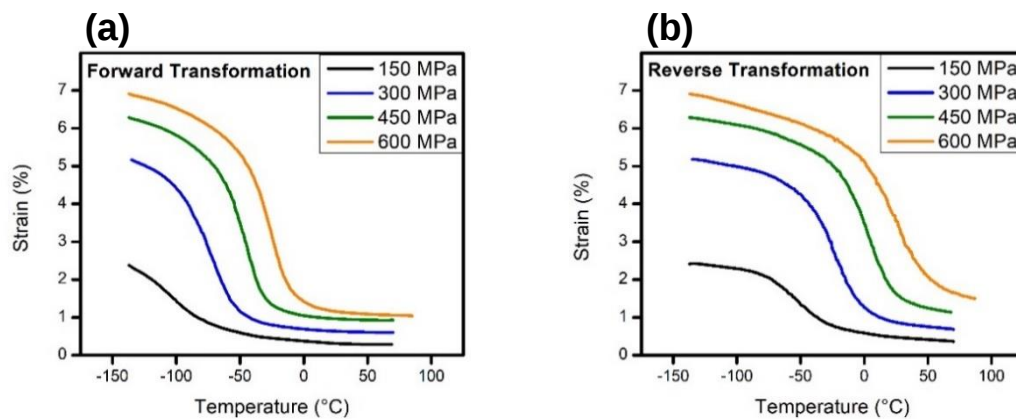


圖 4- 43 TNCA ribbon type II (a) 正變態與 (b) 逆變態過程應變溫度曲線

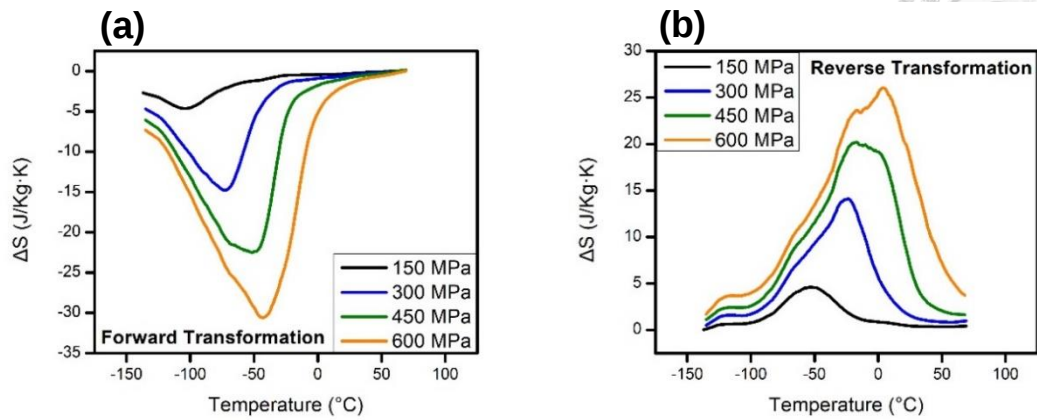


圖 4-44 TNCA ribbon type II (a) 正變態與 (b) 逆變態之熵變化溫度曲線

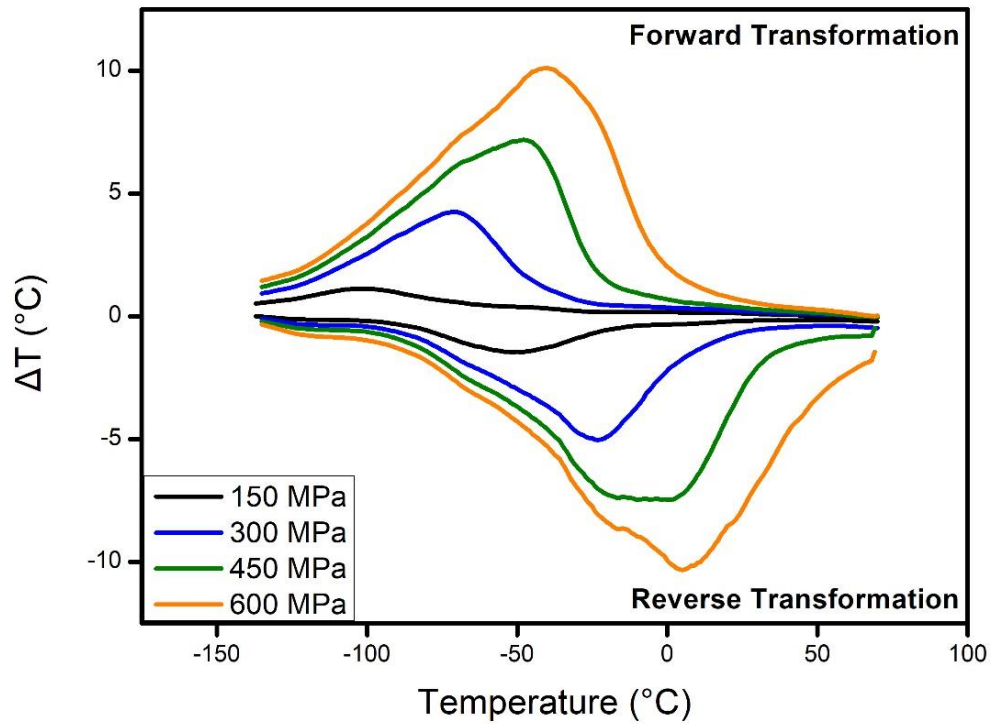


圖 4-45 TNCA ribbon type II 理論彈熱溫差與環境溫度曲線

4-3-6 小結

TNCA Ribbon type II 成分上 Ni 元素的含量較高，使得箔帶的變態溫度較低。箔帶內的少量渦卷結構與成分上較高含量的 Si 元素顯示在熔融紡絲的過程中有較高的加熱程度與噴出壓差，故金屬液流動性高以及與石英管反應程度高。除變態溫度低之外，變態峰也十分不明顯，這應是受內部缺陷多的影響，透過時效消除缺陷可以讓變態峰變得更明顯。500°C 時效 72 小時與 600°C 時效 1 小時便可以讓相變態峰明顯出現。箔帶經過 500°C 時效 120 小時無明顯析出物出現，600°C 時效 120 小時則可明顯看到晶粒內與晶界上有兩種析出物出現，800°C 時效 120 小時則晶粒成長為不規則粒狀，且析出大量 Ti_2Ni 與 $Ti(Ni,Cu)_2$ 。將噴鑄狀態箔帶進行拉伸實驗，最大彈性應變可達 1%，應力為 650MPa。形狀記憶效應實驗顯示在應力升至 150MPa 時便可觀察到相變態，增加應力直到 300MPa 都未有明顯殘留出現且相變態明顯。450MPa 與 600MPa 的應力下分別可以貢獻 5.2% 及 5.4% 可回復應變，且前者殘留應變僅有 0.21%。計算本實驗之 Clausius - Clapeyron 斜率為 6.80Mpa/°C，以 Maxwell relation 計算逆變態的理論最大熵變為 26.0J/kg·K，可產生 10.3°C 的理論絕熱溫降。

4-4 Ti₅₀Ni₄₄Cu₅Al₁ 箔帶性能之比較與討論

在本研究中所製造出的兩種箔帶，TNCA Ribbon type I 與 TNCA Ribbon type II 主要的差異來自於熔融紡絲製程期間造成的成分不同。根據表 4- 1 與表 4- 2，TNCA Ribbon type I 的 Ti 含量較高，TNCA Ribbon type II 則是 Ni 含量與 Si 含量較高，Cu 與 Al 的含量則未有明顯差異。這樣的差異推測是來自於熔融紡絲製程時對於石英管內合金鑄錠原料的加熱程度不同。較高的加熱程度使 TNCA Ribbon type II 內融入了較多的 Si 元素雜質，同時也引入了一些渦卷的結構。較高的 Si 含量會使基地內產生眾多微小的 Ti₂Ni 析出物，使 Ni 含量相應上升。這些成分、缺陷以及微結構上的差異使 type II 箔帶在噴鑄且未施加應力的狀態下麻田散體相變態被抑制，變態溫度低且潛熱小，難以用圖 4- 33 的 DSC 曲線觀察到相變態，需要經過 600°C 1 小時以上的時效才能讓相變態變得明顯。type I 箔帶則沒有這個狀況，在噴鑄狀態即可在圖 4- 11 的 DSC 曲線觀察到相變態，顯示其相變態相當容易被誘發。

形狀記憶效應實驗能更好地展現兩者的特性。由形狀記憶效應實驗可知，type I 箔帶在低應力下即可展現大的可回復應變，200MPa 下便擁有 5.8% 的可回復應變且僅 0.28% 的殘留。相比之下，同成分的細晶塊材在 400MPa 以上才能達到 5.2% 的可回復應變[61]。然而 type I 箔帶在大的應力下會容易產生殘留，這與同成分之塊材一致。其相變態階段的曲線斜率大，意味著些微的溫度改變便可以產生很大的應變量，可以用於以靈敏度為需求的致動器。另一方面，type I 箔帶的潛熱可以集中在小的區間內釋放，使其彈熱效應的理論溫降曲線呈現高而窄的樣貌，逆變態的理論最大溫降為大的 18.2°C，應用溫度範圍的半高寬為 48.5°C，適合作為固態冷媒應用。

type II 箔帶的強度較高，可以施加到 600MPa 的應力仍未斷裂。形狀記憶合金測試中，type II 箔帶在 450MPa 才開始出現明顯的殘留應變，與報導中同成分之奈米晶塊材以及奈米晶直徑 200μm 線材的 400MPa 相近[61, 62]，並遠大於粗晶或單晶 TiNi 的 150MPa[91-95]。在 450MPa 下的可回復應變量為 5.2%，雖略小於 type I 在 200MPa 時的 5.8%，但同時殘留應變也略小一些。對比在高應力下的表現，type II 箔帶在較低的應力下有麻田散體相變態較難被誘發的特性，因此比較不適合小應力應用。另外，其代表相變態階段的曲線斜率小且相變態溫度區間

寬，約為 50°C，為 TiNi 塊材 20°C 的 2 倍以上[95, 96]。這意味著可以透過控制溫度以精準操控應變量；不過較寬的相變態區間也使彈熱效應理論溫降遜於 type I 者，逆變態理論最大溫降為 10.3°C，應用溫度範圍的半高寬為 81.9°C。總體而言，type I 箔帶適合在室溫且低應力下運用其超彈性，或作為固態冷媒及靈敏致動器的使用；type II 箔帶則適合運用在低溫環境下的高應力負載場景，或是作為同環境下的精準致動器。

4-5 箔帶研磨之性能改善

箔帶在凝固成型的過程相當快速，有時會產生厚度不均勻的狀況。而在其表面，尤其是在自由側容易有凹凸不平的紋理產生，同時這些紋理也可能使一些細微的裂痕與缺陷不易以肉眼發現。這些幾何上的問題都有可能使箔帶的性能不如預期，無法完整展現出材料的真實性能，在初期對本研究有著頗為明顯的影響，因此選用研磨的方式改善之。4-2 與 4-3 之機械性質測試皆使用研磨過後的箔帶進行。

