



國立臺灣大學工學院機械工程學系

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis

快速凝固製程對富鈦TiNi二元

形狀記憶合金之相變行為與機械性能研究

Effect of Rapid Solidification on Phase
Transformation Behavior and Mechanical Properties
of Ti-rich TiNi Shape Memory Alloy

林錫昭

Hsi-Chao Lin

指導教授：陳志軒 博士

Advisor: Chih-Hsuan Chen, Ph.D.

中華民國 113年7月

July, 2024

口試委員審定書



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

(論文中文題目) (Chinese title of Master's thesis)

快速凝固製程對富鈦TiNi二元形狀記憶合金
之相變行為與機械性能研究

(論文英文題目) (English title of Master's thesis)

Effect of Rapid Solidification on Phase Transformation Behavior and
Mechanical Properties of Ti-rich TiNi Shape Memory Alloy

本論文係 林錫昭 (姓名) R11522707 (學號) 在國立臺灣大學
機械工程研究所 (系/所/學位學程) 完成之碩士學位論文，於民國 113
年 7 月 24 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 Department of Mechanical Engineering
on 24 (date) 07 (month) 2024 (year) have examined a Master's thesis entitled above presented
by Hsi-Chao Lin (name) R11522707 (student ID) candidate and hereby certify that it is
worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

<u>陳志軒</u> (指導教授 Advisor)	<u>林新智</u>	<u>陳建彰</u>
<u>陳志軒</u>	<u>林新智</u>	<u>陳建彰</u>

系主任/所長 Director: 莊嘉揚

誌謝



兩年的碩士生涯轉眼就過，遙想大學時期的我，應該還是很難想像自己真的有一天可以完成一項因自己而起的研究。首先，我想先提及指導老師陳志軒教授的悉心，教授在帶領我與實驗室同儕的時候，盡量不去限制我們的求知與想像，卻總在我們遭遇瓶頸需要討論時適時的承接我們的困難。我很佩服老師總是試圖把複雜問題簡單化的處事立場，老師總在我們把事情想複雜前適時的提出問題拉住我們，更在我們構築理論敘述時，老師總能以簡單的語句輕易的將現象來龍去脈解釋清楚，這是我不足之處，更是我想要好好學習效仿的事項之一。很感謝老師每週都挪出時間與我們進行開會討論，小至實驗間發生的怪事，老師都能精準的引導我們並給出建議。敘寫論文時，老師更是來來回回閱讀並修改，教導我如何把成果呈現得更好，幫助我突破困境並寫作這篇論文。

接著我想一一感謝碩士期間給予幫助的所有人，博士班學長呂念虎、許懿霆，同屆蔡維晏、張耕維、劉柏均，不僅在我遭遇困難時第一時間給予我幫助與建議，更在我挫折時給予心理上的扶持，平時一起吃飯聊天，共創一個更為輕鬆友善的實驗室氛圍；謝謝實驗室學弟江繼光、陳柏瑞、董日造、曾宥睿共擔實驗室大小事；感謝技術員高崇源先生、李苑慈小姐、謝坤州先生、吳福訓先生與同屆的助教游雨蓁，在貴重儀器上給予貴重儀器操作上的支援；感謝機械工廠蔡銘峰師傅協助材料準備階段複雜的機械加工作業。

接著我想進一步感謝實驗室以外的其他人，包含我一同住宿的室友、社團還有系上友人，幫我處理研究階段連帶的各種情緒垃圾，讓我安然的度過這兩年；謝謝樓下實驗室的林瑋廷、何柏寬在我於樓下進行箔帶製備時，給予很大程度的出入自由並陪我排解煩悶；謝謝爸媽容忍我長時間不回家並給予碩士求學背後的必要支持。最後我也要感謝口委林新智老師與陳建彰老師，在我碩士的最後階段給予寶貴建議。僅此，將滿滿的感謝獻給我碩士生涯一路上遇到的所有貴人，願各自的路上彼此平安。

摘要



傳統研究 TiNi 二元合金認為富 Ti 的 TiNi 合金之相變溫度不會隨 Ti 元素的增加而有所變化，然而透過快速冷凝製程之一的熔旋噴鑄手段製成 TiNi 箔帶，研究其相變溫度與成分富 Ti 程度的關係卻與傳統的結論相互矛盾。這是因為以傳統鑄造方法的 TiNi 合金塊材為研究對象，其基地能容納的 Ti 有限、更多 Ti 的添加會使合金產生更多的 Ti_2Ni 析出於晶界，進而使 Ti 元素的添加影響不了材料基地內的成分組成，相變溫度因而不會有劇烈的改變；透過熔旋噴鑄製程，可以有效抑制 TiNi 合金中 Ti_2Ni 的析出，使 Ti 過飽和固溶進基地，明確地對基地成分產生影響，因此透過觀測不同成分的二元 TiNi 箔帶之相變行為，便可以得出實際上富 Ti 的 TiNi 合金之相變溫度會隨 Ti 元素的增加而減少的結論。除此之外，由熔旋噴鑄製程製成的 TiNi 箔帶具有非凡的形狀記憶能力，不須經過任何處理，其形狀記憶曲線可承受達 300MPa 以上的應力，最大可回復應變由 $Ti_{51.5}Ni$ 箔帶所貢獻，可以達到 5.7%。將形狀記憶曲線進一步代入 Maxwell relation 計算最大理論彈熱溫降，可以發現 TiNi 箔帶具有優異的彈熱溫降能力，加之箔帶的幾何形貌厚度極薄、熱轉換效率高，說明 TiNi 二元箔帶作為固態冷媒的應用具有十分不錯的發展潛力。

關鍵字：形狀記憶合金箔帶、熔旋噴鑄製程、TiNi 二元合金、富 Ti
、形狀記憶效應、彈熱效應

Abstract



Conventional studies on TiNi binary alloys assert that the phase transformation temperature of Ti-rich TiNi alloys remains unchanged with the increasing Ti content. However, investigations into TiNi ribbons produced through the melt-spinning process, a type of rapid solidification process, reveal contradictory findings regarding the relationship between phase transformation temperature and Ti content. This inconsistency arises because the solubility of Ti is limited in the matrix of TiNi alloys produced by conventional casting methods. With increased Ti content, additional Ti_2Ni precipitates form at the grain boundaries, preventing significant alterations in the matrix composition and thereby stabilizing the phase transformation temperature. Conversely, the melt-spinning process effectively suppresses the precipitation of Ti_2Ni , allowing Ti to become supersaturated within the matrix, thus significantly impacting the matrix composition. Consequently, observations of the phase transformation behavior of binary TiNi ribbons with varying compositions demonstrate that the phase transformation temperature of Ti-rich TiNi alloys decreases with increasing Ti content. Additionally, TiNi ribbons produced via the melt-spinning process exhibit exceptional shape memory properties without further treatment. These ribbons can withstand stresses exceeding 300 MPa in shape memory tensile tests, with the maximum recoverable strain achieved by the $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ ribbon reaching up to 5.7%. By applying the shape memory curves to the Maxwell

relation, the maximum theoretical elastocaloric temperature change can be calculated, revealing the superior elastocaloric capabilities of TiNi ribbons. Coupled with their extremely thin geometries, which enhance thermal conversion efficiency, these findings suggest that TiNi binary ribbons possess significant potential for development as solid-state refrigerants.

Keywords: Shape memory alloy ribbons, Melt-spinning process, Binary TiNi alloys, Ti-rich, Shape memory effect, Elastocaloric effect

目次



口試委員審定書.....	I
誌謝.....	II
摘要.....	III
ABSTRACT.....	IV
目次.....	VI
圖次.....	VIII
表次.....	XI
第一章 前言	1
第二章 文獻探討.....	3
2-1 形狀記憶合金	3
2-2 麻田散體相變態	6
2-3 形狀記憶效應	7
2-3-1 遲滯曲線.....	7
2-3-2 麻田散體的自我調適行為.....	9
2-4 應力施加與麻田散體相變態	13
2-4-1 應力誘發麻田散體相變態.....	13
2-4-2 超彈性.....	17
2-5 彈熱效應	21
2-6 Ti-Ni 基形狀記憶合金	23
2-7 快速冷凝製程	28
2-7-1 RSP 簡介.....	28
2-7-2 薄膜濺鍍.....	31
2-7-3 熔旋噴鑄.....	32
2-8 快速冷凝製程與 R 相相變行為	35
2-9 Si 雜質對 TiNi 基箔帶之影響	39
第三章 實驗方法.....	40
3-1 合金準備：酸洗與配重	41
3-2 真空電弧融煉	42
3-3 快速冷凝製程（RSP）	44
3-3-1 預合金製作.....	44
3-3-2 石英管準備.....	44
3-3-3 熔旋噴鑄（Melt-spinning）	46

3-4 熱誘發相變溫度量測	48
3-5 微結構觀察	50
3-6 形狀記憶效應拉伸實驗	51
3-7 材料熱處理	53
第四章 實驗結果與討論	54
4-1 微結構觀察	54
4-1-1 TiNi 塊材之微結構觀察	54
4-1-2 TiNi 箔帶之微結構觀察	58
4-1-3 不同銅輪轉速之箔帶觀察	61
4-2 熱誘發相變觀察 (DSC)	64
4-2-1 成分富鈦程度與塊材相變行為	65
4-2-2 成分富鈦程度與箔帶相變行為	68
4-2-3 銅輪轉速與箔帶相變行為	78
4-3 形狀記憶效應拉伸實驗	85
4-3-1 形狀記憶曲線	85
4-3-2 彈熱效應	92
4-4 箔帶時效處理	98
第五章 結論	106
參考文獻	109

圖次

圖 2-1 TiNi 合金之序化結構與非序化結構[52]	7
圖 2-2 形狀記憶合金進行麻田散體相變，物理量對溫度的擬想關係圖[52, 53]	8
圖 2-3 形狀記憶效應總結[53]	9
圖 2-4 麻田散體兄弟晶（左）與自我調適行為（右）示意圖[53]	10
圖 2-5 三維空間表示的麻田散體兄弟晶自我調適單元[52]	10
圖 2-6 麻田散體兄弟晶受力前後示意圖[53]	11
圖 2-7 溫度誘發、de-twinng、升溫回復之形狀記憶效應[57]	12
圖 2-8 超彈性與應力誘發麻田散體相變示意圖[58]	14
圖 2-9 Cu-Zu SMA 不同環境溫度觸發 SIM 所需之應力[52]	15
圖 2-10 由圖 2-9 臨界應力與拉伸溫度所繪之關係圖[52]	15
圖 2-11 超彈性與塑性變形[53]	18
圖 2-12 超彈性之應力、應變、溫度三軸圖[53]	19
圖 2-13 形狀記憶合金，誘發超彈性與滑移臨界應力對溫度之關係[64]	21
圖 2-14 彈熱效應示意圖[65]	22
圖 2-15 麻田散體相變態與彈熱效應機制圖[66]	22
圖 2-16 Ti-Ni 二元合金平衡相圖[67]	24
圖 2-17 Ti-Ni 基記憶合金的三種相變途徑[10]	26
圖 2-18 Ni 含量與 TiNi SMA 相變起始溫度關係[85]	27
圖 2-19 Ni 含量與 TiNi SMA 延展性關係[85]	27
圖 2-20 連續冷卻相變曲線（CCT curve）[97, 98]	30
圖 2-21 薄膜濺鍍示意圖[82]	31
圖 2-22 熔旋噴鑄示意圖[98]	32
圖 2-23 熔旋噴鑄下的顯微結構[105]	33
圖 2-24 銅輪轉速與箔帶厚度關係圖[96]	34
圖 2-25 R 相示意圖與晶格參數	36
圖 2-26 速冷 TiNi _{48.2} 薄膜在 500°C 退火 1hr/10hr/100hr 之記憶效應曲線[113]	37
圖 2-27 由圖 2-26 結果所繪之溫度應力圖與應力應變圖[113]	37
圖 3-1 實驗流程圖	40
圖 3-2 振洗機	41
圖 3-3 電子天平	41
圖 3-4 VAR 設備圖	43
圖 3-5 真空電弧熔煉爐（VAR）儀器結構剖面示意圖	43
圖 3-6 無法順利噴鑄之 TiNi 材料殘餘於石英管內	45
圖 3-7 COMBAT Boron Nitride Aerosol Spray	45

圖 3-8 以氮化硼噴塗完成後之石英管	46
圖 3-9 熔旋噴鑄裝置	47
圖 3-10 裝置內部腔體圖	47
圖 3-11 熔旋噴鑄實驗參數（由圖 2-22 [98]自行繪製）	48
圖 3-12 合金噴鑄瞬間	48
圖 3-13 TA Instrument DSC25	50
圖 3-14 Buehler SimpliMet 4000 鑲埋機	51
圖 3-15 TA Instrument DMA Q800	52
圖 3-16 鹽浴爐（左）與空氣爐（右）	53
圖 4-1 TiNi 塊材之 OM 相片	55
圖 4-2 Ti ₅₀ Ni~Ti _{50.5} Ni 塊材之 SEM 相片	56
圖 4-3 Ti ₅₁ Ni~Ti ₅₂ Ni 塊材之 SEM 相片	57
圖 4-4 Ti ₅₁ Ni 速冷箔帶之 SEM 背向散射圖	58
圖 4-5 箔帶 SD、TD 及 ND 方向示意圖[98, 117]	59
圖 4-6 Ti ₅₁ Ni 5000 rpm 箔帶之晶相 OM 相片	60
圖 4-7 Ti _{50.5} Ni 與 Ti ₅₁ Ni 腐蝕後之箔帶晶相	60
圖 4-8 銅輪轉速與箔帶厚度關係圖	62
圖 4-9 Ti _{51.5} Ni 1000 rpm 箔帶之 SEM 相片	63
圖 4-10 TiNi 預合金塊材 DSC 圖	65
圖 4-11 TiNi 二元合金富鈦程度與相變溫度之文獻回顧[71, 76, 85, 121, 122] ..	67
圖 4-12 Ti ₅₀ Ni 箔帶部分 DSC 迴圈	69
圖 4-13 TiNi 箔帶之非對稱型 R 相相變行為 DSC 曲線	71
圖 4-14 TiNi 箔帶之對稱型 R 相相變行為 DSC 曲線	71
圖 4-15 TiNi 5000 rpm 箔帶 DSC 相變行為	73
圖 4-16 溫度定義方法與標示[109]	76
圖 4-17 TiNi 5000 rpm 箔帶成分與相變溫度關係	77
圖 4-18 Ti ₅₀ Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為	78
圖 4-19 Ti _{50.5} Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為	79
圖 4-20 Ti ₅₁ Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為	80
圖 4-21 Ti _{51.5} Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為	81
圖 4-22 Ti ₅₂ Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為	82
圖 4-23 Ti _{51.5} Ni 1000 rpm 箔帶 600°C 時效實驗	84
圖 4-24 Ti ₅₀ Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線	86
圖 4-25 Ti _{50.5} Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線	87
圖 4-26 Ti ₅₁ Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線	88
圖 4-27 Ti _{51.5} Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線	89
圖 4-28 Ti ₅₂ Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線	90

圖 4- 29 最大可回復應變與斷裂應力對 Ti 成分關係圖	91
圖 4- 30 Ti_{52}Ni 5000 rpm 箔帶(a)正變態與(b)逆變態之形狀記憶曲線.....	93
圖 4- 31 Ti_{52}Ni 5000 rpm 箔帶(a)正變態與(b)逆變態之熵變化溫度曲線.....	93
圖 4- 32 Ti_{52}Ni 5000 rpm 箔帶理論彈熱溫差與環境溫度曲線.....	93
圖 4- 33 TiNi 箔帶之彈熱理論溫差與環境溫度曲線.....	96
圖 4- 34 理論彈熱溫降與箔帶富 Ti 程度關係圖	97
圖 4- 35 Ti_{52}Ni 塊材 800°C 時效實驗	98
圖 4- 36 Ti_{52}Ni 塊材 800°C 時效前後微結構比較	99
圖 4- 37 Ti_{50}Ni 箔帶在不同時效條件下 OM 拍攝之晶相	100
圖 4- 38 $\text{Ti}_{51.5}$ 5000 rpm 箔帶 600°C 時效實驗.....	102
圖 4- 39 Ti_{52} 5000 rpm 箔帶 600°C 時效實驗.....	103
圖 4- 40 5000 rpm 箔帶 $\text{Ti}_{51}\text{Ni} \sim \text{Ti}_{52}\text{Ni}$ 800°C 時效實驗.....	105

表次

表 2-1 Ti-Ni 基、Cu 基與 Fe 基記憶合金之性能比較[50]	4
表 2-2 Ti-Ni 基與 Cu 基記憶合金性能比較[43]	5
表 2-3 快速冷凝製成主要手段與其特性[96]	29
表 4-1 TiNi 塊材基地與 Ti_2Ni 之 EDS 成分鑑定	67
表 4-2 TiNi 5000 rpm 箔帶 EDS 成分鑑定	72

第一章 前言



TiNi 基形狀記憶合金 (Shape Memory Alloy, SMA) 由於其優異的機械性能，在各項領域應用上被研究多年，包含耐磨性、耐腐蝕性、高強度、生物相容性等特性[1-4]，又因其優異的形狀記憶能力 (Shape Memory Effect, SME)、超彈性等特性，使其得以用作制動器 (actuators)、微機電系統 (micro-electromechanical systems, MEMs) 等[5-9]，在生醫、航太、土木工程、汽車等領域都有所應用[10, 11]。

除此之外，鑒於全球暖化、氣候變遷，根據統計全球有約 20% 的電力供給是因應制冷與空調工程[12]，然而市場主流的傳統蒸氣壓縮制冷系統 (Vapor-compression Refrigeration System, VCRS) 也已開發達瓶頸，難以有更有效率的產出突破，也因此能源議題中，尋求制冷工程的替代方案與全球暖化等氣候問題密不可分。關於制冷的熱效應 (caloric effect) 主要可以分為四種類型：磁熱效應 (magnetocaloric)，電熱效應 (electrocaloric)，壓熱效應 (barocaloric) 和彈熱效應 (elastocaloric)，分別對應磁場、電場、靜水壓力和單軸應力[13-15]，其中彈熱效應因其易驅動性、材料成本低以及潛熱變化量大使其成為傳統方法的優秀替代品之一[15, 16]。

所謂的彈熱效應，是利用材料相變態使材料展現溫度變化，倘若對於特定材料施加外力，能誘發材料之相變態，在相變態的過程中會產生潛熱的釋放或吸收，進而達到升溫、降溫的效果。近期，TiNi 形狀記憶合金作為固態冷媒的潛力引起了廣泛關注[17-19]。相變過程中釋放或吸收的大量潛熱使其成為制冷技術中的理想材料。然而傳統製備方法中的緩慢冷卻過程在富 Ti 材料中無可避免析出 Ti_2Ni 相，會影響其性能表現，因此，透過快速凝固製程抑制 Ti_2Ni 相並探討其對 TiNi 合金的影響具有重要意義。

快速凝固製程 (Rapid Solidification Processing, RSP) 作為一種先進的材料製備技術，通過快速降溫來抑制晶粒生長，從而獲得細晶組織和均勻的合金成分分

布，由此快速凝固可以顯著改善某些合金的力學性能和相變行為[20]。除此之外，快速冷凝製程下的合金幾何形狀一般呈現薄膜或扁平狀，作為固態冷媒更有助於熱交換。縱使已有眾多研究針對不同的快速冷凝製程合金，也有許多針對 TiNi 二元形狀記憶合金的探討，卻仍缺乏針對快速凝固條件下富鈦 TiNi 形狀記憶合金的相變行為和機械性能方面之系統性研究。

本研究旨在系統性探討快速凝固製程對富鈦 TiNi 二元形狀記憶合金相變行為和機械性能的影響。具體目標包括分析快速凝固對合金微觀組織的影響、揭示其相變行為的機制、並評估快速凝固後合金的力學性能。期待透過快速凝固技術的應用，可以顯著改善 TiNi 形狀記憶合金的性能，從而拓展其在固態冷媒或其餘工程領域的應用範圍。

第二章 文獻探討



2-1 形狀記憶合金

不同於一般金屬，隨著應力的施加產生變形，當一般金屬承受應力超過自身彈性極限便會形成永久變形；記憶合金即使受到變形，仍可以透過加熱等手段回復，當溫度高過臨界溫度，記憶合金有能力回復至變形前的形貌。

由於上述這種對形狀具有記憶的特性，該性質便被稱之為「形狀記憶效應 (Shape Memory Effect, SME)」而具有這種特性的合金稱為「形狀記憶合金 (Shape Memory Alloy, SMA)」。1932 年，瑞典科學家 Arne Ölander 首先發現 Au-Cd 合金具有上述的特性[21]，後續 Cu-Zn、Cu-Al-Ni 合金也先後被發現相似的性質。1962 年，美國海軍實驗室 (U.S. Naval Ordnance Laboratory) W.J. Bueler 等人進一步在 Ti-Ni 等原子合金中發現形狀記憶特性[22]，由於其耐腐蝕、耐熱、耐磨、高強度與良好的其他機械性質等特性[23]，使 TiNi 基被視為最具發展潛力的記憶合金系統。

記憶合金具有非常廣泛的運用價值，包含生醫[24-26]、航空[27, 28]、機械領域[7, 29, 30]、太空[28]、國防等等[31-33]，更由於其超彈性行為 (Superelasticity, SE) 可提供超出一般彈性應變之變形，使其作為微機電系統 (micro-electromechanical systems, MEMs) [34-37]、制動器 (actuators) [5, 31, 38, 39] 等應用具有很廣泛的用途。

除了 TiNi 基記憶合金以外，上有如 Fe 基記憶合金 (如 Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Co-Ni-Ti, Fe-Mn-Si 等[40-42]) 與 Cu 基記憶合金 (如 Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni 等[43-46]) 等不同成分之記憶合金。參照表 2-1，可以發現表 2-2 Fe 基由於造價成本低、加工性好被認為具有商業市場上與土木工程應用的潛質[40, 47, 48]；而 Cu 基則因同樣比 TiNi 低廉的成本與比 Fe 基更好的形狀記憶能力表現而泛用於工業用途[46, 47, 49]。而表 2-2 則列舉了 TiNi 基, Cu-Zn-Al 與 Cu-Al-Ni 之各項性能比較，可以觀察到 TiNi 基記憶合金除了成本高昂，普遍擁有較好的機械性質[43, 50]。

表 2- 1 Ti-Ni 基、Cu 基與 Fe 基記憶合金之性能比較[50]

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

表 2- 2 Ti-Ni 基與 Cu 基記憶合金性能比較[43]

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



2-2 麻田散體相變態

麻田散體相變態是形狀記憶效應的最根本原理。記憶合金在高溫時處於沃斯田體相（Austenite），又稱母相；而低溫時處於麻田散體相（Martensite）。透過溫度或施予應力使合金在兩種相態之間正逆相變，進而引發形狀記憶的現象。事實上，麻田散體相變態分為兩者：熱彈性（Thermoelastic）與非熱彈性（Non-thermoelastic）[51]，兩者具有不小差異，而具有記憶能力的合金相變態形式以前者為主。當沃斯田體相轉換為麻田散體相時，結構有所變化，使母相晶格必將透過一定形式產生適當的應變，以轉換為麻田散體相，該產生適當應變的形式稱為「調適應變（accommodation strain）」。調適應變有三種方式：彈性應變、塑性應變、以及前二者的混合。最簡單區分熱彈性與非熱彈性的方式及前者相變態以彈性為主進行調適，而非彈性以塑性為主。

熱彈性相變態的合金處於沃斯田體相時結構為序化（ordered structure），這意味著兩相之間的界面是可移動的，如圖 2- 1 左圖所示，變溫過程中，藉由沃斯田體相與麻田散體相之間的界面移動來進行相變態。降溫時，執行麻田散體相變正變態，隨著溫度降低成核的麻田散體會持續成長，直至相變態完成；升溫時，執行麻田散體相變逆變態，麻田散體相一樣藉由界面的移動，沿先前成長方向收縮回沃斯田體相，結構與變溫前方位一致。，如上述的過程的麻田散體相變是可逆的，形成形狀記憶效應，即形狀記憶合金的背後原理。

非彈熱性相變態的合金，由高溫沃斯田體相急速冷卻而成，其母相為非序化結構（disordered structure），例如鋼鐵。圖 2- 1 右圖所示，由於其非序化，移動不易，降溫時相變發生，沃斯田體相與生成的麻田散體相之間的界面無法移動，是以在溫度低於臨界溫度後，麻田散體相會迅速生成。若溫度持續下降，由尚未變態的母相繼續成核長出新的麻田散體相，生成之麻田散體相不會進一步成長；溫度回升

時，變態也非麻田散體相收縮變回母相，而是麻田散體相中成核長出新的母相晶粒而成長，是以經過降溫、升溫迴圈的該合金結構方位與相變前並不一致。因此非熱彈性麻田散體相變態為不可逆，自然也沒有辦法在相變後回覆原先的形狀，也就不會有形狀記憶能力。

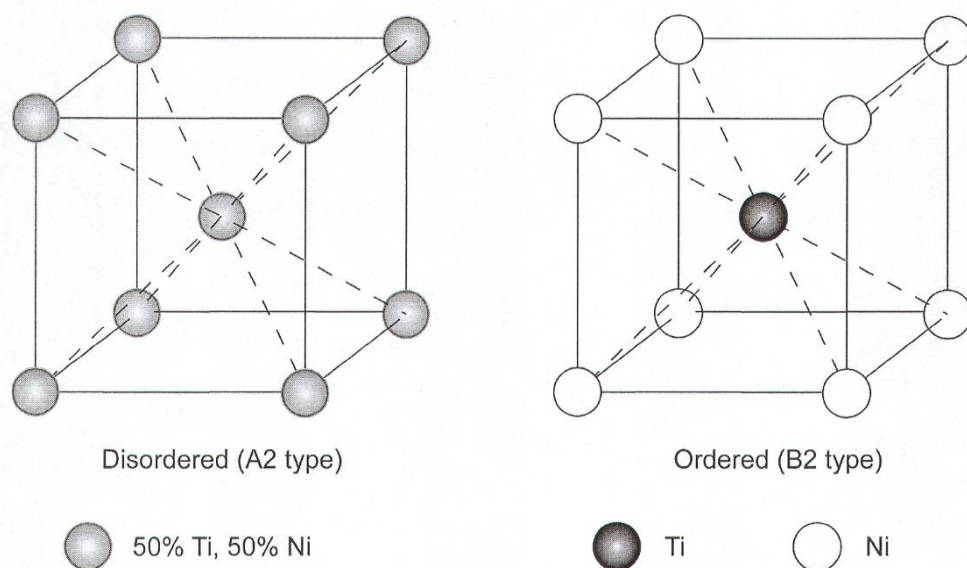


圖 2-1 TiNi 合金之序化結構與非序化結構[52]

2-3 形狀記憶效應

2-3-1 遲滯曲線

圖 2-2 為形狀記憶合金的典型表現，在物理上形狀上的變形、電阻的物理量都被推估隨著降溫、升溫具有類似的表現。

由右上側開始，溫度較高，合金表現為沃斯田鐵相，由於該相呈 B2，序化的體心立方堆積 (body-centered cubic, BCC)，示意圖以正方形表示。隨著溫度降溫，沿上半部曲線移動，物理量對溫度斜率改變，被視為沃斯田體相變態至麻田散體相的相變起始，該溫度點被命名為 M_s ；溫度持續降低，物理量對溫度斜率回歸如初，

被視為相變的結束，該溫度點命名為 M_f 。當溫度低於 M_f 時，合金處於圖左下角，100%處於麻田散體相，以平行四邊形表示，由於此時結構為 B19'，單斜堆積（monoclinic）。當溫度回升，則遭遇相同的情況，沿著下半部曲線移動，斜率改變，麻田散體相變態至沃斯田體相的相變開始，該溫度點被命名為 A_s ；溫度持續上升回右上角，相變結束，此時溫度點稱為 A_f ，合金回到一開始的 100% 沃斯田鐵相狀態。

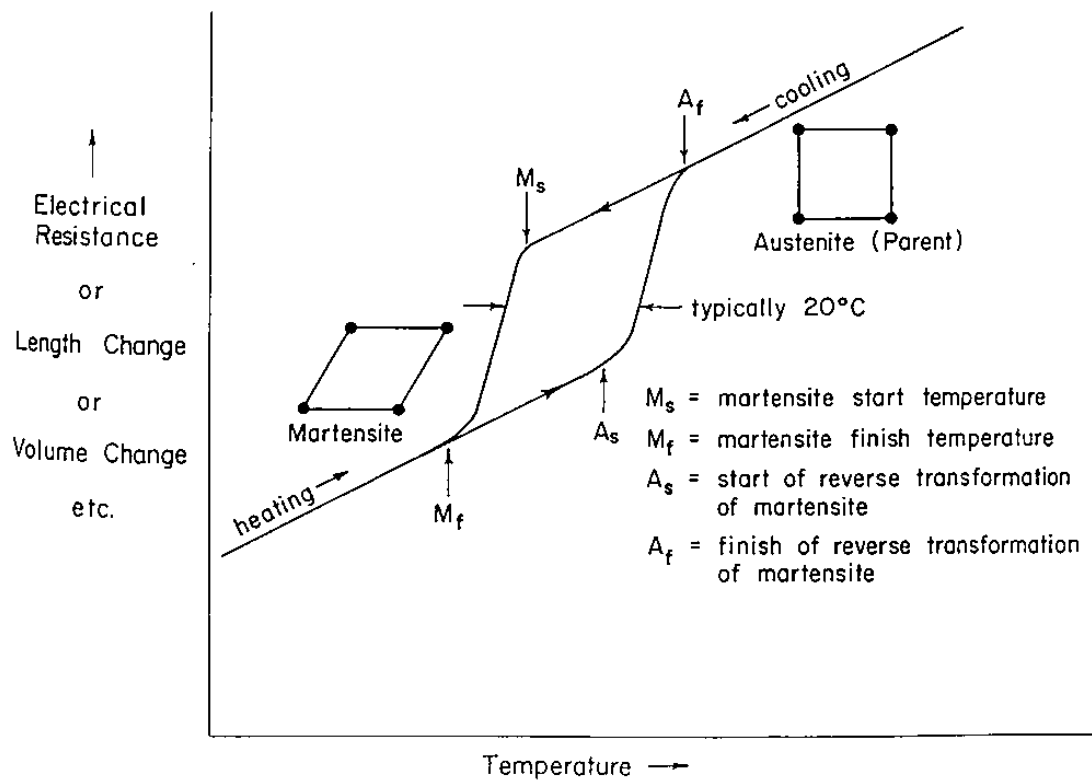


圖 2-2 形狀記憶合金進行麻田散體相變，物理量對溫度的擬想關係圖[52, 53]

總結論述如圖 2-3，在高溫處合金處於 100% 沃斯田鐵相，低溫處為 100% 麻田散體相。隨溫度變化，相變發生在 M_s 與 M_f 、 A_s 與 A_f 溫度之間。而若關注對溫度的物理量為長度，則縱軸可以是應變（Strain），則通常記憶合金的形狀記憶變形最大可以來到 7%，也仍然可以完全回復。這種曲線通常被用作表示材料具有形狀記憶能力，該曲線被稱作「遲滯曲線（Hysteresis curve）」。

觀察麻田散體相變的正變態與逆變態，可以看到相變的起始與結束並不一致，而有所偏移，這也是遲滯曲線看起來呈平行四邊形的原因，通常逆變態的相變溫度比正變態來的高，該現象被稱為「遲滯（Hysteresis）」[54]。而兩者的溫度差被稱為遲滯溫度（hysteresis temperature），通常以正變態的起始溫度減去逆變態的結束溫度而得。

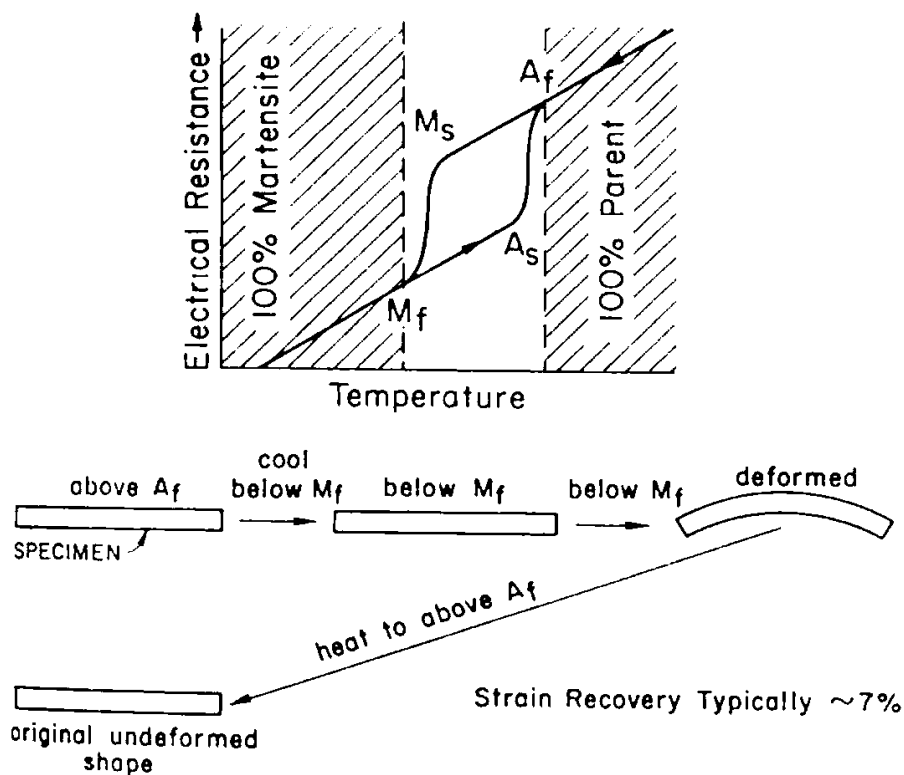


圖 2-3 形狀記憶效應總結[53]

2-3-2 麻田散體的自我調適行為

在溫度降至 M_f 以下，記憶合金呈麻田散體相，結構由簡單立方結構變為單斜，此時材料應有所變形，但在相變過程材料卻沒有在形狀上有過分的改變，原因在於麻田散體的自我調適行為（self-accommodation）[55]。

麻田散體的單斜結構具有不同的方位，比如以示意圖中平行四邊形表示為例，其傾斜形態變具有四種方位，如圖 2-4 左圖，稱之為麻田散體兄弟晶（martensite variants）。為了降低相變進行時，變形所產生的剪應力，兄弟晶會交互生長而形成數個兄弟晶組成的自我調適單元[56]（如圖 2-5），相互抵消相變帶來的應變，從而使巨觀下外形變化不大，此種行為被稱為麻田散體的「自我調適行為」，如圖 2-4 右圖。

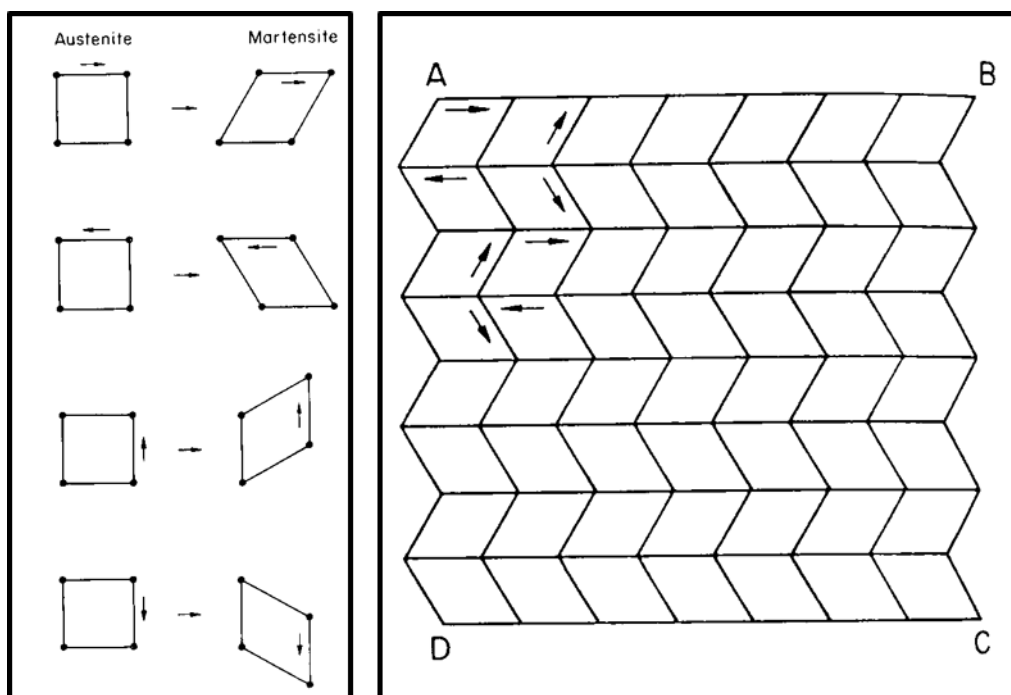


圖 2-4 麻田散體兄弟晶（左）與自我調適行為（右）示意圖[53]

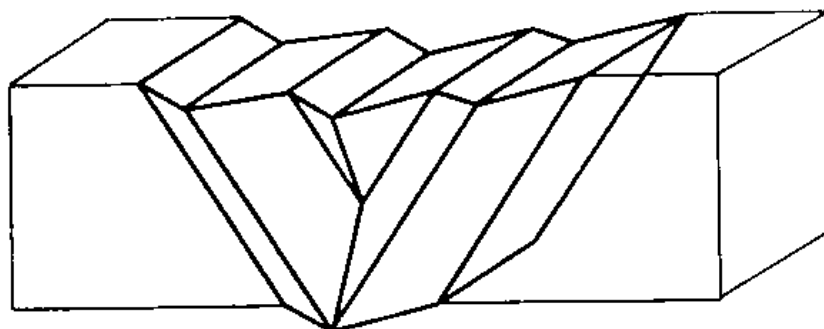


圖 2-5 三維空間表示的麻田散體兄弟晶自我調適單元[52]



以上自我調適單元是材料處於不受力的環境。當麻田散體受力時，各方向的兄弟晶會變得不穩定，平行受力方向的兄弟晶會開始成長，藉由晶界移動併吞周圍不同方位的兄弟晶，直至最後形形成只有單一方向兄弟晶的麻田散體，如圖 2-6。這樣的機制也使得麻田散體在受力後得以沿受力方向的應變增加，也是為什麼麻田散體相較沃斯田體相來的軟而易於變形的原因。同時，由於如圖 2-6 右圖的單一方向兄弟晶方位一致，故當材料受熱至 A_s 溫度以上時，它會沿著此受力的特定方向回復成沃斯田體相的正方形形貌（簡單立方結構），這便是巨觀上可以看到的：施加應力導致材料變形、透過加溫手段材料得以回復原狀的「形狀記憶效應(SME)」。

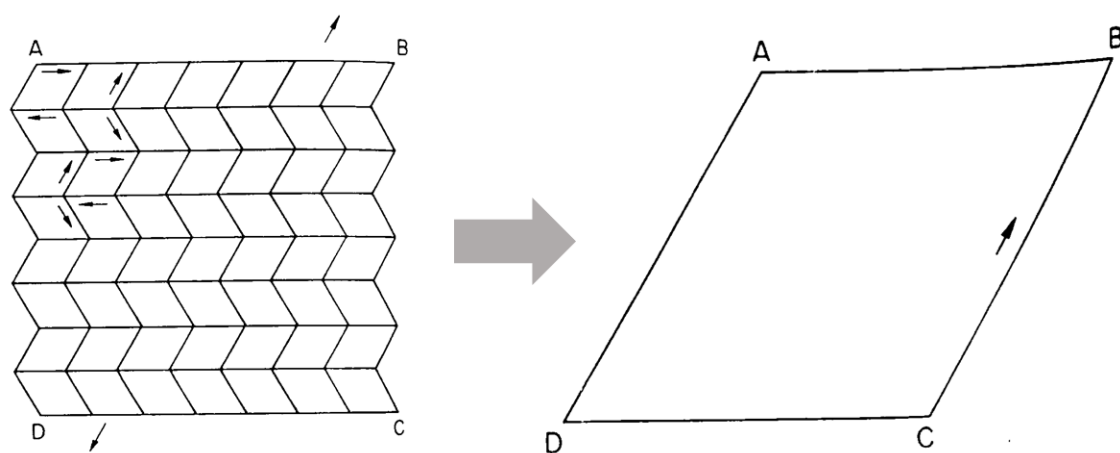


圖 2-6 麻田散體兄弟晶受力前後示意圖[53]

綜上所述，可將麻田體相變的複合狀況在下圖圖 2-7 中作簡結。圖中先是透過單純的溫度誘發相變，形成具有自我調適行為的麻田散體，由於相互對稱成自我調適單元，故稱「雙晶麻田散體（twinned martensite）」，如圖圖 2-7 (b)，接著透過彎折施加應力，部分區域中平行應力方向之兄弟晶生長形成單一方向的麻田散體，如圖 2-7 (c)，稱之「去雙晶（de-twinning）」，使巨觀形貌可見材料沿特定方向變形，隨著升溫，材料回歸沒有方向差異的沃斯田體相（austenite），材料形狀因而回復如初。

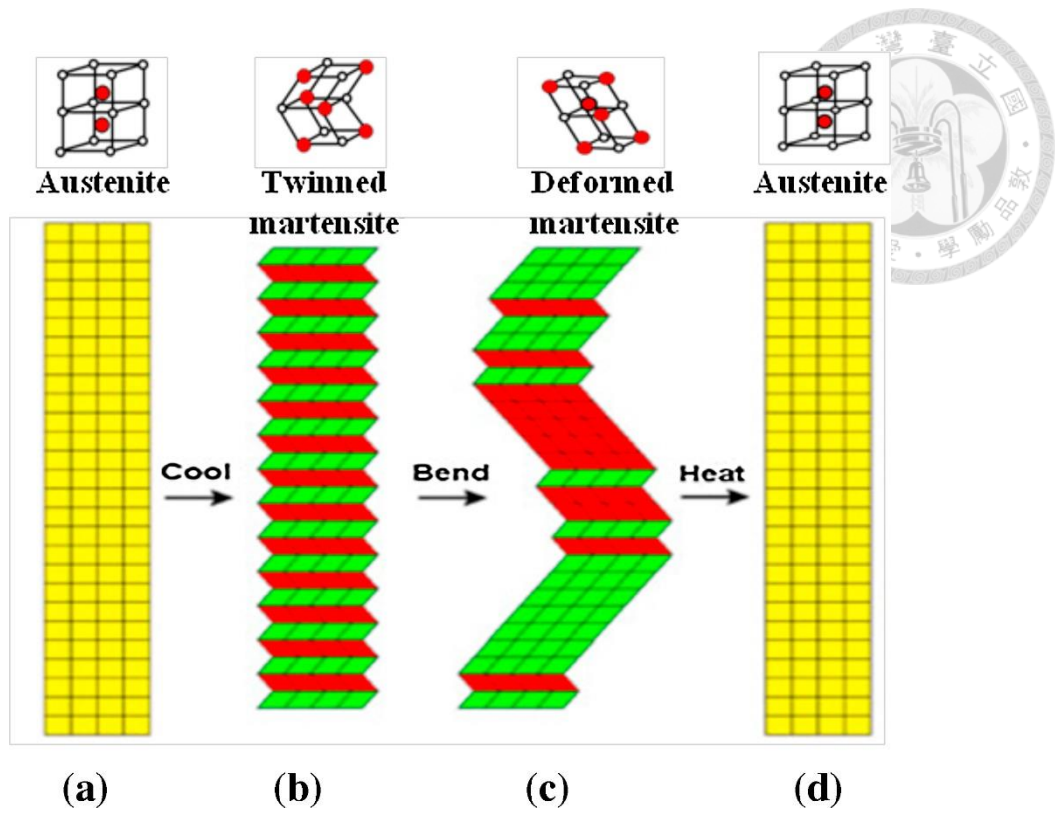


圖 2-7 溫度誘發、de-twinning、升溫回復之形狀記憶效應[57]