圖 4-46 為箔帶研磨前及經過表面與側邊研磨後的光學顯微鏡圖。圖 4-46a 明顯可以看出研磨前的箔帶表面有許多起伏與凹谷，側邊也較不規則，這些點有可能會形成應力集中點或使裂紋容易生長。與圖 4-46b 的對比可以發現，研磨後的箔帶表面明顯已經消除掉絕大多數的凹凸不平，只剩下平整的研磨表面痕跡。側邊經過研磨亦呈現出筆直又整齊的邊緣。

其中圖 4-46c、圖 4-46d 為沿箔帶 SD 方向截面之光學顯微鏡圖。未經研磨者厚度上變化較大，有幾處因表面內凹造成的相對薄區，約每 $20\mu\text{m}$ 取一個點，共取 38 個點量測厚度，發現未經研磨者平均厚度為 $17.37\mu\text{m}$ ，經過研磨者表面平整，厚度變化小，平均厚度 $16.02\mu\text{m}$ ，約達 7.77% 的研磨量。將 38 個點統計做成如圖 4-47 與圖 4-48 的柱狀圖，可以看出未經研磨者除了平均厚度比較厚之外，厚度分佈較廣，在量測到最多點的 $19\sim 21\mu\text{m}$ 這個範圍內也只佔了全部的約 44%，最薄處與最厚處分別可達 $8.37\mu\text{m}$ 及 $21.56\mu\text{m}$ ，相差了約 2.5 倍。經過研磨後明顯可以看出厚度變得更集中，多數集中在 $14\sim 17\mu\text{m}$ 的範圍內，佔了約全部的 82%，而標準差 $1.33\mu\text{m}$ 對比未經研磨者的 $3.48\mu\text{m}$ 也有了 62% 的減少。可見在經過 7.77% 的研磨量之下便可以顯著改善箔帶之幾何條件。

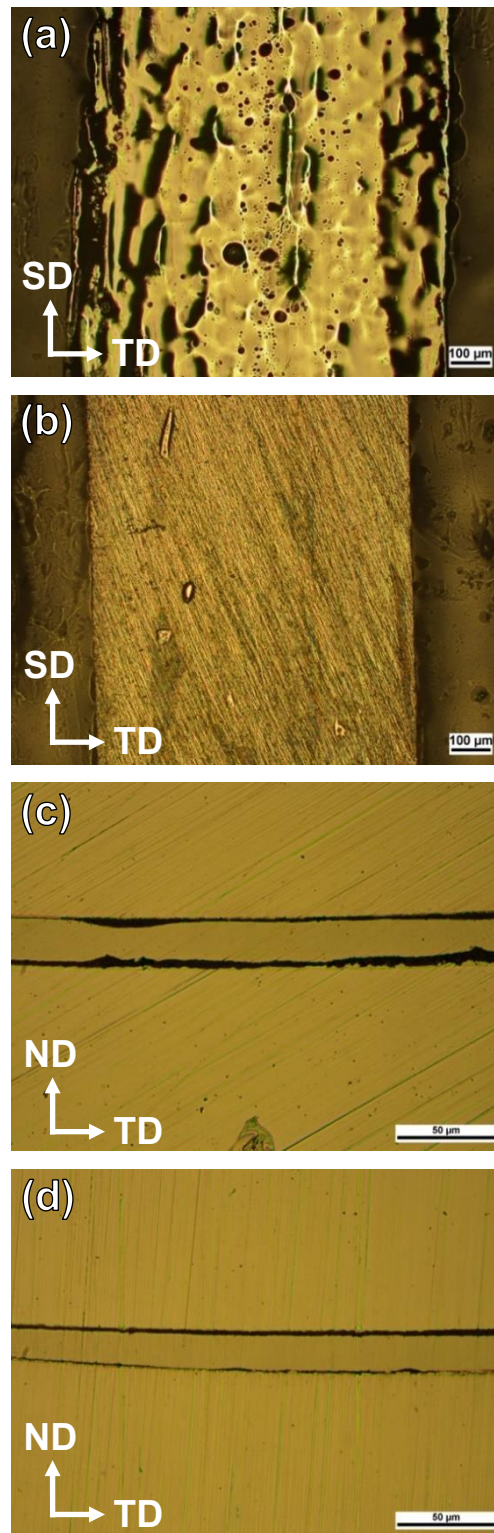
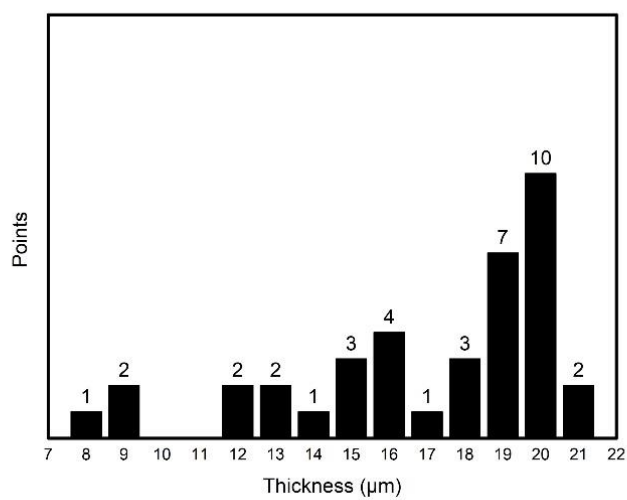
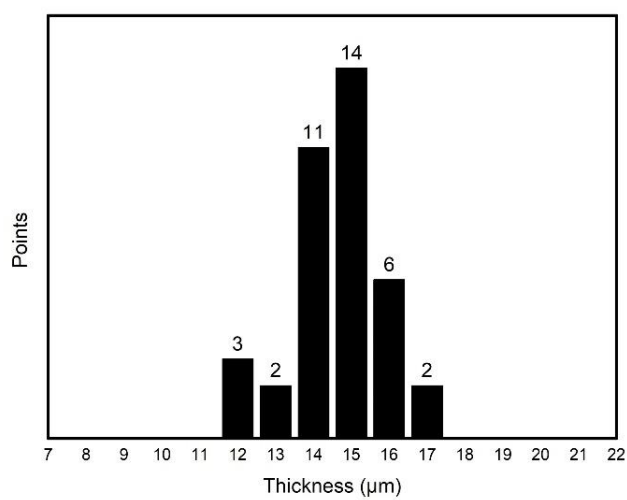


圖 4- 46 箔帶表面(a)研磨前與(b)研磨後光學顯微鏡影像、箔帶 SD 方向(c)研磨前與(d)研磨後光學顯微鏡影像



	Mean	St.Dev	Minimum	Maximum
Thickness (μm)	17.37	3.48	8.37	21.56

圖 4- 47 未研磨箔帶厚度分佈



	Mean	St.Dev	Minimum	Maximum
Thickness (μm)	16.02	1.33	12.06	18.13

圖 4- 48 經研磨箔帶厚度分佈

4-5-1 比較一：TNCA ribbon type I 超彈性拉伸性能改善



(1) 未研磨：

將噴鑄狀態的 TNCA ribbon type I 固定拉至 3% 的平均應變量進行超彈性的測試，並將環境溫度從 30°C 開始逐次向上遞增 10°C。在本次的試驗中，未經研磨的試片在 40°C 的環境溫度下便發生斷裂，只留下圖 4-49 的 30°C 下的超彈性曲線。

圖 4-50 為利用數位影像關係法觀測該試片在 30°C 時拉伸過程中的應變分佈情形。在試片中央處可以找到一個區域的應變出現的特別早，大約在平均應變不到 0.5% 時就已經可看出與周邊區域的明顯差異，在這個應變集中區域的下方則有一處為應變量的局部最小值。在拉伸到平均應變量的最大值時，可以看到這兩個區域有著相當不同的應變量，這就是應變量不均勻的現象。在應變最大的區域取一點 P2，應變最小的區域取點 P4 以觀察兩者局部應變的變化，另外再取其他三個應變也比較大的點 P1、P3 及 P5，各點位置如圖 4-51。在整個拉伸過程中，應變小的 P4 點最大只貢獻了 1.47% 的應變量，但 P2 的局部應變最大值則來到 4.76%，遠大於平均應變的 3%，多了將近 60%，更是 P4 應變值的 2.7 倍，由此可以看出大部分的應變都由少數的幾個區域所承擔。

由圖 4-52 可以更清楚地看出，代表 P2 點的曲線在平均應變不到 0.5% 時便急劇上升，代表此時這個區域已經開始發生相變態了。P2 斜率在平均應變到達 1% 左右的時刻開始變小，顯示這個區域已經發生相當程度的相變態，局部的應變量此時也已經來到了 3%，因此相變態的區域開始轉移至其他應變小的區域。以 P4 點來說，在平均應變 1.5% 以前，P4 的局部應變大約都維持在 0.5% 左右，應尚未開始發生相變態。相變態的發生出現在平均應變到達 2% 時，此時應變量的斜率有明顯的增加，表示相變態已經轉移到這個區域。整體而言，我們在此試片上可以看出因厚度不相等導致的應變量極度不均勻，以及不同區域間麻田散體相變態發生時機差異。因此斷裂變容易發生在應變集中處，造成試片提早的失效。

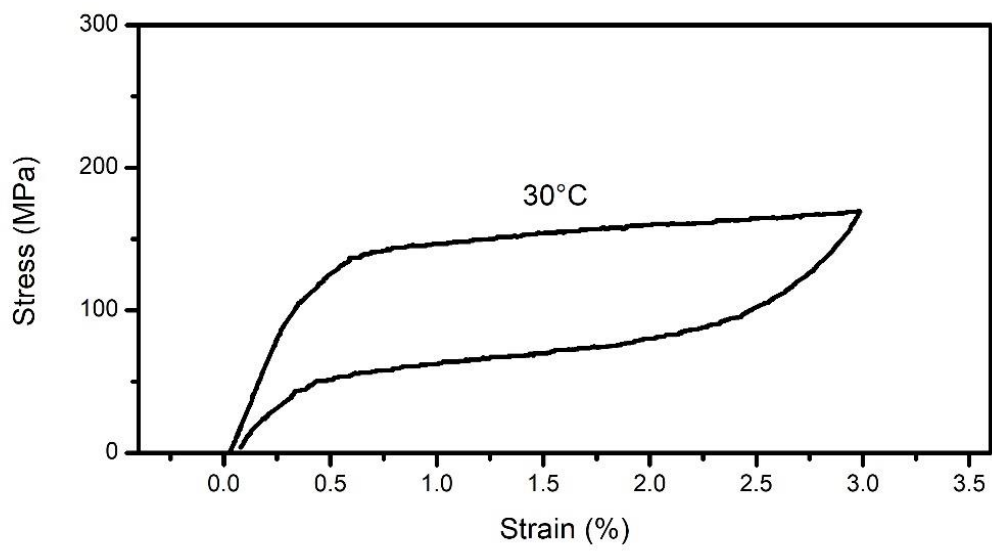
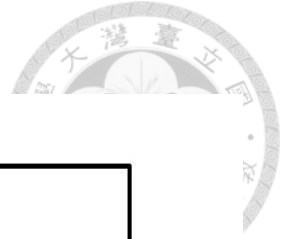


圖 4- 49 未研磨 type I 箔帶 3%超彈性曲線

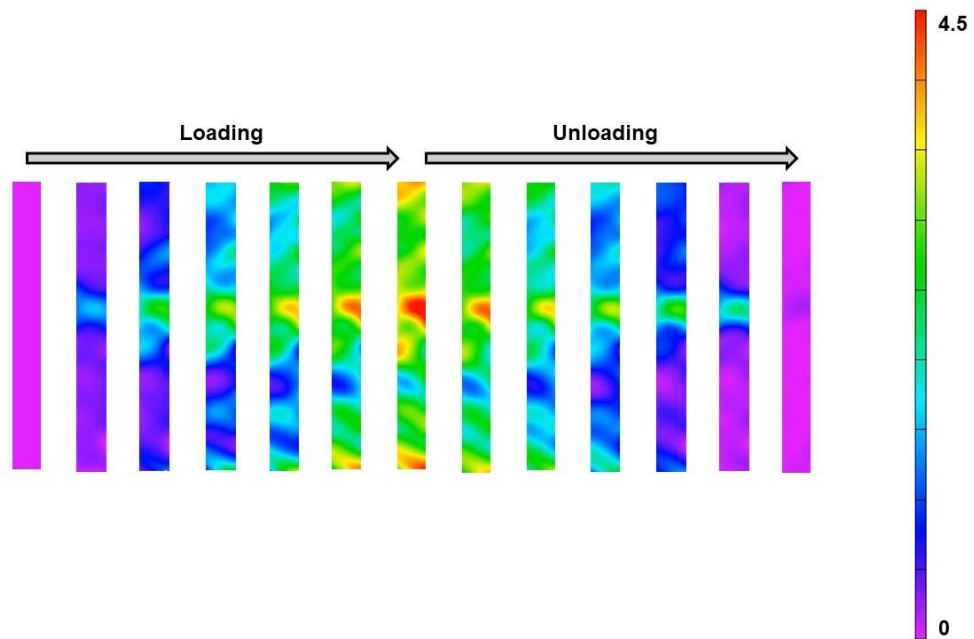


圖 4- 50 未研磨 type I 箔帶 30°C 3%應變分佈

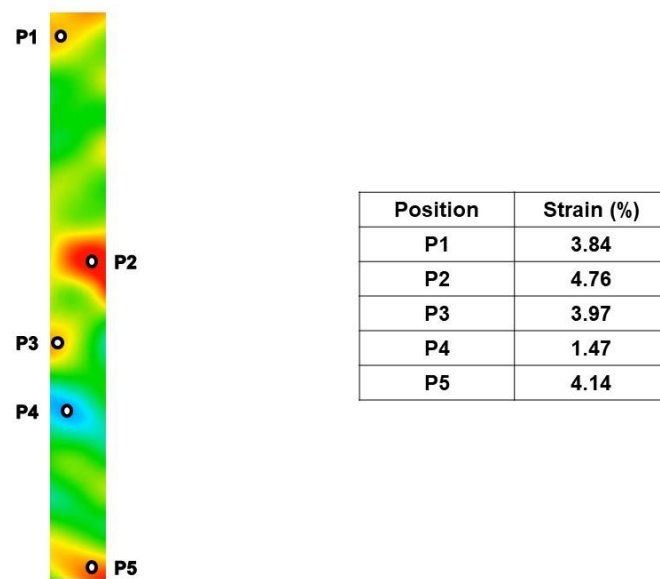


圖 4- 51 未研磨 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量

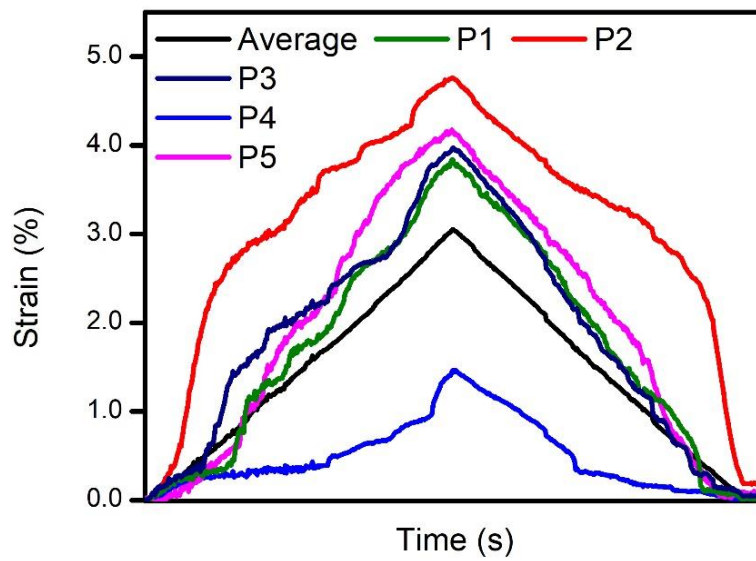


圖 4- 52 未研磨 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量變化

(2) 研磨後：

將研磨過後的 TNCA ribbon type I 箔帶進行相同的實驗。一樣是從 30°C 開始每次增加 10°C，並固定施加 3% 的平均應變，結果如圖 4- 53。相比前段所述未經研磨處理的箔帶在 40°C 便斷裂，經過研磨的箔帶可以在環境溫度到達 90°C 時才斷裂，有了超過 50°C 的性能提升。在 80°C 時，試片所受的應力最大值可達 550MPa，相比未經研磨的箔帶在 30°C 所受應力的最大值為 170MPa，有了 2 倍以上的應力提升。

圖 4- 54 的拉伸過程應變分佈，環境溫度與前者同為 30°C。由平均應變達到最大時的應力分佈可以發現，除了下半部與上部左側偶有出現一些應變較大的區域外，整體的應變是相當均勻。根據圖 4- 55，試片中應變最大值是出現在下部 P5 點的 3.85%，約只有未研磨者最大值 4.76% 的八成。應變最小值出現在中央左側邊緣的 P3 點，在平均應變達到最大時其局部應變量為 2.11%，相比未研磨者的最小值有 40% 以上的提升，最大值與最小值間的差距則由 3.29% 減為大約只有一半的 1.74%，顯示經過研磨後，試片上的各區域材料可以更均勻的分擔整體的應變量。

在 P1~P5 各點的局部應變量對時間的關係圖 4- 56 也可以清楚的看出經過研磨後試片上各點的應變變化與平均應變較接近。雖在 P5 與 P3 點可以看出麻田散體相變態發生的時間點有些微差異，但即使是應變最小的 P3 點也在平均應變達到 0.9% 左右便開始產生相變態，對比未經研磨者則遲至約平均的 2% 才開始相變態。除了相變態發生的時間差較小外，不管是應變相對大或小的區域，其應變率皆十分相似，顯示各點上材料能有均勻的形變速率，也就是說整體的相變態程度也比較均勻，能一起漸漸貢獻整體的應變量，而非在單一區域的瞬間大量形變後再轉移到下一個區域。

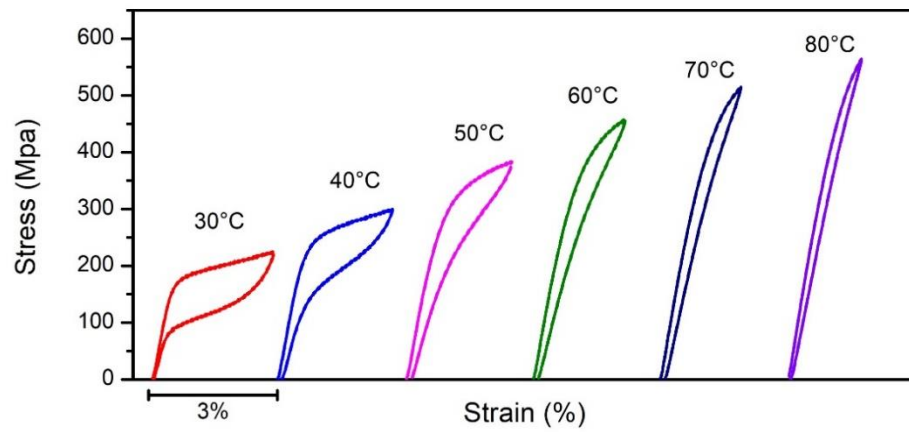


圖 4- 53 研磨後 type I 箔帶 3%超彈性曲線 (同圖 4- 14)