2-4 應力施加與麻田散體相變態

2-4-1 應力誘發麻田散體相變態

前述的麻田散體相變態都建立在透過降溫、升溫手段，以溫度來誘發相變態的發生，然而除此以外，應力也可以作為麻田散體相變態的誘發手段，該種相變被稱作「應力誘發麻田散體 (Stress Induced Martensite, SIM)」。本質與溫度誘發相同，唯驅動手段改為應力。

當應力施加時，合金由沃斯田體相變態為麻田散體相；移除應力時，合金逆變態回沃斯田體相。因記憶能力，拉伸的應變會完全回復，如圖 2-8，形成超越彈限度的更大應變，稱為「超彈性 (Superelasticity)」，在後面章節將詳述。

由於應力誘發麻田散體相變是處在應力下的相變，因此與溫度誘發相變最大的不同在於，並非如溫度誘發般，麻田散體的兄弟晶進行自我調適以維持原貌，而是如同自我調適後受力的樣貌。除此之外，應力誘發麻田散體相變亦需有相變的空間，也就是受力時的環境溫度須處在 M_s 以上，以確保材料在受力前為沃斯田體相，在受力期間相變相應而生，且麻田散體並不自我調適、材料不會維持原貌，而是隨著應力的施加，相變同時變形，當應力移除，此相變態 (SIM) 也隨之消失，材料回復原貌。

當施加應力時的環境溫度高於溫度誘發之相變起始溫度 (M_s) 愈多，觸發相變所需應力愈大；反之，當環境溫度愈靠近 M_s ，所需支應力也隨之下降。如圖 2-9，CuZn 記憶合金，當應力差異不大下、應變急遽提升，被稱為「平台區 (plateau)」，是典型的超彈性行為，代表應力誘發麻田散體相變正在發生，其對應的應力被稱作「臨界應力 (critical stress, σ_s)」，即足以觸發相變的應力值，可以看到隨溫度下降，所需臨界應力愈來愈小。圖 2-8 即為典型的應力誘發麻田散體相變，其上半圖為施力前後、材料由沃斯田體相轉變為單一方向兄弟晶之麻田散體的示意圖，下半圖則是應力應變圖中典型超彈性的行為形貌。

Pseudoelasticity/Superelasticity

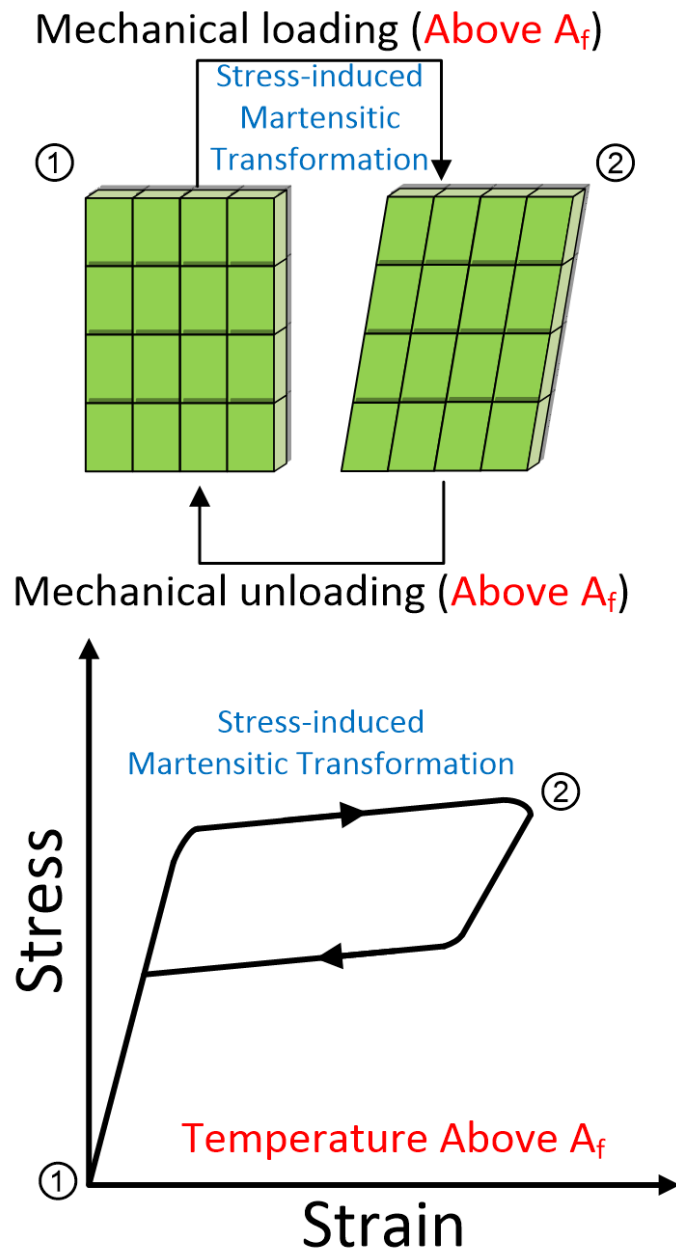


圖 2-8 超彈性與應力誘發麻田散體相變示意圖[58]

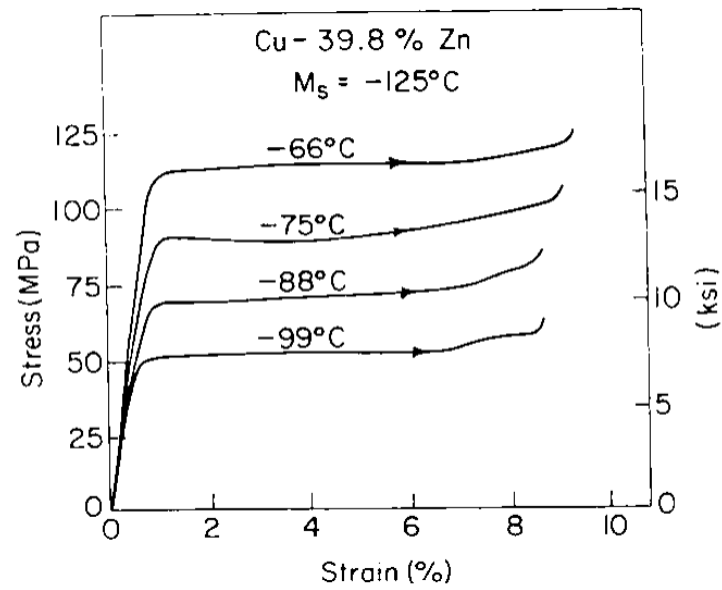


圖 2-9 Cu-Zu SMA 不同環境溫度觸發 SIM 所需之應力[52]

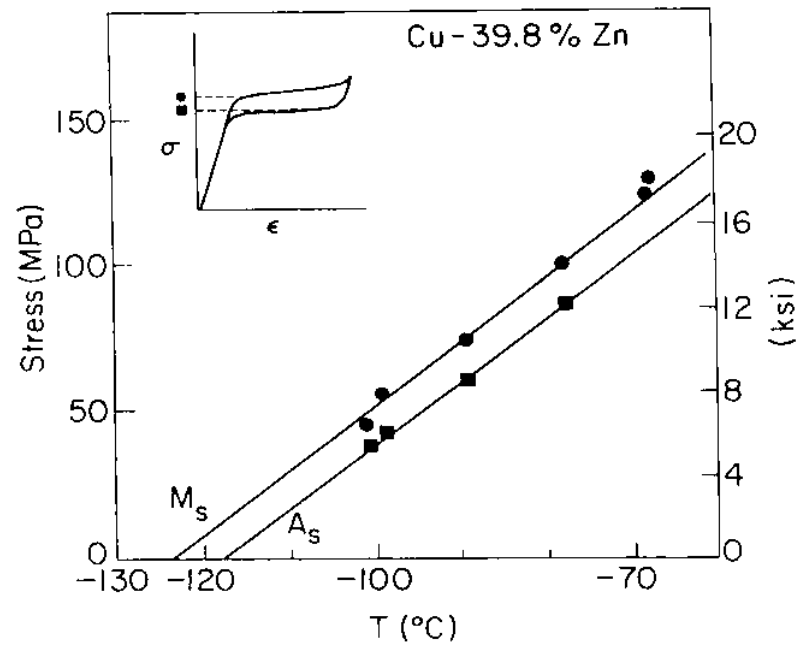


圖 2-10 由圖 2-9 臨界應力與拉伸溫度所繪之關係圖[52]

然而，相變並非二分，也有混合的情況，亦即部分相變由溫度誘發貢獻、部分由應力誘發貢獻，此時所量測到的相變起始溫度 (M_s) 會有所不同，可以想像當應力誘發相變貢獻了部分麻田散體相變所需的能量，則溫度誘發就不需要在那麼低的溫度才觸發相變，因此隨著部分應力的施加，其 M_s 會上升，直至材料本身透過相變也無法承受應力帶來的拉伸效果，材料便會超出限度而斷裂。上述也吻合圖 2-9 所觀察到的狀況。若將臨界應力 (σ_s) 對溫度作圖，可得到圖 2-10。

可觀察拉伸應力與溫度呈現線性關係，斜率成定值，引述相圖中的方程式 Clausius-Clapeyron relation (C-C relation) 來描述之[59]：

$$dP/dT = \Delta H/T\Delta V \quad \text{式 2-1}$$

其中 P 為壓力、 T 為溫度、 ΔH 為相變態潛熱、 ΔV 為體積變化。

我們可將之改寫為下式：

$$d\sigma/dT = -\Delta H/T\varepsilon_t \quad \text{式 2-2}$$

σ 為施加之應力， T 可代入為環境溫度， ε_t 為相變帶來的拉伸效果之應變。由於沃斯田體相變態為麻田散體相由降溫或施加應力所誘發，整體為放熱，斜率屬負斜率，故加上負號。以上推導可得知，應力對溫度作圖在麻田散體相變中屬於定值，可透過計算得到，在相同材料下、相變形為固定則應力對溫度作圖之關係式呈線性。該行為除可在純應力誘發麻田散體相變的超彈性拉伸行為中描述，也可描述上述提及的混合相變。對材料施加應力有提升相變起始溫度 (M_s) 之效果，該提升效應對施加應力亦是線性，與 C-C relation 計算得的值理論應要一致。



2-4-2 超彈性

如前一節所述，超彈性是搭配應力誘發麻田散體相變(Stress-induced Martensite, SIM)，因而呈現的現象。當施加應力時，應力誘發麻田散體生成，單一方向的孪晶使材料得以變形，獲得除彈性形變以外額外的變形量；應力遭移除後，相變結束，麻田散體回歸沃斯田體相，彈性形變的變形量與相變帶來的變形量皆降為 0，材料回復如初。由於變形行為並非正常的彈性變形，而是摻雜相變得到額外的應變量，整體應變遠超彈性應變，卻又能如彈性行為一樣恢復如初，故稱之為「超彈性 (Super-elasticity)」或「擬彈性 (Pseudo-elasticity)」[60]。（華文以前者為主要稱呼、英文則兩者皆可。）

圖 2-8 之下半圖即典型的超彈性曲線，標準的特徵即存在「平台區(plateau)」，即應力變化不多、應變卻急遽改變處（應力應變圖斜率幾乎為 0 處），當進入平台區，即表示材料的變形已超出彈性限度，由額外的並行方式去應付更大的形變，普通材料是塑性變形，而形狀記憶合金則是應力誘發麻田散體相變，因此與一般材料塑性變形的差異便是，超彈性行為在移除應力階段亦存在平台區，一般稱作「下平台區 (lower plateau)」，與施加應力階段形成的「上平台區 (upper plateau)」相對。兩者對應的應力有所差距，正麻田散體相變比逆相變所需應力來得高，亦可視為應力誘發版的遲滯現象。

上述行為如下圖圖 2-11 可見。當塑性變形的材料在移除應力時，材料沿楊氏模數 (Young's modulus) 之斜率回降，形成永久的殘餘應變。而超彈性迴圈則存在下平台區，使其在移除應力階段應變順利降回 0%。

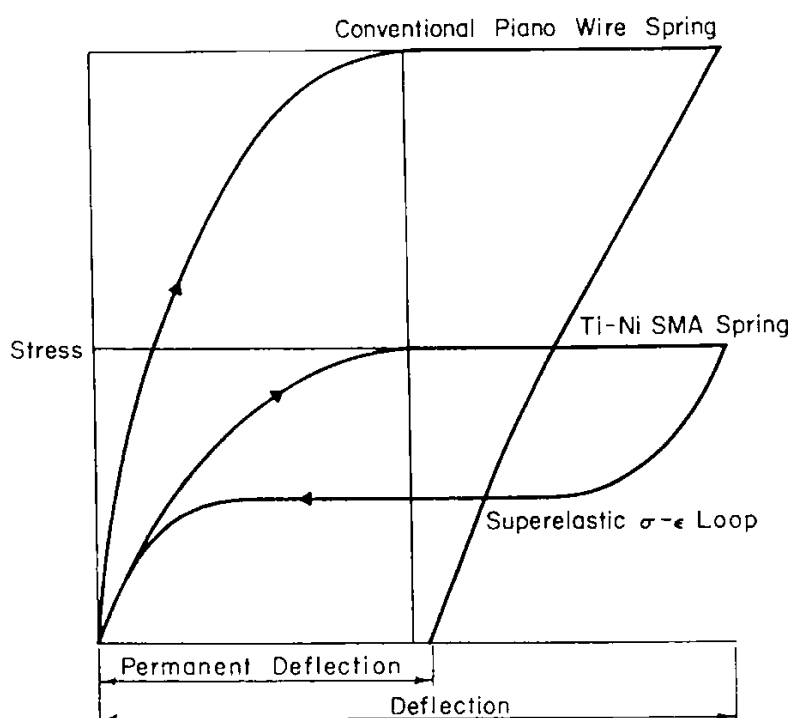


圖 2- 11 超彈性與塑性變形[53]

然而，現實中非典型的超彈性行為也並不一定能順利的完全毫無殘餘應變。而會有若干種情況達到殘餘或無法進行超彈性：

- (1) 環境溫度與溫度誘發之起始溫度 M_s 差距過大[61]：

如前一節所討論，在應力尚未達到相變所需之臨界應力值(critical stress)前，先超出材料本身的彈性極限，此時材料執行塑性變形行為，甚至斷裂。P. Šittner 等人再 50°C、100°C、150°C 下進行超彈性拉伸，便可以觀察到後兩組殘餘麻應變顯著提升，幾乎看不到下平台區[61]。

- (2) 拉伸位移過大超出記憶合金相變所能貢獻的應變量[62]：

此時在上平台區的拉伸行為有部分由塑性變形所貢獻，晶格間滑移造成大量差排，使得移除應力後仍有殘餘應變，即便存在下平台區，也不能完美回到材料原長度。

- (3) 材料有殘餘麻田散體相[63]：

材料常常會因為種種原因造成材料無法 100%自主回復為沃斯田體相，例

如微小的塑性變形造成滑移等材料變形，進而形成差排，差排則會阻止母相與麻田散體相界面的移動，使得有一些殘餘麻田散體在移除應力後仍然存在，造成額外的變形量，同樣也會造成殘餘應變，只是與第二種情形不同的是，此種情形可以透過拉伸後升溫等手段，幫助殘餘的麻田散體逆變態回母相，達到部分消除殘餘應變的目的，拉伸期間形成的差排則仍無法回復。

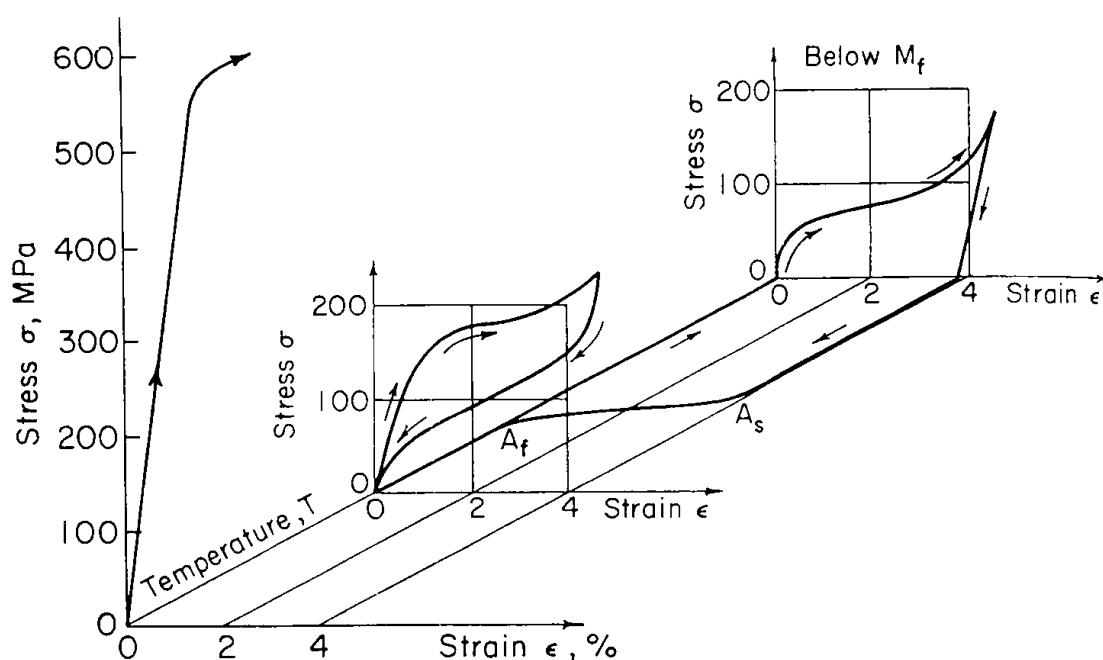


圖 2-12 超彈性之應力、應變、溫度三軸圖[53]

前一節有提過的溫度誘發相變、應力誘發相變時常混合出現，在超彈性拉伸亦有可能。超彈性拉伸是定溫拉伸，定溫的環境溫度會很大程度影響超彈性的行為。圖 2-12 是不同溫度下的拉伸曲線在不同溫度下的三維示意圖，除了應力應變二軸外，多了一個溫度軸，越往入紙面方向溫度愈低。在不同溫度的平面上可讀出不同的超彈性行為。沿應力軸觀察，我們可以在溫度軸與應變軸構出的平面上看到溫度誘發麻田散體相變行為的遲滯曲線。

最靠外側的平面上溫度最高，此時觸發相變的臨界應力大過觸發材料塑性變



形（如滑移）的應力值，故材料執行塑性變形。

當溫度在中間範圍內，材料則成典型的超彈性行為，執行超彈性拉伸實驗時，一般取的環境溫度會在 A_f 以上，原因是要確保材料此時完全處於沃斯田體相，擁有相變能力，然而即便低於 A_f 溫度，甚至跑到 M_s 溫度以下，超彈性行為仍會發生，但有比較大的機會產生殘餘應變，超彈性行為也並非最佳，原因是我們無法 100% 確認材料是否完全處於沃斯田體相，也就是可以執行相變的材料比例變少了，相變期間所貢獻的應變量也跟著減少，甚至麻田散體較軟的特性，有更多塑性變形的可能，造成殘餘應變。但不可否認材料在此溫度區間仍可以有超彈性，只要溫度未低於 M_f 以下，便還有沃斯田體相變態為麻田散體相的空間，唯超彈性性能的好壞不同而已。

最後是最裡側的平面，此時溫度低於 M_f ，材料完全處於麻田散體相，已沒有相變空間，也就沒有超彈性。該平面的應亦應變圖僅有麻田散體去雙晶（detwinning）、與麻田散體塑性變形所帶來的變形影響，故移除應力後，仍具有殘餘，整體拉伸缺乏下平台區，無法形成超彈性行為的迴圈，然而若將溫度回升至 A_f 以上，則該無法回復的部分可以透過形狀記憶效應回復至原來形狀。

圖 2-13 可以有效的解釋上述的現象，圖中正斜率、標示「Critical Stress to Induce Martensite」的線便是足以誘發麻田散相變所需的應力，即前述的應力誘發相變之臨界應力，其依溫度不同有所不同，與圖 2-10 中標示為 M_s 之斜線意義相同，理應吻合式 2-2 所描述的斜率關係式。

而塑性變形的滑移行為也有相對應觸發發生的最小應力，不似相變臨界應力對溫度有那麼高的相關性，溫度不同對其影響較小，但還是有溫度愈低該應力值愈高的趨勢，也就是溫度愈高，則材料愈軟、愈容易觸發滑移。超彈性要能發生，必須建立在相變臨界應力低於滑移最小觸發應力時，隨溫度升高，相變臨界應力相應升高、而滑移最小觸發應力為幅降低，則兩者會先相交於一點後，應力值大小顛倒，故超彈性可以觸發的溫度範圍變僅止於那焦點對應的溫度以下，如圖 2-13 的斜線

區域。

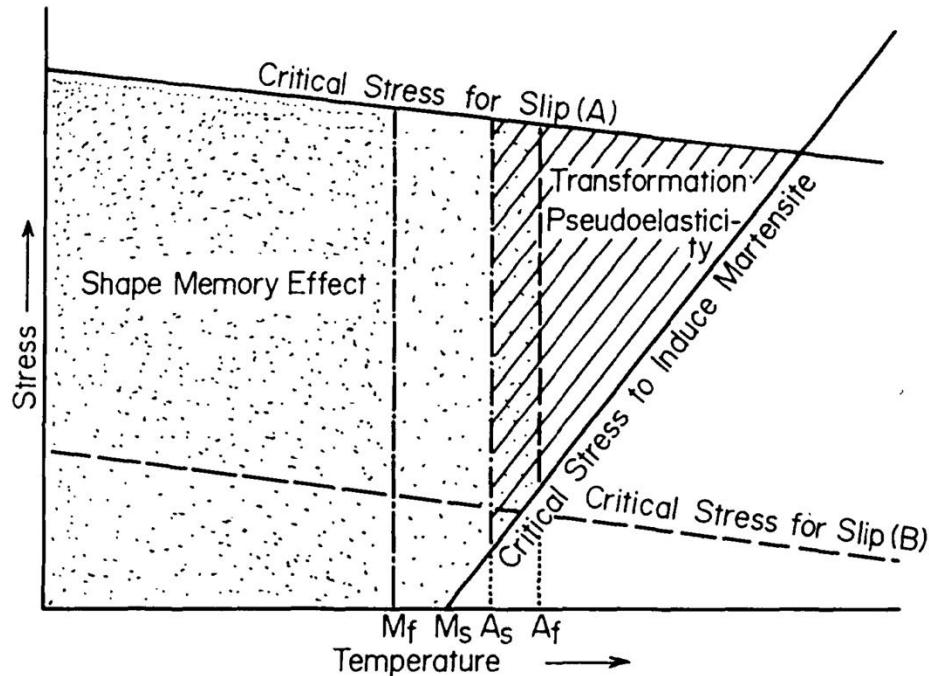


圖 2-13 形狀記憶合金，誘發超彈性與滑移臨界應力對溫度之關係[64]

綜上述所論，超彈性可帶給形狀記憶合金遠超一般金屬材料彈性拉伸更大的變形量，如圖 2-3 所寫，甚至可以達到 7% 的應變。而從圖 2-9、圖 2-12 中也可以得到工作環境溫度會帶給材料超彈性很大程度影響得結論，理論而言，工作溫度在材料純溫度誘發的起始溫度 A_f 以上（確保材料此時完全呈母相）、且愈貼近 M_s 溫度，擁有愈好的超彈性性能，因此我們可以透過成分摻雜、熱處理改質等手段得到適合該工作溫度的材料，便可以獲得遠超一般金屬的機械性能。

2-5 彈熱效應

相變行為是種牽涉到吸能、放能的行為，而能量主要以熱能的形式傳遞。麻田散體相變也不例外。此現象稱為彈熱效應。取記憶合金材料在 A_f 溫度絕熱環境下負

載應力，此時材料由應力誘發相變為麻田散體相，並同時釋放潛熱，使溫度上升，環境溫度也能跟著提升；接著同樣在絕熱條件下卸載應力，材料回歸沃斯田體相，同時吸收潛熱，造成環境溫度下降。此循環如圖 2-14。

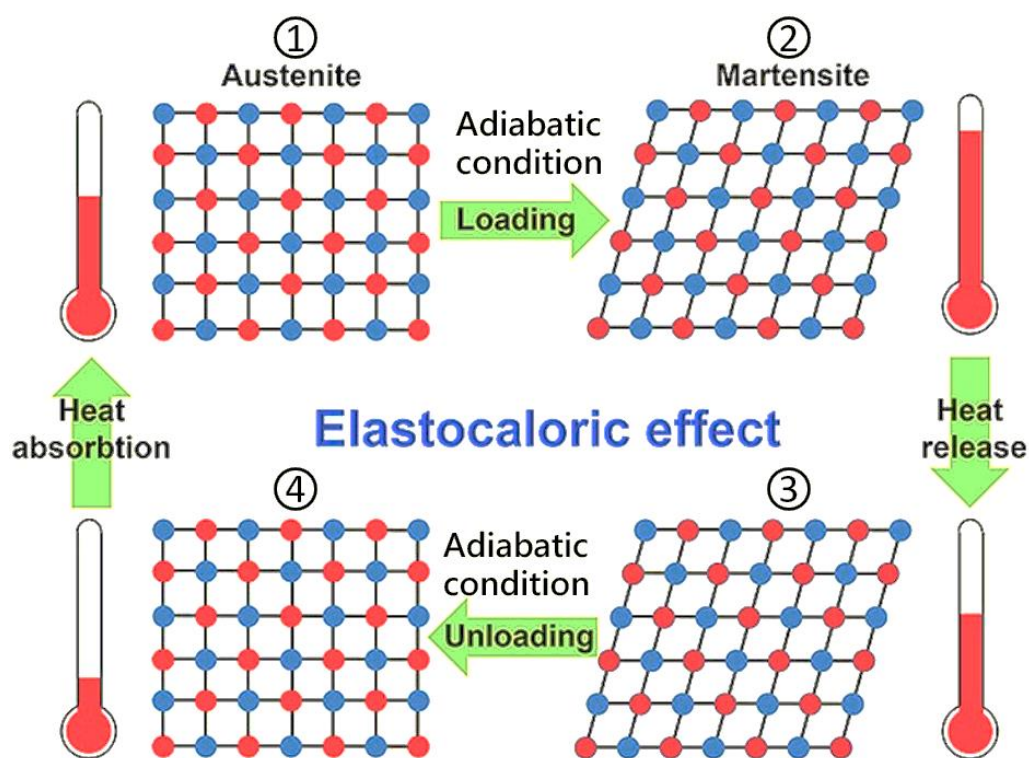


圖 2-14 彈熱效應示意圖[65]

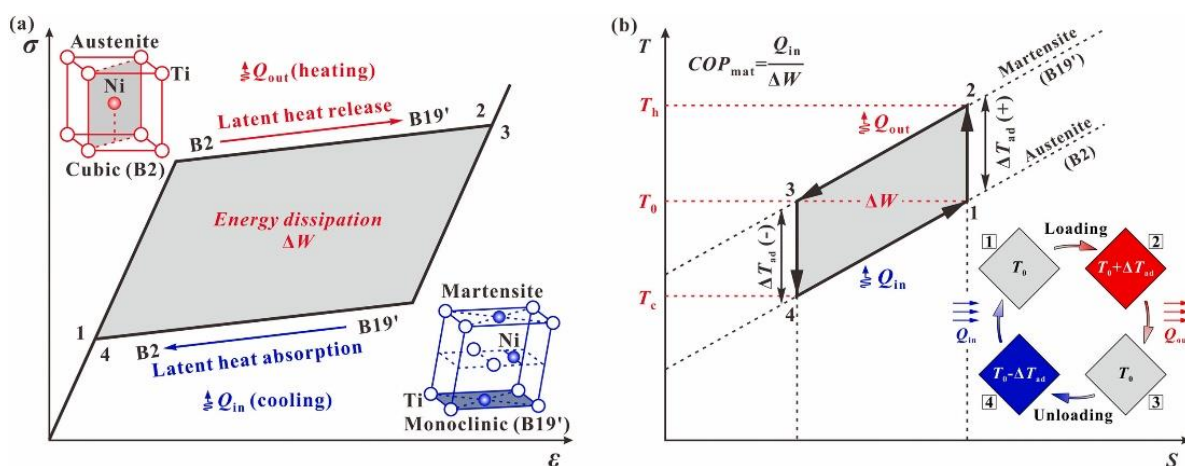


圖 2-15 麻田散體相變態與彈熱效應機制圖[66]



從圖 2-15 看更為清楚，觀察圖 2-15(a)與(b)的四個角落，都標有「1、2、3、4」表示四種狀態，可以將之視為以下四步驟的循環，其中 A 代指「沃斯田體相 (Austenite)」，M 代指「麻田散體相 (Martensite)」：

- (1) 狀態 1 → 狀態 2：絕熱下快速負載應力，合金由 A 相變為 M，釋放潛熱，試片溫度上升。
- (2) 狀態 2 → 狀態 3：定壓（定應力），材料溫度與環境溫度達平衡。
- (3) 狀態 3 → 狀態 4：絕熱下快速卸載應力，合金由 M 相變為 A，吸收潛熱，試片溫度下降。
- (4) 狀態 4 → 狀態 5：定壓（定應力），材料溫度與環境溫度達平衡。

正因為伴隨相變吸熱、放熱的能力，記憶合金也有另一種極具發展潛力的應用，即固態冷媒，占用體積小、觸發容易，相變行為穩定度高等特性，使得 TiNi 基記憶合金在能源領域也擁有多種可能。

2-6 Ti-Ni 基形狀記憶合金

1963 年 Buehler 等人發現等原子 TiNi 合金中的形狀記憶效應之後，TiNi 基記憶合金憑藉其優秀的機械性能，佔據記憶合金的主導地位。憑藉形狀記憶效應與超彈性，其擁有諸多應用。更因為其耐腐蝕、抗磨耗等特性[67]，舉凡生醫、航太、汽車等工業領域都有其應用的身影。

單論在形狀記憶效應上，TiNi 基記憶合金也具有極其出色的表現，經過設計的 TiNi 合金具有穩定的相變行為、能令該合金在多次升降溫後相變溫度與行為不發生太大的改變，而其相變的潛熱值高[68-70]，更進一步使 TiNi 被視為優秀的固態冷媒應用材料之一[71]。Jun Cui 等人便發表過，在應力卸載階段 TiNi 合金的絕



熱溫差可以來到 21K[72]。

1999 年，K. Otsuka 等人[73]根據 H. Okamoto 等人的研究[74]修改了 TiNi 二元合金的平衡相圖，如圖 2- 16。

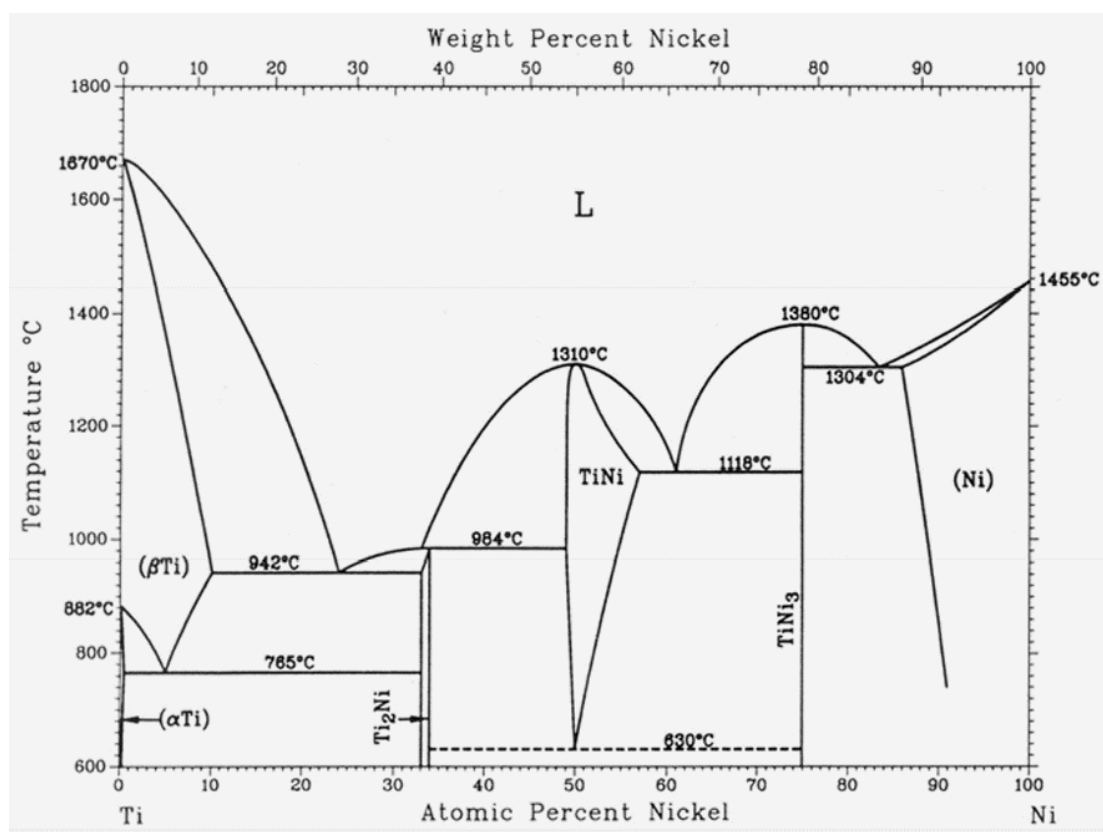


圖 2- 16 Ti-Ni 二元合金平衡相圖[67]

觀察圖 2- 16 中 TiNi 相區，富 Ti 區左側基本垂直、富 Ni 側右側則隨溫度上升，Ni 的溶解度有所增加。根據相圖，Ti-Ni 等原子附近富 Ti 區域的 Ti-Ni 合金基本呈現 TiNi 相的基地與 Ti_2Ni 相的析出物組成的雙相區。

室溫下的近等原子比之 TiNi 二元形狀記憶合金為沃斯田體相，B2 CsCl 型序化結構，晶格常數為 $a = 3.015\text{\AA}$ [75]，當溫度降至一定溫度，則 TiNi 合金將進行相變，從沃斯田體相轉為麻田散體相，依摻雜成分或處理不同會有三種結構的麻田散體：R 相、B19 相與 B19' 相。

前兩者 R 相與 B19 相一般情況下為中間相，後者 B19' 則為麻田散體的最終相

態，在大部分的情況下中間相還可以進一步相變為最終的 B19' 相。

B19' 相為單斜 (Monoclinic) 堆積，以 $\text{Ti}_{50.8}\text{Ni}_{49.2}$ 為例，其 B19' 麻田散體晶格常數為 $a = 2.898\text{\AA}$ 、 $b = 4.108\text{\AA}$ 、 $c = 4.646\text{\AA}$ 、 $\beta = 97.78^\circ$ [76]，由於與沃斯田體相 B2 結構差異巨大，因此遲滯的情況並不輕微，不同成分的 $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19'}$ 相變遲滯並不相同，與該成分的晶格相容性有關。以 TiNi 合金而言，該相遲滯溫度可來到 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 以上。

R 相結構為菱形晶系 (rhombohedral) 堆積，屬於麻田散體相變的中間相，典型的相變行為是 $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{B19'}$ ，因此最初被稱作「先麻田散體 (pre-martensitic)」，即麻田散體相變的前兆，後經確認為其應為三方結構 (trigonal structure)，本身即為麻田散體的相態之一 [77]。R 相與 B19' 相最直接能夠分辨的方式即透過相變行為的遲滯狀況，R 相相變的遲滯很小 [78]，以 TiNi 系列合金的 R 相會落在 10°C 左右。

除此之外，觀察 R 相相變的方式還有很多，包含同樣是相變行為因此可以透過差示掃描量熱儀 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 量取到峰值、電阻值異常增加 [79-81]、TEM 繞射圖上可觀察到 $1/3$ 額外繞射點 [81] 等等。

B19 相則為正交晶系 (orthorhombic) 堆積，主要發生在 Ti-Ni-Cu 合金中，與 Cu 的含量高度相關 [82]。以 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ 系列合金而言，當 Cu 原子比 x 高於或等於 7.5 時，則合金在降溫階段出現 $\text{B2} \rightarrow \text{B19} \rightarrow \text{B19'}$ 的相變狀況；當 x 低於 7.5 但高於 5 時，降溫段的二階相變便已出現，只是分相並不明顯難以以 X 光繞射儀 (X-Ray Diffractometer, XRD) 清楚分辨 [10]。

綜上述，麻田散體主分為三種，依元素成分或熱處理等製程不同而有不同的相變型態。以高溫淬火而得的 TiNi 二元合金為例，執行的相變型態就是單純的 $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19'}$ 一階相變；透過快速冷凝製程等熱處理手段或是摻雜 Fe 元素，則會出現 R 相中間相，形成 $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{B19'}$ 的二階相變；摻雜 Cu 元素則如同上述，有機會出現 $\text{B2} \rightarrow \text{B19} \rightarrow \text{B19'}$ 的二階相變型態。整理如圖 2-17。

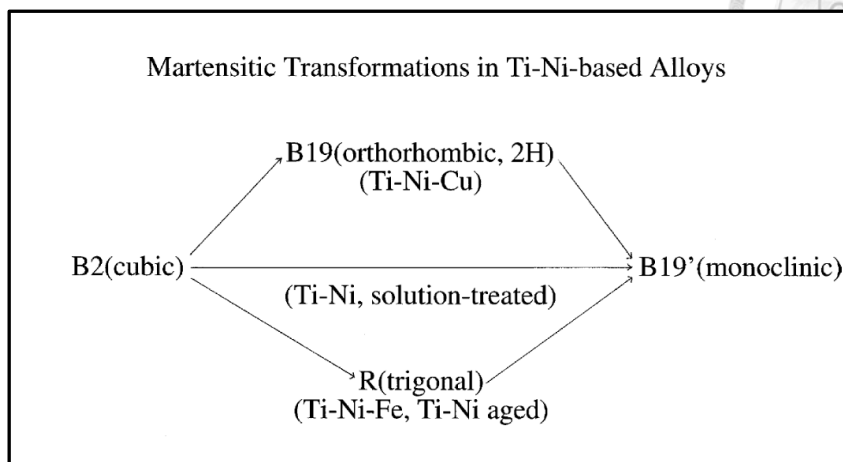


圖 2- 17 Ti-Ni 基記憶合金的三種相變途徑[10]

TiNi 二元合金中，Ti 與 Ni 的成分比對相變也具有很大的影響力。如圖 2- 18 所示，合金為固溶處理後高溫淬火的塊材，TiNi 合金往富 Ni 端走 (Ni 含量增多)，相變溫度急遽地下降，甚至快速跌出該篇文章所測得的溫度範圍，富 Ni 的 TiNi 合金相變溫度容易被時效等熱處理手段所控制，原因在於透過熱處理可以有效產生 Ti_3Ni_4 等中間相析出物[83]，並最後生成穩定的金屬間化合物 TiNi_3 ，基地中的 Ni 含量顯著下降，使相變溫度有所改變。與之相對，富 Ti 端則有顯著的不同，往富 Ti 端走 (Ni 含量減少)，合金溫度變化緩慢，有些微上升的趨勢，並漸趨於一恆定值，此時再添加 Ti 只會使合金產生更多且粗大的 Ti_2Ni 析出物，不會對相變行為乃至相變溫度造成顯著影響，而該 Ti_2Ni 析出物為十分安定，析出時的成核速度又快，不易以高溫固溶等熱處理手段有效消除[84]。

除了相變溫度，TiNi 合金在性能上也有類似的變化。圖 2- 19 所示，與相變溫度的趨勢類似，Ni 含量的提升會使材料延性下降，但在 Ni 50.5at% 以前時，延性恆定、與成分差異不大；超過 Ni 50.5at% 後，則延性大幅下降。而延性的改質同樣可以依賴時效處理等熱處理，由於富 Ni 的 TiNi 合金，基地內的 Ni 會在熱處理中下降，使合金的延性回升。

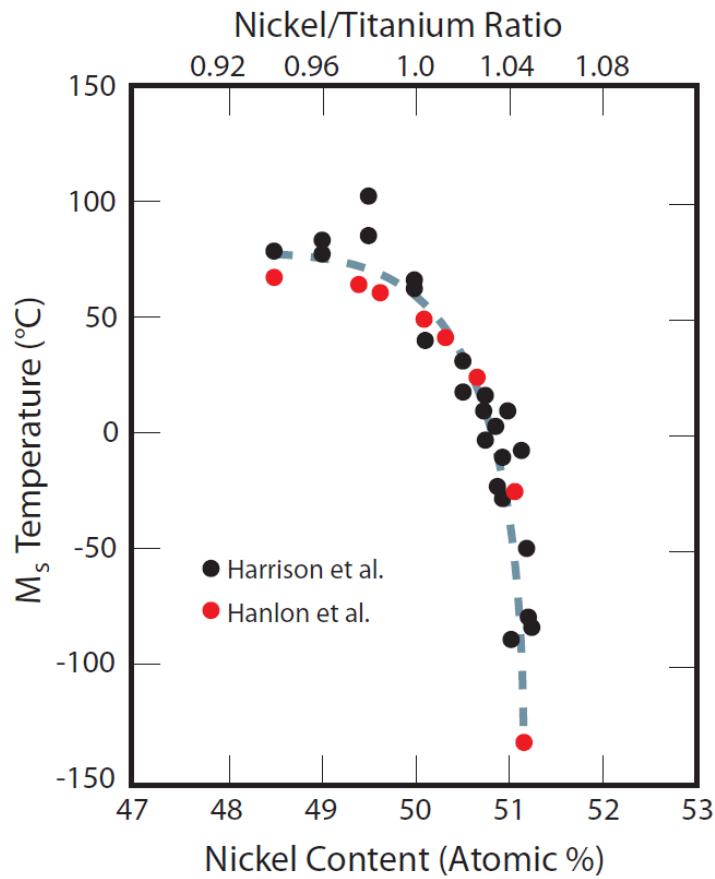


圖 2- 18 Ni 含量與 TiNi SMA 相變起始溫度關係[85]

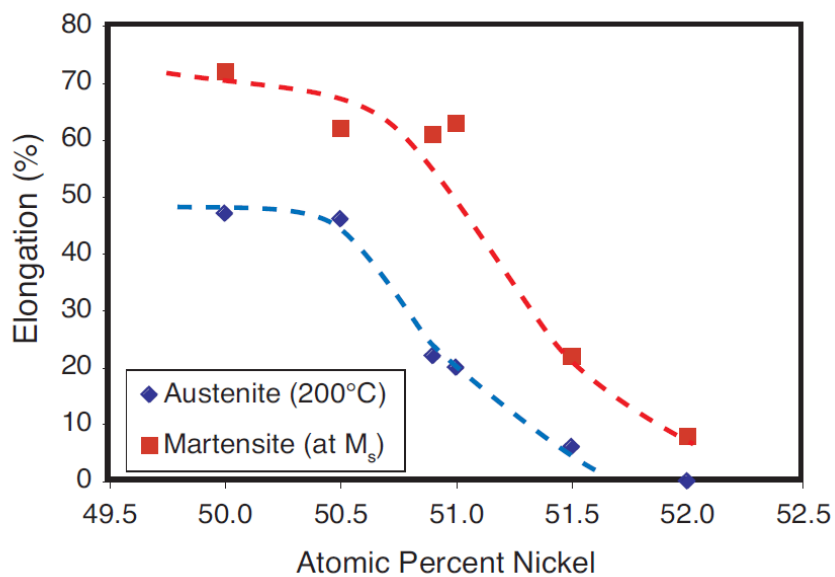


圖 2- 19 Ni 含量與 TiNi SMA 延展性關係[85]



2-7 快速冷凝製程

2-7-1 RSP 簡介

為消除普通固溶淬火製程難以消除的相態，如 TiNi 合金的 Ti_2Ni 相，該相態相對穩定，成核速度又快，傳統鑄造方法難以消除。有別於傳統鑄造，快速冷凝製程（Rapid Solidification Process, RSP）顧名思義，追求以更快的冷卻速度，達成抑制亞穩相、晶粒細化等目的，藉此得到與傳統鑄造方法塊材迥異的微結構、相態與材料性能[86, 87]。

快速冷凝製程的核心概念是將液相、甚至氣相的合金，以各式各樣的手段與高熱容量、高熱傳導的表面緊密接觸，急速冷凝為固相，冷卻速度遠高於普通的淬火、無論油淬、水淬、冰水淬。在 1980~1990 年代便已被應用於諸如鈦合金[88-90]、鎂合金[91, 92]、鋁合金[93, 94]以及陶瓷等材料[95]。目前已有多種快速冷凝製成的方法，列舉如表 2-3。

由於急速的冷卻，一些成分的相由於成核速度較慢的相有機會透過此種製程而受抑制，形成與傳統鑄造而得的塊材截然不同的相或是結晶狀態，如圖 2-20。圖 2-20 為連續冷卻相變曲線（Continuous Cooling Transformation curve, CCT curve），圖中的 a、b、c 三條曲線為三種不同冷卻速度的降溫模型。若普通的降溫手段如曲線 c，會依次經過 Phase A 與 Phase B；然而隨著降溫速度加快至綠色實線的曲線 a，則可以繞過 Phase A、Phase B 的形成，甚至成為非晶（amorphous）結構，造成最後冷卻後的結果迥異。



表 2-3 快速冷凝製成主要手段與其特性[96]

Techniques	Cooling rate °K/sec	Sample Shape	Remarks	References
Single foil techniques	Gun technique	10^3 - 10^6	Porous and irregular foils	Duwez and Willens (1963)
	Piston anvil	10^3	Nearly circular foils	Pietrokowsky (1963)
	Arc quenching	10^7	—	Ohring and Haldipur (1972)
	Drum casting	10^7	2-3 mm wide ribbons	Pond and Maddin (1969)
	Extended foils/ filaments	10^3	Fairly wide foils/ filaments	Chen and Miller (1970)
Thick films	Twinrollers	10^3	Smooth ribbons	Liebermann and Graham (1976)
	Melt spinning	10^5	Smooth ribbons	Maringer and Mobley (1974)
	Melt extraction	10^4	Fine Wires and ribbons	Giessen <i>et al</i> (1977)
Powder technique	Plasma spray	10^3 - 10^5	Porous Films	Clampitt <i>et al</i> (1978)
	Electric Field Auto- mization	10^4	—	Mizzoldi <i>et al</i> (1981)
	Laser Glazing	10^{10} - 10^{11}	Thick films 1-2 μ m	Barkowitz <i>et al</i> (1981)
Spark Erosion	Spark Erosion	10^3 - 10^5	Particles 20-30 μ m diameter	Good laboratory process for preparing non-crystalline metallic powders.