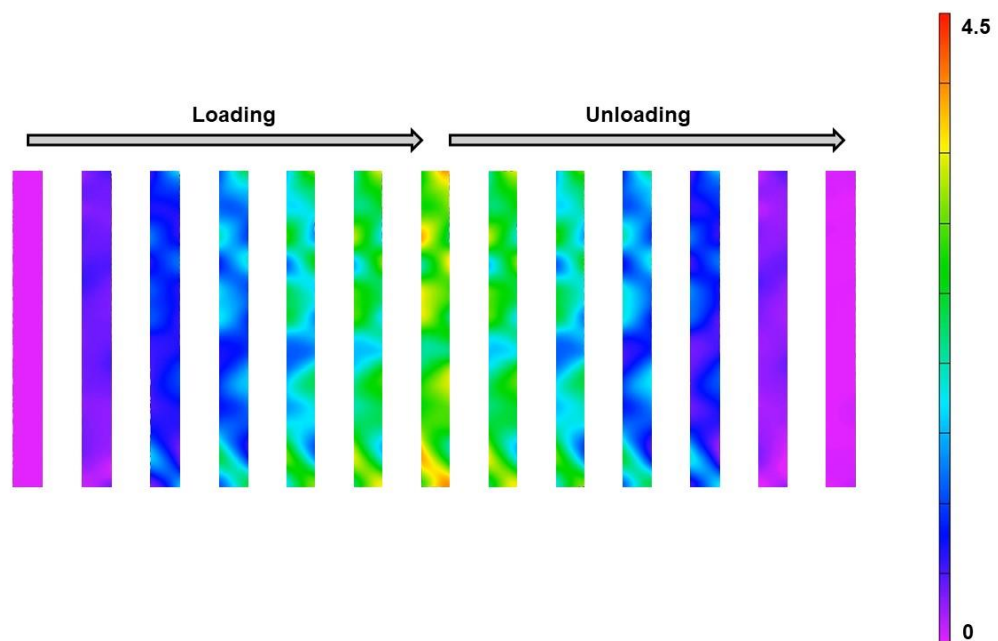


圖 4- 54 研磨後 type I 箔帶 30°C 3%應變分佈

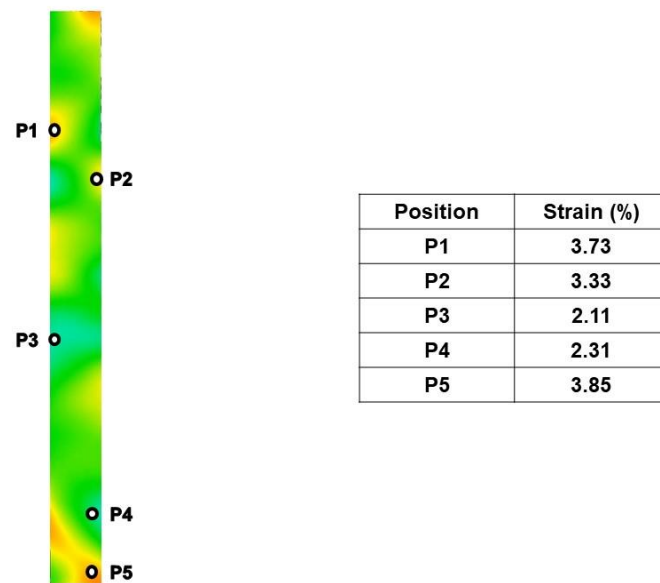


圖 4- 55 研磨後 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量

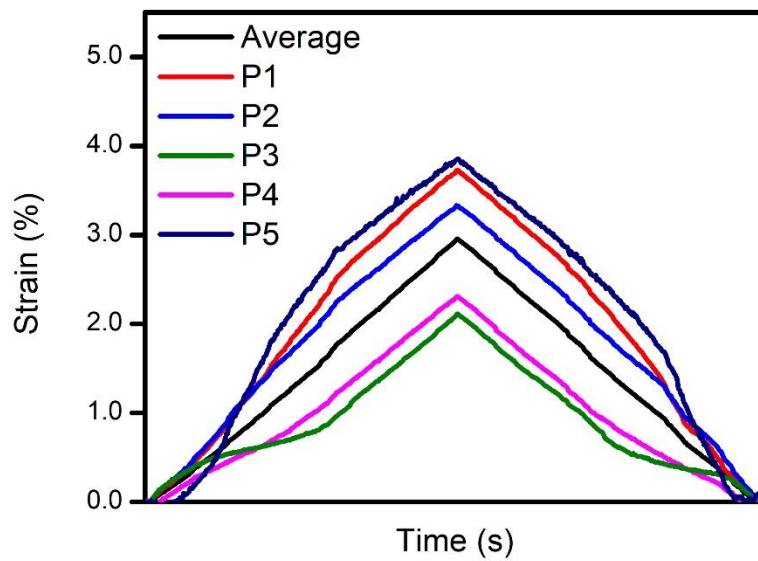


圖 4- 56 研磨後 type I 箔帶 30°C 3%局部應變量變化

(3) 再現性驗證：

為驗證研磨對箔帶應變均勻化的效果，再次對另一條試片進行相同的 3% 超彈性拉伸實驗。本實驗從 25°C 開始，逐漸提升環境溫度至 30°C 逐次增加 10°C 至 80°C。實驗結果發現，未經研磨者在環境溫度到達 50°C 時發生斷裂，經過研磨後則是在 80°C 才發生斷裂。這顯示研磨過後的試片在工作溫度範圍上有了近 30°C 的提升，證明研磨試片了對性能提升的效果。

觀察圖 4-57 應變分佈圖，圖 4-57a 為研磨前的試片而圖 4-57b 為研磨後，對照兩者可以發現 a 圖中試片的右上方與右下方有一個應力集中處，而確實最終該試片的斷裂便是發生在右上方。中央偏下處則是有一個區域應變始終很小，顯示這邊的材料貢獻的應變量明顯低於平均。另一方面，觀察研磨後的 b 圖，幾乎沒有見到應變集中在單一一個區域，而是平均的分散開來。儘管上方仍有些微的應變集中區，但改善後的效果顯而易見。

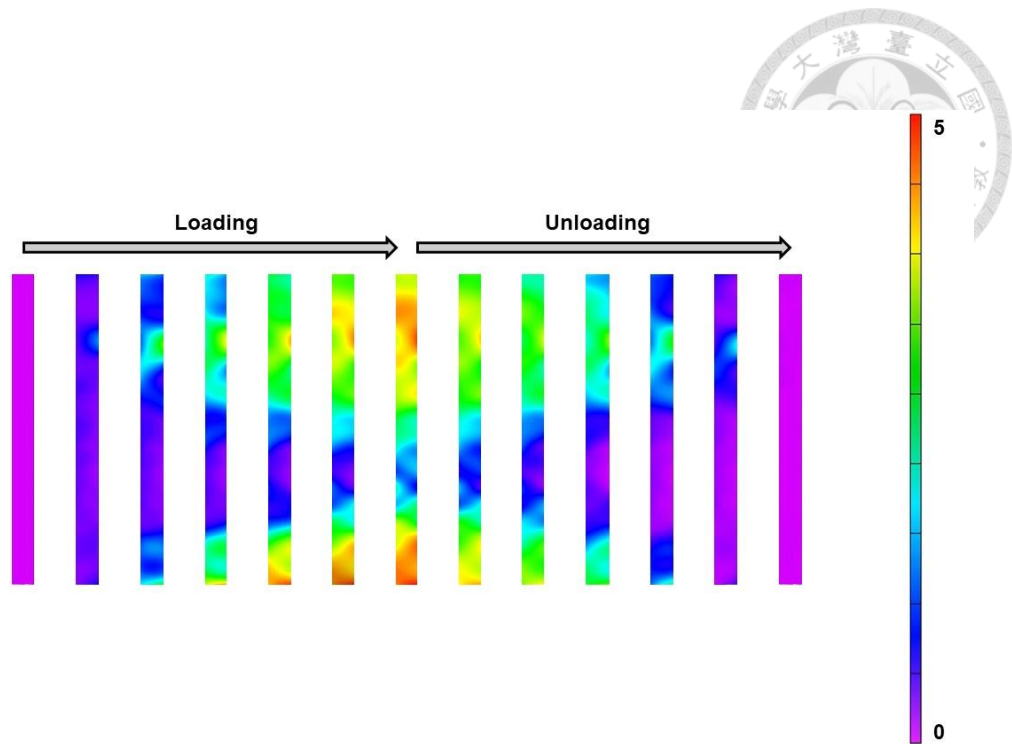
進一步分析圖 4-58 的兩者的局部應變變化情形，在未研磨的圖 4-58a 中，P1、P2、P5 點的局部應變量高達 4.5% 左右，為平均應變量 3% 的 1.5 倍；P3 及 P4 點則相反，1.24% 及 1.01% 的應變量只有平均應變量的四成不到，顯示應變的分佈不均。經過研磨後的分佈情形如圖 4-58b，其中的大應變區 P1 與小應變區 P3 的局部應變量分別為 3.89% 和 2.28%。由此可知研磨後的試片其應變最大值有 16% 的下降幅度，應變最小值更是有 126% 的增加。

將兩個試片中五個點的局部應變量變化畫成圖 4-59 可以更清楚觀察到個區域的瞬間應變量演變，圖 4-59a 為研磨前，圖 4-59b 為研磨後。在圖 4-59a 中，應變最小的兩個點 P3 及 P4 在大部分的時間裡應變都維持在不到 0.5%，仍在母相彈性變形的區域內，直到最後平均應變量到達 2.8% 附近時，才有應變量的瞬間上升，代表其終於發生了相變態。反觀 P1、P2、P5 三點，在拉伸大部分的時間都有大量變形量，其應變對時間的斜率大致上與 P3、P4 點最後產生相變態時的斜率相似，顯示這三點從一開始便以相變態的方式貢獻大量的應變量。P1、P2、P5 三點斜率在拉伸接近最大值時有些微的下降，大約是平均應變量達到 2% 左右時，此時代表該區域進入了麻田散體相的彈性變形。也就是這個時刻才使得應變小的 P3 及 P4 兩點，不得不開始產生相變態協助貢獻應變。另一方面，由圖 4-59b 可以看出五個點的曲線由分散變集中，更接近平均應變的變化。五點在不同瞬間的斜率較接近，且麻田散體相變態發生時機的時間差也更接近。這意味著試片中各點對

於整體應變量的貢獻，不論是在時間或程度上都更平均。並不會每個瞬間只有在特定一點發生相變態，且直到該點已經完全相變態無法貢獻應變時，相變態區域才會轉移至其他區域。這兩者之間的差異證明了箔帶研磨對超彈性改善的有效性。



(a)



(b)

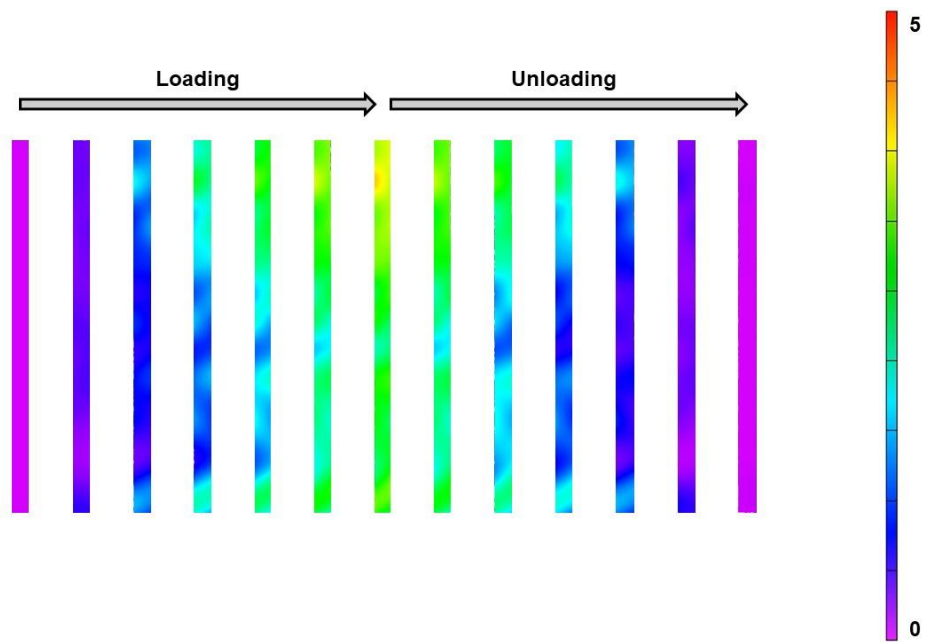
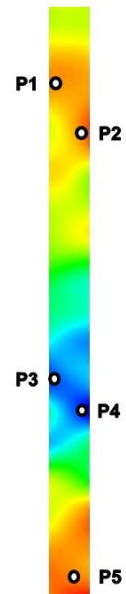