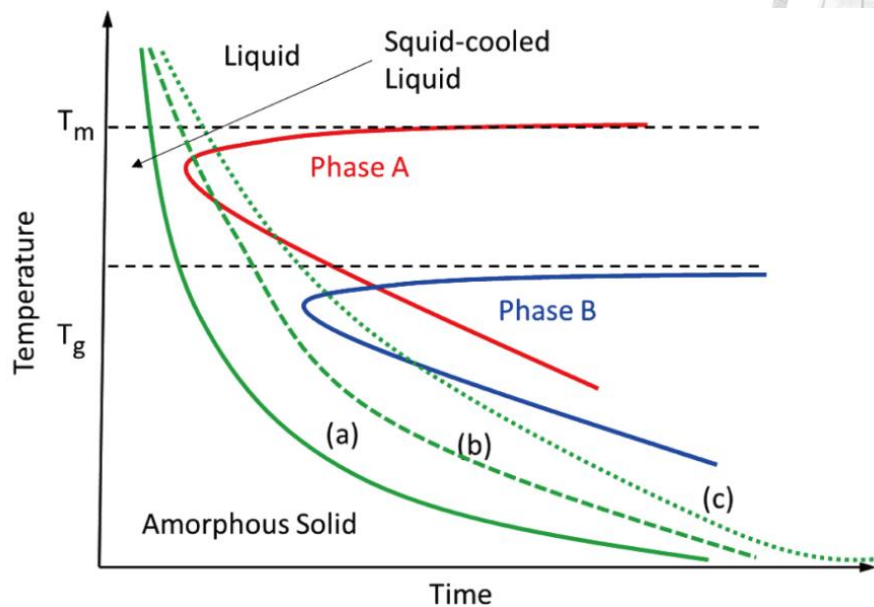


圖 2-20 連續冷卻相變曲線 (CCT curve) [97, 98]

簡而言之，快速冷凝製程被認為可應用於形狀記憶合金，以改善合金性能，諸如形狀記憶能力、超彈性等，主要是源於透過快速冷凝製程材料可以獲得的四項特性[87, 99, 100]：

- (1) 可形成介穩定相 (metastable phases)
- (2) 得到高於平衡狀態溶解度的材料
- (3) 減少添加元素偏析的現象
- (4) 細化微結構組織。

現今，使用快速冷凝製程提升記憶合金性能的方法被廣泛應用的有兩種，薄膜濺鍍 (Sputter-deposition) [101, 102]與熔旋噴鑄 (Melt-spinning, MS) [103, 104]。

以下簡介並以後者為主。



2-7-2 薄膜濺鍍

薄膜濺鍍 (Sputtering)，使材料由氣相快速冷凝為固相，因此與上述熔旋噴鑄比起來速冷效果更快，但相應產量不若熔旋噴鑄得以一次性大量生產，且濺鍍製程速冷的合金會形成薄膜狀與基材 (substrate) 黏在一起，若須單獨利用該合金，如何完整剝離合金也是一大難題。

如下圖圖 2-21，儀器主要部件為下方的靶材(target)與上方的基材(substrate)，欲速冷的合金置於靶材位置，基材則充當冷卻平面，如上一節提到的「高熱容量、高熱傳導、與高溫材料緊密接觸的表面」，一般以 Si 基板等材料為主。氬氣首先被激發為氬離子，離子轟擊靶材產生濺射，使置於靶材位置的記憶合金變為離子態而後沉積在基材表面，形成一層薄膜。

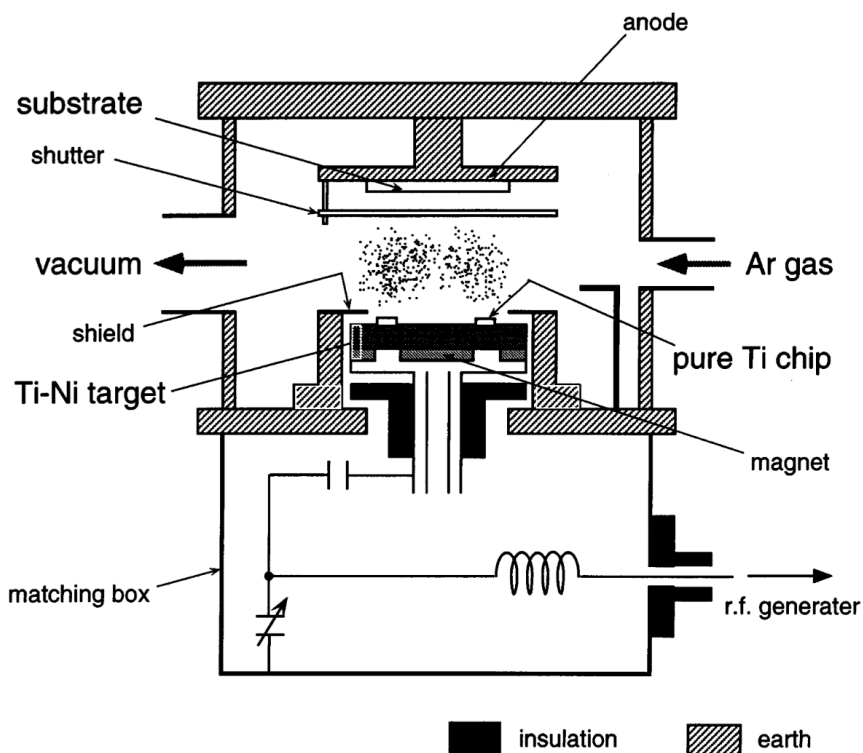


圖 2-21 薄膜濺鍍示意圖[82]



2-7-3 熔旋噴鑄

熔旋噴鑄製程 (Melt-spinning, MS) 透過先將材料加熱至液相後，快速使其凝固成固相以獲得奈米級晶粒。對比前一節介紹的濺鍍 (Sputtering)，冷凝速度較慢但得以大量製造。

原理如下圖 2- 22，材料先置於上方石英管內，以感應線圈加熱至液相熔融狀態，而後以氬氣加壓，推送材料由石英管的小開口處噴出，液狀的合金會接觸到底下高速旋轉的金屬輪（一般選用銅輪），從而在瞬間快速冷卻凝固，順著銅輪旋轉方向如示意圖般，固態的合金會成形成扁扁的帶狀的形貌，稱之箔帶 (ribbon)。

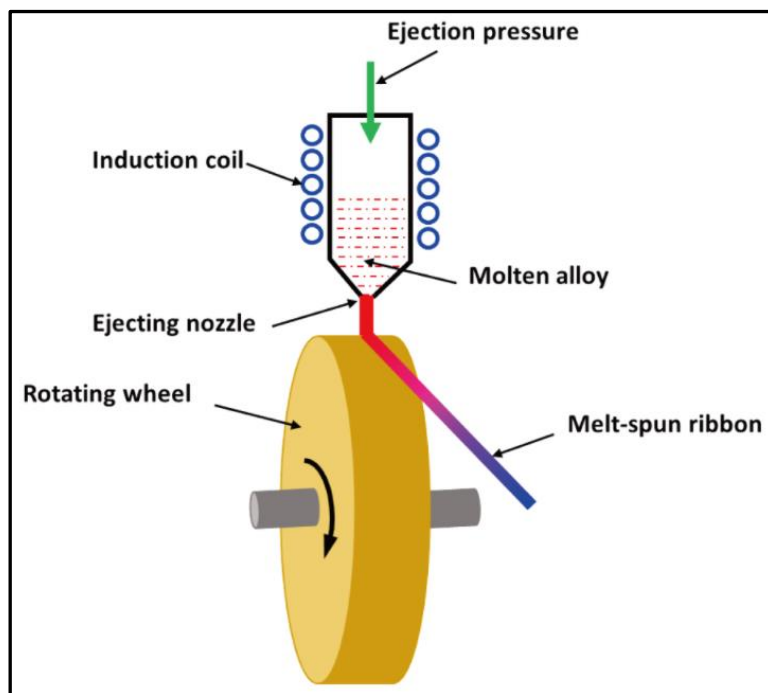


圖 2- 22 熔旋噴鑄示意圖[98]

熔旋噴鑄帶來晶粒細化的特性，常見的結構如圖 2- 23，依照合金成分的不同與冷卻速率的不同，其常見的微結構包含樹枝狀結構 (dendrite structure)、鑄造結

構(cast structure)、細晶結構(fined-grain structure)、柱狀晶結構(columnar structure) [105]。其中本文所研究的 TiNi 箔帶主要是柱狀晶結構與細晶結構為主。

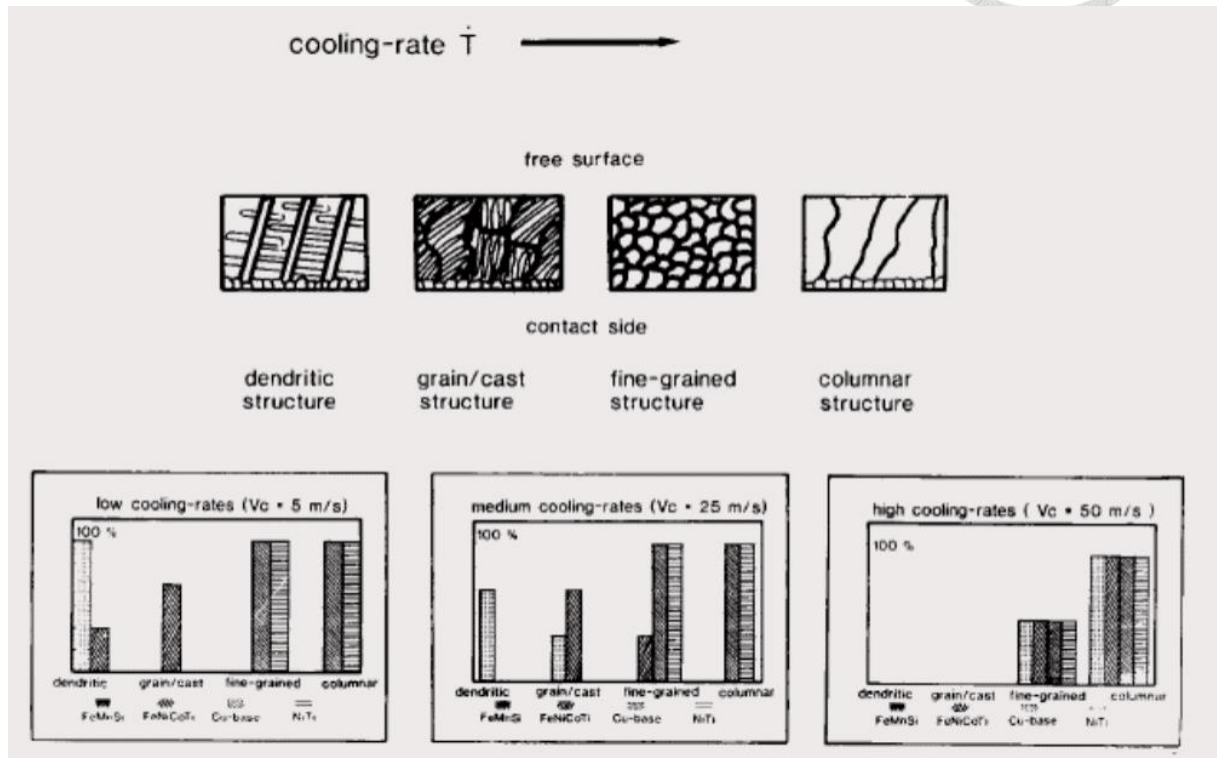


圖 2-23 熔旋噴鑄下的顯微結構[105]

如前面圖 2-20 所述，冷卻速度在快速冷凝製程裡佔據舉足輕重的地位，越快的冷凝速度可以產生越細的晶粒、形成介穩定相。在熔旋噴鑄製程中，影響冷卻速度的參數包含：

(1) 銅輪轉速：

當銅輪轉速愈高，則材料速冷狀況愈好，相應若轉速愈慢，則材料性質愈貼近鑄造的效果。而在巨觀形貌與顯微結構也可以看到類似的狀況，轉速愈高，箔帶在巨觀形貌上愈薄、連續性愈好，微觀組織愈細小；轉速愈低，箔帶則愈厚、連續性不佳而成為一段一段，顯微結構則有類似傳統鑄造塊材的形貌[96, 99, 106, 107]。此參數是影響材料速冷的效果的直接成因，會很大程度決定箔帶噴出的形貌。其中巨觀的箔帶厚度與銅輪轉速的關係如圖 2-24 所示。

(2) 材料熔融溫度：

熔融溫度決定材料噴鑄瞬間的流動性與黏滯性，若溫度夠高，則材料噴鑄時流動性好，成形的箔帶厚度薄而導熱性好，亦可以得到較好的速冷效果，進而擁有細晶[99, 108]。然而通常情況下我們難以以熔融溫度作為控制材料形貌的參數，原因是加熱方式採用快速的感應加熱，加熱時間僅僅 10 秒左右，機器所能控制的只有感應加熱的電流值與噴鑄的時機，時機過早過晚通常帶來的影響會是箔帶的成形與否，造成整體製程成功或是失敗，而難以細微操控。

(3) 材料噴出速率：

材料噴出速度與石英管開口大小，以及噴出的壓力有關，壓力除了加壓的壓力與環境壓力也有一定關係，在其他參數不變下，材料的噴出速度愈快，每單位時間內銅輪所要負擔冷卻的材料量越大，則速冷效果愈差。根據實驗經驗，石英管開口、噴出壓力與環境壓力都是需要配合不同材料測試得出最佳的參數，該參數同樣難以做精細的控制，與材料熔融溫度相同會影響得比較偏重實驗的成功與否。而 TiNi 合金所適合的參數將在後續的實驗方法裡做詳述。

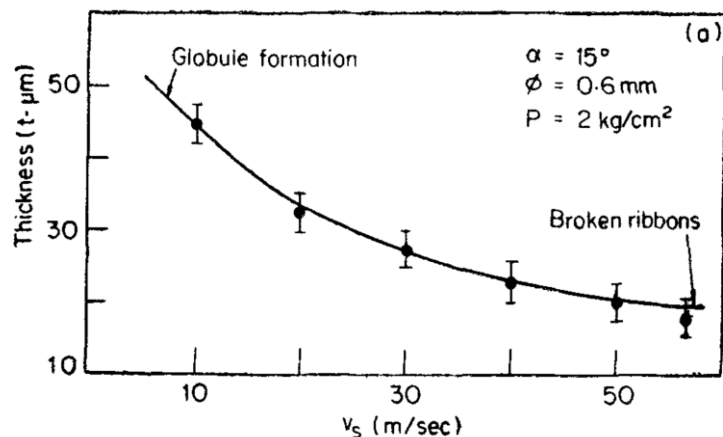


圖 2-24 銅輪轉速與箔帶厚度關係圖[96]



2-8 快速冷凝製程與 R 相相變行為

以 TiNi 基記憶合金的速冷材料（以下簡稱「速冷 TiNi」）為例，快速冷凝製程帶給該記憶合金的影響便是細晶與 Ti_2Ni 的抑制，迥異於傳統鑄造塊材難以消除的 Ti_2Ni 相，速冷 TiNi 基記憶合金除了細晶， Ti_2Ni 析出物在顯微鏡下更是細小。

在材料相變行為上，體現出的不同便是相變溫度往下遭到抑制，與此同時原來典型的二階相變 $B2 \leftrightarrow B19'$ 有了 R 相中間相變態的產生，形成二階相變態。這也形成了速冷 TiNi 四種不同的相變行為[80, 109, 110]：

- (1) 直接相變為麻田散體相：降溫 $A \Rightarrow M$ 、升溫 $M \Rightarrow A$
- (2) 僅相變為 R 相：降溫 $A \Rightarrow R$ 、升溫 $R \Rightarrow A$
- (3) 對稱型 R 相相變：降溫 $A \Rightarrow R \Rightarrow M$ 、升溫 $M \Rightarrow R \Rightarrow A$
- (4) 非對稱型 R 相相變：降溫 $A \Rightarrow R \Rightarrow M$ 、升溫 $M \Rightarrow A$

其中 A 代表「沃斯田體相（Austenite）」，即 B2 結構；R 代表 R 相；M 代表「麻田散體相（Martensite）」，即 $B19'$ 。前兩者只有兩個相態牽涉其中，稱為「一階相變」；後二者則會在量測時，降溫段或升溫段至多出現兩個斜率改變處或峰值，稱為「二階相變」。

Otsuka 等人將沃斯田體相形容為一個不得民心的舊政府，施加應力或降溫，就好像民眾革命推翻舊有的政府，一旦執政政府被推翻後，就必須建立新的治理結構以維持社會。而通常，此時會成立臨時政府就好比 R 相，它很容易快速形成，但稍後就會被更穩定完整的新政府，也就是麻田散體相所取代[10]。

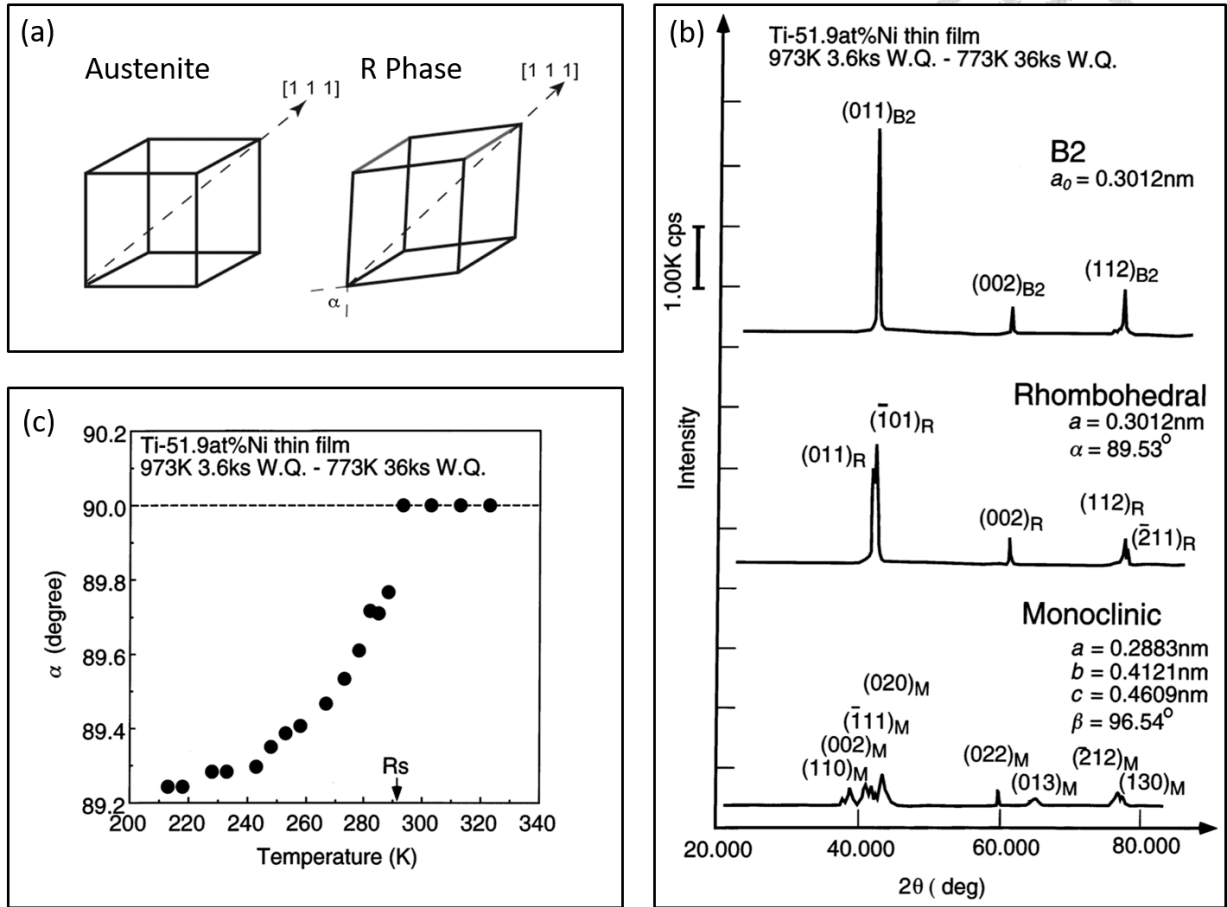


圖 2- 25 R 相示意圖與晶格參數

(a)麻田散體相與 R 相示意圖[109] (b)速冷 TiNi_{51.9} 薄膜熱處理後之晶格參數[82]
(c)R 相 α 角降溫期間變化關係[82]

圖 2- 25 為 R 相變行為。可視為簡單立方堆積，沿 $[111]$ 方向被拉長形成正交菱形晶系，並最終形成單斜的麻田散體[111, 112]，示意圖如圖 2- 25(a)。圖 2- 25(b)透過可控溫的 XRD 研究不同溫度下速冷 TiNi_{51.9} 熱處理後之晶格參數，並獲得沃斯田體相、R 相與麻田散體相之晶格參數。然而不像沃斯田體相與麻田散體相完全相變以後便擁有穩定的晶格，不會再隨溫度而有明顯改變，R 相的晶格則在期間隨時發生改變，降溫時如同 $[111]$ 方向有應力不斷的拉伸 R 相，使其 α 角從 R 相相變起始溫度(R_s)起不斷的縮小，直至達到麻田散體相相變溫度，材料變為麻田散體相為止[82]，如圖 2- 25(c)

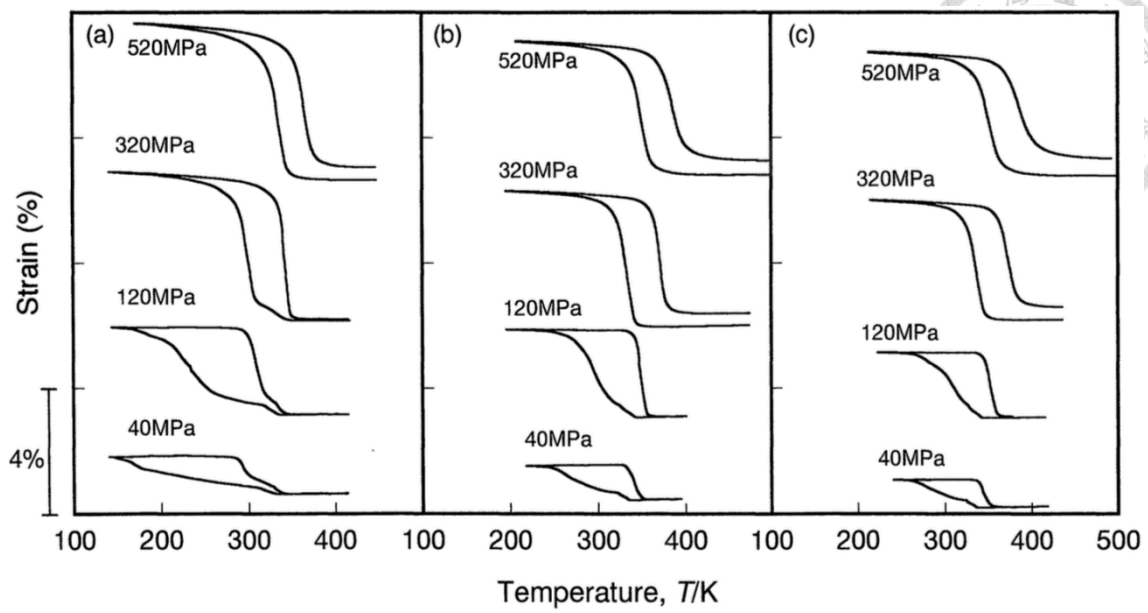


圖 2-26 速冷 $\text{TiNi}_{48.2}$ 薄膜在 500°C 退火 1hr/10hr/100hr 之記憶效應曲線[113]

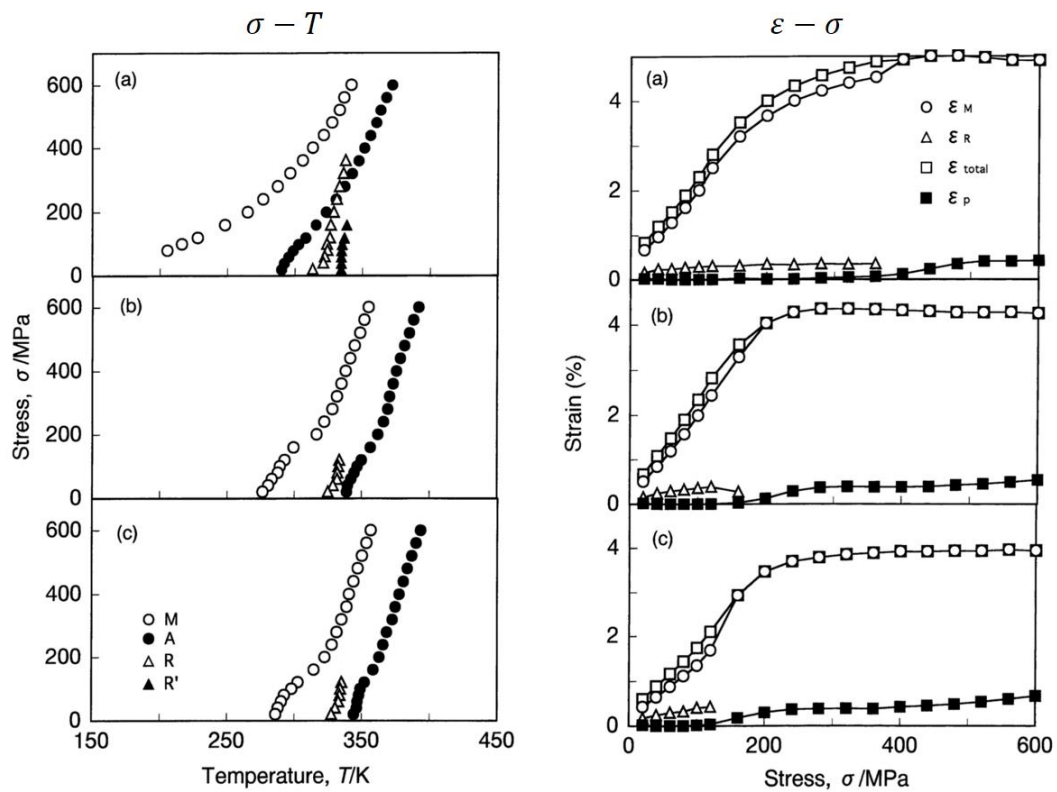


圖 2-27 由圖 2-26 結果所繪之溫度應力圖與應力應變圖[113]

Akira Ishida 等人，將富 Ti 的速冷 TiNi 薄膜以不同的退火溫度、退火時間製得不同試片，並進行形狀記憶效應的拉伸[113]。圖 2-26 是取其在 500°C 下時效 1 小時、10 小時、100 小時進行拉伸所得的記憶效應曲線。圖 2-27 則是將圖 2-26 遲滯曲線的資訊取出分別作圖，左圖將不同定應力迴圈下的相變溫度與該定應力作圖、右圖讀取不同定應力下的應變與應力作圖。

其中 M、R 分別代表降溫至相變為 M 相、R 相之溫度；A、R' 分別代表升溫時 M、R 相變之逆相變對應之相變溫度。 ε_M 、 ε_R 分別代表降溫階段材料相變至 M 相、R 相所貢獻的應變值； ε_{total} 代表降溫時的總應變值，即 $\varepsilon_{total} = \varepsilon_R + \varepsilon_M$ ，同時在升溫段涵蓋可回復應變與不可回復應變，後者即 ε_p ，代表該應變由塑性(plastic)變形所貢獻，即拉伸迴圈結束後的殘餘應變。

由圖 2-27 左圖可以注意到，退火時間愈長，M 溫度與 A 溫度提升許多，而相比退火時間對大遲滯的 M 溫度與 A 溫度影響劇烈，小遲滯的 R 溫度與 R' 溫度則對熱處理不大敏感，溫度提升相對極小。同時，如同第 2-2-3 節所探討應力與相變溫度存在一斜率關係，M 溫度與 A 溫度同樣對應力具有一定敏感程度，相比 R 溫度與 R' 溫度也依然對應力極不敏感。而當斜率較小的 M 溫度與 A 溫度高過斜率大的 R 溫度與 R' 溫度時，則 R 相相變不再發生，因此可以看到圖 2-26 低應力下呈現二階相變、高應力中回歸一階相變。

圖 2-27 右圖中可得知，在還有 R 相的二階相變迴圈中，不可回復應變基本上都處於趨近於零的量值，而在材料回歸一階時，不可回復應變才陡然增加。故可以說明，R 相的存在能穩定相變應變，舒緩材料滑移的狀況[113]。低應力時，R 相協助分擔麻田散相變所帶來的相變應變，當應力增加，材料回歸一階相變，則沒有 R 相擔任分擔角色，材料透過引入差排達到相似的變形效果，只是差排便不似 R 相相變可以回復，形成不可回復的殘餘應變。

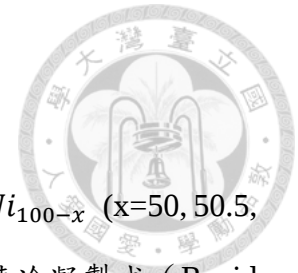


2-9 Si 雜質對 TiNi 基箔帶之影響

如 2-7-3 節對熔旋鑄造 (Melt-spinning, MS) 製程之介紹，進行 TiNi 基形狀記憶合金之熔旋鑄造製程一樣會由石英管承裝 TiNi 合金鑄錠。然而，熔融態之 TiNi 合金會與石英起反應，導致合金直接黏在石英管內壁上而無法噴鑄，為解決上述問題，本實驗採用氮化硼 (Boron Nitride) 噴塗於石英管內外壁，以達到隔絕效果，經測試可以很好的解決 TiNi 合金無法噴鑄的問題，該實驗方法將在下一章詳述。也因此，微量的 Si 元素將不可避免地摻雜進速冷 TiNi 形成的箔帶之中，可以推估 Si 元素的摻雜與熔融狀態的 TiNi 待在噴塗氮化硼的石英管內部的時間長短具有一定程度的正相關關係，若 Si 元素摻雜過量可能導致 TiNi 箔帶的性質異常差，一彎折即斷，甚至導致箔帶在噴鑄階段即無法成形，僅能形成碎散的粉。

根據 R. Nagarajan 等人之研究，在成份接近 Ti_{50}Ni 之速冷箔帶中，微量的 Si 將促使 Ti_2Ni 析出物的成核[114]。進一步使得未經過熱處理之箔帶 (as-spun ribbon) 天生即具有析出強化之效果。除此之外，大量的 Ti_2Ni 也會使箔帶基地成分有所偏移，轉而為微富 Ni 的基地，在後續的時效處理後，也有機會使細小的 Ti_3Ni_4 析出，與 Ti_2Ni 共同作用使材料進一步地強化[115, 116]。

第三章 實驗方法



本研究材料製備方法為先經過酸洗、配重、熔煉製成 Ti_xNi_{100-x} ($x=50, 50.5, 51, 51.5, 52$) 之預合金，透過熔旋噴鑄 (melt-spinning) 之快速冷凝製成 (Rapid Solidification Process, RPS) 製作成箔帶。箔帶分別利用差示掃描量熱儀 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 量測其熱誘發麻田散體相變之相變溫度。以光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM)、掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)、穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 觀察其微觀結構與晶粒形貌。以動態機械分析儀 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) 量測其記憶效應並計算其彈熱效應。以下詳述各步驟。

本研究分為固溶與時效試片，觀察不同成分和不同時效溫度對於此高熵形狀記憶合金相變態性質、顯微組織、晶體結構的影響，實驗流程圖如圖 3-1。

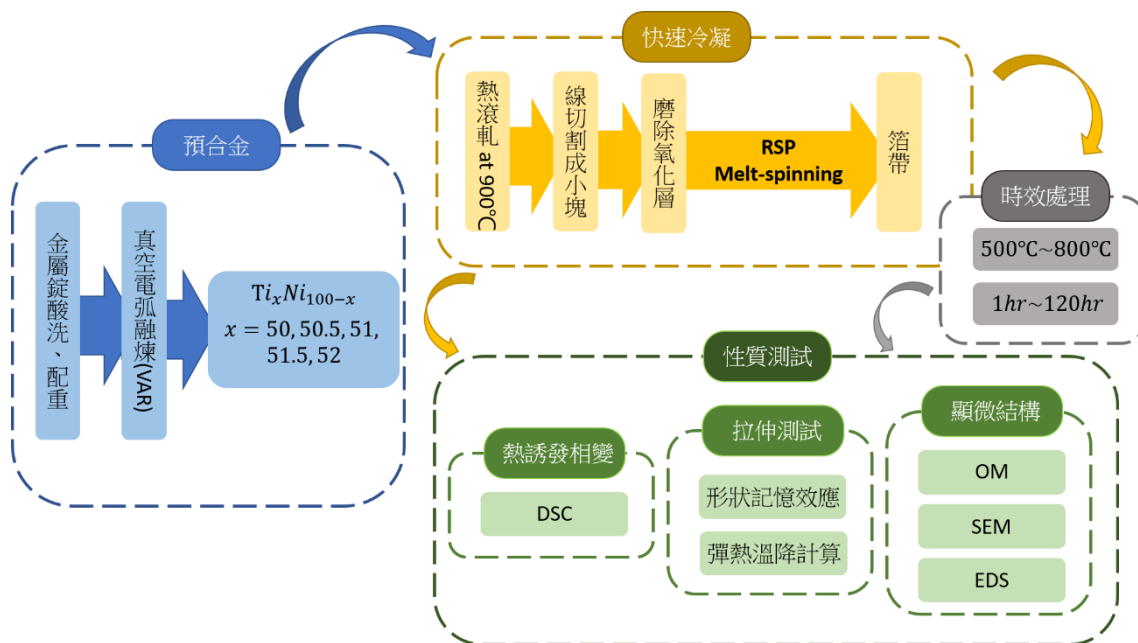


圖 3-1 實驗流程圖



3-1 合金準備：酸洗與配重

本研究的一系列合金使用之元素皆出自台灣 Gredmann 公司。所有元素為去除表面氧化層，在使用前會預先經過酸洗步驟。Ti（純度為 99.99%），置於 $HF : HNO_3 : H_2O = 1 : 5 : 64$ 之溶液振洗約半小時，後以丙酮清洗乾淨。Ni（純度為 99.99%）的準備異相同，置於 $HCl : HNO_3 : CH_3COOH = 2 : 25 : 75$ 之溶液酸洗，後一樣以丙酮清洗乾淨。之後，計算不同成分合金各自元素重量，置於電子天平（METTLER TOLEDO XP205）（如圖 3-3）取其重量，精確至 $\pm 0.0001\text{ g}$ 以內，配重成各五種所需合金的金屬錠，完成熔煉前備料。



圖 3-2 振洗機



圖 3-3 電子天平



3-2 真空電弧融煉

圖 3-4 為真空電弧融煉 (Vacuum Arc Remelting, VAR) 之設備圖。圖 3-5 維其剖面圖，以耐熱且硬度高的鎢棒削尖，作為尖端放電的導體。熔煉前會以 600 號砂紙研磨其腔體內壁與銅盤表面，並以酒精擦拭以去除雜質。將配好重的合金置於銅盤上融煉槽，以 Rotary Pump 真空至 $2 \times 10^{-2} \text{ torr}$ 後，進一步以 Diffusion Pump 真空至 10^{-5} torr ，再通入超高純氬氣（純度為 99.999%）回灌至 550 torr，熔煉前先以電弧擊打純 Ti 塊兩次，如圖 3-4 右下圖中放置金屬塊的方槽內，每次兩分鐘，使之作為 getter 吸氧，使環境更貼近無氧。欲熔煉之配重好金屬錠放置於圖 3-4 右下圖中標示「合金熔煉」的圓形槽內，熔煉之使之互融成合金，共需擊打六次，每次兩分鐘至兩分半，電流約為 200~300A，每次皆需將合金翻面反覆融煉，使合金成分充分混合均勻。之後將合金移至定型槽，如圖 3-4 右下圖中標示「shaping」的方槽，執行兩次定型融煉，以使合金塊材底面平整。待合金完全冷卻後破真空，完成 VAR 製程。

該製程優點為幾乎不氧化，得到的塊材成亮金屬色，成分控制更為精確。融煉完成後，測量其重量使之誤差小於 0.1%，確保合金成分有被嚴格控制。



圖 3-4 VAR 設備圖

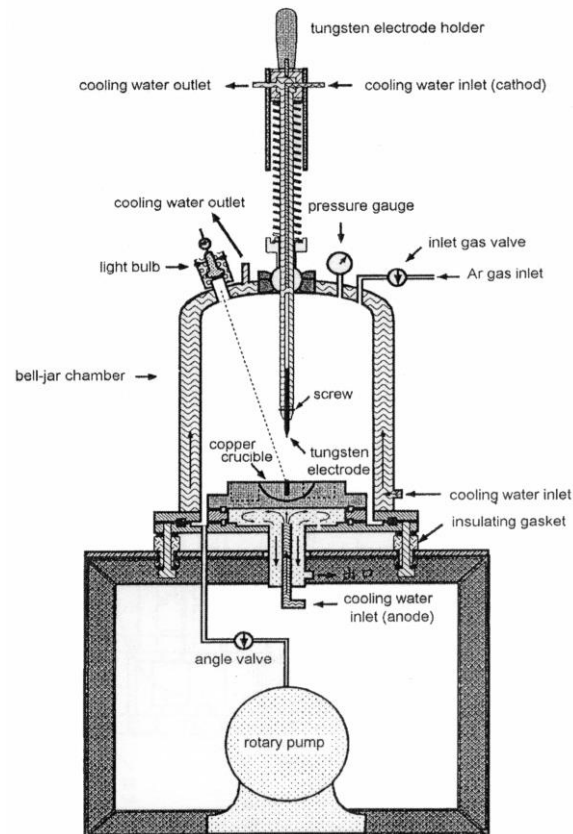


圖 3-5 真空電弧熔煉爐（VAR）儀器結構剖面示意圖



3-3 快速冷凝製程 (RSP)

3-3-1 預合金製作

融煉好的合金厚度約為 11mm，首先進行熱滾軋製成，在 900°C 下充分受熱後，逐步滾軋，至厚度降至 3mm。而後將之切割成 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^2$ 之小塊合金，並磨除表面氧化層。完成預合金準備。

3-3-2 石英管準備

本實驗所使用之石英管為鼎翰光電所製造之 $13 \times 15 \times 120 \text{ mm}$ 單邊尖峰石英管。利用 600 號砂紙將石英管尖磨穿，磨穿之孔徑大小可透過磨耗程度控制。經反覆試驗，石英管噴孔孔徑以 0.3~0.7mm 為最佳。

由於石英管會與熔融的 Ti-Ni 合金反應。若直接以石英管盛裝預合金，熔融後會黏在石英管內壁導致無發順利噴出如圖 3-6。故須以塗層噴塗於石英管內部與噴孔周圍，隔絕 Ti-Ni 預合金與石英。

塗層選用 COMBAT 公司的氮化硼噴劑 (Boron Nitride Aerosol Spray)，如圖 3-7。直接朝石英管內部噴塗，並以氣槍將之吹乾。待內層大致乾燥，確認塗層完整未龜裂，便可從外部對噴孔周圍噴塗，完成後如圖 3-8。噴塗完成後將之置於真空皿內保存，以確保塗層上之水氣或有機溶劑完全乾燥。



圖 3- 6 無法順利噴鑄之 TiNi 材料殘餘於石英管內



圖 3- 7 COMBAT Boron Nitride Aerosol Spray



圖 3-8 以氮化硼噴塗完成後之石英管

3-3-3 熔旋噴鑄 (Melt-spinning)

本實驗熔旋噴鑄採用之機器為日新技研(Nissin Giken Corporation, Japan)NEV-NA50，如圖 3-9。腔體內部如圖 3-10，有一顆用作降溫的銅輪，銅輪直徑 200mm，轉速可由 0 加速至 5000 rpm。將預合金置於噴塗好的石英管內後。套上夾具安裝進儀器腔體內部。調整石英管噴孔與銅輪間距 (gap distance)，本實驗間距採用 0.3mm。

本實驗可控制的參數包含：銅輪轉速、噴氣氣壓、腔體內氣壓、銅輪與石英管間距 (gap distance)、加熱功率、石英孔徑、預合金用量，如圖 3-11 所列。

實驗時，先以 Rotary Pump 將腔體抽真空至 $2 \times 10^0 Pa$ ，再以 Diffusion Pump 進一步抽真空 40min，此時真空度降至約 $5 \times 10^{-3} Pa$ ，之後開啟銅輪旋轉，設定噴氣氣壓，關閉真空機之 Diffusion Pump 的閥，回填超高純度的氬氣（純度為 99.999%）至設定的環境氣壓。

本機器加熱方式為感應加熱，可設定感應線圈之加熱電流。從觀景窗口觀察石英管內部之預合金，當完全熔化為液相時，按下噴射鈕，此時噴氣裝置會以設定好之噴氣氣壓將氬氣推入石英管，將熔融的液態 Ti-Ni 合金從石英管噴孔推出，當 Ti-

Ni 合金接觸快速旋轉的銅輪變會達成快速冷凝的效果，形成長條的連續箔帶。噴
鑄時如圖 3- 12。

參數如下：轉速為 1000/3000/4000/5000 rpm、噴氣氣壓 0.05MPa、環境氣壓-
0.05MPa、gap = 0.3mm、加熱功率為機器上轉盤之 560 刻度。



圖 3- 9 熔旋噴鑄裝置

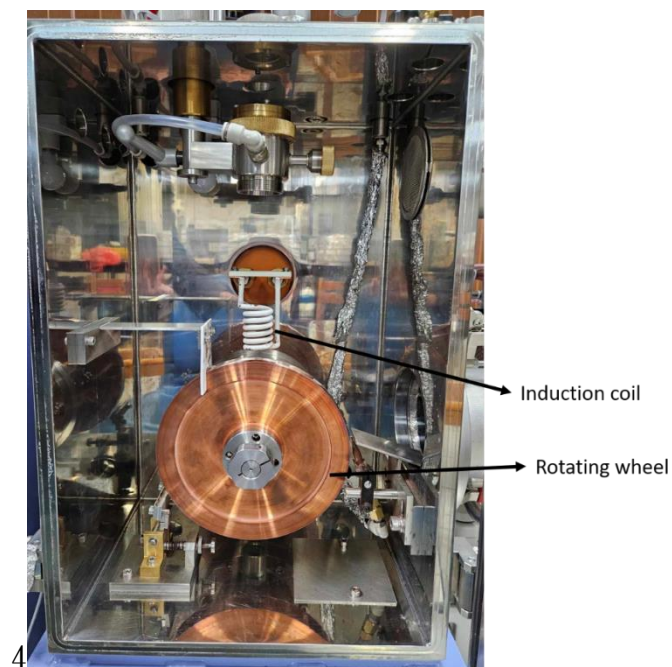


圖 3- 10 裝置內部腔體圖

Variable parameter :

- weight of ingot
- inside diameter of nozzle (d_n)
- pressure of system (P_{sys})
- ejection pressure (P_{ej})
- induction current (I)
- gap distance (Δd)
- rotating speed of wheel
- degree of vacuum

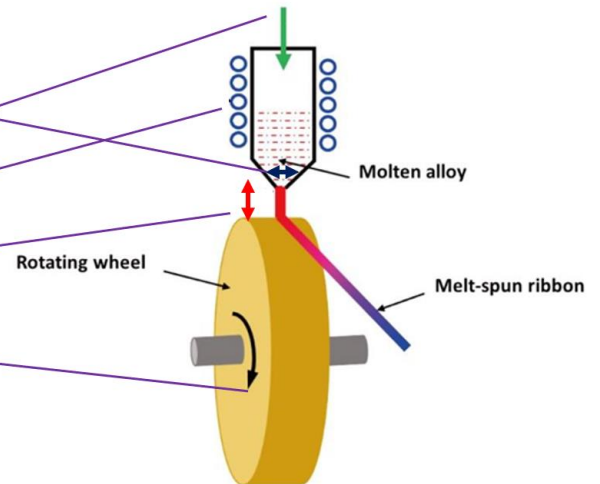


圖 3- 11 熔旋噴鑄實驗參數（由圖 2- 22 [98]自行繪製）

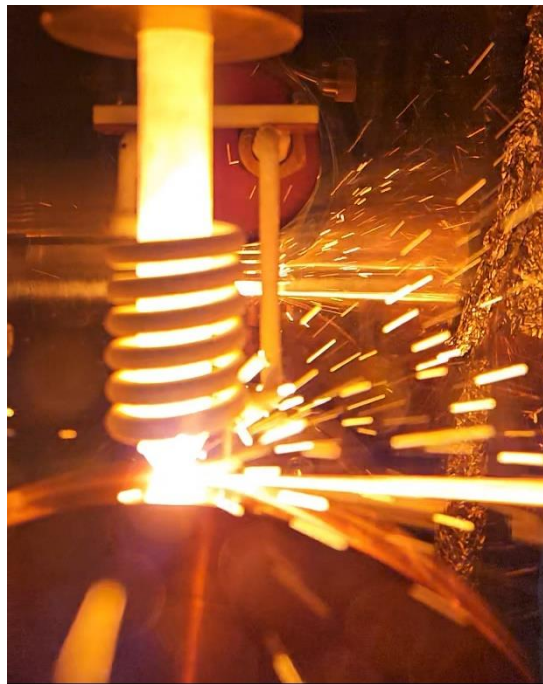


圖 3- 12 合金噴鑄瞬間

3-4 熱誘發相變溫度量測

本研究利用差示掃描量熱儀（Differential Scanning Calorimetry, DSC）量測材料的熱誘發麻田散相相變溫度，機器型號為 TA Instrument DSC25，如圖 3- 13。該

儀器可控制腔體內部溫度升降溫，並記錄進出材料的熱流變化，繪出熱流對溫度的作圖。當熱流相對溫度形成一個峰值時，可視為在該溫度下相變正在發生。

透過 TA Trios 軟體執行儀器控制與後處理。本研究溫度掃略範圍在 150°C ~ -150°C 之間，視實驗時間或其他情況而有所縮減溫度掃略區間。

材料準備會將箔帶剪裁成合適大小，並放入丙酮振洗後秤重，由於單段箔帶過輕，一般會取複數段，使總重量落在 $1\sim 3\text{mg}$ ，後將材料置於盛裝用的鋁盤內，再放入儀器腔體。實驗參數與流程設定如下：

- (1) 升溫至 150°C ，並持溫 3min 。
- (2) 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之掃略速度將溫度降至 -150°C 。
- (3) 於該低溫環境持溫 3min 。
- (4) 同樣以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之掃略速度將溫度升回至 150°C 。
- (5) 實驗結束後將腔體溫度降回室溫後再將試片取出。

如前段所述掃略溫度區間會視情況有所縮減，唯確認高溫持溫時溫度須高於試片之 A_f 溫度，確保試片完全處於沃斯田鐵相 (austenite)；低溫持溫時溫度需低於試片 M_f 溫度，試片完全處於麻田散相 (martensite)。

另外，由於本研究之箔帶試片並非升溫段與降溫段各一個 peak 的典型單階段相變，而是降溫兩個峰值、升溫一個峰值的不對稱雙階相變；或者降溫升溫皆為兩個峰值的對稱雙階相變。因此本研究會進一步檢查每個相變為何種相變。方法如下：

- (1) 升溫至 150°C ，並持溫 3min 。
- (2) 以 $10\text{ min}/^{\circ}\text{C}$ 之掃略速度將溫度降至指定溫度
- (3) 到達指定溫度後不持溫，直接以 $10\text{ min}/^{\circ}\text{C}$ 之掃略速度將溫度升回至 150°C 。

該指定溫度一般會落在欲檢測的峰值起始溫度與結束溫度之間。由於該相變尚未因為溫度持續降溫而完全變成麻田散相 (martensite)，直接升溫可使欲檢測的峰所對應的相直接回升成沃斯田鐵相 (austenite) 形成一個升溫峰值，得到該相的

相變溫度，對照該相的降溫相變溫度與升溫相變溫度，藉由遲滯等特徵判定該峰值為何種相變。



圖 3- 13 TA Instrument DSC25

3-5 微結構觀察

本研究微結構觀察主要依賴光學顯微鏡 OM（Optical Microscope, OM）與掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）。

光學顯微鏡型號為 Nikon LV150N ECLIPSE，掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-7800F Prime 高解析場發射鎗掃描式電子顯微鏡。由於箔帶的顯微結構極其細小，在 OM 或 SEM 的背向散射模式（Back Scattered Electron, BSE）之下觀察都沒有明顯的對比。因此需仰賴腐蝕手段。

試片會先經過熱鑲埋（Hot Mounting）。機器如圖 3- 14，為 Buehler SimpliMet 4000 鑲埋機，填充 Buehler KonductoMet mounting compound 的電木粉，形成具導電性的熱鑲埋塊。經由 320、1200、2000、4000 號砂紙研磨至平整，後進一步以 Buehler MINIMET 1000 的鑽石拋光機輔以 1 μ m 鑽石顆粒進行拋光。確保試片沒有過大的刮痕干擾觀測。

接著進行腐蝕，使用的腐蝕液為 $HF : HNO_3 : H_2O = 1 : 5 : 2$ ，將鑲埋塊表面浸

至腐蝕液約 1~5sec，立即以水沖洗乾淨，而後依次以酒精、丙酮振洗，達到去水去污漬的效果，腐蝕後會先以 OM 檢查，若仍覺得對比不甚清楚，則會以一樣的步驟進行二次腐蝕，一般該流程會進行直至過腐蝕，以便找出最佳的腐蝕樣態與對比。若過腐蝕後想要返回，只需重新直行一次拋光步驟將腐蝕表面磨除即可。腐蝕後因試片表面受腐蝕液侵蝕而有高低不同，如此便可以在 OM、與 SEM 名廠模式下呈現出對比，以便於觀察。



圖 3- 14 Buehler SimpliMet 4000 鑲埋機

3-6 形狀記憶效應拉伸實驗

本實驗採用拉伸進繪製形狀記憶效應的遲滯曲線以及超彈性曲線，將連續帶狀的箔帶試片取一段寬度大致相同、長 20mm~25mm 的一段剪裁下來做為拉伸試片，在選取拉伸時，我們將確保該試片沒有摺痕、沒有破損、且表面光滑不崎嶇，盡量選取幾何樣貌為完整矩形之箔帶。進行拉伸的試片不執行額外研磨或其他前處理手段，我們在拉伸前以螺旋測微器量取試片厚度、以光學顯微鏡（OM）輔助量取試片寬度，以便掌握該試片幾何尺寸，方便後續應力計算。

採用儀器為動態機械分析儀（Dynamic Mechanical Analysis, DMA），型號是 TA Instrument DMA Q800，如圖 3- 15。將材料固定於夾具後，將預先量取好的箔帶寬度與厚度輸入，長度的量取則是在拉伸前施以 0.01N 預拉力將箔帶拉直，儀器會讀取當下上下夾具之間距作為拉伸試片的原長度，以方便後續應變計算。實驗流程與參數設定如下：

- (1) 升溫至起始高溫，並持溫1min。
- (2) 施加應力 50MPa。
- (3) 以 $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之掃略速度將溫度降至指定低溫。。
- (4) 同樣以 $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之掃略速度將溫度升回至起始溫度。
- (5) 實驗結束後將腔體溫度降回室溫。

一般情況下，步驟一提到之起始高溫與步驟三提到之指定低溫分別為 150°C 與 -130°C ，視不同視片不同情況而有所調整，唯起始高溫須高於材料應力誘發相變之 A_f 溫度、指定低溫須低於材料應力誘發相變之 M_f 溫度。步驟二的應力最低從 50Mpa 起始，每次迴圈結束後下一次迴圈則往上遞增應力，依次為 50MPa、100MPa、150MPa、200MPa、250MPa、300MPa、400MPa、500MPa、600MPa……，以此類推直至試片斷裂。



圖 3- 15 TA Instrument DMA Q800



3-7 材料熱處理

由於箔帶厚度薄而表面積大，在執行熱處理時即容易氧化。因此確保真空度成為十分重要的事項。本實驗進行箔帶熱處理時一律採用真空封管。

先將箔帶裁成合適大小，以丙酮振洗乾淨後，置入石英細管內，分別以 Rotary Pump 真空至 2×10^{-2} torr 後，進一步以 Diffusion Pump 真空至 10^{-6} torr，不填充氬氣下將石英管封好。最後連同石英細管置於以定溫下的鹽浴爐與空氣爐（如圖 3-16），在訂定時效時間後執行冰水淬完成熱處理。



圖 3-16 鹽浴爐（左）與空氣爐（右）

第四章 實驗結果與討論



4-1 微結構觀察

熔旋噴鑄作為一種快速冷凝製程 (Rapid Solidification Process, RSP)，透過該製程鑄造的合金 (下稱「箔帶」) 與傳統鑄造、固溶、淬火的合金塊材 (下稱「塊材」) 有顯著的差異，本實驗的五種成分 Ti_xNi_{100-x} ($x=50, 50.5, 51, 51.5, 52$)，其塊材內部存在許多 Ti_2Ni ，而相應箔帶 Ti_2Ni 細小到難以以光學顯微鏡 (OM) 或掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察到。在這一章將分成塊材與箔帶兩小節來依次觀察兩者的微結構並比較其差異，並於第三節討論熔旋噴鑄的製程參數中至關重要的銅輪轉速對箔帶造成的結構差異。

4-1-1 $TiNi$ 塊材之微結構觀察

塊材的微結構特徵是相對箔帶粗大的晶粒與顯而易見的 Ti_2Ni 析出物。圖 4-1 是以光學顯微鏡拍攝的 $TiNi$ 塊材，其中圖 4-1(a)(b)(c) 由於研磨後未見明顯的對比，是以輔以腐蝕手段以便於觀測；同時圖 4-1(c)(d) 經研磨平整後便可看到明顯的對比，是以沒有經過腐蝕手段。腐蝕過後的 Ti_2Ni 在光學顯微鏡下呈白色對比，圖 4-1(a)(b)(c) 中的顆粒狀即是 Ti_2Ni ，同時由於晶界相較 Ti_2Ni 不易觀察，即便透過腐蝕手段，腐蝕液在吃到材料晶界前會優先攻擊 Ti_2Ni ，是以在能清楚觀測到 Ti_2Ni 的前提下並不一定能順利觀測得到晶界。隨著富 Ti 程度加劇，則 Ti_2Ni 析出漸多，顆粒狀的 Ti_2Ni 沿晶界析出，顆粒漸大且連在一起，此時晶界的分布與 Ti_2Ni 的分布重疊，晶界便因 Ti_2Ni 的易於辨認而可連帶被輕鬆觀測出。圖 4-1(d)(e) 中，材料未經過腐蝕，此時 Ti_2Ni 在光學顯微鏡下對比則呈灰黑色，大致與晶界分布相同，可順利辨別 $TiNi$ 塊材的晶粒大小。

觀察圖 4- 1 由圖 4- 1(a)Ti 50at%往富 Ti 方向過度至圖 4- 1(e) Ti 52at%，可以看到五種材料的基地都有麻田散體相皺褶狀的特徵，其中以圖 4- 1(b)(c)最為明顯，說明室溫應低於材料的 M 溫度，是以材料於室溫下處於麻田散體相態，同時 Ti_2Ni 的變化也由圖 4- 1(a)小顆粒分布於晶界但未能完全包裹晶粒，變成圖 4- 1(b)析出增多、漸有將晶粒包裹起來的趨勢，過度至圖 4- 1(c) Ti_2Ni 明顯較大，最終達到圖 4- 1(d)(e) Ti_2Ni 完全沿著晶界生長成一片、同時完全將晶粒包裹起來。

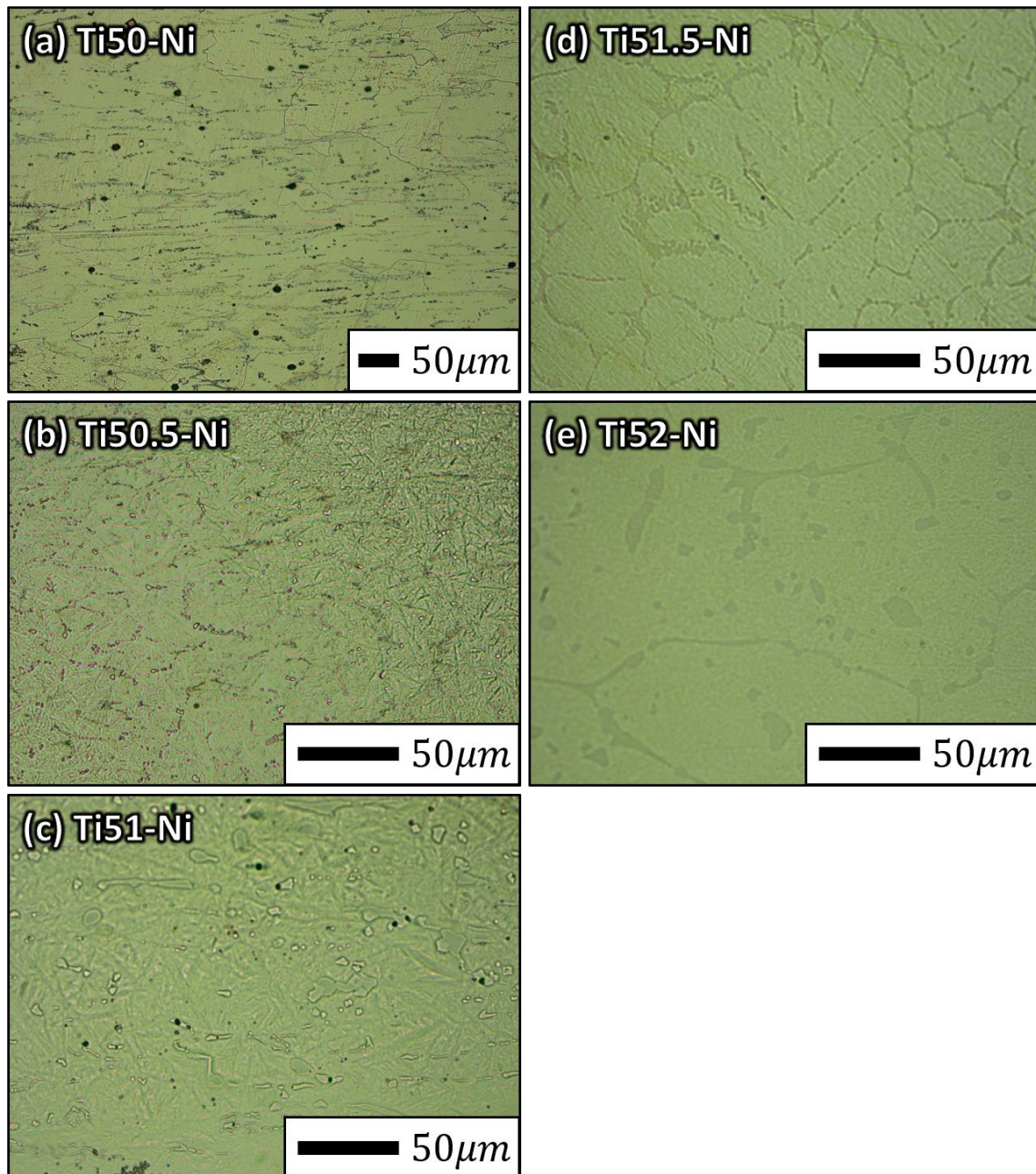


圖 4- 1 TiNi 塊材之 OM 相片

圖 4- 2 與圖 4- 3 可將上述情形看得更為清楚，兩張圖由掃描式電子顯微鏡背向散射模式下分別拍攝 Ti_{50}Ni 及 $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}$ 二種塊材與 Ti_{51}Ni 、 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 與 Ti_{52}Ni 三種塊材之相片。兩者皆是依同一行的圖片為同塊觀測材料、左邊低倍率右邊高倍率之規則所排列。圖 4- 2 與圖 4- 3 中可看到基地內部有明顯一顆一顆析出物，析出物分布均勻，該析出物經 EDS 鑑定為 Ti_2Ni 。 Ti_2Ni 尺寸粗大而明顯，相比圖 4- 3 中的 Ti_{51}Ni 、 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 、 Ti_{52}Ni ，圖 4- 2 中的 Ti_{50}Ni 、 $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}$ 材料之 Ti_2Ni 相雖然也是清晰可見，但大小並不大，析出於晶界但並未長得粗大，也並未將晶粒完全包裹。隨著 Ti 元素的增加，可以觀測到 Ti_2Ni 相先是沿著晶界增加，而後尺寸顯著長大，最終連成一片，甚至在 Ti_{52}Ni 中可以觀測到尺寸可達大約 $10\mu\text{m}$ 。

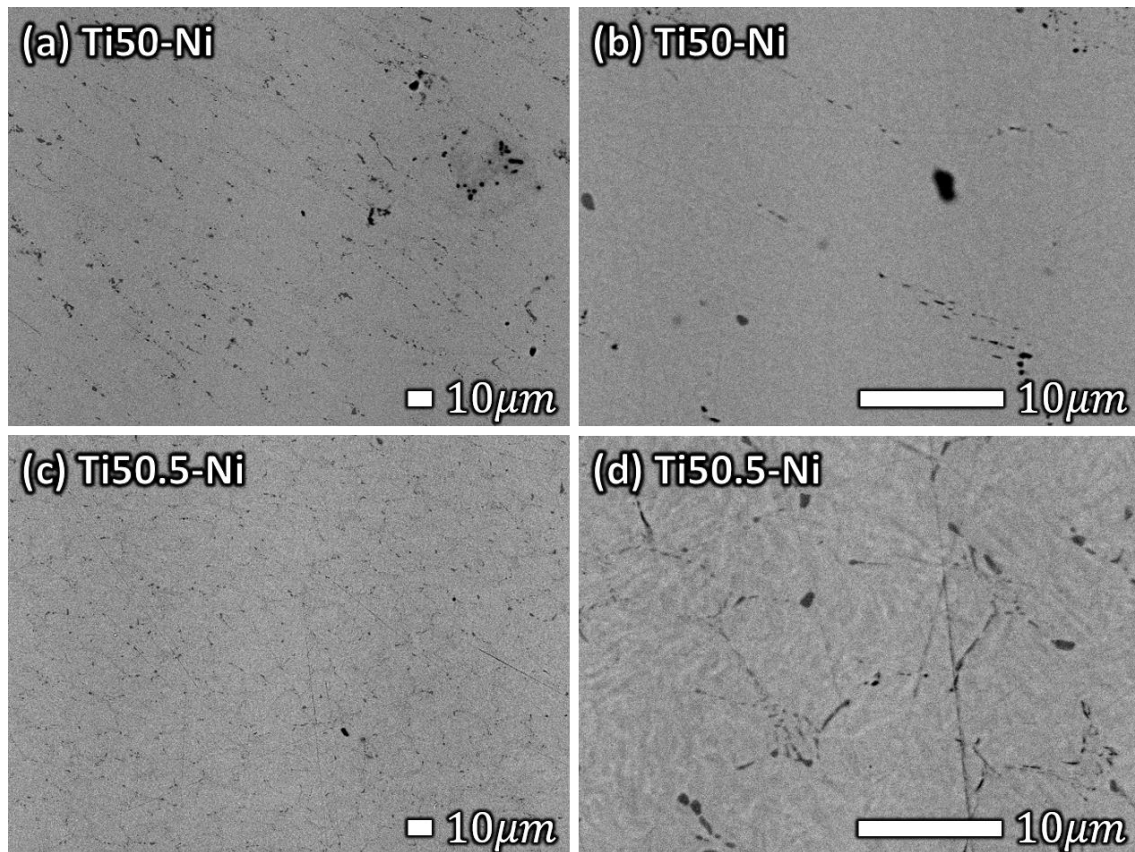


圖 4- 2 Ti_{50}Ni ~ $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}$ 塊材之 SEM 相片

透過圖 4-1、圖 4-2 與圖 4-3 三張圖對塊材為結構的剖析，清楚展示 Ti_2Ni 相的形貌與分布，強烈地受塊材整體 Ti 元素的含量影響，而 Ti_{51}Ni 可以做為分界點，當 Ti 的原子百分比高過 51 則粗大的 Ti_2Ni 相沿晶界分布，甚至生長成一片而包裹住整顆晶粒；相應 Ti 的原子百分比低於 51 則 Ti_2Ni 尺寸仍十分小，只有約 $1\mu\text{m}$ 甚至不足 $1\mu\text{m}$ 的大小。

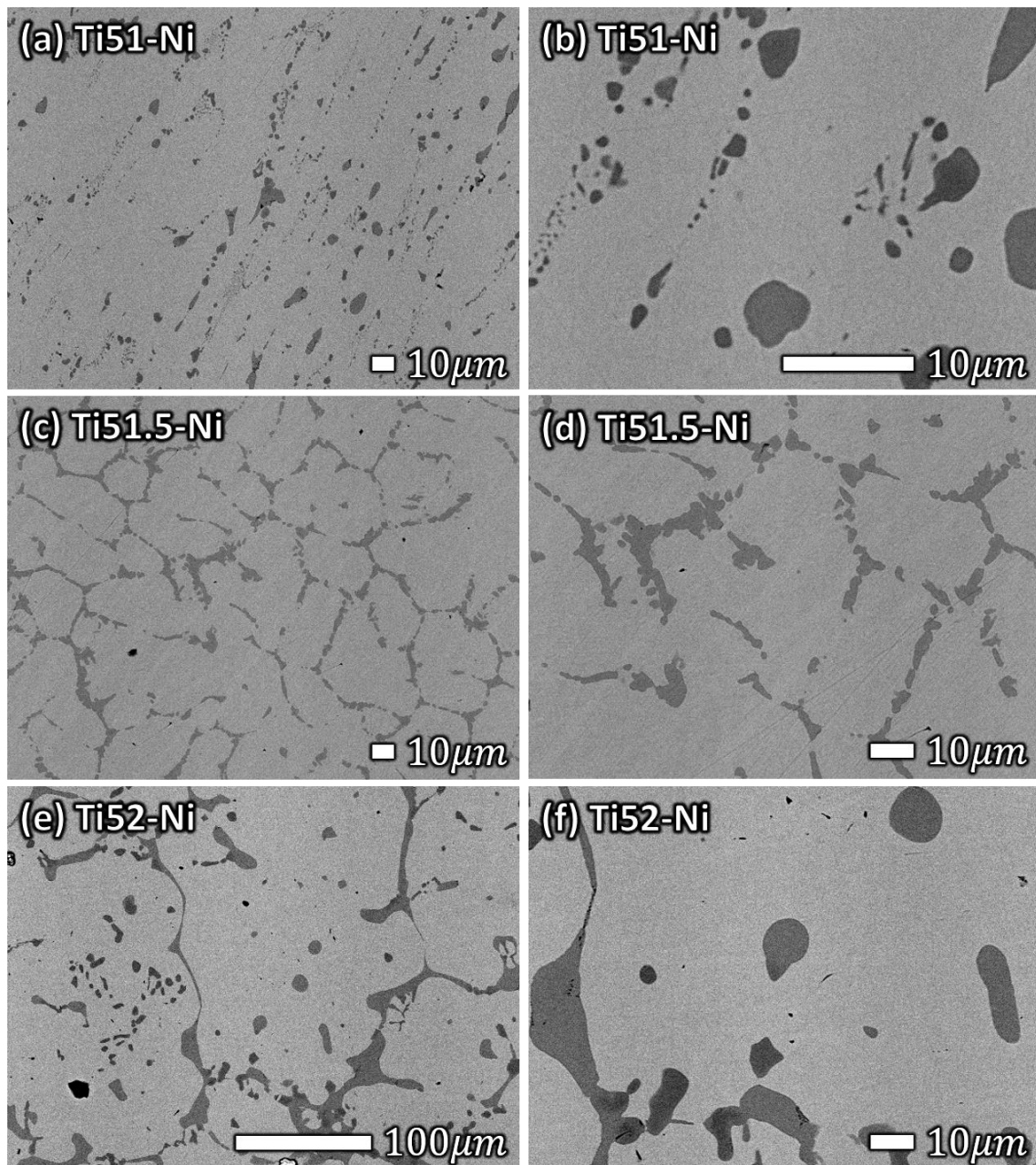


圖 4-3 $\text{Ti}_{51}\text{Ni} \sim \text{Ti}_{52}\text{Ni}$ 塊材之 SEM 相片



4-1-2 TiNi 箔帶之微結構觀察

TiNi 箔帶與塊材的顯微結構有極大的差別，圖 4-4 是 Ti_{51}Ni 高銅輪轉速箔帶在掃描式電子顯微鏡背向散射模式下的形貌，整體呈現為均勻單相無對比形貌，本研究探討的 Ti 含量為 50~52 at% 五種成分，所有高銅輪轉速箔帶都展現與之相同的形貌，無法直接觀察到 Ti_2Ni 析出物的存在。由於銅輪轉速與熔旋噴鑄製程中的冷卻速度有關，箔帶在銅輪轉速夠快的前提下 Ti_2Ni 析出物才會如此被抑制，後面我們將會闡明低銅輪轉速的箔帶顯示的就不是這種單向無對比的形貌。

為方便討論，我們定義方向如圖 4-5，ND 平行箔帶冷卻方向，由緊貼銅輪的一側（下稱「銅輪側」）指向非緊貼銅輪的一側（下稱「銅輪異側」）；SD 平行銅輪旋轉方向；TD 則指向側邊。由此定義方向，圖 4-4 的掃描式電子顯微鏡電子束方向為 TD，透過夾具將裁成合適長度的箔帶側立起來，並鑲埋，觀察箔帶的厚度切面。

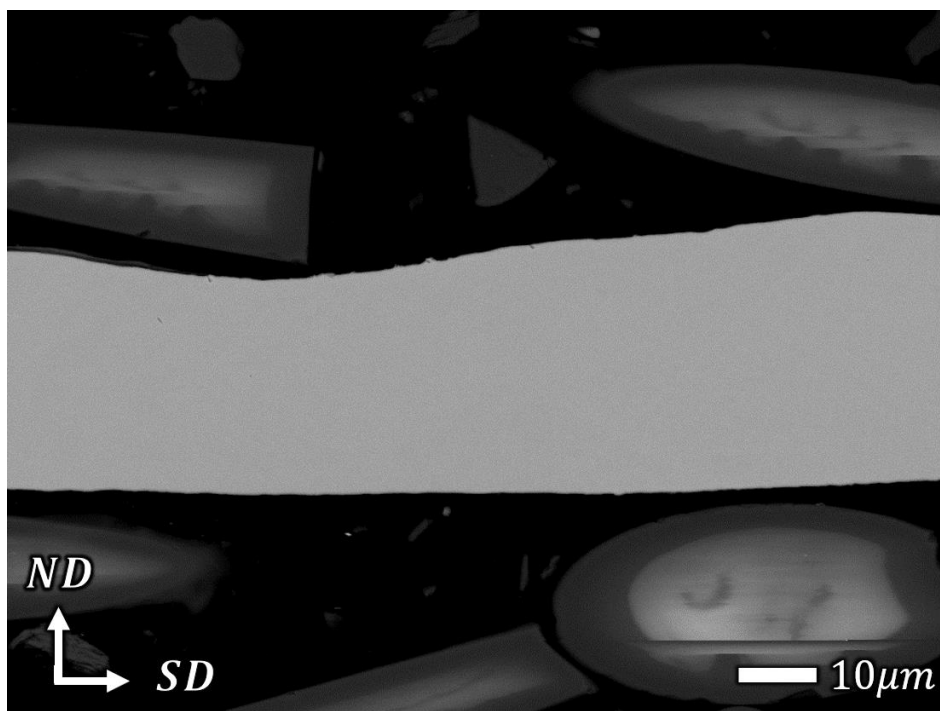


圖 4-4 Ti_{51}Ni 速冷箔帶之 SEM 背向散射圖

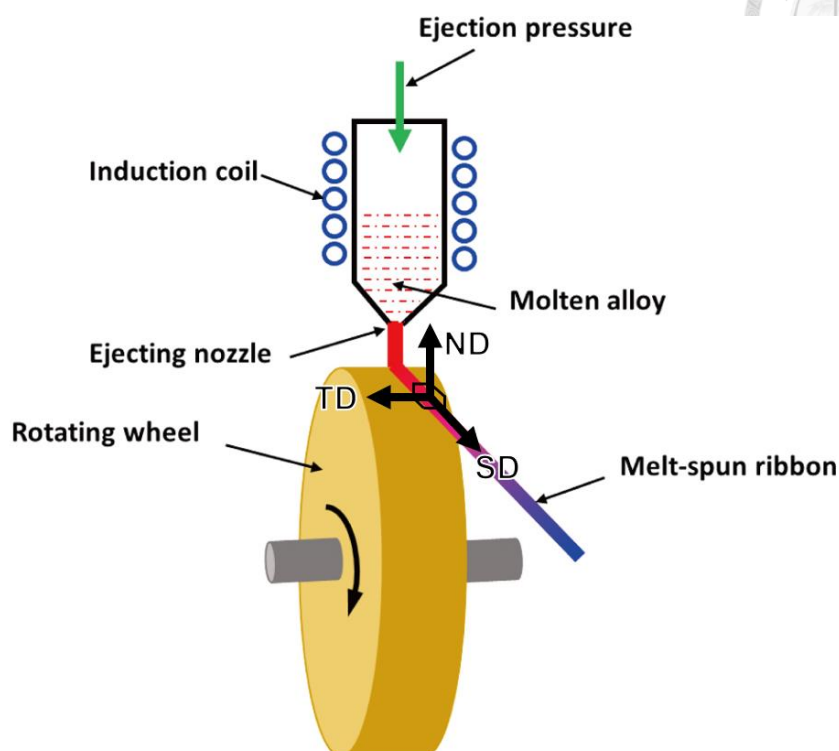


圖 4-5 箔帶 SD、TD 及 ND 方向示意圖[98, 117]

為進一步觀測晶相，我們需要借助適當的腐蝕手段，令晶界顯現。我們先將箔帶側立、以夾具夾持後將其鑲埋，蝕液塗抹於鑲埋塊表面數秒後，將鑲埋塊以清水沖洗乾淨後再以丙酮振洗後觀察。

圖 4-6 中即為典型的箔帶晶相形貌，該材料為 Ti_{51}Ni 在銅輪轉速為 5000 rpm 下噴鑄成形之箔帶（下稱「 Ti_{51}Ni 5000 rpm 箔帶」）腐蝕 1 秒後的形貌，左下角黃綠色大面積有刮痕的物體即為夾具，如圖中標示，基地中麻田散體相的皺褶狀特徵可以在箔帶基地觀察到，說明材料 M_s 溫度高於室溫。且由於熔旋噴鑄將液態金屬噴在旋轉的銅輪以冷凝，即沿著 ND 方向由箔帶的銅輪側往銅輪異側縱向冷卻，是以成形的箔帶有明確的冷凝方向，圖 4-6 中可以觀察到明顯的柱狀晶結構，沿 ND 方向生長，該箔帶厚度約為 $12\mu\text{m}$ ，柱狀晶之寬度則約為 $3\mu\text{m}$ ，所有柱狀晶沿 SD 方向平行排列。

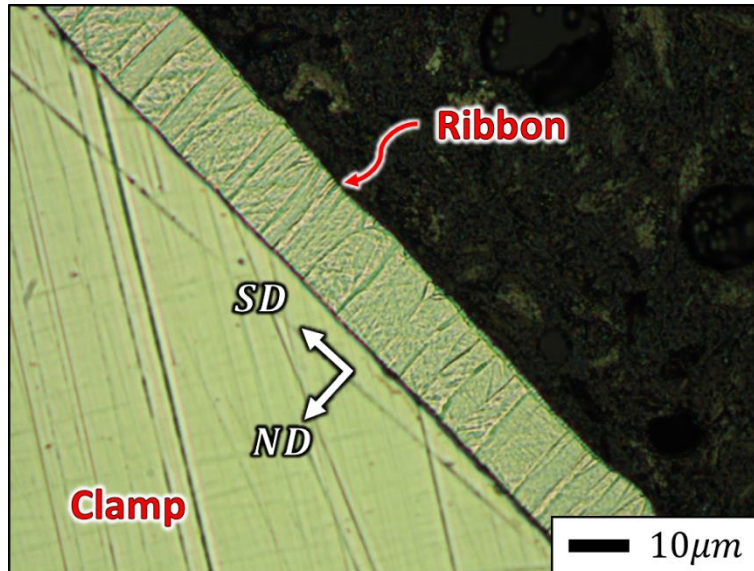


圖 4- 6 Ti_{51}Ni 5000 rpm 箔帶之晶相 OM 相片

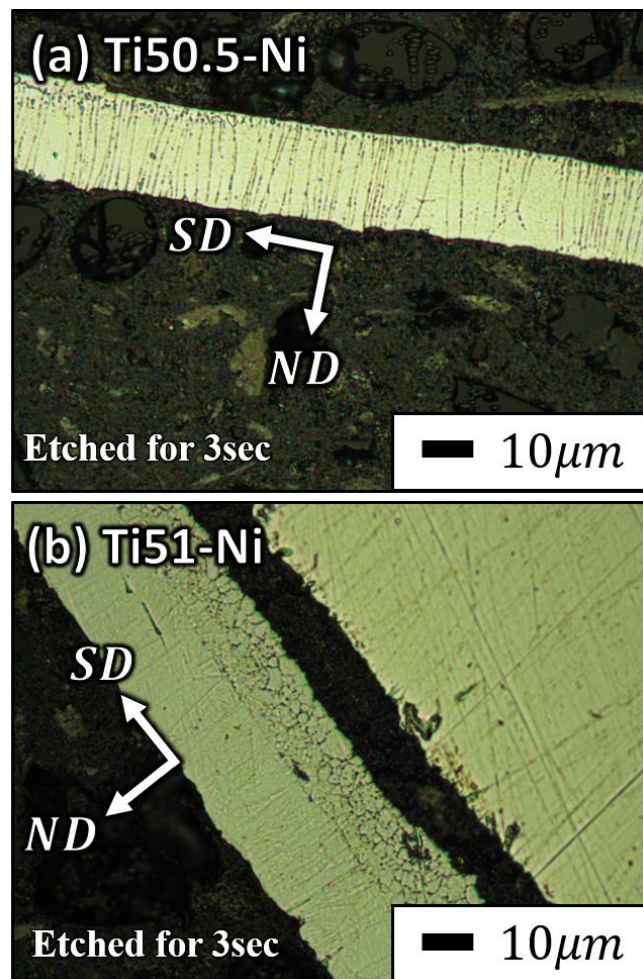


圖 4- 7 $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}$ 與 Ti_{51}Ni 腐蝕後之箔帶晶相

事實上在不同成分之 5000 rpm 箔帶都有相似的結構，圖 4-7 以 $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}$ 與 Ti_{51}Ni 在相同腐蝕條件下以光學顯微鏡拍攝的照片為例，其中除了晶界的對比外，可以看到一點一點的細微顆粒，這被認為是析出物先被腐蝕掉造成細微的孔洞，而後又因孔蝕現象擴孔而來，然而由於析出物尺寸過小難以直接鑑定該析出物為何，但大致可以猜測是遭到快速冷凝製程抑制的細小 Ti_2Ni 相。

透過圖 4-7 也可以觀察到前文所述之柱狀晶結構，除了柱狀晶結構以外，可以在箔帶 ND 方向銅輪側觀察到一層厚度約 $1\sim 3\mu\text{m}$ 左右的細晶結構，雖然並非整條箔帶的所有地方都有這層細晶結構，但也並不少見，這被猜測是由於噴鑄時液相的 TiNi 合金最初接觸到快速旋轉銅輪的部分冷卻速度最快，從而晶粒細化的效果最為顯著，是以在貼近銅輪一側擁有一層細晶結構，而後沿著冷卻方向，晶相沿 ND 方向成長為柱狀晶結構。

4-1-3 不同銅輪轉速之箔帶觀察

銅輪轉速對於箔帶成形至關重要，是除了成分以外直接影響箔帶形貌與性質的直接參數。銅輪轉速可以很直觀的對應快速冷凝製程的冷卻速度。使得成形的箔帶擁有十分相異的幾何形貌。

低轉速的銅輪轉速（如 1000 rpm）會使箔帶在銅輪側與銅輪異側兩側差異明顯，銅輪側平滑有鏡面反光，同時銅輪異側則粗糙如海苔狀，有密集的顆粒狀小丘；SD 方向連續性不高，相比連續段帶狀較容易成形為一條條長條狀的合金片。TD 方向的邊緣處崎嶇難有平直線。相比之下高銅輪轉速（如 5000 rpm）噴鑄而成的箔帶連續性高，容易有極長的連續段帶狀的形貌形成，箔帶邊緣處除一些毛邊外整體更為平直，ND 方向銅輪側與銅輪異側差異不明顯，唯銅輪側依然平滑如鏡而銅輪異側則可以隱約觀測到平行 SD 方向的連續紋理。