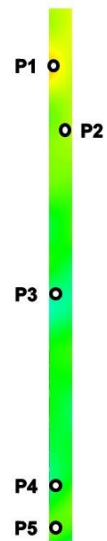
圖 4- 57 (a) 研磨前與 (b) 研磨後 type I 箔帶 25°C 3%應變分佈

(a)



Position	Strain (%)
P1	4.44
P2	4.57
P3	1.24
P4	1.01
P5	4.63

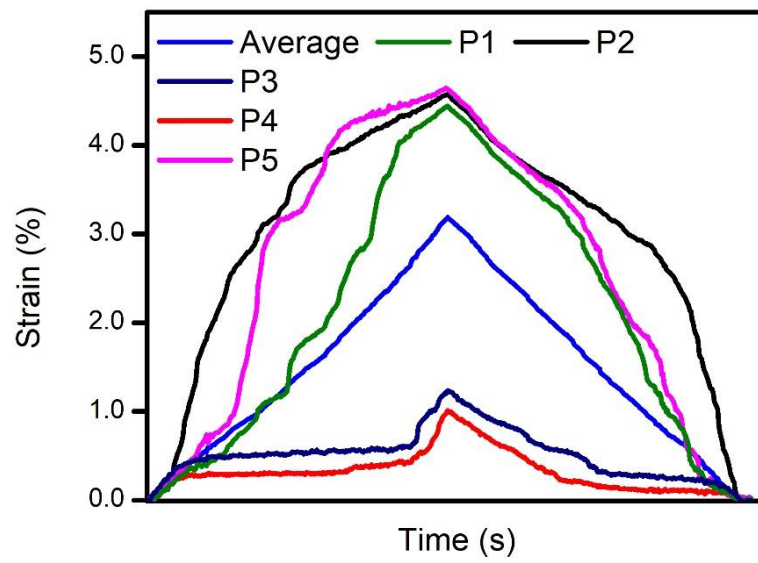
(b)



Position	Strain (%)
P1	3.89
P2	3.59
P3	2.28
P4	2.61
P5	3.31

圖 4- 58 (a) 研磨前與 (b) 研磨後 type I 箔帶 25°C 3% 局部應變量

(a)



(b)

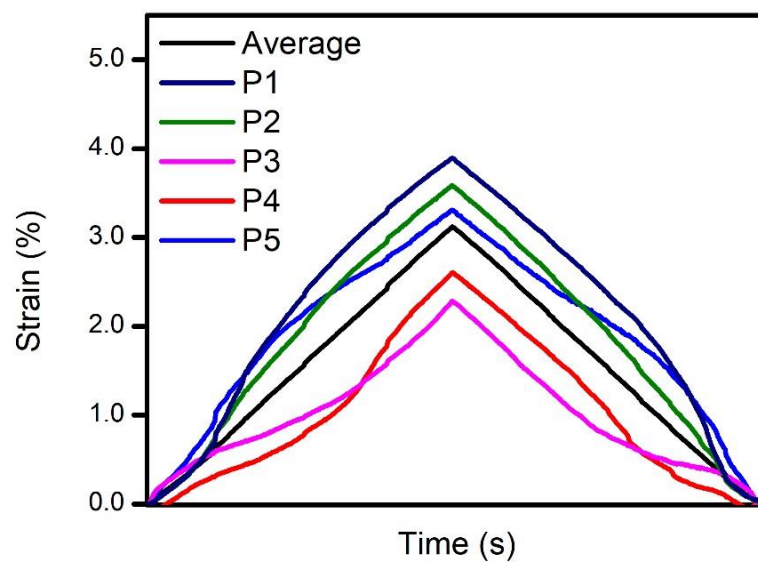


圖 4- 59 (a) 研磨前與 (b) 研磨後 type I 箔帶 25℃ 3% 局部應變量變化

4-5-2 比較二：TNCA ribbon type II 彈性拉伸性能改善



(1) 未研磨：

由 4-5-1 的結果看來，對箔帶進行研磨可以有效改善其相變態發生的時間點與相變態程度的均勻度。但 TNCA ribbon type II 在室溫下拉伸不會發生應力誘發的麻田散體相變態，了解箔帶表面與邊緣研磨是否還能帶來性能上的改善是本部測試的目的。

首先以噴鑄的 TNCA ribbon type II 在室溫下進行拉伸試驗，結果為圖 4-60。拉伸到平均應變量為 1% 時，應力應變曲線呈直線，並未出現相變態平台，試片依然在彈性變形的範圍內。在應變為 1% 時，對應的應力為 480MPa。試片的斷裂發生在往 2% 平均應變的拉伸過程中。

以 DIC 影像分析並觀察其應變分佈的情形，如圖 4-61。整體而言，本試片在拉伸過程中的形變量分佈相較於涉及麻田散體相變態者明顯較為均勻，因為整體都還位在彈性變形的區域內。在試片的右上角有一處應變較小的區域，而對應的在試片的右下角則出現了一個區域的應變較大。另外，在中央偏上半部處也有一個區域的應變較大。圖 4-62 呈現在平均應變量達到最大值時，試片上的局部應變量最大值出現在右下方的 P5，為 1.31%，最小值則是在右上角 P1 點的 0.63%，最大值與最小值之間相差了一倍以上。

觀察 P1~P5 各點隨時間的應變量變化，由圖 4-63 的確可以發現因只涉及彈性變形，因此代表各點應變率的斜率皆十分相似，只是因其所受應力不同而造成的應變量差異而已。

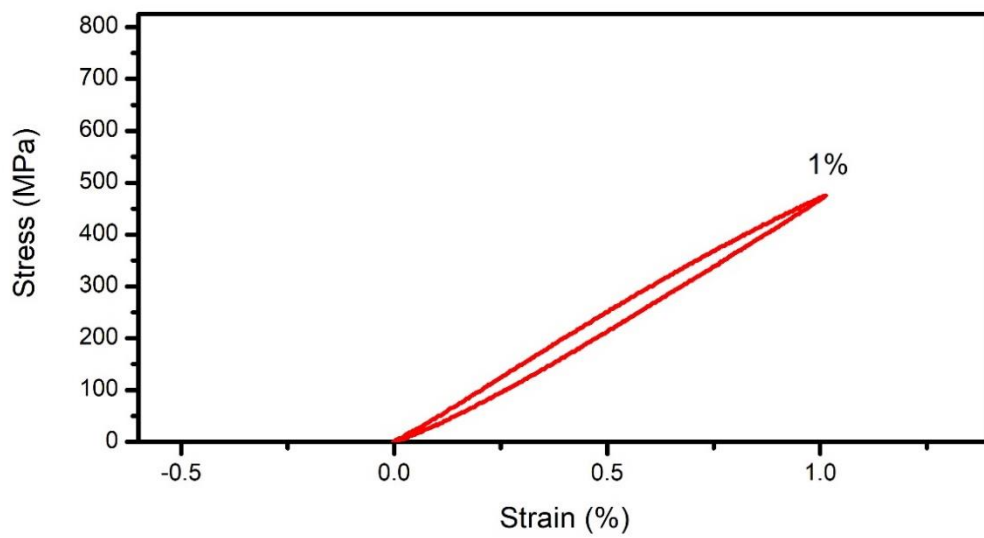


圖 4- 60 未研磨 type II 箔帶 1%拉伸曲線

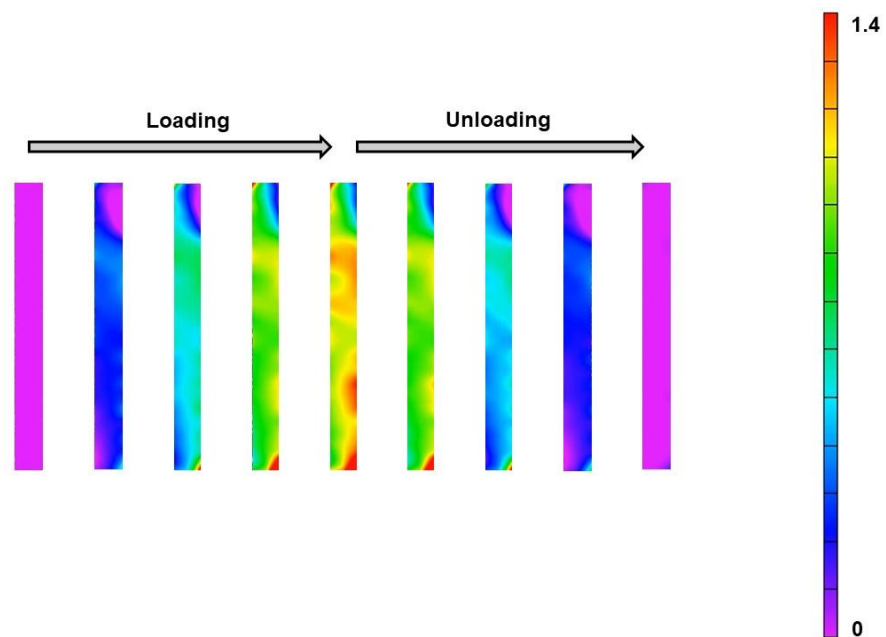


圖 4- 61 未研磨 type II 箔帶應變分佈

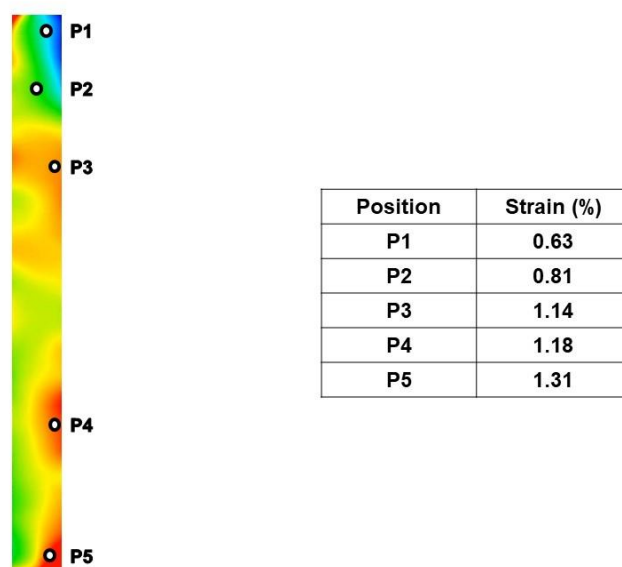


圖 4- 62 未研磨 type II 箔帶局部應變量

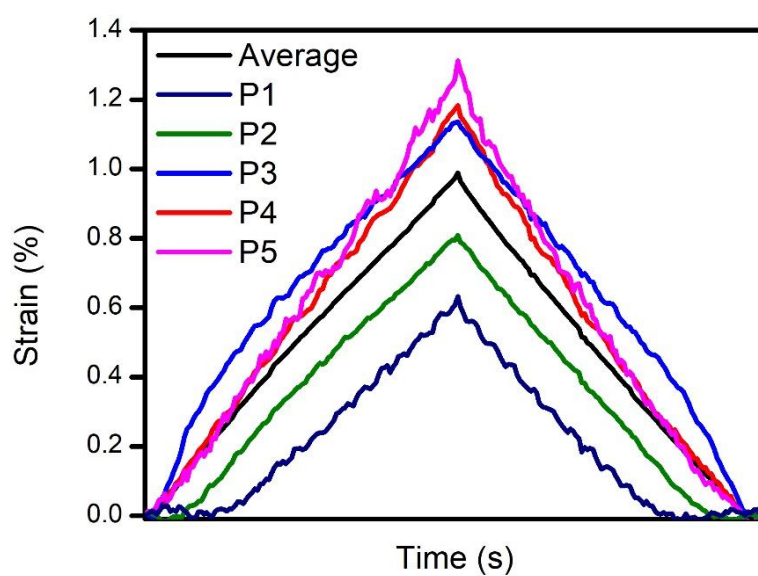


圖 4- 63 未研磨 type II 箔帶局部應變量變化

(2) 研磨後：

在彈性應變的區間內，噴鑄箔帶的應變分佈均勻度就已經好於涉及相變態者。近一步對 TNCA ribbon type II 進行研磨之後再行拉伸，觀察其性能的差異與變化程度。圖 4- 64 的結果顯示經過研磨的箔帶依然是在往 2% 平均應變拉伸的過程中斷裂破壞，似乎沒有明顯的差異。但觀察其拉伸至 1% 的平均應變時所對應的應力為 650MPa，遠大於沒有經過研磨的試片的 480MPa。這部分應該是因為箔帶在經過研磨之後使得厚度較為平均，各點截面積一致可均勻承受應力，且量測厚度時能夠精準量測到均勻的厚度值，所以在拉伸力量轉換為應力的過程中可以更精準的反應其所受應力的大小。反之未經研磨者因厚度的分佈不均勻，因此在較薄的地方會有較大的應力，然而量測的過程沒有辦法精準量測到最薄區域的厚度，因此整體的平均應力沒辦法反映局部的應力集中現象。

應力集中的現象從圖 4- 65 DIC 影像分析出的應變分佈也可以觀察到。經過研磨後，試片在拉伸的過程中應變明顯更加均勻，只有在拉伸到最大的平均應變時，才會有比較明顯的局部應變大的情形。圖 4- 66 中出現在 P2 的局部最大值為 1.12%，相比於未經研磨者的最大值 1.31% 有了約 15% 的減少。整個試片上的應變最小值為 P3 的 0.98%，最大值與最小值之間的差異相比未經研磨者更是有了 80% 的減少。

透過圖 4- 67 可以更明顯的觀察到上述的現象。P1~P5 五個點隨時間的應變量變化高度重合，幾乎和平均應變的變化相同。這也顯示了經過研磨的箔帶在彈性變形區間內也能使應變更均勻，且效果在局部的應變變化上能被明顯的體現。因位在彈性變形的區間內，受限於拉伸測試所受到的應力已經接近材料本身強度而整體性能提升不如涉及應力誘發相變態者明顯，但藉由改善其厚度均勻度可以明顯使各點的變形行為趨於一致，也可以更好的量測其厚度使平均應力更加反映真實的局部應力。

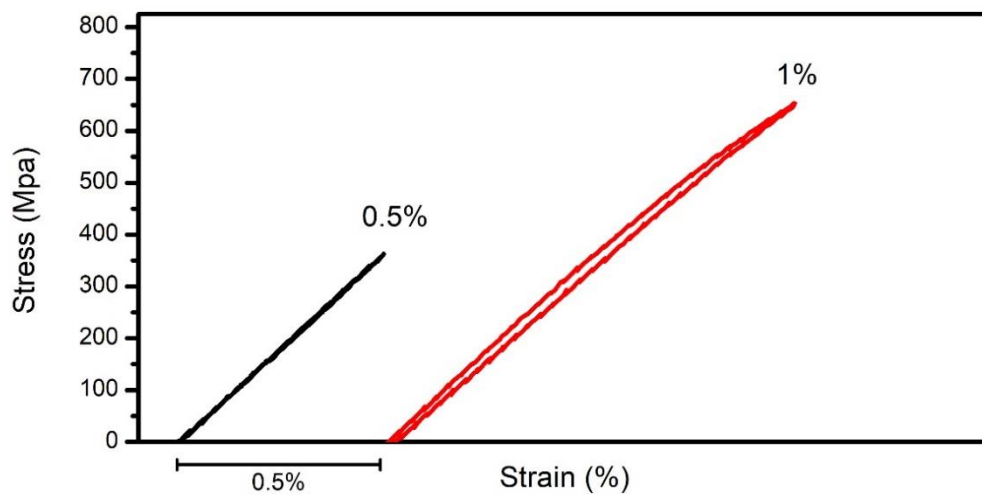


圖 4- 64 研磨後 type II 箔帶 1%拉伸曲線 (同圖 4- 39)

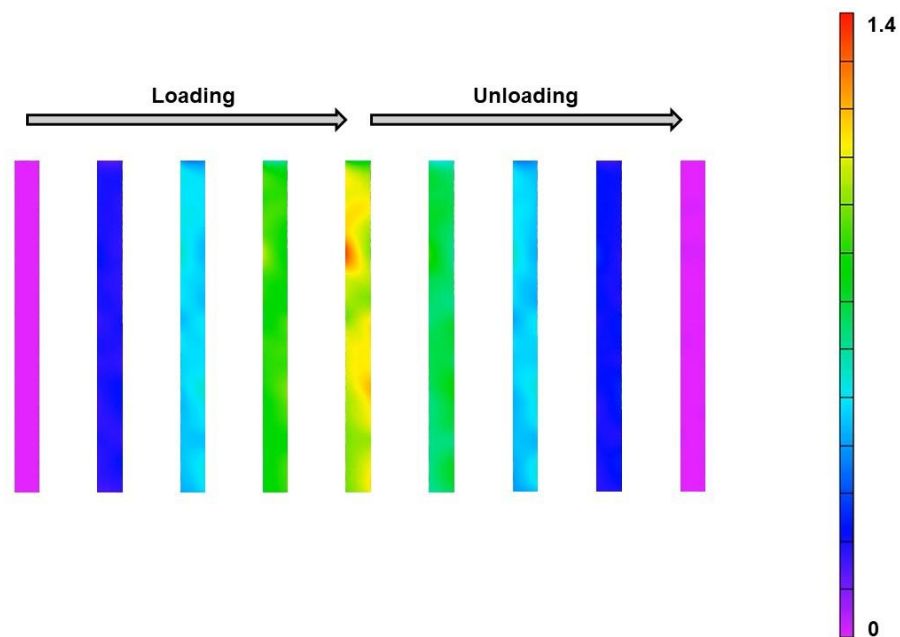


圖 4- 65 研磨後 type II 箔帶應變分佈

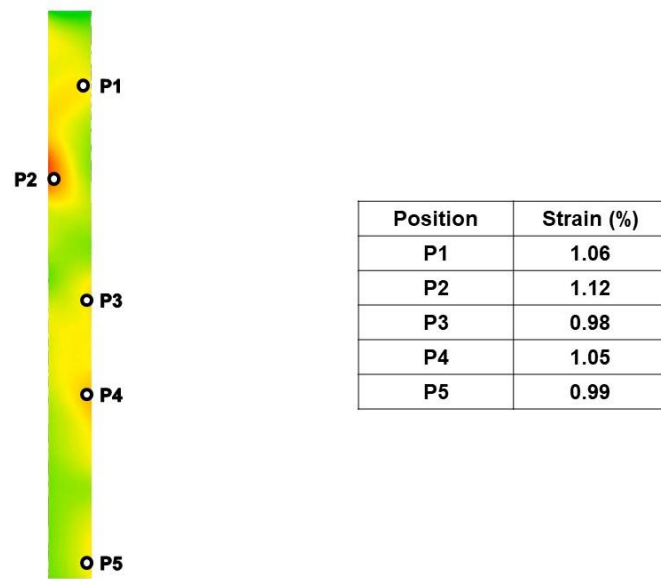


圖 4- 66 研磨後 type II 箔帶局部應變量

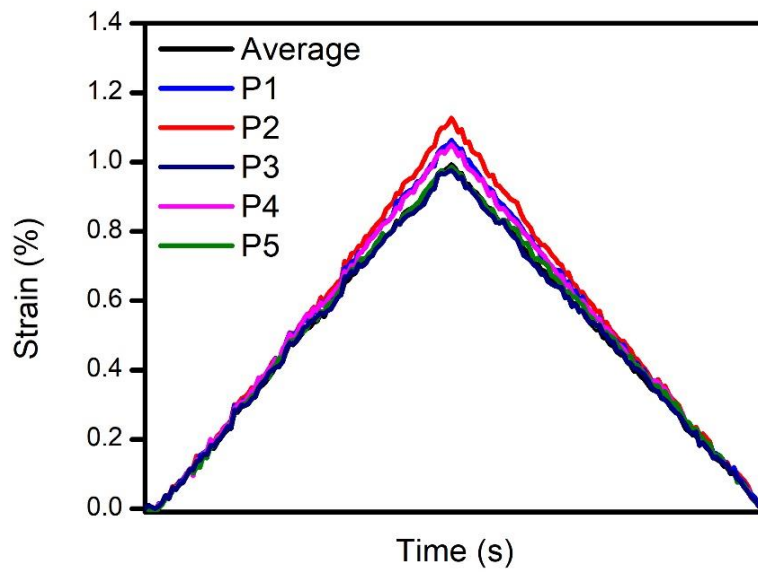


圖 4- 67 研磨後 type II 箔帶局部應變量變化

4-4-4 小結

經過研磨可以改善箔帶的機械性能。在不到 8% 的研磨量下，可以讓表面的狀態幾乎全部一致化，並使厚度的分佈區間明顯收斂，厚度的標準差減少至原本的五分之二以下。兩次的比較測試中，經過研磨的 TNCA Ribbon type I 在逐次增加環境溫度的超彈性拉伸試驗中有顯著的性能改善。研磨後試片的破壞環境溫度分別可由 40°C 提升至 90°C 以及由 50°C 提升至 80°C，而 DIC 分析顯示試片上應變分佈的均勻度增加，最大值與最小值的差分別減少至原本的 53% 與 45%。由局部應變量的變化曲線也觀察到經過研磨後，試片上各點的應變量曲線明顯收斂集中，顯示各點應變率更相似且相變態出現的時間點更接近。TNCA Ribbon type II 的比較顯示即使只涉及彈性應變，研磨後同樣可以使應變分佈均勻，應變最大與最小的差值甚至只有原本的 20%。各點的應變變化也高度重合，再次證明其效果。儘管能拉伸到的最大應變量沒有增加，但實驗得到的應力達到未研磨者的 135%，這可歸因於更加均勻的厚度分佈使得厚度的測量值能精準反映實際的應力。因此不論是彈性應變或是麻田散體相變態，研磨箔帶都具有性能改善的效果。