不同銅輪轉速之箔帶幾何形貌差異更體現在箔帶厚度上，如圖 4-8 所示，箔

帶在銅輪 1000 rpm 轉速下厚度約略落在 0.09mm~0.1mm 區間附近且擁有最大的標準差，亦側面說明低轉速噴鑄之箔帶表面崎嶇，厚薄不一；隨著銅輪升至 3000 rpm，箔帶厚度也大幅降至50 μ m附近；轉速來到 4000 rpm 時，箔帶厚度進一步下降至30 μ m左右；而當轉速達到最高速 5000 rpm 時，箔帶厚度甚至可以來到20 μ m以下，也同時擁有最低的標準差。表明 5000 rpm 高轉速之箔帶擁有最好的幾何再現性，且厚度極薄，表面平整。且噴鑄時箔帶幾何形貌並不隨成分差異而有太大的不同，全部皆遵循銅輪轉速愈快箔帶厚度愈薄的趨勢，同一銅輪轉速但成分不同的箔帶厚度幾乎一致，說明熔旋噴鑄的銅輪轉速參數是決定箔帶幾何形貌的主因。

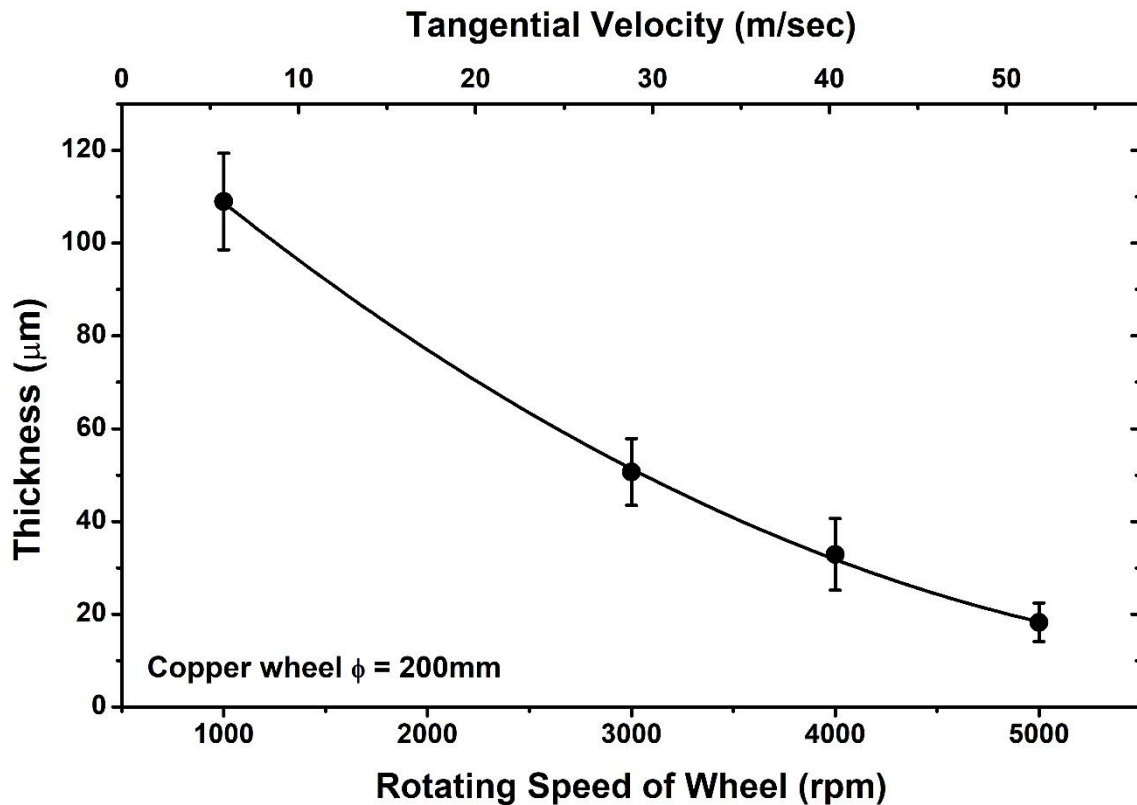


圖 4-8 銅輪轉速與箔帶厚度關係圖

除此之外，銅輪轉速對成形箔帶之微結構亦有顯著影響。圖 4-9 為沿 TD 方向拍攝之 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 1000 rpm 箔帶之 SEM 相片，類似 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 塊材，其 Ti_2Ni 在背向散射模式下清晰可見，且沿著晶界生長而連成一片，不同的是無論 Ti_2Ni 相抑或是晶

粒大小比起塊材都更為細小。低銅輪轉速的 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 1000 rpm 箔帶比之其餘的高銅輪轉速箔帶，缺乏柱狀晶的結構，但比之傳統鑄造之塊材，則依然有顯著的晶粒細化效應， Ti_2Ni 相也由此分布得更為均勻，可以注意的是依幾何位置的不同，晶粒之尺寸大小有別，靠 ND 負方向的一側（銅輪側），分布於該側邊的晶粒較為細小，而相應沿 ND 方向往另一側（銅輪異側）走，則晶粒較為粗大。由圖 4-9，我們可以發現 1000 rpm 箔帶迥異於高銅輪轉速箔帶，較慢的冷卻速度促使該箔帶沒有如高轉速箔帶般小而狹長的柱狀晶，分布方式更貼近塊材的形貌，晶粒呈現無特定生長方向之圓形形貌。事實上，銅輪轉速不僅可以決定箔帶的幾何形貌，如上述，銅輪轉速可以決定快速冷凝製程中至關重要的材料冷卻速度，因此除卻表面幾何外，銅輪轉速對箔帶從微結構、 Ti_2Ni 相的抑制能力、到箔帶的相變行為都有不小的影響。

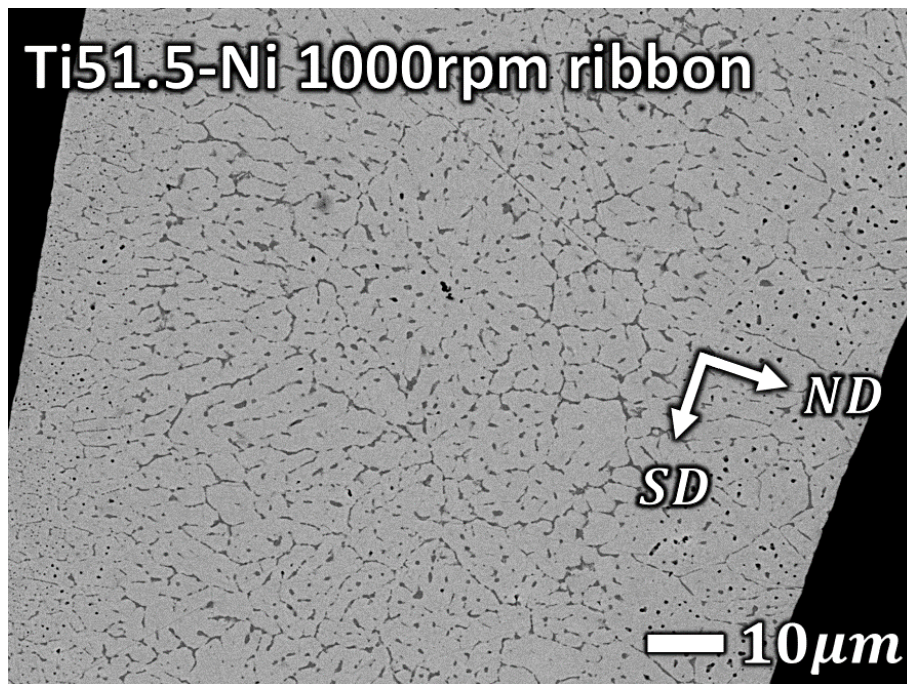


圖 4-9 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 1000 rpm 箔帶之 SEM 相片



4-2 熱誘發相變觀察 (DSC)

在早些研究中，認為 TiNi 合金之相變溫度確實會隨成分差異而有所差異，且只有在富 Ni 方向才有顯著的影響，隨 Ni 含量增多相變溫度顯著降低，在富 Ti 方向則基本被認為相變溫度會維持恆定，如章節 2-6 所討論、圖 2-18 所示。然而在快速冷凝製成的 TiNi 材料卻似乎不是這麼一回事，在多篇論文內出現不同成份的速冷富 Ti 端材料之相變溫度迥異，甚至較富 Ti 之速冷材料相變溫度反而較低之現象[82, 118-120]，如 S. Miyazaki 等人研究 TiNi 薄膜濺鍍，Ti-48.3Ni 之 M_s 溫度比 Ti-50.0Ni 來得低[82]；同樣是 TiNi 薄膜濺鍍，J.Chu 等人的 Ti-41.8Ni 相變溫度也比 Ti-48.9Ni 的低[118]；在 A. Khantachawana 等人對 Ti-49.0Ni 與 Ti-50.0Ni 箔帶進行形狀記憶拉伸實驗所得出之相變溫度[119]依然可以發現 Ti-49.0Ni 箔帶較低。我們認為這與 Ti_2Ni 被抑制有很大的關係，也就是塊材富 Ti 端表現出相變溫度恆定之現象是因為基地能容納的 Ti 有限，當更多的 Ti 添加進合金會使更多且更粗大的 Ti_2Ni 析出於晶界，從而無法對基地成分產生影響，進而使相變溫度維持恆定。而熔旋噴鑄製程卻能抑制 Ti_2Ni 的析出，從而原應析出在晶界的 Ti_2Ni 經過熔旋噴鑄製程後反而固溶進基地，此時材料 Ti 含量的添加才真正影響到基地的成分組成，因此箔帶的相變溫度變化在討論 Ti 含量的影響相比塊材應更有代表性。

本章節我們依次探討在材料成分富 Ni 程度下，塊材與箔帶相變溫度與行為的變化，同時也關心不同銅輪轉速箔帶相變行為的差異。



4-2-1 成分富鈦程度與塊材相變行為

在前一章的討論中，我們已經觀察到熔旋噴鑄製程作為快速冷凝手段的一種，具有壓抑相變溫度的能力，箔帶對比塊材在顯微結構上 Ti_2Ni 被抑制到極小、晶粒細化，這些都使得箔帶與塊材相變行為有顯著差異。

作為對照，圖 4-10 是噴鑄成箔帶前之預合金所量取的 DSC 曲線結果。可以觀察到由等原子 Ti_{50}Ni 出發，隨著富 Ti 程度越高，相變溫度也隨之增加，並在達到 Ti_{51}Ni 時，溫度趨於恆定而不再有明顯改變，圖中 Ti_{51}Ni 、 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 、 Ti_{52}Ni 之 DSC 曲線從而交疊在同一位置，此時 M_p 溫度約略為 57°C ，唯隨著材料更富 Ti，相變峰變得更高。然而令人在意的仍然是 $\text{Ti}_{50}\text{Ni} \sim \text{Ti}_{51}\text{Ni}$ 期間，那稱不上微幅的相變溫度升高的現象，從 Ti_{50}Ni 之 M_p 的 27°C 、到 $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}$ 的 42°C 、最後到達開始收斂的 57°C ，實在難以說是溫度恆定。為此，我們利用不同文獻的溫度採樣辦法對照本研究與文獻，如圖 4-11。

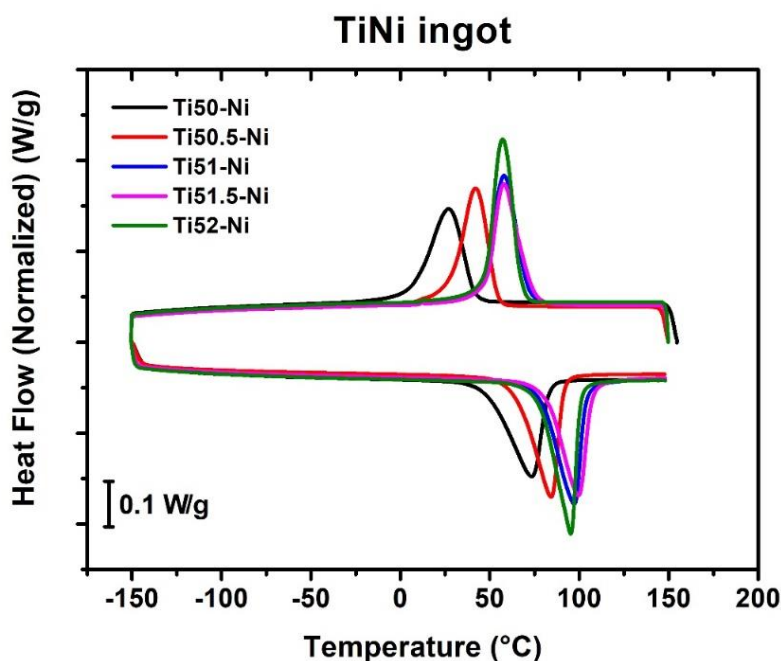


圖 4-10 TiNi 預合金塊材 DSC 圖



圖 4-11(a)取麻田散體逆相變之峰值溫度，該溫度對應本研究定義之 A_p 溫度；圖 4-11(b)取麻田散體相變之起始溫度，該溫度對應本研究定義之 M_s 溫度。紅色的圓形實心點皆為本研究的塊材相變溫度展示於圖 4-10。

從圖 4-11 兩張圖中都可以看出類似的趨勢，相比富 Ni 端的相變溫度巨幅下降，富 Ti 端相較確實持平，另一需要注意的是，即便隨著富 Ti 程度相變溫度漸漸有收斂的現象，但相變溫度收斂至定值時，成分也早已越過 $Ti_{50}Ni$ 的等原子中線，到富鈦端的 Ti 50.5~51 at%區間以後才漸漸不再有相變溫度的變化，此一現象被認為與 $TiNi$ 合金的基地能固溶的 Ti 量有關。如 2-6 章討論的，富 Ti 端之所以不隨 Ti 的添加相變溫度有所變化，主要是因為基地能容納的 Ti 有限，當添加過量的 Ti 只會使合金再晶界處產生更多且粗大的 Ti_2Ni 析出，基地成分維持穩定，難以對相變溫度做出太大影響。而我們認為 $TiNi$ 合金基地對 Ti_2Ni 固溶達飽和時並非於成分在 $Ti_{50}Ni$ 處，而在稍微富鈦一點，是以當 $TiNi$ 合金由 $Ti_{50}Ni$ 開始添加 Ti 元素時，基地的固容量仍未達飽和，Ti 的添加仍會對基地成分造成微幅影響，從而使相變溫度微幅上升。直至 Ti 的含量超過 51 at%時，基地固容量已達飽和，相變溫度也開始收斂，添加更多的 Ti 此時就不會對相變溫度造成影響了。此現象在表 4-1 可簡單驗證，表 4-1 透過 EDS 打點鑑定不同成分之基地與析出物成分，可以粗略看到從 $Ti_{50}Ni$ 塊材到 Ti_{52} 塊材其析出物成分差異不大，然而基地卻有所差距，Ti 含量由 50.0 at%過渡至 50.8 at%，可表明在此期間 $Ti_{50}Ni$ 塊材的基地對 Ti 固容量似乎未達飽和，仍有提升 Ti 含量的餘裕。

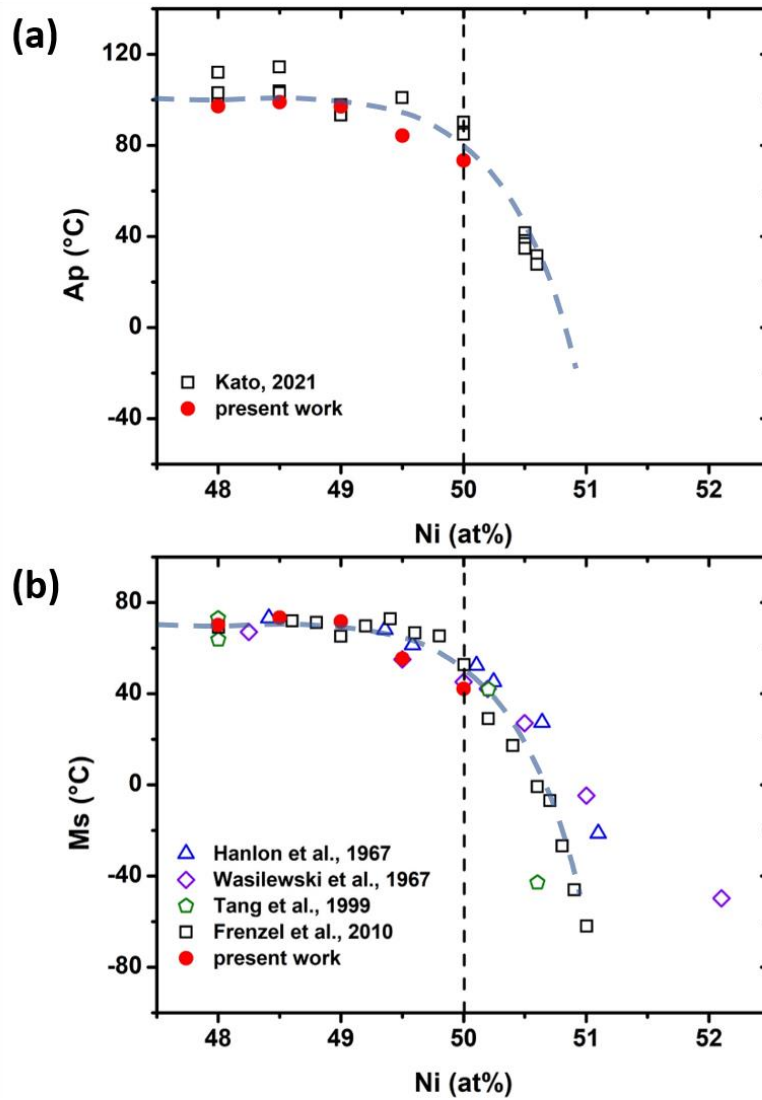


圖 4- 11 TiNi 二元合金富鈦程度與相變溫度之文獻回顧[71, 76, 85, 121, 122]

表 4- 1 TiNi 塊材基地與 Ti_2Ni 之 EDS 成分鑑定

ingot	(at%)	$Ti_{50}Ni$	$Ti_{50.5}Ni$	$Ti_{51}Ni$	$Ti_{51.5}Ni$	$Ti_{52}Ni$
Ti	Matrix	50.0	50.1	50.6	50.9	50.8
	Ti_2Ni	66.2	66.2	66.7	66.7	66.5
Ni	Matrix	50.0	49.9	49.4	49.1	49.2
	Ti_2Ni	33.8	33.8	33.3	33.3	33.5



4-2-2 成分富鈦程度與箔帶相變行為

接著來看箔帶的相變溫度變化，已知箔帶的相變行為是 $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 二階相變態，在 DSC 量測曲線的降溫升溫迴圈中，會收到三個或四個峰值的結果，因此確認峰值對應何種相的變態變成一件重要的事。

圖 4-12 以 $Ti_{50}Ni$ 箔帶為例，說明判定峰值的方法。圖 4-12(a) 以每分鐘 $10^{\circ}C$ 掃略 $-150 \sim 150^{\circ}C$ 的溫度範圍，以獲取這之間材料的相變行為，圖中出現明顯的 3 個峰值，代表材料共經歷三次明顯的相變，標示為 1 號峰、2 號峰、3 號峰。以降溫段為基準，我們讓溫度只降到峰值的溫度值便回升，藉此找出降溫時的正相變對應之逆向變應有的相變溫度值。於是第二次迴圈溫度從 A_f 溫度以上開始降溫至 1 號峰的峰值溫度便回升，找到對應的逆相變峰 1'，如圖 4-12(b)。第三次迴圈如圖 4-12(c) 中以相同方法將溫度降至 2 號峰的峰值溫度後便回升，觀察升溫段，並沒有發現除了與 1' 號峰溫度類似的峰以外的第二個峰的出現，唯比起圖 4-12(b) 同一個溫度的峰其峰高增加了，因此可以合理推測 2 號峰之逆相變峰 2' 因相變溫度與 1' 號峰相同從而疊在一起了。

由此我們可以確認，1 號峰與 1' 號峰為一組正逆相變，2 號峰與 2' 號峰為一組正逆相變，據此可以計算兩組相變之遲滯溫度。1 號峰之峰值溫度為 $-9.9^{\circ}C$ 、2 號峰為 $-53.0^{\circ}C$ ，1' 號峰與 2' 號峰皆指向 $-0.5^{\circ}C$ ，因此 1 號相變遲滯為 $9.4^{\circ}C$ ，遲滯在 $10^{\circ}C$ 以下，為一組 R 相相變，而 2 號相變遲滯來到 $43.1^{\circ}C$ ，是典型的 $B19'$ 相變。

須注意的是此種方法只能用於相變迴圈穩定性高之材料。圖 4-12(d) 將三次迴圈之結果疊圖以做最後確認，可以明顯看到升溫段之 3 號峰與部分迴圈得到之 1' 號峰與 2' 號峰對應溫度相同，並且隨著材料由部分相變態變成跑完完整的相變態，峰高是逐步攀升的。此方法可以套用本次實驗所有成分之 $TiNi$ 二元箔帶，用以確認每個相變峰執行的是何種相變。

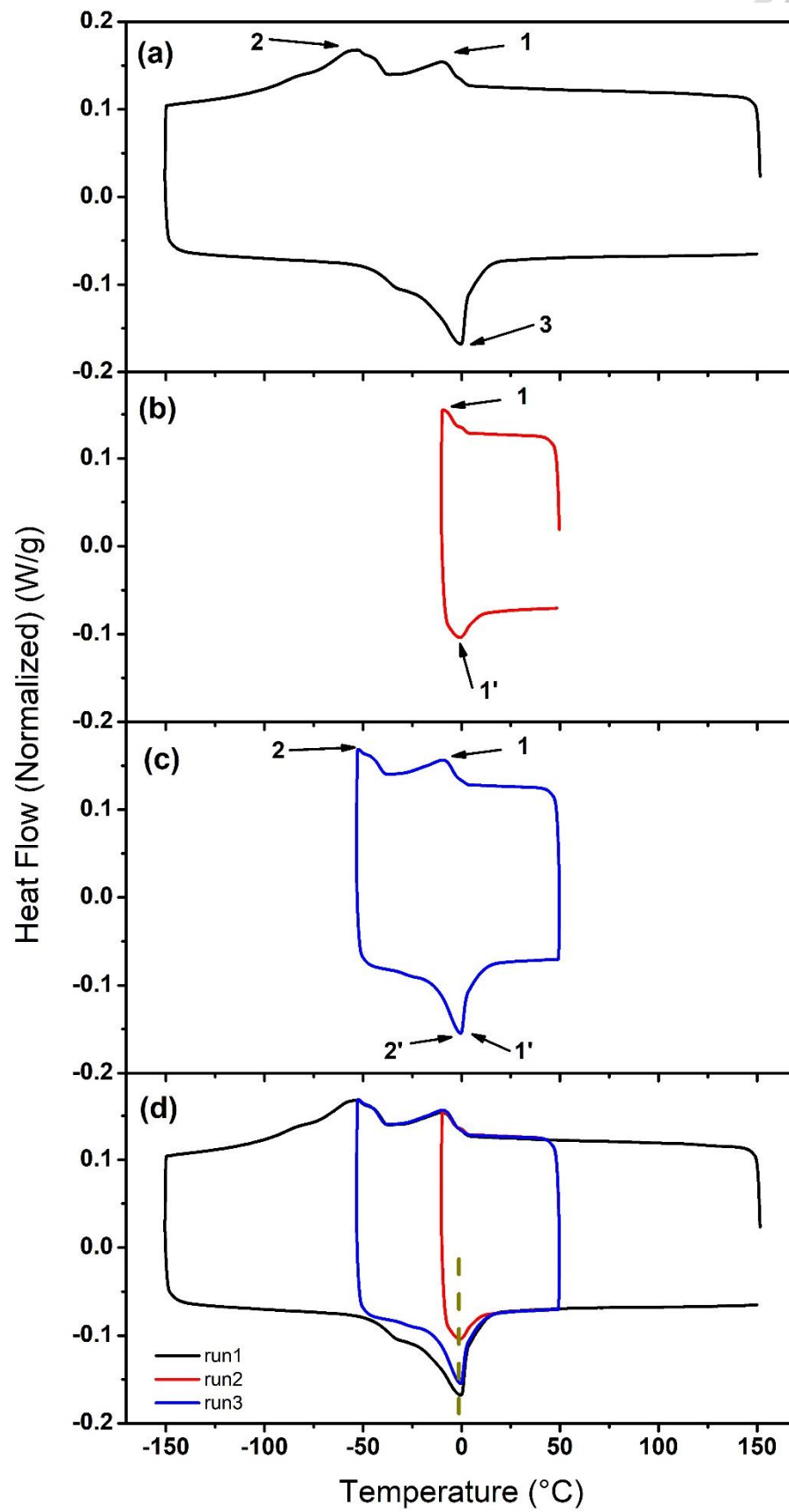


圖 4- 12 Ti₅₀Ni 箔帶部分 DSC 迴圈

TiNi 箔帶 R 相之所以會被誘發，根據章節 2-8 所討論、圖 2- 27[113]所示，R 相對於時效熱處理之時間等操作變因並不敏感，我們因而猜測，R 相溫度相較 B19' 相溫度對成分同樣不敏感。因此當 B19' 受快速冷凝製程而有大幅變化時，相應 R 相溫度並沒有跟著顯著改變，材料為塊材時，B19' 相溫度高過 R 相溫度，則材料相變行為呈「B2 $\leftrightarrow$ B19'」的一階相變；材料為速冷箔帶時，B19' 相溫度遠低於 R 相溫度，材料相變行為呈「B2 $\leftrightarrow$ R $\leftrightarrow$ B19'」的二階相變。因此可以同步預測本實驗熔旋噴鑄製成之箔帶也是由於 B19' 相相變溫度被抑制，同時 R 相相變溫度並不敏感，造成相變行為變成 B2、R、B19' 三相共構的二階相變型態。

TiNi 箔帶以 DSC 量測的相變行為如圖 4- 13 與圖 4- 14，可能為三個峰值的「非對稱型 R 相相變」或四個峰值的「對稱型 R 相相變」，並以前者為多。「非對稱型 R 相相變」，則在 $-150^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 溫度區間共執行三次相變行為，分別是降溫階段的 A $\rightarrow$ R、R $\rightarrow$ M，以及升溫階段的 M $\rightarrow$ A；「對稱型 R 相相變」，在 $-150^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 溫度區間共執行四次相變行為，分別是降溫階段的 A $\rightarrow$ R、R $\rightarrow$ M，以及升溫階段的 M $\rightarrow$ R、R $\rightarrow$ A。

依章節 2-8 之命名方式，我們可依序將 B2 $\rightarrow$ R 之相變溫度標示為 R，R $\rightarrow$ B19' 之相變溫度標示為 M，各自的逆反應「R $\rightarrow$ B2」、「B19' $\rightarrow$ R」之相變溫度分別標示為 R' 以及 A，唯當執行「非對稱型 R 相相變」時，升溫段由 B2 相直接變回 B19' 相，此時相變溫度標示為 A。而每一個相變又可以將各自的起始、結束與峰值溫度標明三種溫度。以相變溫度 R 為例，其起始溫度與結束溫度取變態峰與基線之斜率交點，分別標示為 R_s 與 R_f ；而其峰最高點對應之溫度稱為「峰值溫度」，標示為 R_p 。

接下來的討論的相變溫度我們各取其峰值溫度，共有 R_p 、 M_p 、 A_p 、 R'_p 四種溫度，其中 R_p 與 M_p 為降溫段相變溫度， A_p 與 R'_p 升溫段相變溫度。而 R_p 與 R'_p 互為正逆相變， M_p 與 A_p 互為正逆相變。同時，為確認經旋噴鑄製成之箔帶，其成分於該製程前後偏移不嚴重，將所有 5000 rpm 箔帶皆以 SEM EDS 進行成分鑑

定，結果如表 4-2，我們得出結論熔旋噴鑄製程會帶給箔帶相比預合金微幅的富 Ti 偏移，但偏移並不多，因此後續的討論仍將以製備之預合金做為討論基準。

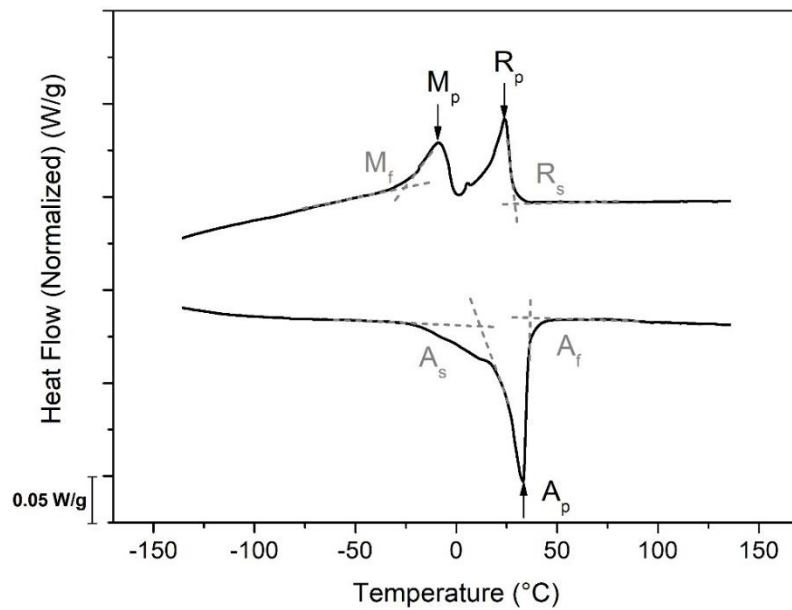


圖 4-13 TiNi 箔帶之非對稱型 R 相相變行為 DSC 曲線

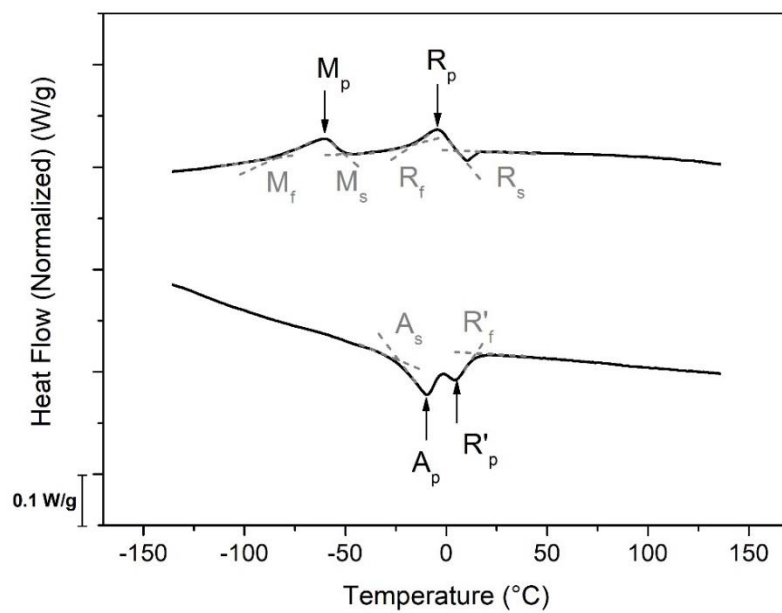


圖 4-14 TiNi 箔帶之對稱型 R 相相變行為 DSC 曲線

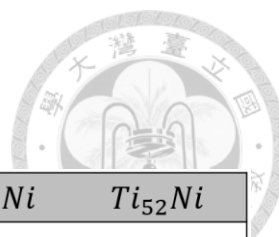


表 4- 2 TiNi 5000 rpm 箔帶 EDS 成分鑑定

ribbon	(at%)	$Ti_{50}Ni$	$Ti_{50.5}Ni$	$Ti_{51}Ni$	$Ti_{51.5}Ni$	$Ti_{52}Ni$
Ti	Matrix	50.2	50.6	51.2	51.7	52.1
	($\pm\sigma$)	± 0.05	± 0.09	± 0.1	± 0.08	± 0.05
Ni	Matrix	49.8	49.4	48.8	48.3	47.9
	($\pm\sigma$)	± 0.05	± 0.09	± 0.1	± 0.08	± 0.05

為統一條件，我們取不同成分速冷效果最好、也是最高轉速的 5000 rpm 箔帶進行整理，圖 4- 15 簡列了 TiNi 5000 rpm 箔帶的相變行為，我們可以觀察不同富 Ti 程度之初噴鑄箔帶 (as-spun ribbon) 相變行為具有極大差異，首先不同成分的箔帶相變溫度具有顯著差異，以 $Ti_{51}Ni$ 箔帶為最高溫，相變溫度肘體程先升後降，再者是相變行為的改變 $Ti_{50}Ni$ 箔帶、 $Ti_{50.5}Ni$ 箔帶、 $Ti_{51}Ni$ 箔帶正變態降溫時具有兩個峰、逆變態升溫時則有一個峰，屬於 $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 二階相變，然而隨箔帶成分富 Ti 程度的加劇，可以注意到 $Ti_{51.5}Ni$ 箔帶與 $Ti_{52}Ni$ 箔帶的 R 相未被明顯誘發，整體的相變峰形貌變得矮而寬，展現相變受抑制的狀態。若以峰高作為衡量相變行為明顯與否的基準，我們也可以發現 $Ti_{51}Ni$ 相變行為最為典型，峰高較高而尖、半高寬窄小，說明成份最為均勻且相變能力好。往兩端走則相變峰變得矮而寬，甚至一個寬峰內包含若干凸起與起伏。其中尤其以最富 Ti 的 $Ti_{52}Ni$ 箔帶最為嚴重，相變峰寬而扁，峰內包含若干起伏，說明相變行為複雜，受抑制情況明顯，其峰寬甚至可以到近 $100^{\circ}C$ ，表示該箔帶之基地內部已固溶過多的 Ti 元素，造成相變被抑制情形劇烈，此現象說明箔帶成分的 Ti 含量多寡與相變受抑制程度有一定關係。

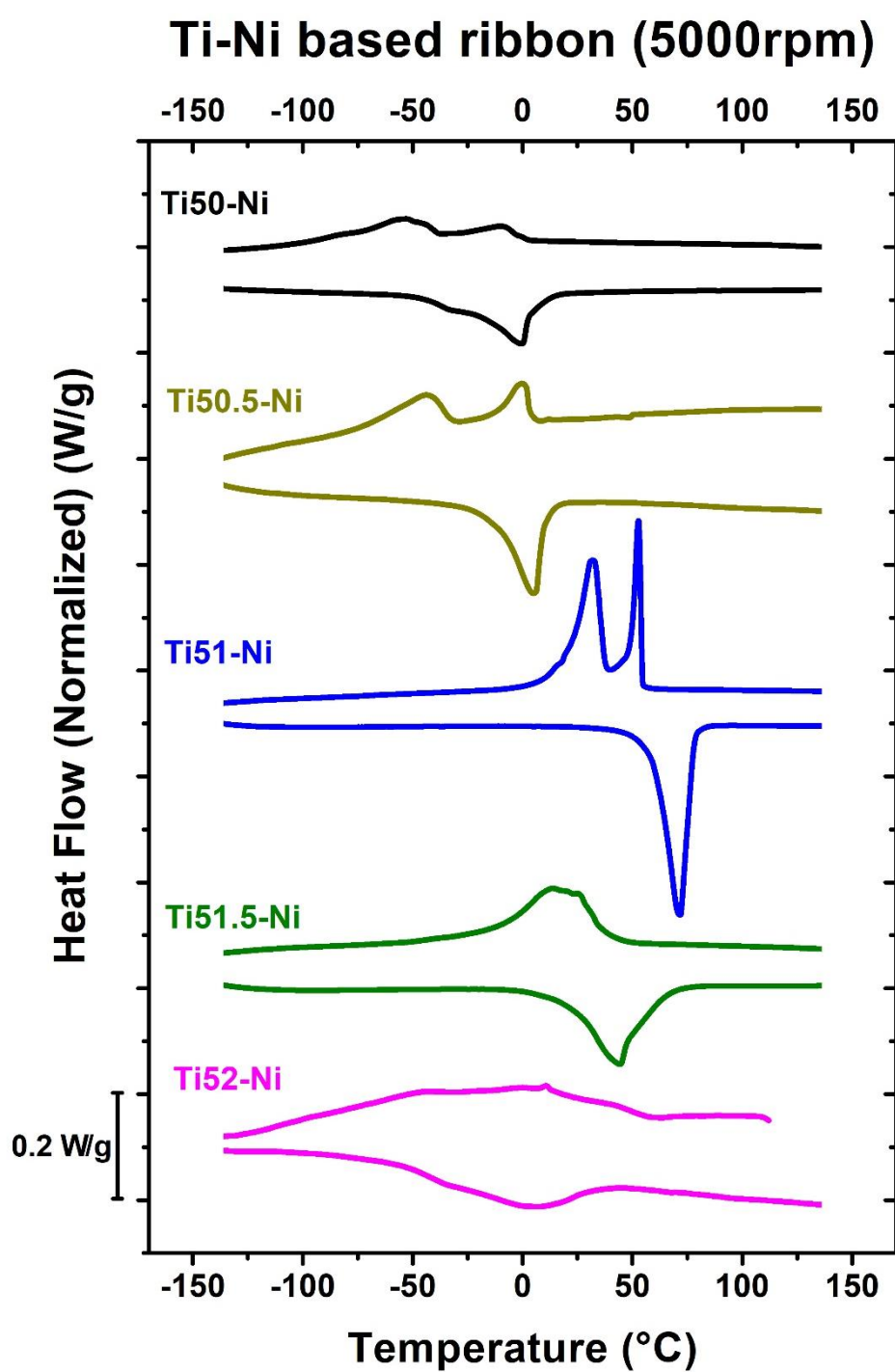


圖 4- 15 TiNi 5000 rpm 箔帶 DSC 相變行為

緊接著圖 4- 16 為上述相變溫度定義方法之示意圖，我們根據圖 4- 16 所描述之相變溫度定義方式取各相變峰值對應溫度，並依 Ti at% 進行整理，將相變溫度對箔帶成分整理如圖 4- 17。早些文獻以研究富 Ni 為主，是以富 Ti 端的橫軸也基本上以 Ni at% 表示，本研究主要關心富 Ti 程度，故圖 4- 17 維持以 Ti at% 為橫軸，但為對照方便，富 Ti 方向為向左，愈往右 Ti 含量愈少，由 Ti 52at% 遞減至 Ti 50at%。圖 4- 17(a)(b) 為降溫段之相變，圖 4- 17(c)(d) 為升溫段之相變，圖 4- 17(a)(c) 與圖 4- 17(b)(d) 各為一組正逆相變，圖 4- 17(e) 為將前四張圖之疊圖，展示所有相變溫度在不同成分的分布，圖 4- 17(f) 將所有相變溫度取其平均以變觀測其趨勢，由於其標準差不大故便不特別繪出，另在圖 4- 17(f) 補上塊材之相變溫度方便對照。

先看圖 4- 17(a)(b)(c)(d) 四張圖，我們可以明確看到相變溫度有所差異性，證明平抑 Ti_2Ni 析出的箔帶富 Ti 程度會影響材料相變行為屬實，且我們大致可以將相變行為分為兩組，Ti 51 at% 以下與 Ti 51 at% 以上。圖 4- 17(b)(d) 所示的是大遲滯、晶格變化大的 $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}'$ 之正逆相變，隨著富 Ti 的變化，相變溫度呈現先升後降的變化，但可以很明確的切分成兩組行為，在 Ti 51 at% 以下時，相變溫度被抑制到比較低的位置，隨成分上升而變化的溫度相較不大，然而當過渡到 Ti 51 at% 時，溫度急遽上升到高溫區，此時 M_p 平均約為 34.3°C 、 A_p 則約為 71.3°C ，而後隨著成分繼續往富 Ti 走，相變溫度則轉為往下，且往下的幅度急遽，不若前一組 $\text{Ti}_{50\sim 50.5}\text{Ni}$ 之微幅變化。此現象在圖 4- 17(f) 的平均相變溫度趨勢圖中更為明顯，整體箔帶的相變溫度皆被抑制在塊材以下，考量到塊材的相變溫度也是在 Ti 51 at% 以下緩步上升、Ti 51 at% 以上維持定值，我們不難推估箔帶在 Ti 51 at% 以下時相變溫度的變化與塊材的溫度變化也有一定關係，觀察圖 4- 17(f) 除卻 A_p 在 Ti 50 at% 平均溫度稍高外， M_p 與後續要討論的 R_p 、 R'_p 溫度在 Ti 50~50.5 at% 之變化斜率甚至與塊材在此成分下變化一致，我們於章節 4-2-1 有提及塊材相變溫度的上升或許與 TiNi 合金基地對 Ti 的固容量有關，或許箔帶中基地本身對 Ti 的固容量同樣在此條件下佔據主導地位。

接著是圖 4-17(a)(c), B2 $\leftrightarrow$ R 相變同樣也有類似前者的兩組相變行為, 事實上, 若單論未做熱處理的初噴鑄箔帶 (as-spun ribbon), R 相相變行為僅僅在 Ti 51at% 以下可以觀測得到, 需要注意隨成分不同, TiNi 箔帶的相變行為也有很不同的樣貌 (如圖 4-15), 較為富 Ti 的 Ti_{51.5}Ni 與 Ti₅₂Ni 兩組 as-spun 箔帶之所以會只有顯現 B2 $\leftrightarrow$ B19' 之一階相變態, 是因為當材料基地固溶的 Ti 增加至一定程度時, 相變態行為遭受抑制, 同時「R 相被誘發」這種快速冷凝的特性也並未明顯地展現。因此我們認為箔帶的相變行為隨富 Ti 程度加劇, 會出現 R 相的相變態行為漸漸變為這種相變相對不明顯的狀況。可注意的是, 這種情況透過熱處理進行重組、釋放內部應力, 可以使 R 相顯現出來。事實上這種快速冷凝箔帶在初噴鑄時 DSC 量測曲線沒有相變峰, 需要透過簡單退火或時效讓相變顯現的現象並不少見, 如 C.H. Chen 研究 Ti₅₁Ni₄₉ 2000rpm 與 4000rpm 箔帶發現兩者的初噴鑄箔帶都未顯現相變峰, 然而透過 300°C、400°C、500°C、600°C 進行時效處理後, 相變峰變可以清晰地顯現[123]。在後續的時效實驗 (章節 4-4) 中, 我們發現即便時效時間很少短, Ti_{51.5}Ni 箔帶與 Ti₅₂Ni 箔帶的 R 相相變行為也足以輕易顯現, 且時效時間從 1hr 直至 120hr 為止, 該 R 相相變溫度都沒有明顯的改變, 符合 2-8 章節提及的 A. Ishida 等人的研究[113], 故我們將其在圖 4-17(a)(c)(e) 中以空框的圖標表示, 並在圖 4-17(f) 中直接視作 Ti 51.5~52at% 的 R 相相變溫度做平均計算, 繪製 R 相相變行為的趨勢圖。R 相作為一種 B19' 相變溫度受抑制到較低溫才得以被誘發出來的相變行為, 在 TiNi 塊材中無法觀測或量取到 R 相溫度, 僅在箔帶材料才能觀測到 R 相相變行為, 圖 4-17(a)(c)(e) 中我們可以看到 R 相的變化除了在 Ti 51at% 以下時與 B19' 相溫度一樣會微幅上升外, 在 Ti 51at% 以上則基本維持定值, 在圖 4-17(f) 中更明顯, 除了 R_p 與 R'_p 溫度基本重合, 符合 R 相低遲滯的特性外, 在 Ti 51at% 以上時, 箔帶 R_p 與 R'_p、塊材的 M_p 更約略相同, 變化也一致, 皆不隨富 Ti 程度變化而變化, 維持定值。