第五章 結論



1. 熔融紡絲製程需處在穩定的狀況下才能使箔帶被成功噴出。影響成功與否的因素眾多，本研究認為轉速及壓差是最明顯的兩個。高轉速下的箔帶性能佳但不易成形，易有孔洞出現；低轉速下箔帶易成形，然微觀下結晶狀態不均勻且析出物眾多。壓差大使箔帶緊密貼合銅輪故冷卻效果佳，但拍打與擠出現象使之難形成長條。
2. TNCA ribbon type I 為柱狀晶，具有較高的 Ti 含量，相變態明顯且相變態溫度接近室溫；type II 則為含有些許渦卷結構的柱狀晶，有較高的 Ni 與 Si 含量，相變態不明顯且相變態溫度低。兩者差異應是受製程中的加熱程度不同所影響。
3. TNCA ribbon type I 的室溫下超彈性拉伸具有 4.3% 麻田散體相變態應變量。形狀記憶效應實驗顯示在應力為 200MPa 時，可回復應變量為 5.8%，殘留應變量為 0.28%。熱循環穩定性良好，經過 100 次循環升降溫曲線變態溫度分別只有 +0.7°C 與 -1.1°C 的變化。應力循環穩定性稍差，100 次循環後累積殘留應變量為 0.64%，臨界應力下降 14.4%。
4. TNCA ribbon type I 在 600MPa 下之逆變態最大熵變為 -37.1J/kg·K。根據 Maxwell relation 計算得最大理論彈熱溫降為 18.2°C。實際測量彈熱效應，實驗值之最大值出現在環境溫度 35°C 時，溫降為 10.5°C，與透過 Clausius–Clapeyron equation 計算之相應溫度下理論值 11.0°C 接近。兩理論值的差距來自於應力拉伸實驗未能達到完全的麻田散體相變態。
5. TNCA ribbon type II 經過 500°C 72 小時或 600°C 1 小時以上的時效處理可以使相變態變得更明顯，但同時也會變脆難以運用。箔帶在 500°C 下 120 小時的時效處理過後 SEM 觀察並無明顯析出，600°C 下 120 小時時效後便有明顯兩種析出物出現。800°C 下 120 小時時效後晶粒發生成長，有大量的 Ti_2Ni 與 $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})_2$ 析出物。
6. TNCA ribbon type II 噴鑄狀態在室溫拉伸可達應力 650MPa 及 1% 的彈性應變量未斷裂。形狀記憶效應實驗中，應力介於 150MPa 至 300MPa 內有相變態發生且無明顯殘留。450MPa 的應力下有 5.2% 可回復應變，殘留僅為 0.21%。

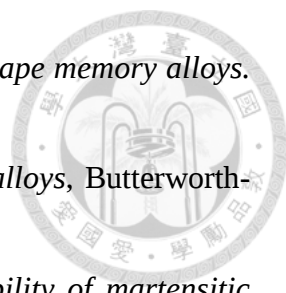
600MPa 下可貢獻 5.4% 可回復應變，殘留 0.21%，逆變態最大理論熵變為 26.0J/kg·K，最大理論絕熱溫降為 10.3°C。

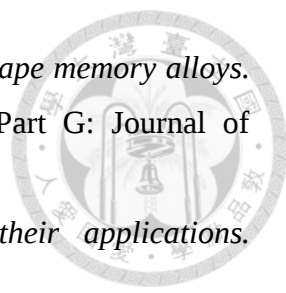
7. type I 與 type II 箔帶各具不同特性可於不同場景應用。type I 箔帶適用於室溫、應力小而應變量大、彈熱溫降大的需求，如固態致冷等，也具有靈敏的溫度制動能力。type II 箔帶適用於低溫、大應力的場景，並且可作為精確溫度制動器。
8. 對噴鑄箔帶進行研磨能有效改善箔帶之彈性與超彈性性能。使表面平整約只需 8% 的研磨量。研磨後試片的應變分佈均勻化、各區域的麻田散體相變態起始時機接近，應變率一致，能有效延長超彈性測試溫度範圍。研磨對於彈性變形區間的改善效果同樣顯著，各區域應變率高度一致，並能計算出準確的應力值。

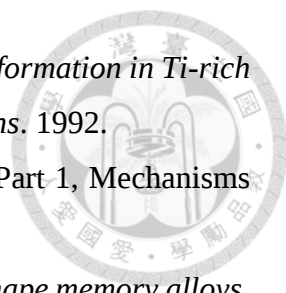
第六章 參考文獻

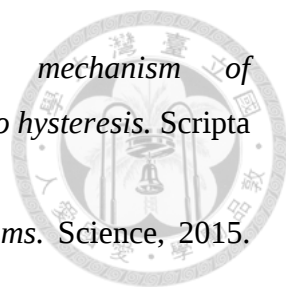


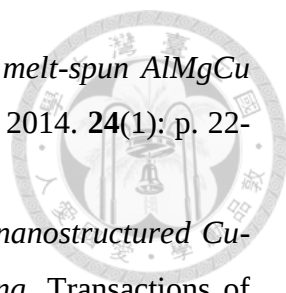
1. 陳輝俊, 台灣電力公司 104 年度空調運用技術研討會. 2015.
2. DoE, U., *Buildings energy data book*. Energy Efficiency & Renewable Energy Department, 2011. **286**.
3. *The importance of energy efficiency in the refrigeration, air-conditioning and heat pump sectors*. The Importance of Energy Efficiency in the Refrigeration, Air-conditioning and Heat Pump Sectors, 2018.
4. Goetzler, W., et al., *Research & development roadmap for next-generation low global warming potential refrigerants*. 2014.
5. Stocker, T., *Climate change 2013: the physical science basis: Working group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. 2014: Cambridge University Press.
6. Mañosa, L. and A. Planes, *Materials with giant mechanocaloric effects: Cooling by strength*. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2017. **29**(11).
7. W. Goetzler, R.Z., J. Young and C. Johnson, *Energy savings potential and RD&D opportunities for non-vapor-compression HVAC technologies*. 2014, EERE Publication and Product Library, Washington, D.C. (United States).
8. Slaughter, J., et al., *Compact and efficient elastocaloric heat pumps—Is there a path forward?* Journal of Applied Physics, 2020. **127**(19): p. 194501.
9. Qian, S., et al., *Thermodynamics cycle analysis and numerical modeling of thermoelastic cooling systems*. International Journal of Refrigeration, 2015. **56**: p. 65-80.
10. Pataky, G.J., E. Ertekin, and H. Sehitoglu, *Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni₂FeGa, and CoNiAl*. Acta Materialia, 2015. **96**: p. 420-427.
11. Wu, Y., E. Ertekin, and H. Sehitoglu, *Elastocaloric cooling capacity of shape memory alloys – Role of deformation temperatures, mechanical cycling, stress hysteresis and inhomogeneity of transformation*. Acta Materialia, 2017. **135**: p. 158-176.
12. Ossmer, H., et al., *Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling*. Acta Materialia, 2014. **81**: p. 9-20.
13. Shuangshuang, Z., et al., *Quasi-linear superelasticity with ultralow modulus in tensile cyclic deformed TiNi strain glass*. Advanced Engineering Materials, 2022. **24**.

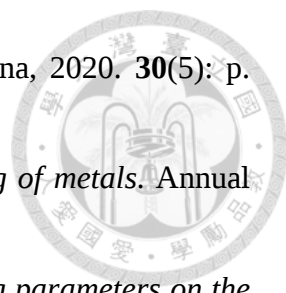
- 
14. Petrini, L. and F. Migliavacca, *Biomedical applications of shape memory alloys*. Journal of Metallurgy, 2011. **2011**: p. 501483.
 15. T.W. Duerig, et al., *Engineering aspects of shape memory alloys*, Butterworth-Heinemann, 1990
 16. Bhattacharya, K., et al., *Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations*. Nature, 2004. **428**(6978): p. 55-59.
 17. Michal, G.M. and R. Sinclair, *The structure of TiNi martensite*. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1981. **37**: p. 1803-1807.
 18. Cui, J., et al., *Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width*. Nature Materials, 2006. **5**(4): p. 286-290.
 19. Otsuka, K., T. Sawamura, and K. Shimizu, *Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite*. Physica Status Solidi Applied Research, 1971. **5**: p. 457-470.
 20. 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.
 21. Ölander, A., *An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys*. Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(10): p. 3819-3833.
 22. Greninger, A.B. and V.G. Mooradian, *Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys*. Trans. AIME, 1938. **128**: p. 337-368.
 23. Vernon, L.B. and H.M. Vernon, *Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins*. 1941, Google Patents.
 24. LC, C. and R. TA., *Plastic deformation and diffusion-less phase changes in metals — the gold-cadmium beta phase*. Trans AIME, 1951. **189**: p. 47-52.
 25. Buehler, W.J., J.V. Gilfrich, and R. Wiley, *Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(5): p. 1475-1477.
 26. Stoeckel, D., *Shape memory actuators for automotive applications*, in *Engineering aspects of shape memory alloys*, T.W. Duerig, et al., Editors. 1990, Butterworth-Heinemann. p. 283-294.
 27. Bellini, A., M. Colli, and E. Dragoni, *Mechatronic design of a shape memory alloy actuator for automotive tumble flaps: A case study*. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2009. **56**(7): p. 2644-2656.