總結上述我們發現有趣的現象, 可將箔帶與塊材依成份分成兩組。在 Ti 51 at%

以前，塊材相變溫度持續增加，箔帶相變溫度被平抑至極低溫， R_p 落在 $0^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ ， M_p 更是落在 $-40^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ ，此時相變溫度隨成分之變化由基地本身對 Ti 的固溶量所主導，基地內部對 Ti 的固溶尚未達飽和；在 Ti 51 at% 以後，基地對 Ti 的固溶量已達飽和，塊材溫度收斂至定值，而同時箔帶的 $B2 \leftrightarrow R$ 的相變溫度同樣收斂至定值， $B2 \leftrightarrow B19'$ 的相變溫度則開始急遽下降。我們認為要總結富 Ti 程度對相變溫度的影響關係應以 $\text{Ti} > 50 \text{ at\%}$ 為主，此時塊材的相變溫度以收斂、基地呈飽和，而熔旋噴鑄製程抑制 Ti_2Ni 析出、使 Ti_2Ni 過飽和固溶於基地，較沒有其餘因素對相變溫度進行影響，是以我們認為以 Ti 51~52 at% 之箔帶討論 Ti 含量對相變溫度的影響比較具有代表性。於是我們可以總結在快速冷凝的條件下，TiNi 二元合金並非遵循早些論文 Ti 含量對相變溫度沒有影響能力的說法，快速冷凝的 TiNi 合金的 Ti 含量對相變溫度具有負向的相關性，與 Ni 大致相同，唯 Ti 的含量增多導致 Ti_2Ni 相更容易析出，是以在傳統鑄造的塊材條件下無法觀測到這一點，另外 R 相的相變溫度無論正逆相變，都有較不敏感的特性，無論是熱處理時隨時間長短而不太有變化，還是隨成分差異也不太有變化。

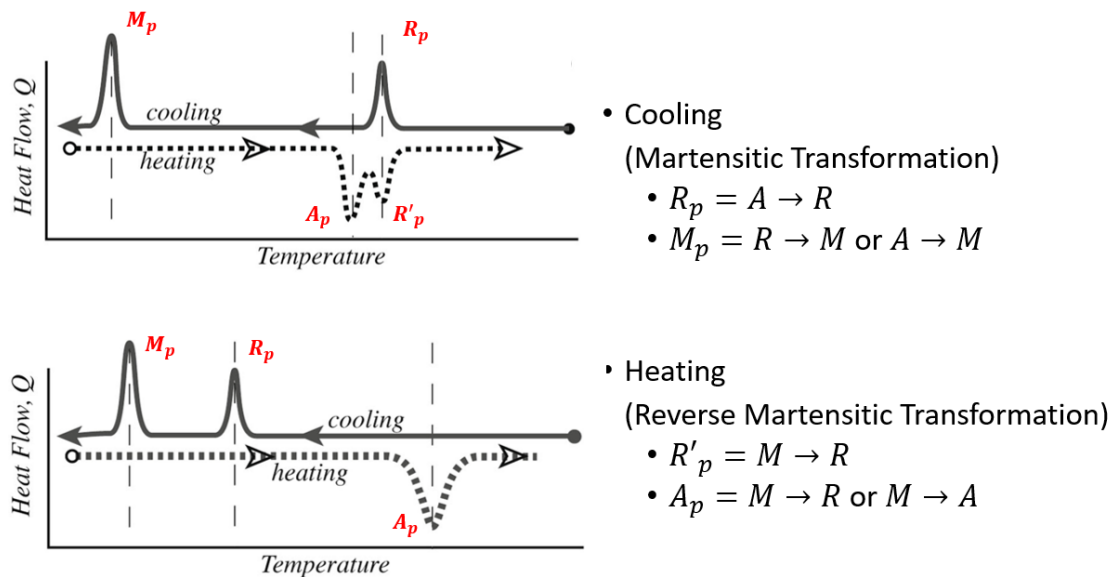


圖 4-16 溫度定義方法與標示[109]

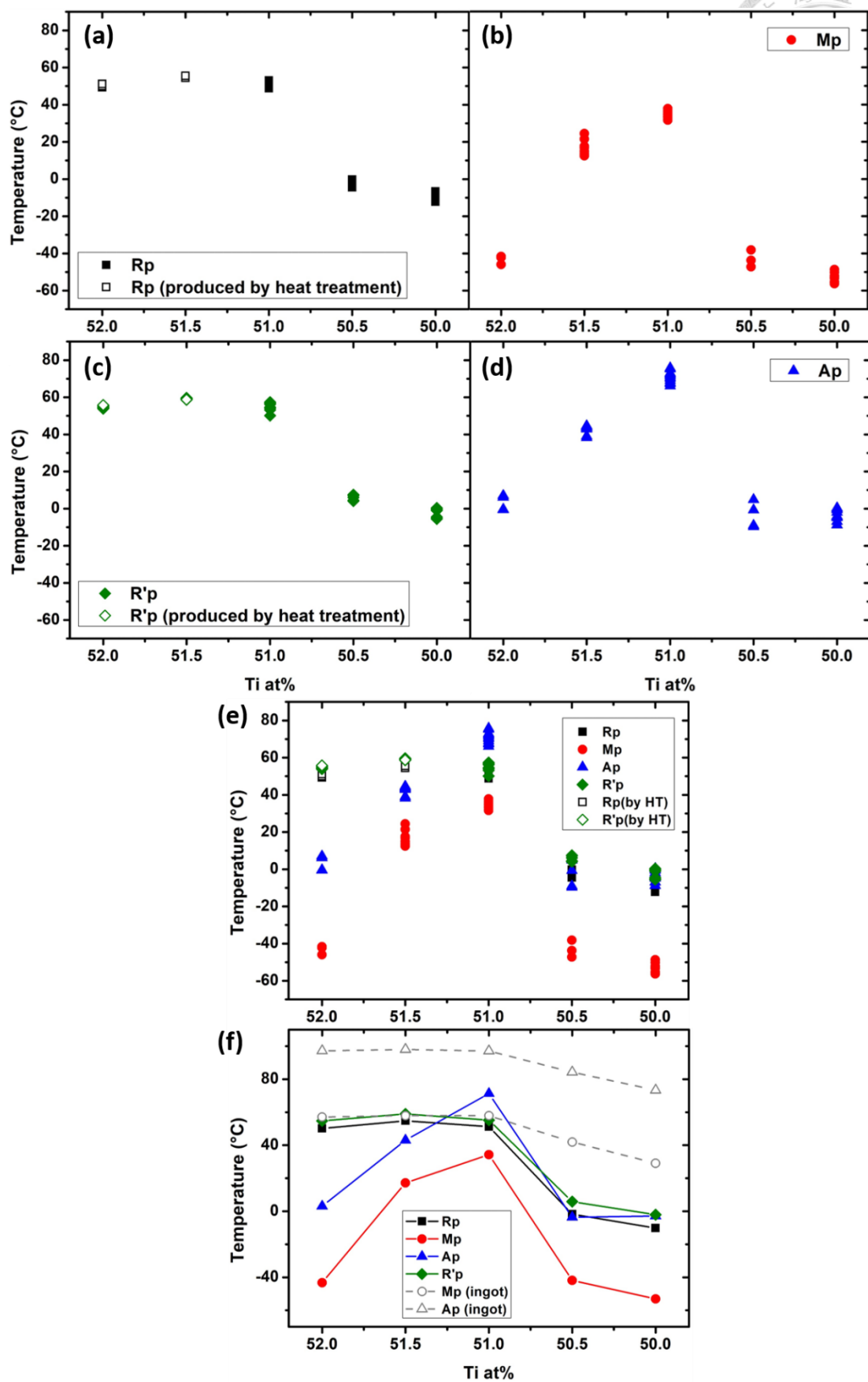


圖 4- 17 TiNi 5000 rpm 箔帶成分與相變溫度關係



4-2-3 銅輪轉速與箔帶相變行為

如上述，熔旋噴鑄的銅輪轉速諭示著快速冷凝製程的冷卻速度，在製程整體中擔任舉足輕重的角色。當銅輪轉速愈快，不僅箔帶成形的幾何形貌變的薄而平整連續，顯微結構由多晶轉而為柱狀晶，在相變行為上也有顯著的差異。

在這裡可以將銅輪轉速視作快速冷凝製程影對材料特性的影響（下稱「速冷效果」），當轉速愈快，速冷效果越顯著，製得的材料愈是擁有章節 2-7-1 揭示之快速冷凝製程製得合金擁有之優點諸如晶粒細化、形成介穩相等。對 TiNi 合金而言，速冷效果愈強，則晶粒愈細、 Ti_2Ni 相被抑制的效果愈好，從而相變溫度得以被壓抑得更低，R 相等 TiNi 箔帶會擁有的相變行為亦會更明顯。相對當銅輪轉速變愈慢，速冷效果也變得愈發不明顯，材料整體偏向塊材的相變型態。

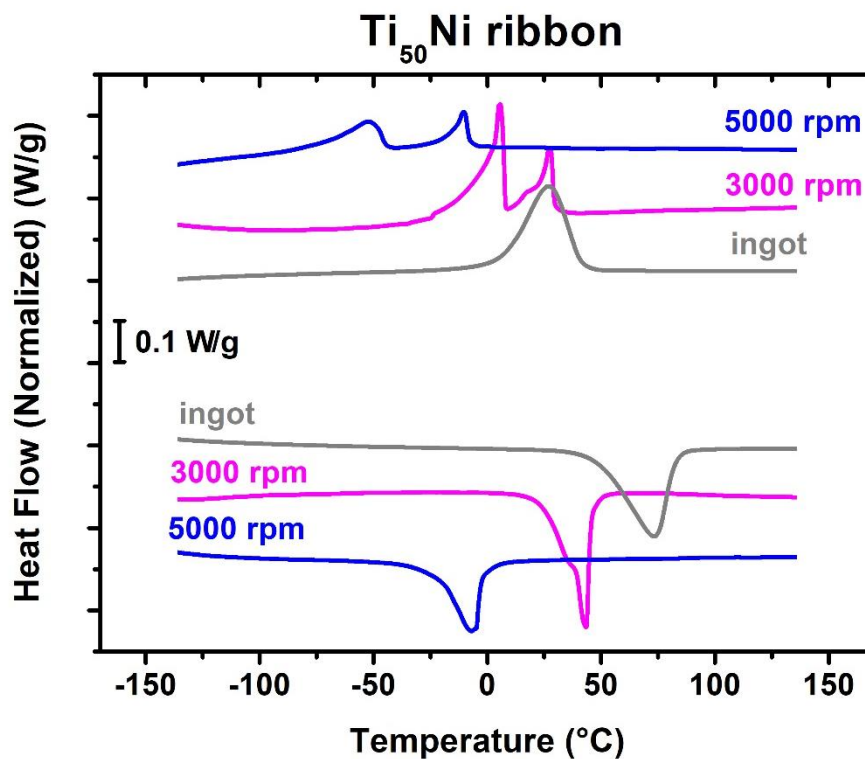


圖 4-18 $Ti_{50}Ni$ 箔帶在不同轉速下之相變行為

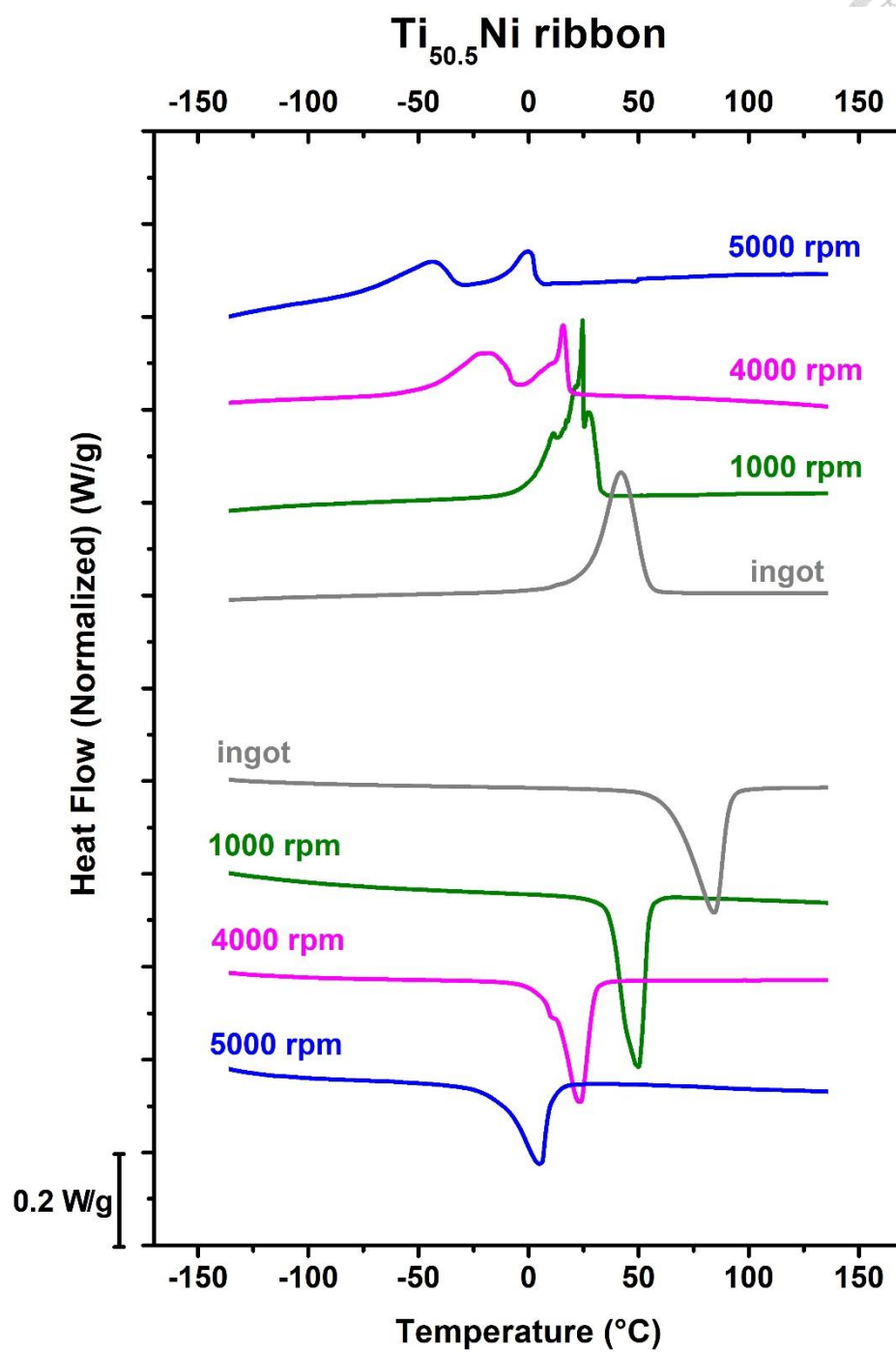


圖 4- 19 Ti_{50.5}Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為

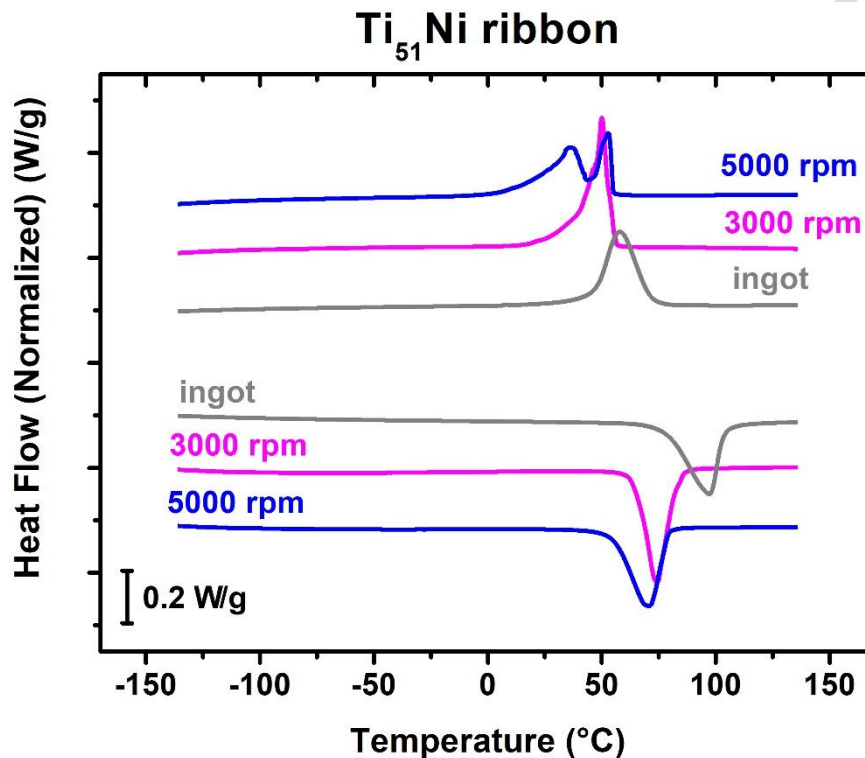


圖 4- 20 Ti₅₁Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為

圖 4- 18～圖 4- 22 是五種 TiNi 箔帶成分：Ti₅₀Ni、Ti_{50.5}Ni、Ti₅₁Ni、Ti_{51.5}Ni、Ti₅₂Ni 依次按塊材、低銅輪轉速箔帶到高銅輪轉速箔帶之順序排列的相變態 DSC 曲線，圖的上半部為降溫正變態曲線，下半部為升溫逆變態曲線。綜觀五張圖，我們可以發現隨著銅輪轉速愈快，箔帶有相變溫度愈低的趨勢，同時相變峰的峰高也愈來愈矮、峰寬愈來愈寬。若先忽略塊材，箔帶隨著銅輪轉速由低至高，箔帶展現的相變行為依次為高而尖且窄的峰；然後次高的峰，同時相變峰存在類似雜訊一般的起伏，有如一個峰內部存在多個為小的峰值；銅輪轉速最高之箔帶，其相變峰最矮，同時峰寬最寬，峰值對應溫度文最低溫。

圖 4- 21 與圖 4- 22，Ti_{51.5}Ni 以及 Ti₅₂Ni 箔帶最能體現上述的論述。先看圖 4- 21，成分 Ti_{51.5}Ni 最高轉速的 5000 rpm 箔帶如上一節所討論，沒有觀測到 R 相變態的發生，取而代之的是遲滯為 30.9°C 之 B19'相變態，峰的樣態相比塊材顯得矮而寬，觀察圖中 5000 rpm 的箔帶仍可以看出與 Ti_{51.5}Ni 塊材有顯著的不同，遲滯較小、峰高較矮顯示相變行為被抑制，半高寬較寬則顯示成分處於不太均質的情況。

我們可以就圖 4-21 觀察到速冷效果對箔帶的影響力，塊材的相變溫度最高，1000 rpm 箔帶亦擁有類似較高較尖的相變峰，且溫度與塊材相變溫度類似。隨著銅輪轉速提升，相變溫度則逐步向低溫方向被抑制，峰寬漸寬，同時遲滯降低。

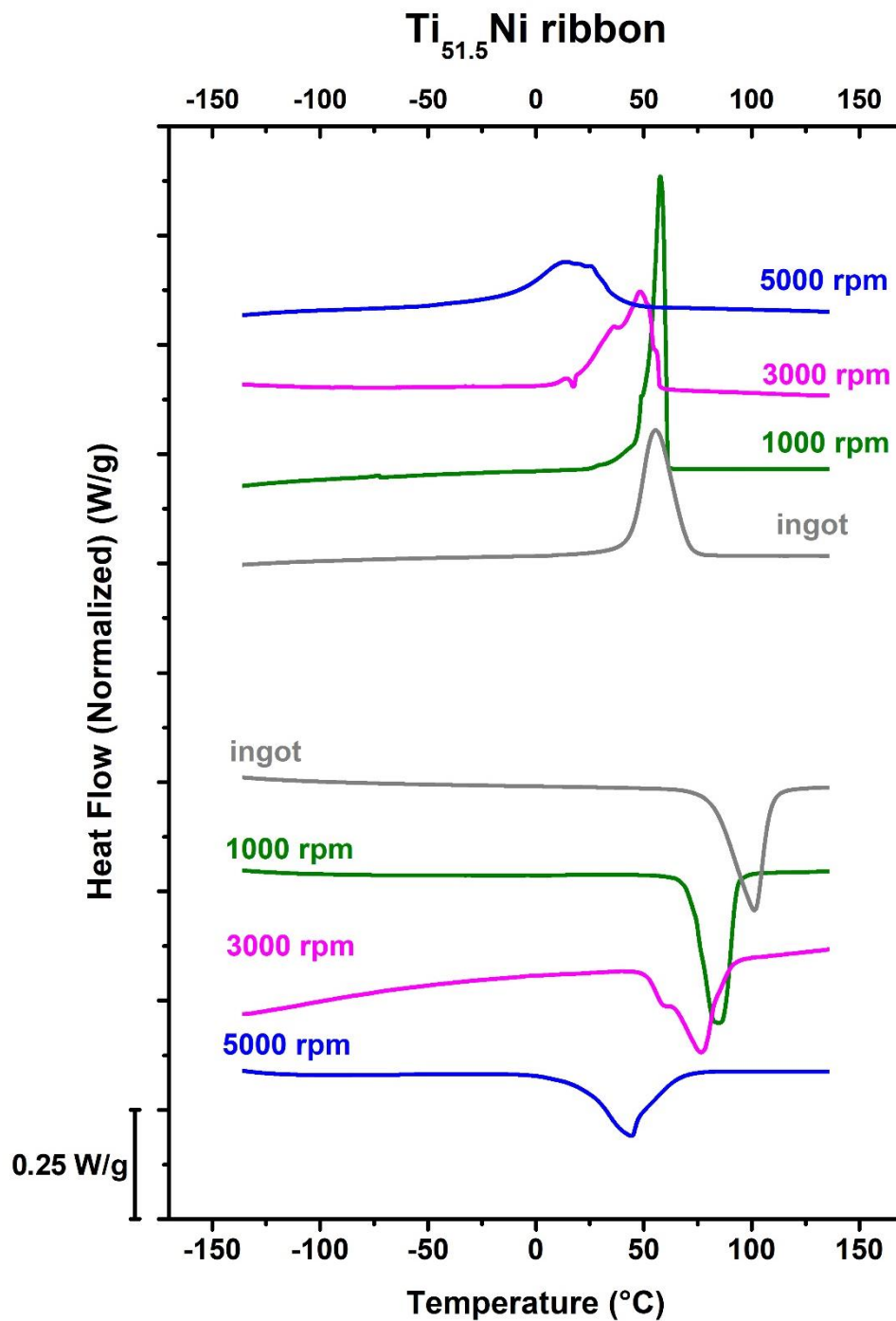


圖 4-21 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 箔帶在不同轉速下之相變行為

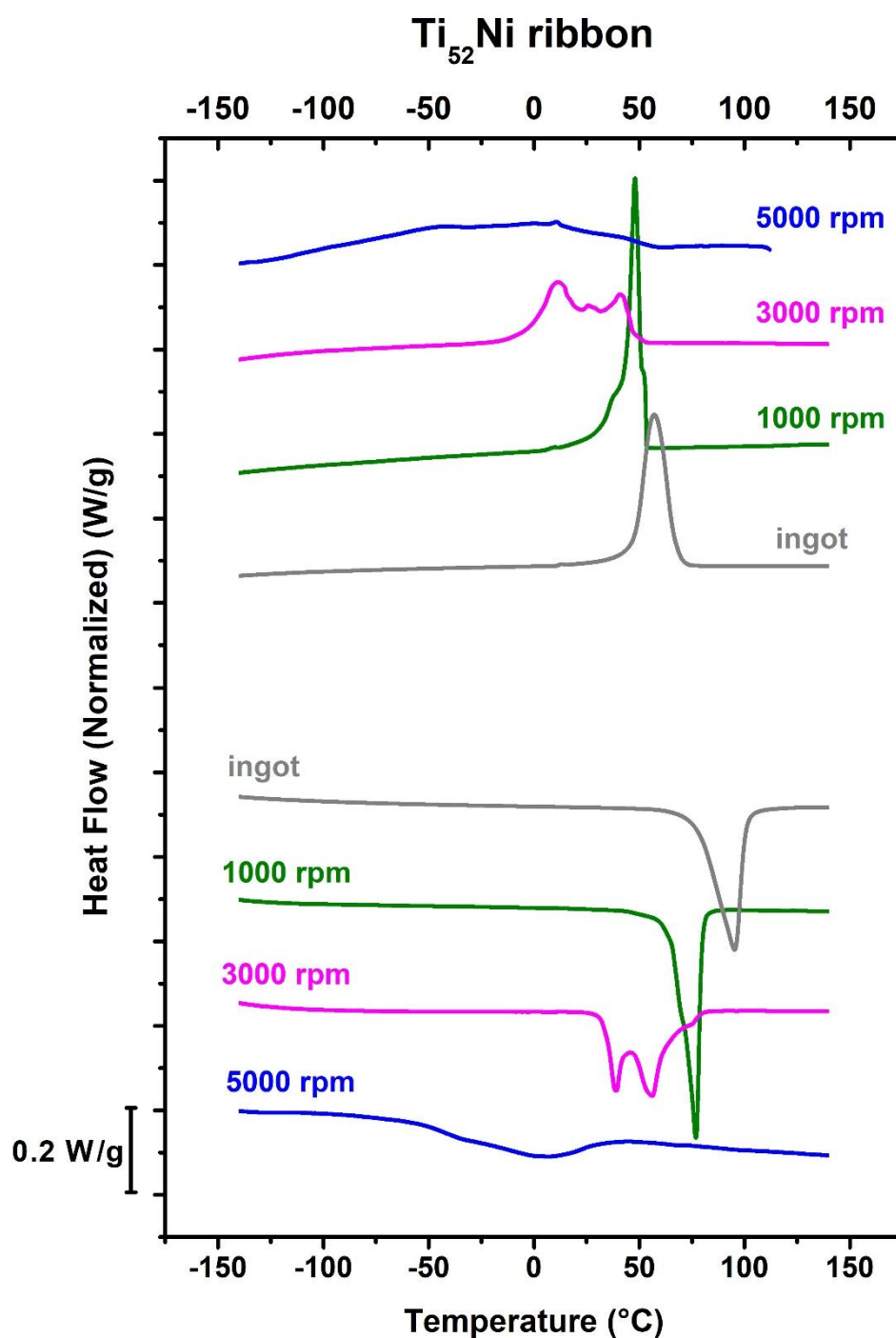


圖 4- 22 Ti₅₂Ni 箔帶在不同轉速下之相變行為

在圖 4- 22 Ti₅₂Ni 箔帶中也一樣可以觀察到類似的趨勢與行為。且高銅輪轉速箔帶的相變行為被抑制的狀況更為明顯。這說明材料在該製程的作用下，成分擁有更為顯著的變化，如 3000 rpm 時相變峰變的雜亂，更說明形成的材料為存在多個過渡狀態，若干細小的 Ti₂Ni 相與未被抑制完全的 Ti₂Ni 相共存，形成局部的應力

場集中，基地更因為 Ti 的固溶完全與否存在成分不均的現象，以上種種因素使箔帶內部不同區塊的相變溫度不一，同時貢獻不同溫度下的相變峰，是以呈現如雜訊般、崎嶇的相變峰形貌；銅輪轉速上升至 5000 rpm 時，此時最為富 Ti 的成分在熔旋噴鑄製程下，同樣因為 Ti_2Ni 相的抑制與缺陷的導入，材料相變行為被抑制得最為劇烈，峰變的極矮極寬而不甚明顯。

圖 4-18 $Ti_{50}Ni$ 箔帶中，我們未能找到做出足夠低轉速的箔帶呈現典型的塊材特性，但我們仍可以看到因為速冷效果而呈現隨銅輪轉速提升而相變峰的高度漸矮與相變溫度漸低的趨勢；圖 4-19 $Ti_{50.5}Ni$ 在 1000 rpm 銅輪轉速下，製成的箔帶就出現雜亂的相變行為，未能呈現與塊材相似的相變溫度，但依然隨銅輪轉速愈快，相變溫度越來越低、峰高愈來愈矮；圖 4-20 $Ti_{51}Ni$ 的相變被抑制狀況則最不明顯，直至最高轉速條件 5000rpm 下，R 相相變溫度也依然有 $52.9^{\circ}C$ ，約略為前一轉速 3000rpm 之 $B19'$ 相溫度，僅比塊材 $B19'$ 相溫度低約 $5^{\circ}C$ 左右。此差異被認為與 $TiNi$ 成分有關。如上一節所討論，Ti 元素的含量會對相變溫度造成影響，其中 $Ti_{51}Ni$ 成分在此之中擁有最高的相變溫度，與 $Ti_{51}Ni$ 塊材差距不大。

另一有趣的點是，雖然以箔帶而言，銅輪轉速愈快會使相變行為的峰愈寬且愈矮，但將毫無速冷效應的塊材考慮進去，可以發現相變峰的高度低轉速箔帶最高、高轉速箔帶的最低，似乎在低轉速的熔旋噴鑄下，相變的峰先會變的高而尖，然後才會隨銅輪轉速提升而相變峰變的矮而寬。我們認為雖然低銅輪轉速無法給與材料足夠快的冷卻速度形成有效固溶 Ti_2Ni 的介穩相，使之未呈現箔帶速冷性質，但依然可視為一種比傳統水淬更高效的淬火製程，材料從更高溫的液相更快地被冷凝下來，也因此相比傳統水淬得到的塊材，低轉速箔帶的晶粒更細、相更均勻，而促使相變行為更為劇烈，在更為窄小的溫度範圍內就可以完成相變，因而相變峰的形貌高而尖且窄。

最後針對 1000 rpm 低轉速銅輪之條件製得的箔帶性質是否偏向塊材的特性，除卻其相變行為是 $B2 \leftrightarrow B19'$ 的一階相變、相變溫度通常與塊材相差無異外，似乎

需要更進一步的驗證。根據 H. C. Lin 等人的研究，TiNi 二元合金之塊材無法透過熱處理等手段誘發 R 相，且相變溫度會在熱處理前後基本維持一致而不發生顯著改變[84]。從而我們可以透過時效處理進一步驗證其性質。

以銅輪 1000 rpm 轉速噴鑄製得的 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 箔帶為例，將其以真空封管後，置於 600°C 的鹽浴爐中進行中溫時效處理，經過 120 小時後淬火取出，以 DSC 量測其相變行為，與時效處理前之 DSC 曲線進行比較，如圖 4-23。可以看到除了峰高變得更高，熱處理並沒有造成明顯的相變態溫度改變，除此之外也可以從圖 4-9 觀察到低銅輪轉速箔帶之微結構與高銅輪轉速箔帶相差甚遠，反而與塊材微觀結構更為相近，以上性質證明低銅輪轉箔帶之性質較近似於傳統鑄造淬火製成的塊材。

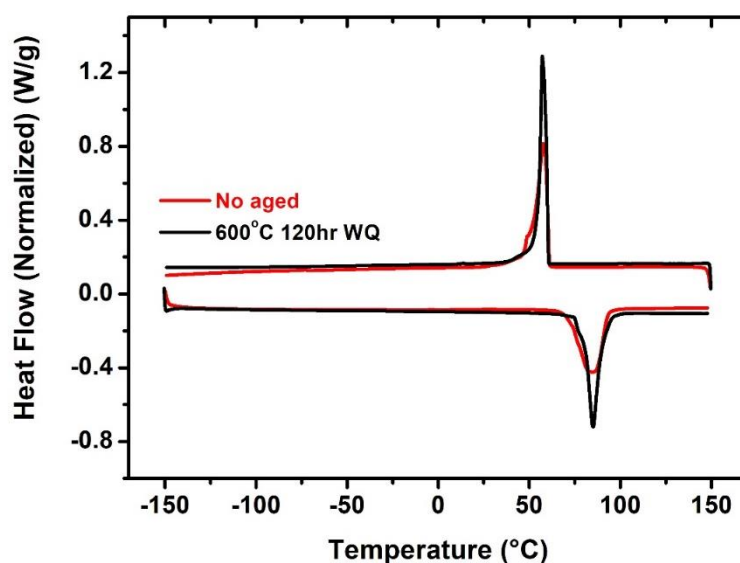


圖 4-23 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 1000 rpm 箔帶 600°C 時效實驗



4-3 形狀記憶效應拉伸實驗

4-3-1 形狀記憶曲線

為了進一步評估五種成分下各速冷箔帶之機械性質，我們將各成分之 5000 rpm 箔帶取 SD 方向約 2~2.5cm 長作為拉伸試片，執行形狀記憶曲線之拉伸，方法如章節 3-6-1 所述，施以定應力並降溫、升溫使其由沃斯田體相變態為麻田散體相再相變回沃斯田體相，結果將在以下依次討論。

圖 4-24 是 Ti_{50}Ni 箔帶之拉伸結果，圖片分為三部分，左圖是形狀記憶曲線，右上取其拉伸應變，分為可回復之應變與不可回復之殘餘應變，右下則分別在降溫階段與升溫階段分別取其斜率開始劇烈提升與回歸低斜率處，其對應溫度分別視為正相變態之起始溫度與逆相變態之結束溫度，標示為 M_s 與 A_f ，以該迴圈之施加定應力對相變溫度作圖，可得到兩斜直線，皆應遵循 Clausius-Clapeyron relation (C-C relation) 關係式，斜率為定值，以下稱該定值斜率為「C-C 斜率」。

觀察圖 4-24，箔帶在 200MPa 迴圈中斷裂，其總應變在斷裂前可以來到近 6.0%，然而試片在該迴圈逆變態起始處斷裂，無從得知該迴圈之殘餘應變，從而 200MPa 之可回復應變以該迴圈之總應變減去前一迴圈之殘餘應變得到，並以空心的圖示表示於圖上。在如此大之可回復應變下，殘餘應變僅僅只有 0.3% 不到，而觀察右下圖，可以發現 M_s 與 A_f 兩條斜直線具有相似的斜率，其 C-C 斜率分別是 9.41 與 7.73，以 $A_f - M_s$ 得到箔帶在該拉伸迴圈下的遲滯溫度，不同應力下的 Ti_{50}Ni 箔帶大致維持恆定，遲滯平均約為 63°C。

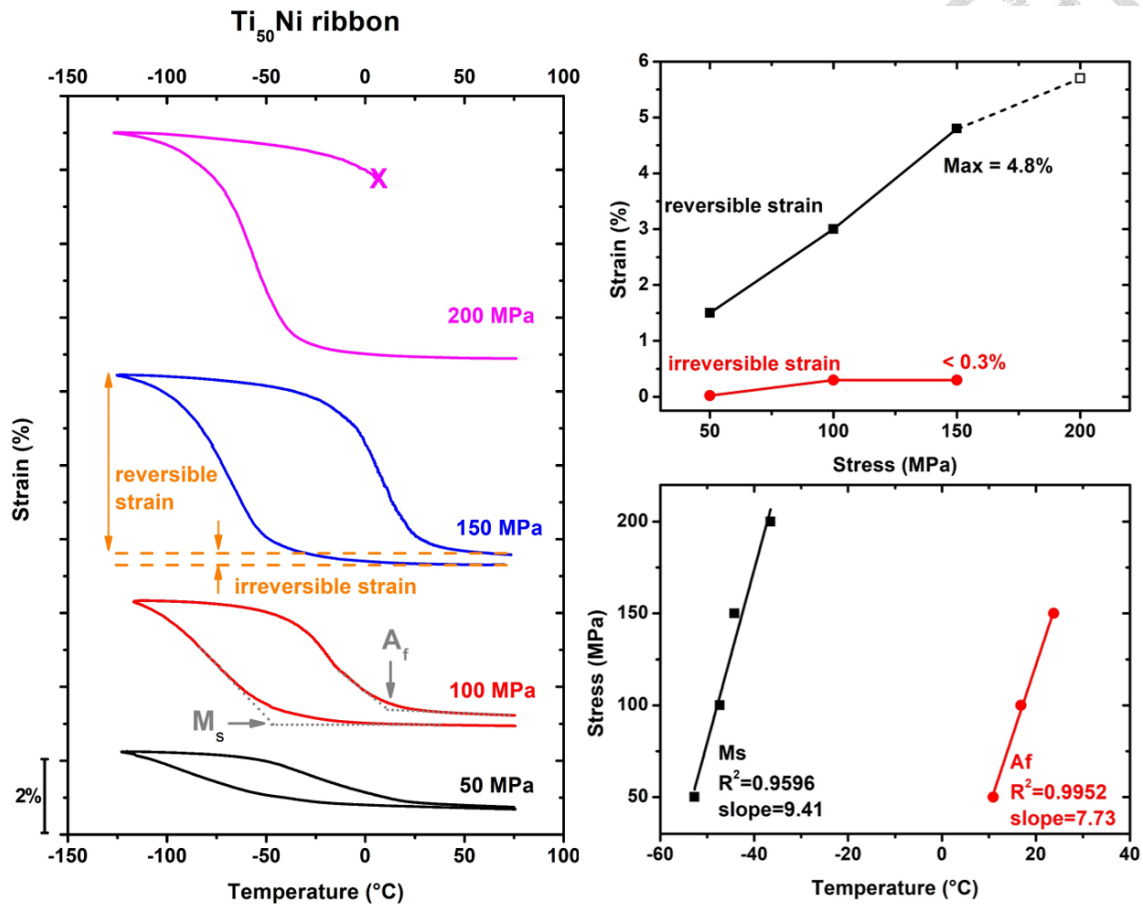


圖 4-24 Ti₅₀Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線

來到圖 4-25，Ti_{50.5}Ni 箔帶的拉伸情形與前者相似，在升降溫迴圈中僅能承受較低的應力，在定應力為 150MPa 之迴圈於逆相變態中段位置箔帶斷裂，一樣將 150MPa 應力之應變扣減前一迴圈的殘餘應變，以空心的圖示表示於圖上，然而可以看到在 150MPa 正變態階段，形狀記憶曲線有詭異的不虧則抖動，更可以看到在相同溫度下應變近乎垂直的上升，我們認為這是箔帶遭受劇烈塑性變形甚至可能是箔帶和夾持的夾具產生滑動與位移，因此該空心圖示僅為估算，可信度不高。雖然 Ti_{50.5}Ni 箔帶受力的迴圈數縮減，但其機械性質相較卻顯得更優異。不可回復之殘餘應變維持在 0.3%幅度的同時，最大可回復應變在僅 100MPa 應力下便可達 5.0%，觀察右下角之應力溫度圖，M_s與 A_f於圖中的 C-C 斜率分別降為 5.31 與 5.66，同時平均遲滯微幅擴大至為 68.1°C。

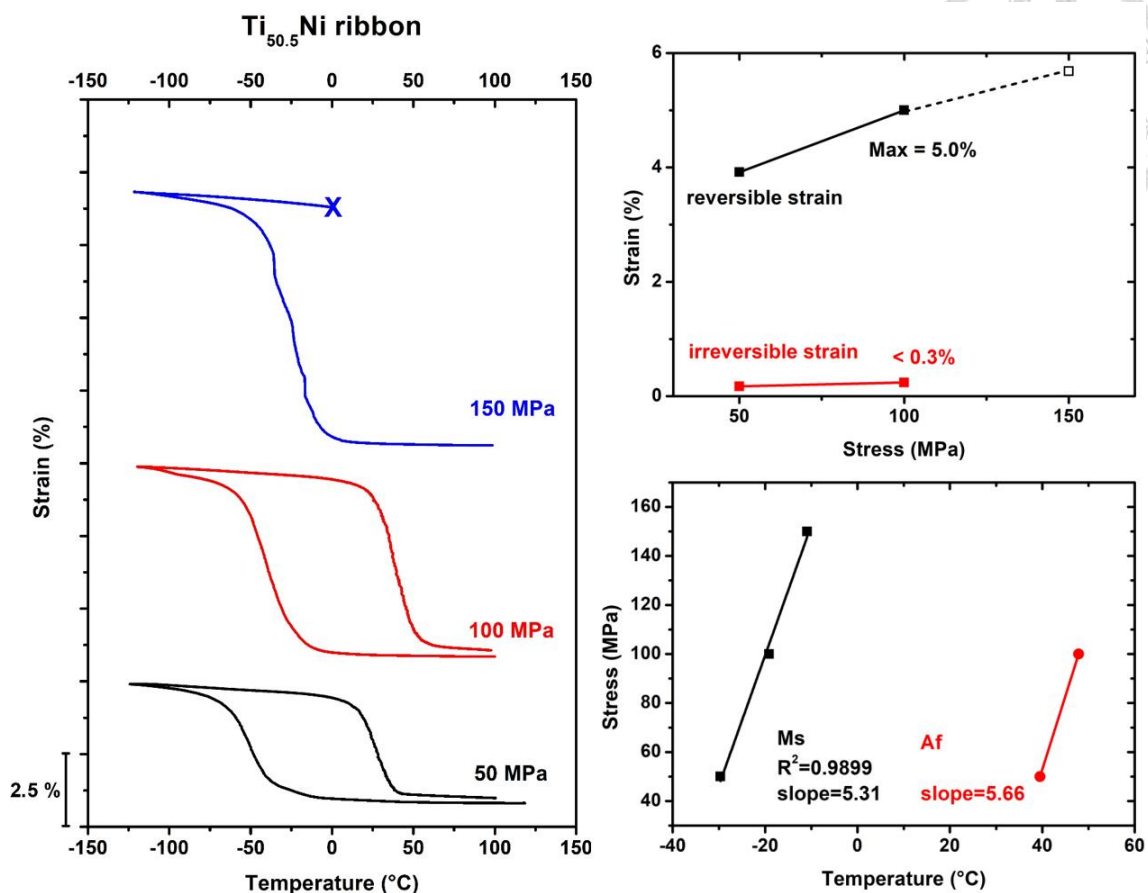


圖 4- 25 Ti_{50.5}Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線

圖 4- 26 則是 Ti₅₁Ni 箔帶之拉伸結果，其性能比之前二者良好許多，拉伸直至定應力 400MPa 迴圈時箔帶才斷裂，斷裂時拉伸處於正相變態起始處。觀察其形狀記憶曲線，顯著的特徵在於十分寬闊的遲滯與相變態發生時斜率極大的 $d\varepsilon/dT$ 值，使得該種成分之箔帶相變發生時，掃略到的溫度範圍十分窄小，擁有十分良好的彈熱效果，這部分將在之後深入討論。同時其形狀記憶曲線隨施加定應力增加，除了整體相變溫度往高溫處平移，形貌差異不大，應變並沒有過大的改變，此事在右上的應變應力圖可更為明顯地觀察到，可回復應變僅於 150MPa 以前微幅增加，而之後幾乎維持定值，至斷裂前施加之最大應力 300MPa 時，最大可回復應變來到 5.0%；相應殘餘應變則隨應力緩步增加至最高的 0.9%，殘餘不算小，但考量 Ti₅₁Ni 箔帶在低應力下即具有高應變，因此該箔帶在低應力時表現良好。右下的應力溫度圖，依然可以觀察到 M_s 與 A_f 隨應力施加增加而增加，也是維持相似的斜率，C-C 斜率



分別為 8.01 與 7.17，平均遲滯則為 83.1°C，為所有成分箔帶之最。

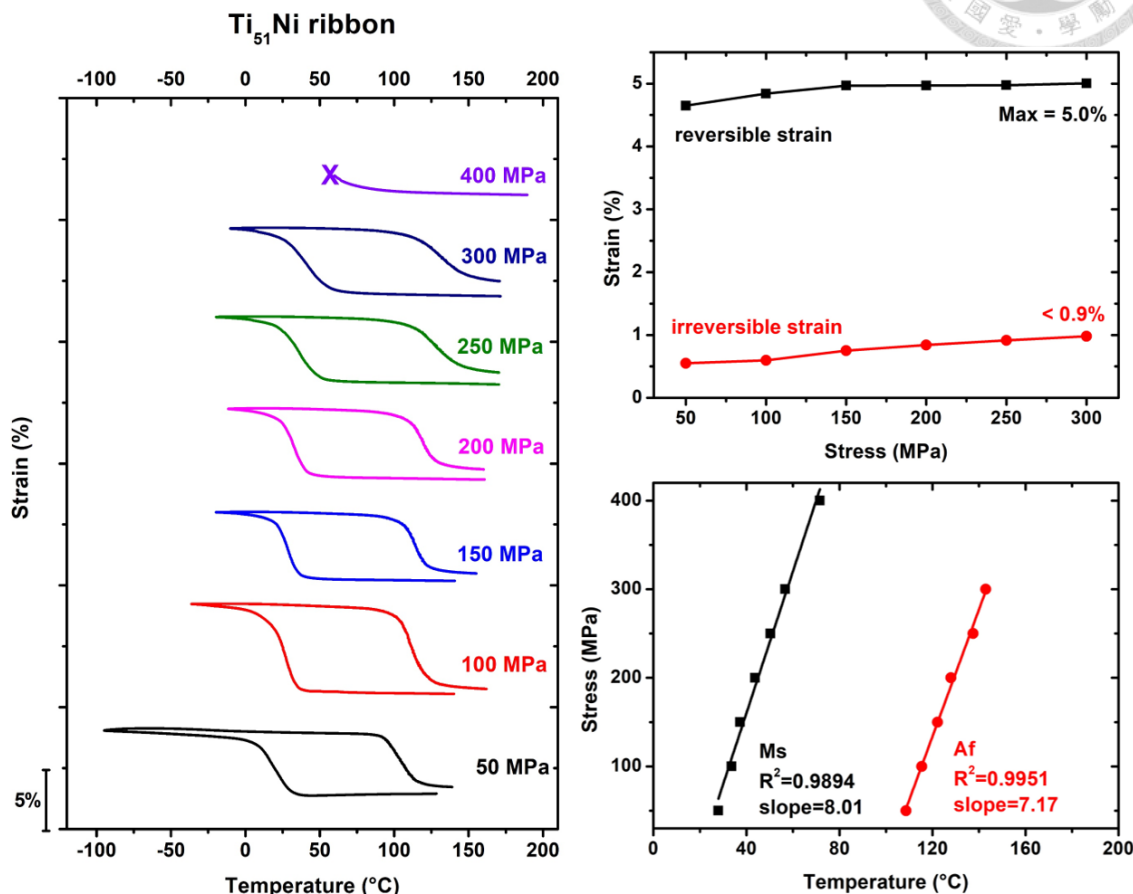


圖 4- 26 $Ti_{51}Ni$ 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線

$Ti_{51.5}Ni$ 箔帶表現如圖 4- 27，可承受之應力為最大，直至 500MPa 迴圈下於正相變態近結束時方斷裂。拉伸行為與 $Ti_{51}Ni$ 箔帶相似，具有可觀的 $d\varepsilon/dT$ 值搭配可承受高應力，可以預估彈熱效應表現不錯。右上角的應變應力圖顯示其最大可回復應變來到 5.7%，然而其殘餘應變亦不小，約為 1.2%。觀察其應力溫度圖， M_s 與 A_f 之 C-C 斜率分別為 8.68 與 6.49，同時其遲滯不小，平均可達 80.7°C。

整體而言， $Ti_{51.5}Ni$ 箔帶與 $Ti_{51}Ni$ 箔帶的拉伸行為非常相近，高應變、高殘餘應變，殘餘應變約略佔據整體應變的六分之一，同時，應變對溫度之斜率 $d\varepsilon/dT$ 高，並且伴隨著十分大的遲滯溫度。

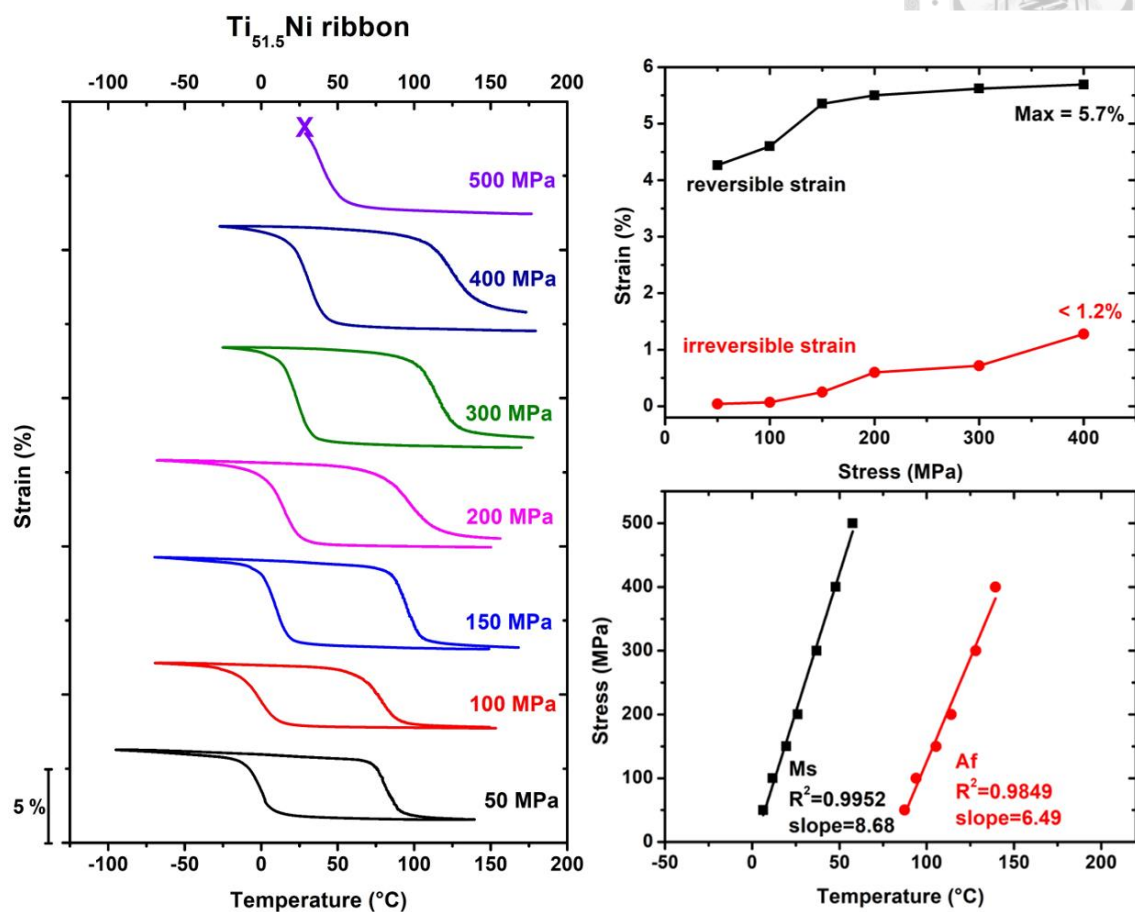


圖 4-27 Ti_{51.5}Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線

圖 4-28 中，Ti₅₂Ni 箔帶可承受之應力同樣為最大，箔帶直至 500MPa 才斷裂，然而對比其良好的承受應力能力，該箔帶引發的應變表現並不好，應變值始終不高，可回復應變最大值僅有 1.9%，同時其殘餘應變雖然並不高，最大僅有 0.4%，但考量其整體應變同樣不高，性能並不算好。觀察其形狀記憶曲線，有類似 Ti_{50.5}Ni 箔帶的較小 $d\varepsilon/dT$ 值之現象。右下的應力溫度圖則顯示其 M_s 與 A_f 之 C-C 斜率落在 7.41 與 7.06，且遲滯偏小，僅有約 46.9°C。

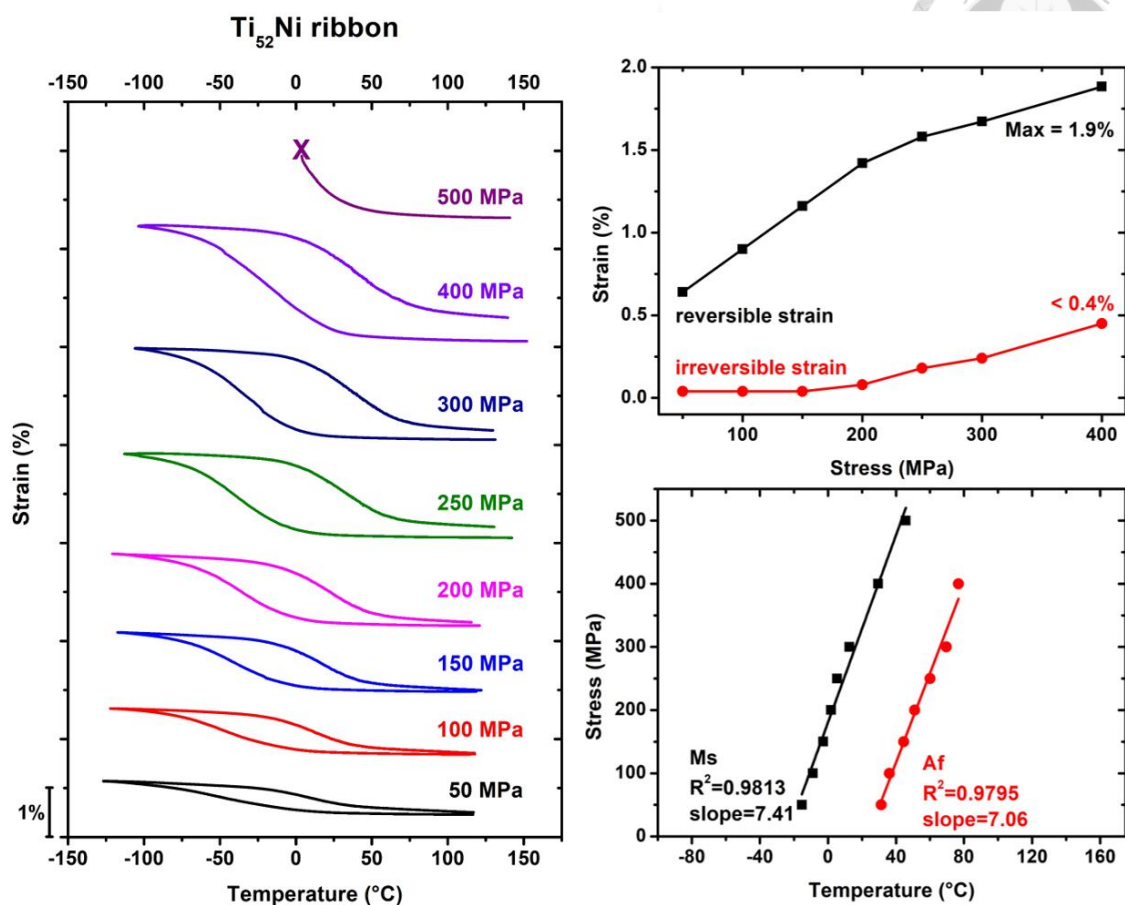


圖 4- 28 Ti₅₂Ni 5000 rpm 箔帶形狀記憶曲線

總結上述，我們可以發現以斷裂應力（fracture stress, σ_f ）而言，隨成分富 Ti 程度之增加，箔帶可以負荷更大的應力，尤其當 Ti 原子比小於 51%，箔帶幾乎僅能承受 200MPa 以下之應力，而當 Ti 原子比高過 51%後，箔帶可承受的應力皆至少超過 300MPa，性能好上不少。應變表現上此系列箔帶可回復應變最高可達 5.7%，由 Ti_{51.5}Ni 於 400MPa 應力下所貢獻，次之則是 Ti₅₁Ni 箔帶在 300MPa 應力下所展現之應變與 Ti_{50.5}Ni 箔帶在 100MPa 應力下所展現之應變，約為 5.0%，可以看到隨著成分愈富 Ti，箔帶的最大可回復應變先是於 5%附近微幅上升，而後當在 Ti 含量為 52 at%時，箔帶性能急遽下降，如圖 4- 29。

整體拉伸所測得的性能表現上，以 Ti₅₂Ni 箔帶表現最差，觀察 Ti₅₂Ni 箔帶與其他箔帶在形狀記憶拉伸上的異同，可以發現應變溫度圖中相變態時 $d\varepsilon/dT$ 甚小、

應變表現不佳，不可回復應變對可回復應變之比值稍高等，種種問題皆會影響箔帶在彈熱效應上的表現。根據圖 4-29，我們可以得出隨著 Ti 的添加，箔帶的性能有變好的趨勢，其中又可細分為箔帶的「可回復應變表現」與「能承受多大的應力而不致斷裂」兩項，兩者大致隨箔帶成分的富 Ti 而愈發改善，最大可承受應力隨成分的變動較劇烈，最高與最低的應力差距可達 250MPa，尤其當 $Ti > 51.5 \text{ at\%}$ 時，箔帶承受應力的能力明顯變好；相較最大可回復應變，隨成分變動較為輕微，但我們仍可以看到箔帶優異的形狀記憶效應表現，這與快速冷凝製成帶來的細晶強化與固溶強化不無關係，然而當 Ti 含量增高到一定程度，基地內部固溶有過多的 Ti 元素時，材料性能大幅度衰減，連結前面章節 4-2-2 的圖 4-15，DSC 所量測到的相變行為圖，當箔帶富 Ti 程度加劇，相變態受壓抑愈高，其中 $Ti_{52}Ni$ 箔帶相變峰扁平，變態峰的高度極為小，由此得知該箔帶相變態困難，便不難理解在進行形狀記憶拉伸實驗時， $Ti_{52}Ni$ 箔帶可回復應變變小、進一步使性能衰減的現象了。

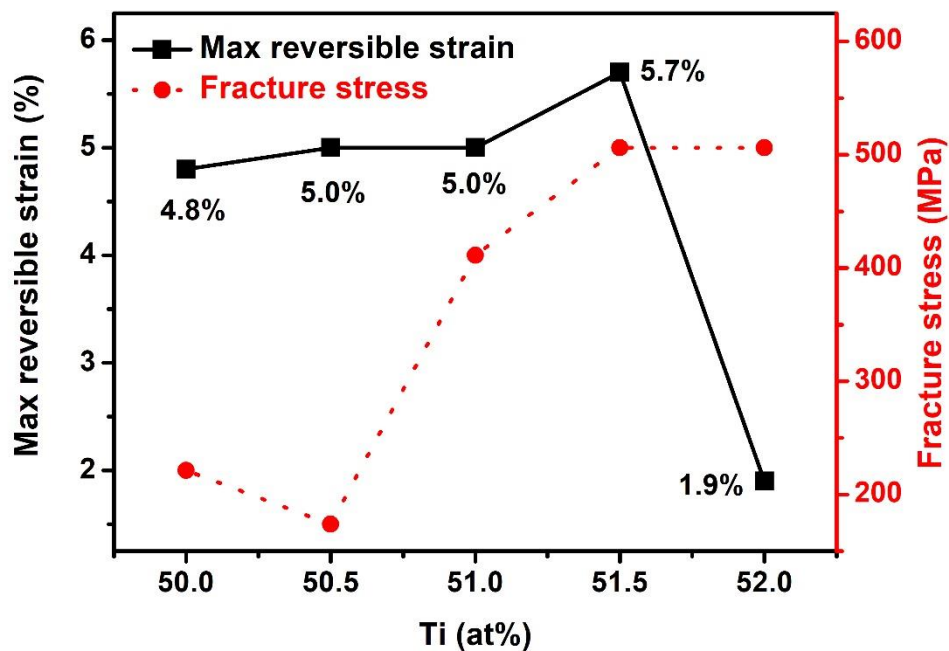


圖 4-29 最大可回復應變與斷裂應力對 Ti 成分關係圖



4-3-2 彈熱效應

利用形狀記憶曲線，我們可以進一步利用 Maxwell relation 計算出該箔帶彈熱效應絕熱溫降的理論值，以估算箔帶實際應用於固態冷媒上最多可以達到的溫降。以下以 Ti₅₂Ni 5000 rpm 箔帶為例詳述計算方法。

首先，取固定應力區間將 Ti₅₂Ni 箔帶之形狀記憶曲線依降溫段與升溫段分開，如圖 4-30(a)(b)，取 100MPa、200MPa、300MPa、400MPa 之迴圈分成正變態與逆變態應變溫度曲線。接著根據 Maxwell relation：

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

其中 $\partial \varepsilon / \partial T$ 為形狀記憶曲線之斜率， ρ 為材料密度。由於 Ti 原子、Ni 原子位於週期表同一週期，體積大小差異不大，故密度以 Ti、Ni 二元素密度 4.506 g/cm^3 、 8.908 g/cm^3 乘上該材料之 Ti、Ni 各自原子占比估算而得，如 Ti₅₂Ni 計算得出之密度為 6.619 g/cm^3 。

取圖 4-30 之正變態與逆變態應變溫度斜率，對應力作積分後除以密度，即可得熵變化 ΔS 對溫度之圖形，如圖 4-31。需注意正變態時材料釋放潛熱而熵值減少，圖形為負向；逆變態時，材料吸收潛熱而熵值增加，圖形為正。接著將計算得出之熵變化值 ΔS 代入下式：

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

其中 T_{amb} 為環境溫度； C_p 為定壓熱容量，可由差示掃描量熱儀 (DSC) 測得，TiNi 合金約為 $0.541 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ 。如此便可計算理論溫差 ΔT ，彈熱理論溫差與環境溫度曲線圖如圖 4-32，此時圖的上半部為正變態，正變態放熱， ΔT 為正；圖形下半部為逆變態，逆變態吸熱， ΔT 為負。

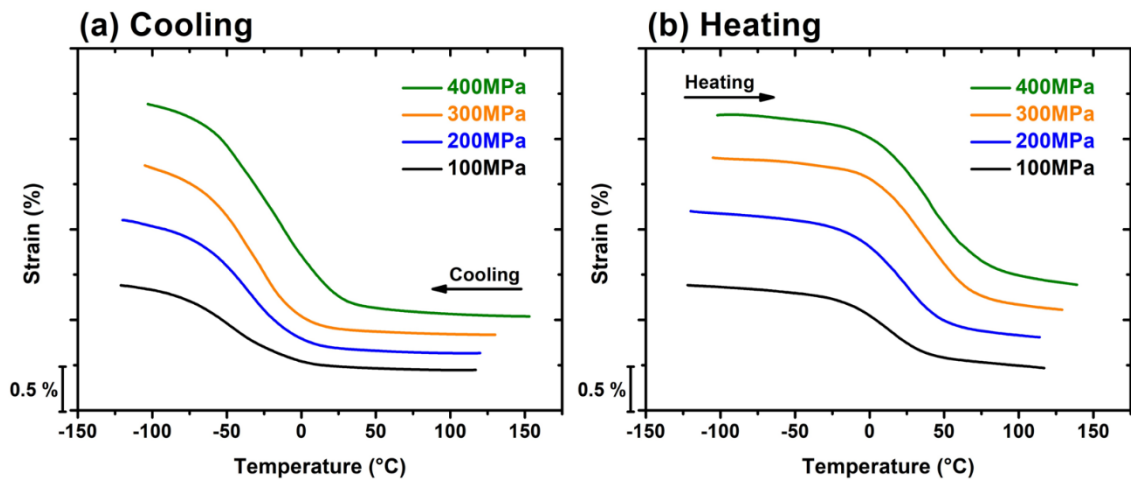


圖 4- 30 Ti₅₂Ni 5000 rpm 箔帶(a)正變態與(b)逆變態之形狀記憶曲線

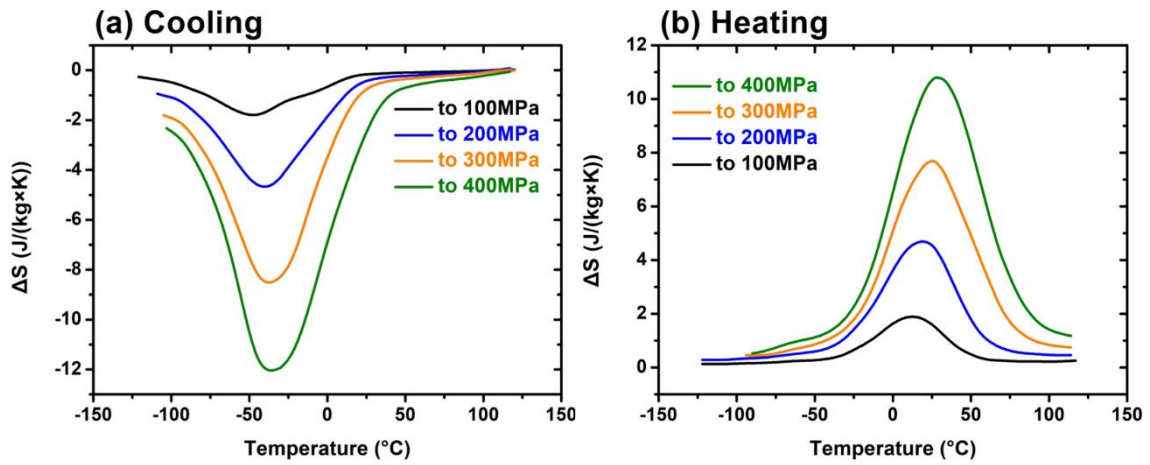


圖 4- 31 Ti₅₂Ni 5000 rpm 箔帶(a)正變態與(b)逆變態之熵變化溫度曲線

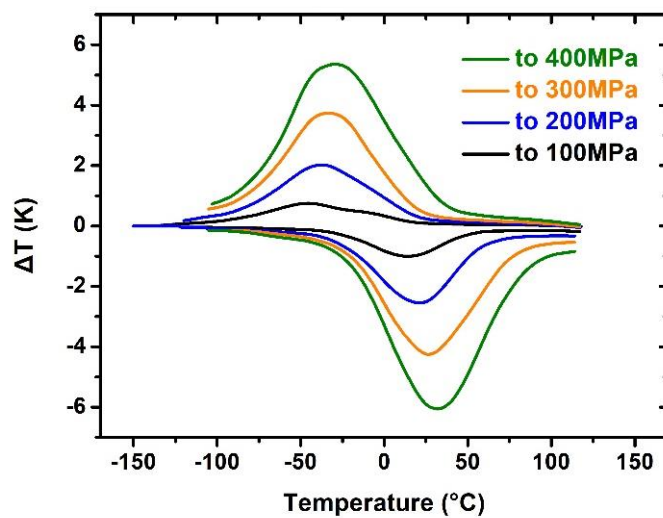


圖 4- 32 Ti₅₂Ni 5000 rpm 箔帶理論彈熱溫差與環境溫度曲線



由上述方法可以將所有箔帶之形狀記憶曲線作相同的處理，各自得到其彈熱理論溫差與環境溫度曲線圖，如圖 4- 33。由於計算彈熱溫差的主要應用是用作固態冷媒，因此我們主要關心逆變態的溫降效果。圖 4- 33 中，我們可以依次確認 Ti₅₀Ni 箔帶最大溫降為 5.84K，落於環境溫度 6°C 處；Ti_{50.5}Ni 箔帶最大溫降為-13.2K，落於環境溫度 36°C 處；Ti₅₁Ni 箔帶最大溫降為 45.2K，落於環境溫度 115°C 處；Ti_{51.5}Ni 箔帶最大溫降為 39.7K，落於環境溫度 117°C 處；Ti₅₂Ni 箔帶最大溫降為 6.06K，落於環境溫度 32°C 處。

觀測到其中 Ti₅₁Ni 箔帶與 Ti_{51.5}Ni 箔帶計算得到的理論溫降，比之另外三者高出非常多，首先觀察兩組箔帶的 DMA 拉伸行為如圖 4- 26、圖 4- 27，兩者的共通點是其形狀記憶曲線應變對溫度之斜率 $d\varepsilon/dT$ 非常大，試比較各箔帶斷裂前的最大應迴圈下逆變態之最大 $d\varepsilon/dT$ 斜率，Ti₅₀Ni~Ti₅₂Ni 箔帶分別為 $0.0011K^{-1}$ 、 $0.0031K^{-1}$ 、 $0.0011K^{-1}$ 、 $0.0015K^{-1}$ 、 $0.00025K^{-1}$ ，這與箔帶能貢獻的最大可回復應變有關，故趨勢與前一節圖 4- 29 的討論類似，其中 Ti_{50~51.5}Ni 四種箔帶都擁有可觀的斜率，而相較 Ti₅₂Ni 箔帶則相較斜率極低，差異非常顯著。然而論高斜率的 Ti_{50~51.5}Ni 四者為何僅有後兩者可以得到較大的溫降，由於 Ti₅₀Ni 箔帶與 Ti_{50.5}Ni 箔帶的斷裂應力（fracture stress, σ_f ）過低，該斜率難以在後續的對應力積分累積得到夠大的熵值。是以我們可以總結對箔帶的彈熱溫降能力起到決定性影響因素的是最大可拉伸的應力的大小，由於執行彈熱溫降計算需要以固定的應力變化量逐步量取其應變與溫度，若能執行的迴圈數越多、應力值越高則可積分出更高的熵值；而 Ti₅₂Ni 箔帶雖然可承受極高的應力，但其 $d\varepsilon/dT$ 值極低，所以即便可以拉伸至 400MPa，其彈熱溫降仍然不高。同時，拉伸期間箔帶相變對應的溫度也是影響要素，觀察圖 4- 33 各成分箔帶的溫降圖，可以發現其中 Ti₅₁Ni 箔帶與 Ti₅₂Ni 箔帶疊合得相當好，在 $d\varepsilon/dT$ 對應力積分時，便有更大的熵值變化量，相較之下，Ti_{51.5}Ni 雖然有不小的 $d\varepsilon/dT$ 值的同時可以拉伸至 400MPa，但因為其斜率最高值對應之溫

度隨應力增加而提升明顯，是以最終的溫降反而不如 Ti_{51}Ni 箔帶。觀察 4-3-1 章節中各箔帶拉伸的應力溫度圖，當中 A_f 的 C-C 斜率可用作衡量此一現象的參數之一， Ti_{51}Ni 箔帶與 Ti_{52}Ni 箔帶分別為 7.17 與 7.06，是此系列箔帶各成分中最高的二者。

試比較其熵值變化量以驗證前述推論與計算， $\text{Ti}_{50}\text{Ni} \sim \text{Ti}_{52}\text{Ni}$ 各箔帶之最大上值變化量(ΔS)分別為 $11.36 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、 $23.12 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、 $63.16 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、 $55.14 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、 $10.79 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ，鑒於五種 TiNi 箔帶其密度與 C_p 值差異不大，是以該 ΔS 其對富 Ti 程度之分布已與彈熱效應的理論溫降差異不大。

圖 4-34 分別抓取理論彈熱溫降最大值與在同一低應力 100MPa 下呈現的溫降，並將兩者分別對箔帶富 Ti 程度作圖。如前述 Ti_{51}Ni 與 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 箔帶表現最為良好，而不僅僅只是可以承受較高的應力而不斷，而是其 $d\varepsilon/dT$ 本身就不小，是就算抓取同樣的低應力為條件，兩種箔帶依然具有十分可觀的理論彈熱溫降。觀察低應力 100MPa 下呈現的溫降隨箔帶成分的趨勢，由於屏除了各箔帶最大可拉伸應力的差異，因此該溫降與各成分的相變行為更具有關聯性。在章節 4-2-2 中的圖 4-15，我們曾於 DSC 的量測曲線闡明，以相變峰之高度作為衡量箔帶熱誘發相變能力的基準，隨箔帶成分愈富 Ti，峰的高度先升後降，於 Ti_{51}Ni 箔帶形成高點。圖 4-34 的 100MPa 溫降同樣有如此趨勢， Ti_{51}Ni 箔帶具有最好的麻田散體相變能力，得到的溫降也最高，而隨著 Ti 含量遠離 51 at%，彈熱理論溫降也漸漸降低，說明彈熱效應與麻田散體相變態能力具關連性。另外， Ti_{51}Ni 箔帶與 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 箔帶雖然溫降最大值高，但其能展現彈熱效應的溫度區間較窄，相較之下其他材料尤其 Ti_{52}Ni 箔帶雖然溫度變化小，但可在較廣的溫度區間都提供降溫效果，此現象也與章節 4-2-2 中圖 4-15 所呈現之 DSC 的變態溫度寬度趨勢一致。

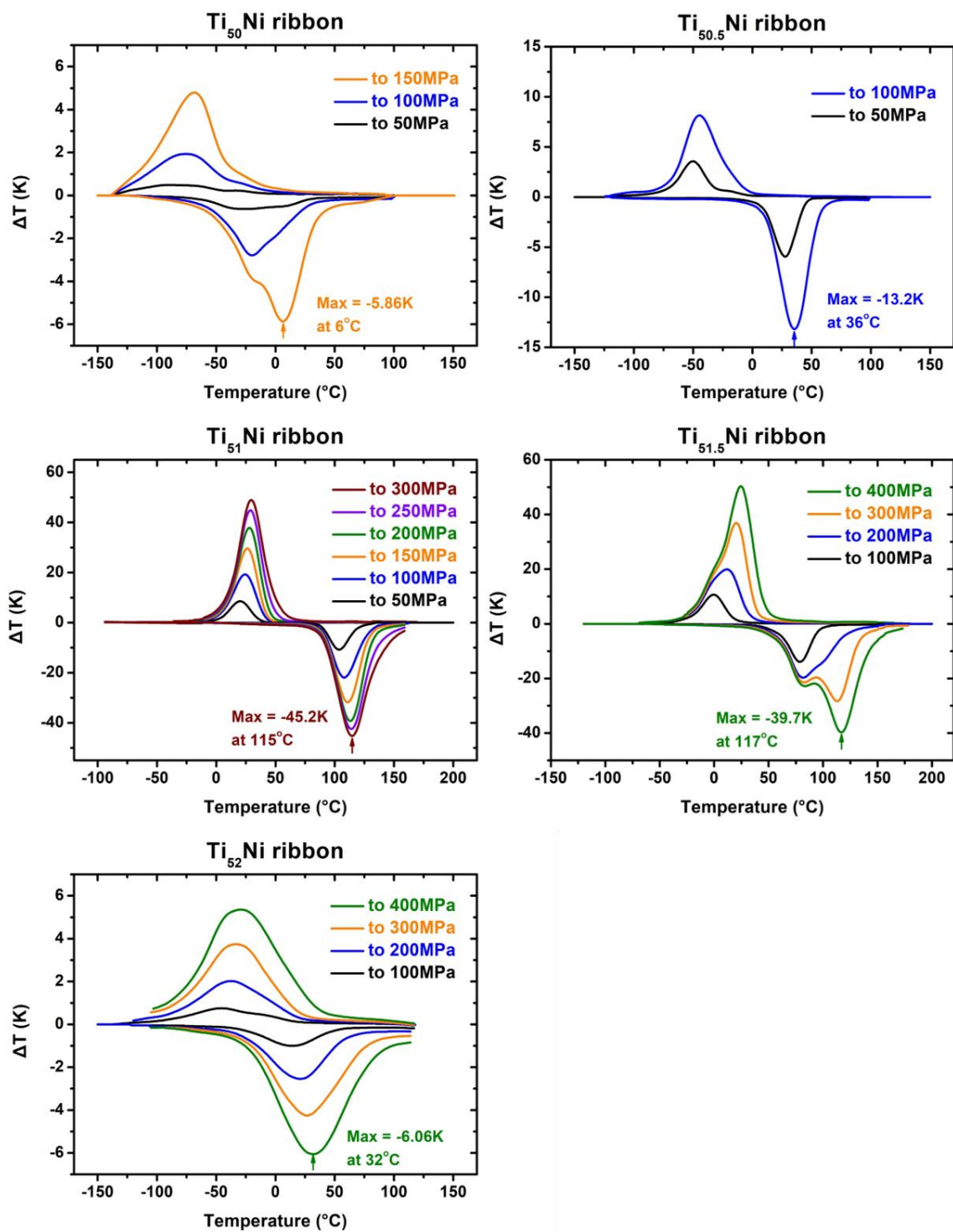


圖 4- 33 TiNi 箔帶之彈熱理論溫差與環境溫度曲線

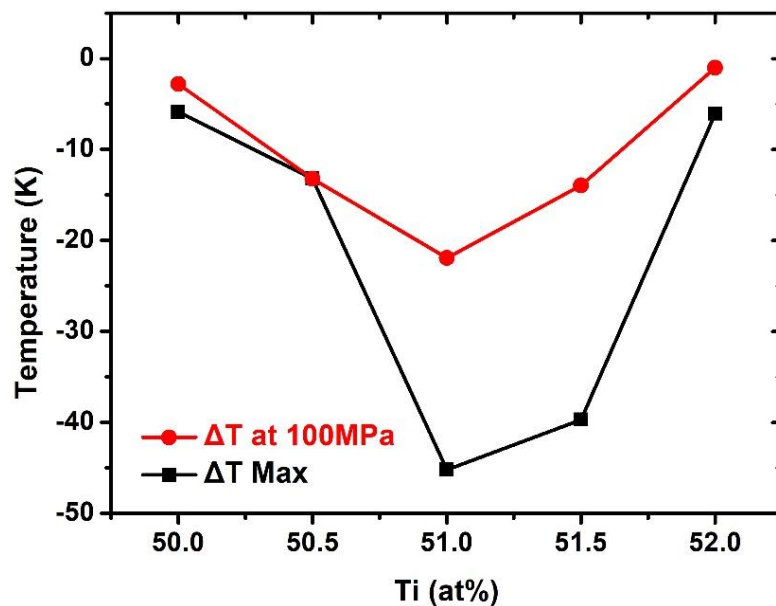


圖 4-34 理論彈熱溫降與箔帶富 Ti 程度關係圖

需注意的是，Maxwell relation 是利用形狀記憶效應曲線計算，且假定箔帶的應變 100%由麻田散體相變態所貢獻，並一定程度忽略了許多因素。真實將 TiNi 箔帶應用於固態冷媒時，主要使用的相變態方法並非如同形狀記憶效應實驗中以溫度誘發麻田散體相變態，而是透過拉伸執行應力誘發麻田散體相變態。溫度誘發相變程度較好，有較低比例的殘餘沃斯田體相或麻田散體相；透過拉伸執行應力誘發麻田散體相變態可容易伴隨差排、滑移等內部缺陷，導致相變態的程度會遠低於溫度誘發，更容易在高溫、低溫兩端產生殘餘的沃斯田體相與麻田散體相，從而使冷媒的熵值變化量與溫降都會因無法 100%相變態而有所降低。而計算方法上，本實驗積分取樣的 $\Delta\sigma$ 為 50MPa 或 100MPa，其實是有過於粗糙的疑慮的，因此在積分上，透過這樣不夠精細的取樣計算得到的熵值變化量 ΔS 會高於準確值。

儘管如此，我們仍透過一系列實驗與計算，證明熔旋噴鑄製得的箔帶具有非凡的彈熱效應，加之箔帶的幾何形貌比之塊材更薄、表面積更大，更有利於熱交換，TiNi 箔帶作為固態冷媒確實具有不錯的發展潛力。



4-4 箔帶時效處理

接著將箔帶時效處理後，進行微結構觀測，並以 DSC 測量其相變行為之變化。

TiNi 箔帶的時效與 TiNi 塊材的時效具有本質上的不同，箔帶的相變溫度會因時效處理而有所不同，相較之下塊材則不會。以 Ti_{52}Ni 塊材為例，圖 4-35 是 Ti_{52}Ni 塊材在 800°C 下進行高溫時效處理後的相變行為，可以發現即便在 800°C 5hr 這麼一個幅度不小的時效條件下，塊材的相變行為仍沒有什麼變化，這與章節 4-2-1 中，圖 4-23 呈現的低轉速 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 1000 rpm 箔帶之相變行為類似。圖 4-36 中兩者的微結構亦沒有顯著的差異，觀測不出晶粒大小有長大的趨勢，而僅有 Ti_2Ni 在時效期間有進一步於晶界處析出，同樣是粗大的晶粒、晶界處生長成一片的 Ti_2Ni 相將晶粒包裹。

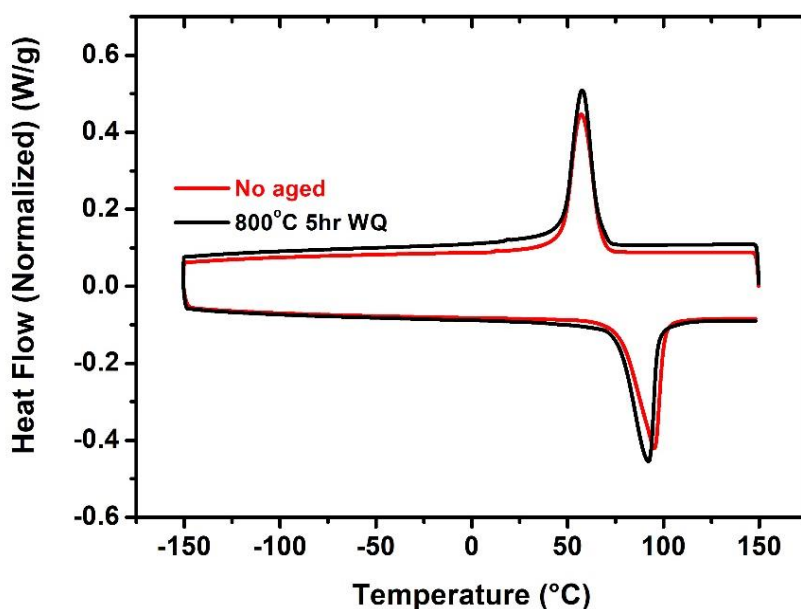


圖 4-35 Ti_{52}Ni 塊材 800°C 時效實驗

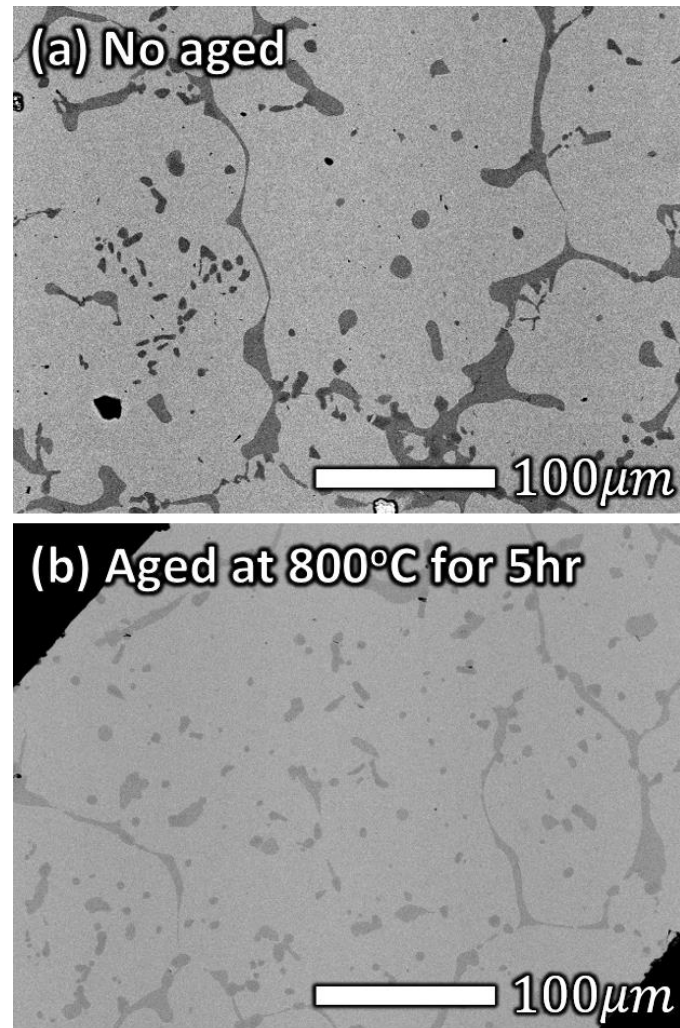


圖 4- 36 Ti_{52}Ni 塊材 800°C 時效前後微結構比較

試比較箔帶時效前後差異，圖 4- 37 為光學顯微鏡下 Ti_{50}Ni 箔帶在相似腐蝕條件中，比較圖 4- 37(a)未時效、圖 4- 37(b) 500°C 下時效 24 小時、圖 4- 37(c) 800°C 下時效 24 小時之箔帶試片，可以注意到在晶界位置的析出物隨著選擇的時效溫度愈高而析出物的尺寸愈大，然而晶粒尺寸卻相應沒有成長的趨勢，依然是柱狀晶形貌，且柱狀晶柱長受限於箔帶厚度、柱寬也沒有顯著的成長，是以可以說明時效熱處理對箔帶而言無法有效地改變其晶粒尺寸，晶界處的析出物也同樣無法有效成長至可觀的尺寸，即便在圖 4- 37(c)中，時效條件最劇烈的 800°C 時效 24 小時，其析出物尺寸依然低於 $1\mu\text{m}$ ，難以以 EDS 等方法鑑定其成分。