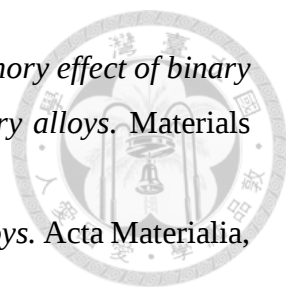
- 
28. Hartl, D.J. and D.C. Lagoudas, *Aerospace applications of shape memory alloys*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 2007. **221**(4): p. 535-552.
 29. Fujita, H. and H. Toshiyoshi, *Micro actuators and their applications*. Microelectronics Journal, 1998. **29**(9): p. 637-640.
 30. Furuya, Y. and H. Shimada, *Shape memory actuators for robotic applications*, in *Engineering aspects of shape memory alloys*, T.W. Duerig, et al., Editors. 1990, Butterworth-Heinemann. p. 338-355.
 31. Van Langenhove, L. and C. Hertleer, *Smart clothing: a new life*. International Journal of Clothing Science and Technology, 2004. **16**(1/2): p. 63-72.
 32. Barbarino, S., et al., *A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft*. Smart Materials and Structures, 2014. **23**(6): p. 063001.
 33. Gerstner, E., *Shape-memory alloys*. Nature Materials (October 2002), 2002.
 34. Cladera, A., et al., *Iron-based shape memory alloys for civil engineering structures: An overview*. Construction and Building Materials, 2014. **63**: p. 281-293.
 35. Quarini, J. and A. Prince, *Solid state refrigeration: Cooling and refrigeration using crystalline phase changes in metal alloys*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2004. **218**(10): p. 1175-1179.
 36. Chen, J., et al., *Improved elastocaloric cooling performance in gradient-structured NiTi alloy processed by localized laser surface annealing*. Acta Materialia, 2021. **208**.
 37. Luchetti, T., et al., *Electrically actuated antiglare rear-view mirror based on a shape memory alloy actuator*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009. **18**: p. 717-724.
 38. Oehler, S., et al., *Design optimization and uncertainty analysis of SMA morphing structures*. Smart Materials and Structures, 2012. **21**(9): p. 094016.
 39. Khanna, S., et al., *Growth of titanium dioxide nanorod over shape memory material using chemical vapor deposition for energy conversion application*. Materials Today: Proceedings, 2020. **28**: p. 475-479.
 40. Cui, J., et al., *Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(7): p. 073904.

- 
41. Lin, H., S.-K. Wu, and J. Lin. *A study of the martensitic transformation in Ti-rich TiNi alloys*. in *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations*. 1992.
 42. Duerig, T., A. Pelton, and C. Trepanier, *Nitinol: The Book*. Part 1, Mechanisms and Behavior.
 43. Otsuka, K. and X. Ren, *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*. Progress in Materials Science, 2005. **50**(5): p. 511-678.
 44. Sedmák, P., et al., *Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction*. Acta Materialia, 2015. **94**: p. 257-270.
 45. Norfleet, D.M., et al., *Transformation-induced plasticity during pseudoelastic deformation in Ni–Ti microcrystals*. Acta Materialia, 2009. **57**(12): p. 3549-3561.
 46. Delville, R., et al., *Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni–Ti wires*. International Journal of Plasticity, 2011. **27**(2): p. 282-297.
 47. Alarcon, E., et al., *Fatigue performance of superelastic NiTi near stress-induced martensitic transformation*. International Journal of Fatigue, 2017. **95**: p. 76-89.
 48. Olbricht, J., et al., *On the stress-induced formation of R-phase in ultra-fine-grained Ni-rich NiTi shape memory alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011. **42**(9): p. 2556-2574.
 49. Soto-Parra, D., et al., *Elastocaloric effect in Ti-Ni shape-memory wires associated with the $B2 \leftrightarrow B19'$ and $B2 \leftrightarrow R$ structural transitions*. Applied Physics Letters, 2016. **108**(7): p. 071902.
 50. Sehitoglu, H., et al., *Deformation of NiTiCu shape memory single crystals in compression*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2001. **32**(3): p. 477-489.
 51. Miyazaki, S., et al., *Fatigue life of Ti–50 at.% Ni and Ti–40Ni–10Cu (at.%) shape memory alloy wires*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **273-275**: p. 658-663.
 52. Sehitoglu, H., et al., *Strain–temperature behavior of NiTiCu shape memory single crystals*. Acta Materialia, 2001. **49**(17): p. 3621-3634.
 53. 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.

- 
54. Meng, X.L., et al., *Thermal cycling stability mechanism of Ti50.5Ni33.5Cu11.5Pd4.5 shape memory alloy with near-zero hysteresis*. Scripta Materialia, 2015. **103**: p. 30-33.
 55. Chluba, C., et al., *Ultralow-fatigue shape memory alloy films*. Science, 2015. **348**(6238): p. 1004-1007.
 56. Schmidt, M., A. Schütze, and S. Seelecke, *Scientific test setup for investigation of shape memory alloy based elastocaloric cooling processes*. International Journal of Refrigeration, 2015. **54**: p. 88-97.
 57. 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.
 58. Zhang, Y., et al., *Hot workability of a NiTiCu shape memory alloy with acicular martensite phase based on processing maps*. Intermetallics, 2017. **86**: p. 94-103.
 59. 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.
 60. Fukuda, T., et al., *Mechanism of B2-B19-B19' transformation in shape memory Ti-Ni-Cu alloys*. Materials Transactions, JIM, 1995. **36**(10): p. 1244-1248.
 61. Chen, H., et al., *Giant elastocaloric effect with wide temperature window in an Al-doped nanocrystalline Ti-Ni-Cu shape memory alloy*. Acta Materialia, 2019. **177**: p. 169-177.
 62. Xiao, F., et al., *Martensitic transformation and elastocaloric effect of Ti-Ni-Cu-Al microwire*. Materialia, 2020. **9**: p. 100547.
 63. Suryanarayana, C. and F.H. Froes, *The current status of titanium rapid solidification*. JOM, 1990. **42**(3): p. 22-25.
 64. Jones, H., *Rapid solidification of magnesium alloys-a bibliography 1950-1988*. 1989, AB academic publ.
 65. Lavernia, E.J., J.D. Ayers, and T.S. Srivatsan, *Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys*. International Materials Reviews, 1992. **37**(1): p. 1-44.
 66. Brockway, M.C., et al., *Rapid solidification of ceramics: A technology assessment*. 1984: Metals and Ceramics Information Center.
 67. Budhani, R.C., T.C. Goel, and K.L. Chopra, *Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses*. Bulletin of Materials Science, 1982. **4**(5): p. 549-561.

- 
68. Chen, Z.-w., et al., *Abnormal precipitation behavior in T6 melt-spun AlMgCu ribbon*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014. **24**(1): p. 22-27.
 69. Izadinia, M. and K. Dehghani, *Structure and properties of nanostructured Cu-13.2Al-5.1Ni shape memory alloy produced by melt spinning*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011. **21**(9): p. 2037-2043.
 70. Chen, X., et al., *Effects of solidification rate and excessive Fe on phase formation and magnetoclaoric properties of LaFe_{11.6}Si_{1.4}*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017. **27**(9): p. 2015-2021.
 71. Dehghani, K., et al., *Comparing the melt-spun nanostructured aluminum 6061 foils with conventional direct chill ingot*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **489**(1): p. 245-252.
 72. Strange, E.H. and C.A. Pim, *Process of manufacturing thin sheets, foil, strips, or ribbons of zinc, lead, or other metal or alloy*. 1908, Google Patents.
 73. Liebermann, H. and C. Graham, *Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions*. IEEE Transactions on Magnetism, 1976. **12**(6): p. 921-923.
 74. Decristofaro, N., *Amorphous metals in electric-power distribution applications*. MRS Bulletin, 1998. **23**(5): p. 50-56.
 75. Stokłosa, Z., et al., *Nanocrystallisation of amorphous alloys based on iron*. Materials Science and Engineering: C, 2003. **23**(1): p. 49-53.
 76. Dutkiewicz, J., T. Czeppe, and J. Morgiel, *Effect of titanium on structure and martensic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **273-275**: p. 703-707.
 77. Hu, C.T., T. Goryczka, and D. Vokoun, *Effects of the spinning wheel velocity on the microstructure of Fe–Pd shape memory melt-spun ribbons*. Scripta Materialia, 2004. **50**(4): p. 539-542.
 78. Shi, J.D., et al. *Fabrication of fine grain size shape memory alloys through crystallization of amorphous ribbon*. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1996.
 79. Santamarta, R., et al., *Crystallization in partially amorphous Ni₅₀Ti₃₂Hf₁₈ melt spun ribbon*. Materials Transactions, 2004. **45**(6): p. 1811-1818.
 80. Öztürk, S., S.E. Sünbül, and K. İcin, *Effects of melt spinning process parameters and wheel surface quality on production of 6060 aluminum alloy powders and*

- 
- ribbons. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020. **30**(5): p. 1169-1182.
81. Steen, P.H. and C. Karcher, *Fluid mechanics of spin casting of metals*. Annual Review of Fluid Mechanics, 1997. **29**(1): p. 373-397.
 82. Tkatch, V.I., et al., *The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling*. Materials Science and Engineering: A, 2002. **323**(1): p. 91-96.
 83. Nagarajan, R. and K. Chattopadhyay, *Intermetallic Ti₂Ni/TiNi nanocomposite by rapid solidification*. Acta Metallurgica et Materialia, 1994. **42**(3): p. 947-958.
 84. Chen, C.-H., S.-Y. Cheng, and S.-K. Wu, *Nanoindentation studies on precipitation hardening of Ti-rich Ti_{50.4}Ni_{49.5}Si_{0.1} shape memory ribbons*. Intermetallics, 2013. **36**: p. 109-117.
 85. Chen, C.-H. and S.-K. Wu, *Martensitic transformation and pseudoelasticity of aged Ti_{50.1}Ni_{49.7}Si_{0.2} shape memory ribbon*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **593**: p. 85-91.
 86. Nam, T.-H., et al., *Microstructures and mechanical properties of Ti–45at.%Ni–5at.%Cu alloy ribbons containing Ti₂Ni particles*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **483-484**: p. 460-463.
 87. Tong, Y., et al., *Effect of precipitation on the shape memory effect of Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ melt-spun ribbon*. Acta Materialia, 2008. **56**(8): p. 1721-1732.
 88. Rong, C. and B. Shen, *Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique**. Chinese Physics B, 2018. **27**(11): p. 117502.
 89. Engelbrecht, K., et al., *Effects of surface finish and mechanical training on Ni-Ti sheets for elastocaloric cooling*. APL Materials, 2016. **4**(6).
 90. Patel, M. and R. Gordon, *An investigation of diverse surface finishes on fatigue properties of superelastic nitinol wire*. SMST-2006 - Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, 2008.
 91. Wada, K. and Y. Liu, *Shape recovery of NiTi shape memory alloy under various pre-strain and constraint conditions*. Smart Materials and Structures, 2005. **14**: p. S273.
 92. Hamilton, R.F., et al., *Stress dependence of the hysteresis in single crystal NiTi alloys*. Acta Materialia, 2004. **52**(11): p. 3383-3402.
 93. Sehitoglu, H. and S. Alkan, *Recent progress on modeling slip deformation in shape memory alloys*. Shape Memory and Superelasticity, 2018. **4**(1): p. 11-25.

- 
94. Atli, K.C., et al., *The effect of training on two-way shape memory effect of binary NiTi and NiTi based ternary high temperature shape memory alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2013. **560**: p. 653-666.
95. Ezaz, T., et al., *Plastic deformation of NiTi shape memory alloys*. Acta Materialia, 2013. **61**(1): p. 67-78.
96. Soto-Parra, D., et al., *Elastocaloric effect in Ti-Ni shape-memory wires associated with the $B2 \leftrightarrow B19'$ and $B2 \leftrightarrow R$ structural transitions*. Applied Physics Letters, 2016. **108**(7).