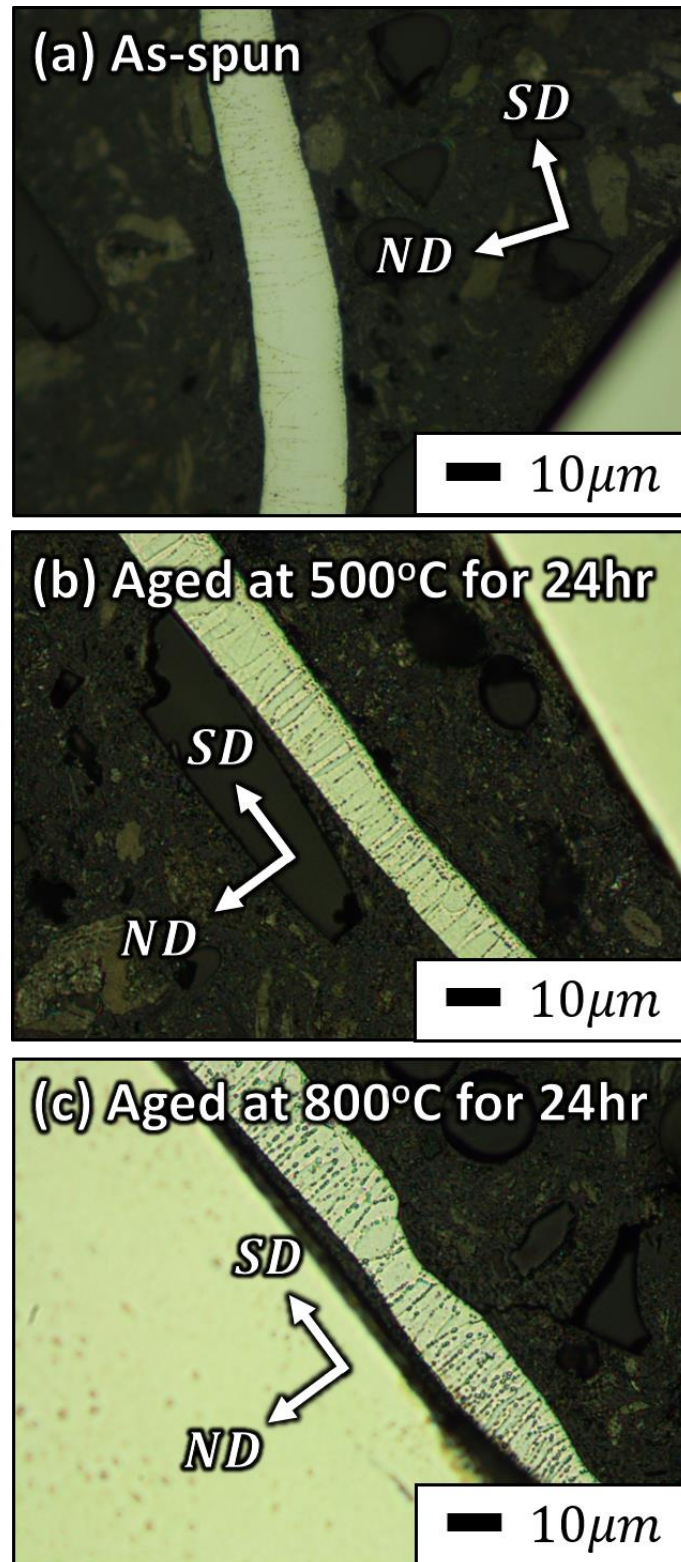


圖 4- 37 Ti₅₀Ni 箔帶在不同時效條件下 OM 拍攝之晶相

箔帶時效前後之相變態行為如圖 4-38、圖 4-39。以 Ti 原子比高於 51%之 TiNi 箔帶為主要討論對象，圖 4-38 表示 Ti_{51.5}Ni 5000 rpm 箔帶在 600°C 下進行時效 1 小時、3 小時、5 小時、24 小時、72 小時與 120 小時，可以發現原先 B2 ↔ B19' 一階相變態的初噴鑄箔帶 (as-spun ribbon)，在經歷僅僅 1 小時的時效處理，R 相相變態便被清楚地被誘發出來，使該箔帶變為正變態 B2 → R → B19' 之二階相變態。該 R 相一經誘發，其相變峰形貌即又窄又尖，並未隨著時效時間拉長而改變，R 相對應的相變溫度亦不再改變，始終對應正變態 R_p 54.9°C、逆變態 R'_p 59.0°C 之峰值溫度，遲滯極小。相應 B19' 相之正逆相變態溫度則有所改變，可以看到 B19' 之正變態溫度 M_p 與逆變態溫度 A_p 隨時效時間拉長而逐步升高，其中 A_p 更在 600°C 72 小時中升高至約 59.0°C，與 R'_p 相仿，從而逆變態由未時效之 B19' → B2 轉為低時效時間之 B19' → R → B2、再隨時效時間拉長轉而回到 B19' → B2 之狀態。另外，我們也可以觀察低時效時間時，箔帶的相變峰形貌出現崎嶇抖動類似雜訊的形貌，尤其在 600°C 5 小時以前，而在時效時間拉長至 24 小時以後，相變峰形貌漸漸變得平滑，不再出現雜訊式的崎嶇狀，峰寬也漸漸收窄，這被認為是由於時效時箔帶長出析出物，但處理時間不夠長導致成分分布不均勻，箔帶內部可能因為細小的析出相造成局部應力場集中與基地成分不均等因素，形成若干不同溫度下的相變行為，導致雜訊式的崎嶇形貌，並在時效時間足夠使成分擴散均勻，相變行為漸趨單一。

圖 4-39 則是 Ti₅₂Ni 5000 rpm 箔帶，與上述 Ti_{51.5}Ni 5000 rpm 箔帶進行一樣的熱處理：600°C 下進行 1 小時、3 小時、5 小時、24 小時、72 小時與 120 小時的時效處理，並以 DSC 量取其相變態行為。實驗結果表明 Ti₅₂Ni 隨時效處理的相變態行為變化與 Ti_{51.5}Ni 箔帶基本上近乎相同，而由於未時效的初噴鑄箔帶 (as-spun ribbon) 相變溫度比起 Ti_{51.5}Ni as-spun 箔帶的相變溫度被壓抑得更低，相同的時效條件 600°C 120 小時下，Ti₅₂Ni 箔帶比起 Ti_{51.5}Ni 箔帶相變溫度上升的幅度更大，若以 B19' 相正變態的溫度差距衡量，在 600°C 0 小時~120 小時時效條件內，Ti_{51.5}Ni

箔帶之 ΔM_p 有 20.1°C ， Ti_{52}Ni 箔帶之 ΔM_p 則來到 51.5°C 。同樣， Ti_{52}Ni 箔帶也於 600°C 1 小時即誘發 R 相相變態，相變峰形貌同樣地窄而尖，R 相相變溫度幾乎維持不變，其正變態 R_p 溫度與逆變態 R'_p 溫度在不同時效時間下皆分別對應定值 50.2°C 與 54.7°C ，遲滯一樣極小。B19' 相的相變溫度則會隨時效時間拉長而升高，與 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 箔帶相似， Ti_{52}Ni 箔帶在低時效時間也會有前段提及的雜訊式崎嶇形貌之相變峰，而直至 600°C 24 小時條件下方有改善。可以注意的是 Ti_{52}Ni 箔帶於逆相變態時，其 B19' 相逆變態與 R 相逆變態分開得較為明顯，除了 A_p 溫度與 R'_p 溫度差距更大以外，在 Ti_{52}Ni 箔帶升溫逆變態的 DSC 曲線中，可以觀察到類似降溫正變態 R 相變態峰尖而窄的形貌，清楚表明該峰對應的是 R 相的逆變態行為，直至時效條件 600°C 120 小時下，該箔帶逆變態 DSC 曲線 A_p 與 R'_p 才較為貼近，但 A_p 溫度仍未高過 R'_p 溫度，仍可清楚觀察到兩個峰直，較高的為 R 相逆變態、較矮的為 B19' 相逆變態，而直到此時，R 相的逆變態相變峰峰高才降低許多，不若其他時效條件中那麼高而尖。對比之下，圖 4-38 的 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 箔帶之升溫逆變態 DSC 曲線則沒有觀察到如此尖而高的 R 相逆相變峰。

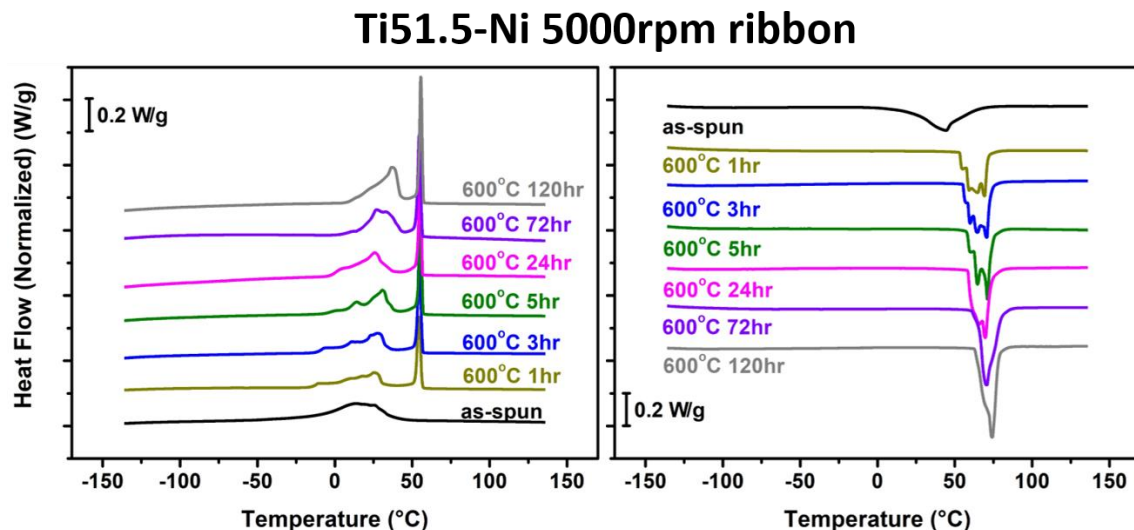


圖 4-38 $\text{Ti}_{51.5}$ 5000 rpm 箔帶 600°C 時效實驗

Ti52-Ni 5000rpm ribbon

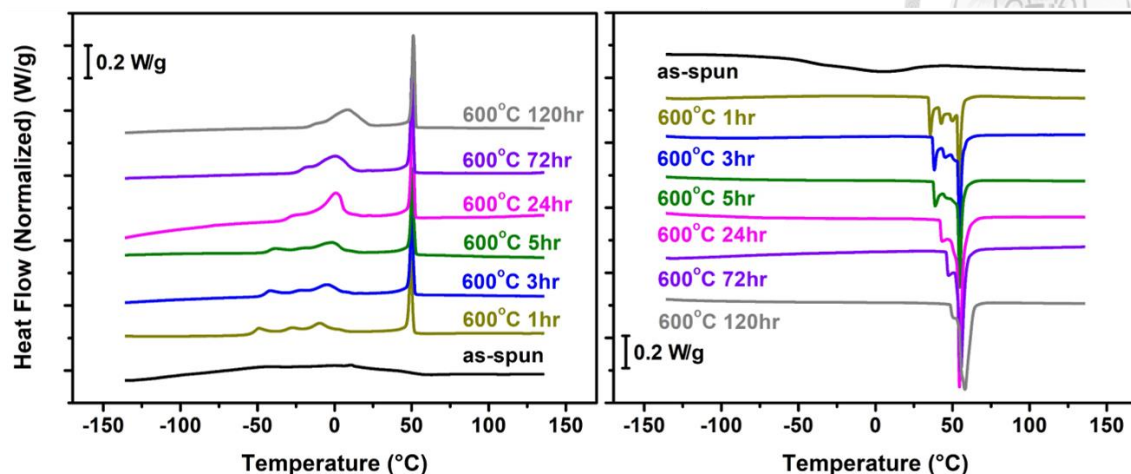


圖 4- 39 Ti₅₂ 5000 rpm 箔帶 600°C 時效實驗

總結圖 4- 38 與圖 4- 39 的異同，富 Ti 之 TiNi 箔帶遭受時效處理不若富 Ti 之 TiNi 塊材相變溫度不受時效影響，TiNi 箔帶隨時效處理而於晶界處析出析出物，該析出物被猜測為 Ti₂Ni，同時其相變溫度會因此升高，R 相相變態行為被誘發，R 相相變此時在 DSC 量取之曲線中表現的特徵為高而尖的峰，且隨時效時間拉長，R 相溫度無論正變態或逆變態之相變溫度不會有改變，B19'相之正逆相變態溫度則會隨之升高，當逆變態之 B19'相變態溫度 A_p 升高至超越 R 相變態溫度 R'_p ，R 相逆變態不會再被誘發，箔帶逆變態由 B19'相直接變態為 B2 相。雖然初噴鑄之 Ti_{51.5}Ni 箔帶與 Ti₅₂Ni 箔帶其相變行為為一階相變，其正逆相變溫度並不相同，然而隨著時效處理，誘發之 R 相溫度基本相同，甚至表現為二階相變行為的 Ti₅₁Ni 5000 rpm 初噴鑄箔帶其 R 相正逆相變溫度與圖 4- 38、圖 4- 39 熱處理誘發之 R 相正逆相變溫度亦基本相同，此事於章節 4-2-2 的圖 4- 17 中可觀察得更為清楚，此一現象表明 R 相不只對時效處理不敏感，對箔帶的富 Ti 程度也是，基本維持在正變態 50°C~54°C、逆變態 55°C~58°C 的溫度範圍內維持定值，不隨時效處理的時間而變化，不隨材料成分之富 Ti 程度而變化，相較之下 B19'相相變溫度則相應變化劇烈。

考量到在 Ti_{51.5}Ni 箔帶與 Ti₅₂Ni 箔帶的 600°C 時效實驗中，觀察其升溫逆變態

行為有「當 B19' 逆變態溫度 A_p 升高至超越 R 逆變態溫度 R'_p 後，材料的逆相變行為有由 $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ 轉變為 $B19' \rightarrow B2$ 」的現象，我們認為材料正變態也會有類似的現象，當時效條件替換為為更高的時效溫度或更長的時效時間，B19' 相正變態溫度 M_p 會持續升高，而相應 R 相正變態溫度 R_p 繼續維持定值或變化不多，使得 M_p 最終超過 R_p ，材料會由 $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 的對稱或不對稱二階相變態轉變為直接的 $B2 \leftrightarrow B19'$ 一階相變態，從而喪失速冷箔帶擁有的特徵相變態行為，更貼近塊材的相變態行為。

圖 4- 40 中，我們選用更高的時效溫度條件以驗證我們的猜測，分別將 $Ti_{51}Ni$ 5000 rpm 箔帶與 $Ti_{52}Ni$ 5000 rpm 箔帶進行 800°C 時效 24hr 後淬火，以 DSC 量取熱處理前後的箔帶與各自成分的塊材塊材進行相變行為的比較。結果符合預期，不似 600°C 時效誘發出高而尖的 R 相相變峰，800°C 24hr 時效後， $Ti_{52}Ni$ 箔帶基本上維持一階相變行為，正變態與逆變態都只有一個峰； $Ti_{51}Ni$ 箔帶雖然還可以看到兩個峰值，但兩個峰已然緊黏在一起，往合併成一個峰的趨勢發展。可以確定的是，箔帶在 800°C 24hr 時效中整體趨勢箔帶會往一階相變、相變溫度上升的趨勢走，除此之外，對比時效前後，發現時效處理也使相變行為變得更明顯， $Ti_{51}Ni$ 箔帶與 $Ti_{52}Ni$ 箔帶都可以看到峰寬收窄、峰高更高的特徵行為，此相變峰形貌也與傳統鑄造、水淬得到的 $Ti_{51}Ni$ 塊材與 $Ti_{52}Ni$ 塊材的相變峰形貌更為貼近。

縱使我們已知透過高溫時效，富 Ti 的 $TiNi$ 箔帶有相變溫度上升、R 相消失的趨勢，然而對比各自成分之塊材 DSC 相變曲線，經高溫時效處理後的箔帶仍與塊材的相變溫度存在有不小的差距。在圖 4- 37 的討論中我們得知 $TiNi$ 箔帶在時效處理時，晶粒不會有明顯的長大或轉變為非柱狀晶的形貌，因此單單透過晶界處析出物的析出，要使箔帶相變溫度一路上升回塊材的相變溫度仍是有困難的，尤其箔帶表面積大、高溫下些微的環境真空度不夠高都極易使箔帶與氧氣起反應，進而引發或嚴重或輕微的表層氧化，太薄的厚度也使得時效後的箔帶要刮除表面氧化層變得極為不易，高溫下的箔帶長時間時效實驗有不小的失敗風險。雖然無法複製出

完全回到塊材相變溫度的箔帶，此實驗依然透過時效使被快速冷凝製程抑制的析出物重新長出，而箔帶相變行為往一階相變、相溫溫度升高趨勢發展的結果，側面說明了箔帶表現出諸如相變溫度被往低溫方向抑制、R 相被誘發的相變行為是由於快速冷凝製程抑制了 Ti_2Ni 析出物所致。

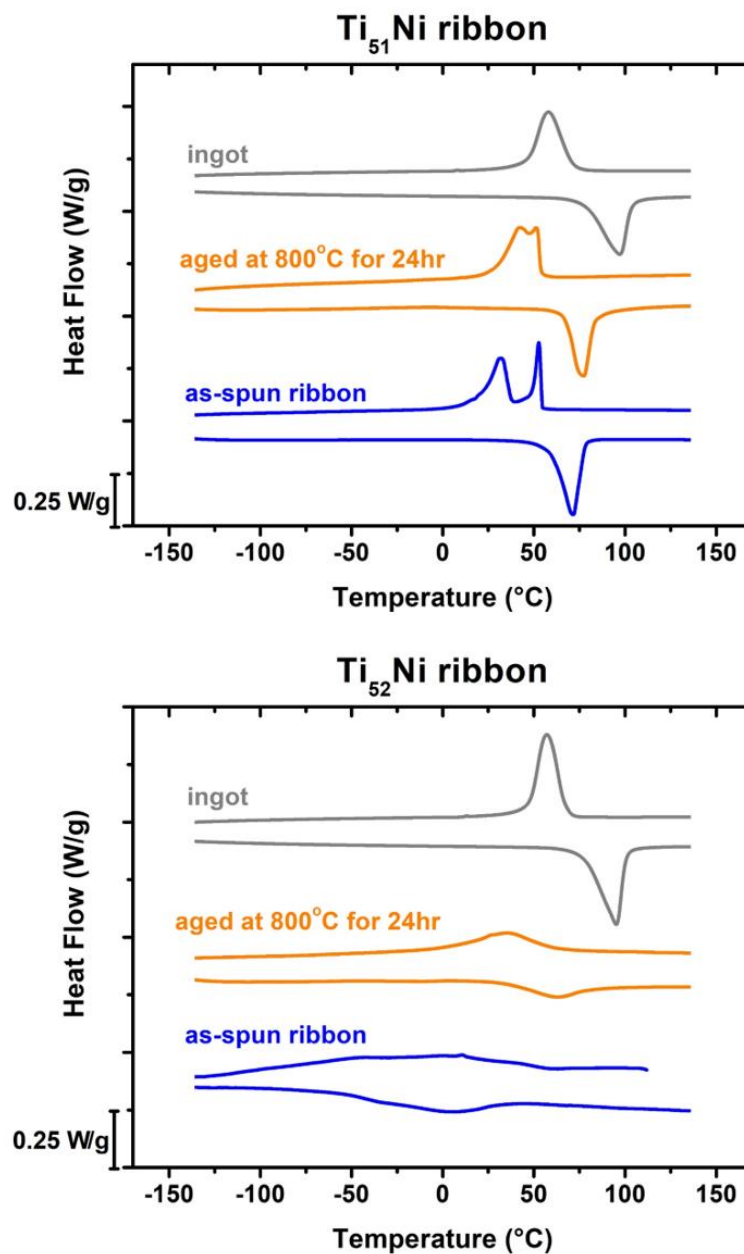


圖 4- 40 5000 rpm 箔帶 $\text{Ti}_{51}\text{Ni} \sim \text{Ti}_{52}\text{Ni}$ 800 $^{\circ}\text{C}$ 時效實驗

第五章 結論



1. 熔旋噴鑄 (Melt-spinning) 作為快速冷凝製程 (Rapid Solidification Process) 的一種，可以透過將液相 TiNi 極快速地冷凝下來，有效抑制成核速度快、傳統鑄造淬火難以消除的 Ti_2Ni 相的析出，從而使材料的相變溫度得以大幅地被往低溫抑制，並誘發 R 相變態行為的出現。
2. 由 5000 rpm 銅輪轉速參數製得的熔旋噴鑄箔帶快速冷凝效應明顯，其晶相由柱狀晶組成，且在銅輪側（噴鑄時緊貼銅輪冷卻的一側）存在一層細晶結構。箔帶在掃描式電子顯微鏡背向散射模式下呈現單相無對比，Ti、Ni 元素於箔帶內部分布均勻，迥異於基地與 Ti_2Ni 相分相明確、且由多晶組成的塊材微結構，說明熔旋噴鑄確實有抑制 Ti_2Ni 析出的效果。
3. 一般認為傳統鑄造淬火製得的富 Ti 的 TiNi 合金之相變溫度不隨成分變化，實際上應為略微上升至 $Ti_{51}Ni$ ，而後收斂至定值，相變溫度在 Ti 元素 50at%~51at%時上升被認為與 TiNi 合金基地對 Ti 元素的固容量未達飽和有關。
4. 以基地對 Ti 的固容量達飽和為前提， $Ti_{51}Ni$ 、 $Ti_{51.5}Ni$ 、 $Ti_{52}Ni$ 三種成分塊材的相變溫度呈現定值，而箔帶是逐步下降。塊材基地內部的鈦鎳比因為 Ti_2Ni 極易析出的特性，在富 Ti 端維持恆定，從而反映在 B19'相變溫度上，相變溫度不因富 Ti 而劇烈改變；熔旋噴鑄製程能抑制 Ti_2Ni 的析出，使 Ti 過飽和固溶進基地，反映在相變溫度上，相變溫度會隨 Ti 的增加而下降，說明成分 Ti 元素對 B19'相變溫度的影響為負相關。除此之外 B19'相的相變溫度也會在經過時效熱處理後而有上升的趨勢。
5. 相比 B19'相溫度， $Ti_{51}Ni$ 箔帶、 $Ti_{51.5}Ni$ 箔帶、 $Ti_{52}Ni$ 箔帶的 R 相溫度基本在正變態 $50^{\circ}C \sim 54^{\circ}C$ 、逆變態 $55^{\circ}C \sim 58^{\circ}C$ 的溫度範圍內維持恆定，不隨時效的時間而改變、不隨箔帶成分而改變。當進行時效處理時，R 相溫度保持不變、B19'相溫度往高溫發展，當 B19'相溫度接近或是高過 R 相溫度時，箔帶的相變行為由原先的 $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 二階相變轉變回 $B2 \leftrightarrow B19'$ 一階相變。

- 
6. 熔旋噴鑄的製程參數中，銅輪轉速至關重要，它諭示著該製程中材料的冷卻速度，愈低的銅輪轉速材料冷卻速度愈慢，製成的材料性質愈貼近塊材，而反之則材料冷卻速度愈快，則快速冷凝特愈明顯。銅輪轉速參數影響製成的材料各方面，主要體現在以下四個層面：
- a. 幾何形貌：低銅輪轉速 1000 rpm 箔帶表面較為粗糙，且厚度較厚，約略為 $100\mu\text{m}$ ；高銅輪轉速 5000 rpm 箔帶表面光滑，厚度極薄，可達 $20\mu\text{m}$ 以下。
 - b. 微結構：低銅輪轉速 1000 rpm 箔帶晶粒以較塊材細小的多晶組成，可以明確地在掃描式電子顯微鏡背向散射模式下觀測到清楚的基底與 Ti_2Ni 分相，說明該冷卻速度並不足以對 Ti_2Ni 析出產生足夠的抑制效果；高銅輪轉速 5000 rpm 箔帶微結構則由柱狀晶組成，背向散射模式下呈現單相無對比。
 - c. 相變態行為：低銅輪轉速 1000 rpm 箔帶相變溫度與同樣成分之塊材相近，相變態行為為 $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19'}$ 一階相變態；高銅輪轉速 5000 rpm 箔帶相變溫度被大幅往低溫抑制，相變態行為為 $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{B19'}$ 二階相變態。
 - d. 受時效後行為：與塊材相似，時效處理後低銅輪轉速 1000 rpm 箔帶相變態溫度不會有太大改變；相應高銅輪轉速 5000 rpm 箔帶時效處理後相變溫度往高溫變化。
7. 透過形狀記憶曲線的拉伸，我們發現富 Ti 箔帶具有良好的可回復應變量。隨著箔帶富 Ti 程度的增加，可承受之應力會大幅增加，同時最大可回復應變則會在 5% 附近微幅增加，其最高值可來到由 $\text{Ti}_{51.5}\text{Ni}$ 箔帶所貢獻的 5.7%，然而當 Ti 含量上升至 52 at% 時，箔帶機械性能衰退，最大可回復應變急遽下跌至 1.9%，這與基底內部固溶過多的 Ti 時相變能力會遭受抑制有關。
8. TiNi 箔帶作為固態冷媒具有十分不錯的發展潛力，不僅肇因於箔帶的幾何形貌，厚度極薄、表面積大、熱轉換效率高，利用形狀記憶曲線數據以 Maxwell

relation 計算各成分箔帶之最大的理論彈熱溫降，TiNi 箔帶具有十分可觀的彈熱溫降能力，在 100MPa 低應力下最大理論溫降就可以來到 10~20K 附近。而其中又以 Ti_{51}Ni 箔帶表現最好，由於其可承受應力能力較強，箔帶到 300MPa 應力下才斷裂，最大理論溫降發生在 115°C 環境下，計算值可達 45.2K。

參考文獻



- [1] K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape memory materials, Cambridge university press1999.
- [2] Z. Shuangshuang, Q. Liang, C. Liang, D. Wang, Y. ji, Y. Wang, Y. Zheng, X. Ding, M. Mills, X. Ren, Y. Wang, Quasi-Linear Superelasticity with Ultralow Modulus in Tensile Cyclic Deformed TiNi Strain Glass, *Advanced Engineering Materials* 24 (2022).
- [3] L. Petrini, F. Migliavacca, Biomedical Applications of Shape Memory Alloys, *Journal of Metallurgy* 2011 (2011) 501483.
- [4] D. Stoeckel, Shape Memory Actuators for Automotive Applications, in: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman (Eds.), *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann1990, pp. 283-294.
- [5] R.A. Russell, R.B. Gorbet, Improving the response of SMA actuators, *Proceedings of 1995 IEEE international conference on robotics and automation*, IEEE, 1995, pp. 2299-2304.
- [6] A. Rao, A.R. Srinivasa, J.N. Reddy, *Design of shape memory alloy (SMA) actuators*, Springer2015.
- [7] M. Sreekumar, T. Nagarajan, M. Singaperumal, M. Zoppi, R. Molfino, Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots, *Industrial Robot: An International Journal* (2007).
- [8] M.S. Kim, J.K. Heo, H. Rodrigue, H.T. Lee, S. Pané, M.W. Han, S.H. Ahn, Shape memory alloy (SMA) actuators: The role of material, form, and scaling effects, *Advanced Materials* 35(33) (2023) 2208517.
- [9] N. Choudhary, D. Kaur, Shape memory alloy thin films and heterostructures for MEMS applications: A review, *Sensors and Actuators A: Physical* 242 (2016) 162-181.
- [10] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in materials science* 50(5) (2005) 511-678.
- [11] D. Cong, G. Saha, M. Barnett, Thermomechanical properties of Ni–Ti shape memory wires containing nanoscale precipitates induced by stress-assisted ageing, *Acta biomaterialia* 10(12) (2014) 5178-5192.
- [12] D. Coulomb, J.-L. Dupont, A. Pichard, The role of refrigeration in the global economy-29. *informatory note on refrigeration technologies*, (2015).
- [13] X. Hao, J. Zhai, L.B. Kong, Z. Xu, A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials, *Progress in materials science* 63 (2014) 1-57.
- [14] S. Qian, D. Nasuta, A. Rhoads, Y. Wang, Y. Geng, Y. Hwang, R. Radermacher, I.

Takeuchi, Not-in-kind cooling technologies: A quantitative comparison of refrigerants and system performance, *International journal of refrigeration* 62 (2016) 177-192.

[15] J. Chen, L. Lei, G. Fang, Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review, *Materials Today Communications* 28 (2021) 102706.

[16] F. Kordizadeh, S. Mohajerani, K. Safaei, N.T. Andani, M. Pourshams, M.J. Abdollahzadeh, M. Elahinia, Investigating the elastocaloric effect of the NiTi fabricated by laser powder bed fusion: Effect of the building orientation, *Materialia* 30 (2023) 101817.

[17] B. Lu, J. Liu, Mechanocaloric materials for solid-state cooling, *Science bulletin* 60(19) (2015) 1638-1643.

[18] C. Cazorla, Novel mechanocaloric materials for solid-state cooling applications, *Applied Physics Reviews* 6(4) (2019).

[19] S. Wang, Y. Shi, Y. Li, H. Lin, K. Fan, X. Teng, Solid-state refrigeration of shape memory alloy-based elastocaloric materials: A review focusing on preparation methods, properties and development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 187 (2023) 113762.

[20] S. Leu, Y. Chen, R. Jean, Effect of rapid solidification on mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Journal of materials science* 27 (1992) 2792-2798.

[21] A. Ölander, AN ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF SOLID CADMIUM-GOLD ALLOYS, *Journal of the American Chemical Society* 54(10) (1932) 3819-3833.

[22] G.B. Kauffman, I. Mayo, The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications, *The chemical educator* 2 (1997) 1-21.

[23] R. Hehemann, G. Sandrock, Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in TiNi, *Scripta Metallurgica* 5(9) (1971) 801-805.

[24] L. Petrini, F. Migliavacca, Biomedical applications of shape memory alloys, *Journal of Metallurgy* 2011 (2011).

[25] D. Mantovani, Shape memory alloys: Properties and biomedical applications, *Jom* 52 (2000) 36-44.

[26] T. Yoneyama, S. Miyazaki, Shape memory alloys for biomedical applications, (2008).

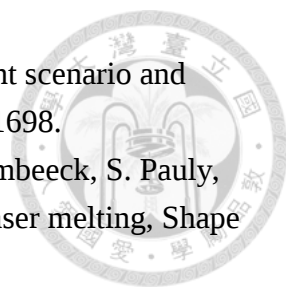
[27] C. Bil, K. Massey, E.J. Abdullah, Wing morphing control with shape memory alloy actuators, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 24(7) (2013) 879-898.

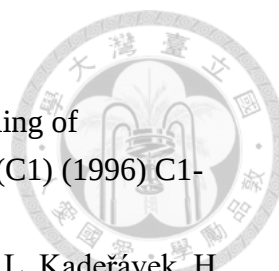
[28] D.J. Hartl, D.C. Lagoudas, Aerospace applications of shape memory alloys, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering* 221(4) (2007) 535-552.

[29] Y. Furuya, H. Shimada, Shape Memory Actuators for Robotic Applications, in: T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman (Eds.), *Engineering Aspects of*

Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann 1990, pp. 338-355.

- [30] M.M. Kheirikhah, S. Rabiee, M.E. Edalat, A review of shape memory alloy actuators in robotics, *RoboCup 2010: Robot Soccer World Cup XIV* 14 (2011) 206-217.
- [31] J. Van Humbeeck, Non-medical applications of shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 273 (1999) 134-148.
- [32] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & Design* (1980-2015) 56 (2014) 1078-1113.
- [33] N. Morgan, Medical shape memory alloy applications—the market and its products, *Materials Science and Engineering: A* 378(1-2) (2004) 16-23.
- [34] H. Fujita, H. Toshiyoshi, Micro actuators and their applications, *Microelectronics Journal* 29(9) (1998) 637-640.
- [35] M. Mehrpouya, H. Cheraghi Bidsorkhi, MEMS applications of NiTi based shape memory alloys: a review, *Micro and Nanosystems* 8(2) (2016) 79-91.
- [36] C.R. Knick, G.L. Smith, C.J. Morris, H.A. Bruck, Rapid and low power laser actuation of sputter-deposited NiTi shape memory alloy (SMA) MEMS thermal bimorph actuators, *Sensors and Actuators A: Physical* 291 (2019) 48-57.
- [37] C.R. Knick, D.J. Sharar, A.A. Wilson, G.L. Smith, C.J. Morris, H.A. Bruck, High frequency, low power, electrically actuated shape memory alloy MEMS bimorph thermal actuators, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 29(7) (2019) 075005.
- [38] L. Sun, W.M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C.C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, Stimulus-responsive shape memory materials: a review, *Materials & Design* 33 (2012) 577-640.
- [39] G.V. Webb, D.C. Lagoudas, A.J. Kurdila, Hysteresis modeling of SMA actuators for control applications, *Journal of intelligent material systems and structures* 9(6) (1998) 432-448.
- [40] T. Maruyama, H. Kubo, Ferrous (Fe-based) shape memory alloys (SMAs): properties, processing and applications, *Shape Memory and Superelastic Alloys*, Elsevier 2011, pp. 141-159.
- [41] M. Izadi, E. Ghafoori, M. Shahverdi, M. Motavalli, S. Maalek, Development of an iron-based shape memory alloy (Fe-SMA) strengthening system for steel plates, *Engineering Structures* 174 (2018) 433-446.
- [42] A. Sato, H. Kubo, T. Maruyama, Mechanical properties of Fe–Mn–Si based SMA and the application, *Materials transactions* 47(3) (2006) 571-579.
- [43] W. Huang, On the selection of shape memory alloys for actuators, *Materials & Design* 23(1) (2002) 11-19.

- 
- [44] R. Dasgupta, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, *Journal of Materials Research* 29(16) (2014) 1681-1698.
- [45] T. Gustmann, J. Dos Santos, P. Gargarella, U. Kühn, J. Van Humbeeck, S. Pauly, Properties of Cu-based shape-memory alloys prepared by selective laser melting, *Shape Memory and Superelasticity* 3 (2017) 24-36.
- [46] E. Mazzer, M. Da Silva, P. Gargarella, Revisiting Cu-based shape memory alloys: Recent developments and new perspectives, *Journal of Materials Research* 37(1) (2022) 162-182.
- [47] K.K. Alaneme, E.A. Okotete, J.U. Anaele, Structural vibration mitigation—a concise review of the capabilities and applications of Cu and Fe based shape memory alloys in civil structures, *Journal of Building Engineering* 22 (2019) 22-32.
- [48] C. Czaderski, B. Weber, M. Shahverdi, M. Motavalli, C. Leinenbach, W. Lee, R. Brönnimann, J. Michels, Iron-based shape memory alloys (Fe-SMA)-a new material for prestressing concrete structures, *Proceedings of the SMAR* (2015).
- [49] Y. Sutou, T. Omori, J. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, Characteristics of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys and their applications, *Materials Science and Engineering: A* 378(1-2) (2004) 278-282.
- [50] K.K. Alaneme, E.A. Okotete, Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems, *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19(3) (2016) 1582-1592.
- [51] J. Ortin, A. Planes, Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations, *Acta Metallurgica* 37(5) (1989) 1433-1441.
- [52] 李芝媛、吳錫侃, 淺談形狀記憶合金, *科儀新知* 第十六卷 (1995) 6.
- [53] C. Wayman, Shape memory alloys, *MRS bulletin* 18(4) (1993) 49-56.
- [54] A. Bekker, L. Brinson, Phase diagram based description of the hysteresis behavior of shape memory alloys, *Acta materialia* 46(10) (1998) 3649-3665.
- [55] K. Bhattacharya, Self-accommodation in martensite, *Archive for rational mechanics and analysis* 120 (1992) 201-244.
- [56] M. Nishida, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, Self-accommodation of B19' martensite in Ti – Ni shape memory alloys – Part I. Morphological and crystallographic studies of the variant selection rule, *Philosophical Magazine* 92(17) (2012) 2215-2233.
- [57] E. Gerstner, Shape-Memory Alloys, *Nature Materials* (October 2002) (2002).
- [58] 蘇唯仁, Ti₅₀Ni₁₅Pd₂₅Cu₁₀ 與 Ti₄₈.9Ni₄₉.1Fe₂ 形狀記憶合金箔帶之麻田散體相變態行為與機械性質之研究, *國立臺灣大學機械工程學系學位論文* 2022 (2022) 1-126.
- [59] Y. Liu, H. Yang, Strain dependence of the Clausius–Clapeyron relation for thermoelastic martensitic transformations in NiTi, *Smart Materials and Structures* 16(1)



(2007) S22.

- [60] E. Patoor, A. Eberhardt, M. Berveiller, Micromechanical modelling of superelasticity in shape memory alloys, *Le Journal de Physique IV* 6(C1) (1996) C1-277-C1-292.
- [61] P. Šittner, L. Heller, P. Sedlák, Y. Chen, O. Tyc, O. Molnárová, L. Kadeřávek, H. Seiner, $B2 \Rightarrow B19' \Rightarrow B2$ T Martensitic Transformation as a Mechanism of Plastic Deformation of NiTi, *Shape Memory and Superelasticity* 5 (2019) 383-396.
- [62] T. Dong, T. Zhao, C. Liang, D. Wang, Composition modulation induced superelasticity over a wide temperature due to precipitate dissolution, *Shape Memory and Superelasticity* 9(2) (2023) 321-333.
- [63] Z. Zhao, Y. Xiao, J. Lin, J. Min, The roles of residual martensite and plastic deformation in thermomechanically coupled functional degradation of nanocrystalline superelastic NiTi alloys, *Journal of Materials Research and Technology* 24 (2023) 6791-6807.
- [64] S. Miyazaki, K. Otsuka, Y. Suzuki, Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at% Ni alloy, *Scripta Metallurgica* 15(3) (1981) 287-292.
- [65] Z. Yang, D. Cong, X. Sun, Z. Nie, Y. Wang, Enhanced cyclability of elastocaloric effect in boron-microalloyed Ni-Mn-In magnetic shape memory alloys, *Acta Materialia* 127 (2017) 33-42.
- [66] J. Chen, L. Xing, G. Fang, L. Lei, W. Liu, Improved elastocaloric cooling performance in gradient-structured NiTi alloy processed by localized laser surface annealing, *Acta Materialia* 208 (2021).
- [67] D. Batalu, H. Guoqiu, A. Aloman, G. Coşmeleață, L. Xiaoshan, Z. Zhihua, A review on TiNi shape memory alloys (SMA) used for medical applications. Recycling aspects, no. November (2000) 1-10.
- [68] G.J. Pataky, E. Ertekin, H. Sehitoglu, Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni₂FeGa, and CoNiAl, *Acta Materialia* 96 (2015) 420-427.
- [69] Y. Wu, E. Ertekin, H. Sehitoglu, Elastocaloric cooling capacity of shape memory alloys – Role of deformation temperatures, mechanical cycling, stress hysteresis and inhomogeneity of transformation, *Acta Materialia* 135 (2017) 158-176.
- [70] H. Ossmer, F. Lambrecht, M. Gültig, C. Chluba, E. Quandt, M. Kohl, Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling, *Acta Materialia* 81 (2014) 9-20.
- [71] H. Kato, Latent heat storage capacity of NiTi shape memory alloy, *Journal of materials science* 56 (2021) 8243-8250.
- [72] J. Cui, Y. Wu, J. Muehlbauer, Y. Hwang, R. Radermacher, S. Fackler, M. Wuttig, I. Takeuchi, Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using

NiTi wires, *Applied Physics Letters* 101(7) (2012) 073904.

[73] K. Otsuka, X. Ren, Recent developments in the research of shape memory alloys, *Intermetallics* 7(5) (1999) 511-528.

[74] P.R.S. H.O. T.B. Massalski, L. Kacprzak, *Binary Alloys Phase Diagrams*, 1990.

[75] T.-H. Nam, J.-H. Lee, J.-M. Nam, K.-W. Kim, G.-B. Cho, Y.-W. Kim, Microstructures and mechanical properties of Ti–45at.%Ni–5at.%Cu alloy ribbons containing Ti₂Ni particles, *Materials Science and Engineering: A* 483-484 (2008) 460-463.

[76] J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, C. Somsen, M.-X. Wagner, G. Eggeler, Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia* 58(9) (2010) 3444-3458.

[77] S. Miyazaki, K. Otsuka, Mechanical behaviour associated with the premartensitic rhombohedral-phase transition in a Ti₅₀Ni₄₇Fe₃ alloy, *Philosophical Magazine A* 50(3) (1985) 393-408.

[78] H.C. Ling, R. Kaplow, Phase transitions and shape memory in NiTi, *Metallurgical and Materials Transactions A* 11 (1980) 77-83.

[79] O. Mercier, K. Melton, Y. De Préville, Low-frequency internal friction peaks associated with the martensitic phase transformation of NiTi, *Acta Metallurgica* 27(9) (1979) 1467-1475.

[80] H.C. Ling, K. Roy, Stress-induced shape changes and shape memory in the R and martensite transformations in equiatomic NiTi, *Metallurgical Transactions A* 12 (1981) 2101-2111.

[81] G. Sandrock, A. Perkins, R. Hehemann, The premartensitic instability in near-equiatomic TiNi, *Metallurgical Transactions* 2 (1971) 2769-2781.

[82] S. Miyazaki, A. Ishida, Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films, *Materials Science and Engineering: A* 273 (1999) 106-133.

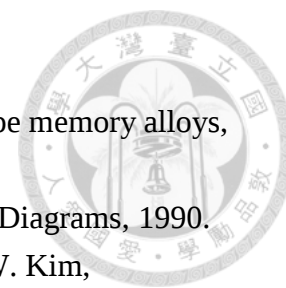
[83] X. Li, Q. Liang, T. Dong, C. Liang, D. Wang, Y. Wang, X. Ding, Fatigue-resistant elastocaloric effect in hypoeutectic TiNi₅₈ alloy with heterogeneous microstructure, *Acta Materialia* 262 (2024) 119464.

[84] H. Lin, S.-K. Wu, J. Lin, A study of the martensitic transformation in Ti-rich TiNi alloys, *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations*, 1992, p. 875.

[85] T. Duerig, A. Pelton, C. Trepanier, *Nitinol: The Book, Part 1, Mechanisms and Behavior*.

[86] L.A. Jacobson, J. McKittrick, Rapid solidification processing, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 11(8) (1994) 355-408.

[87] E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan, The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications, *Journal of Materials Science*



45 (2010) 287-325.

[88] C. Suryanarayana, F.H. Froes, The current status of titanium rapid solidification, JOM 42(3) (1990) 22-25.

[89] C. Suryanarayana, F. Froes, R. Rowe, Rapid solidification processing of titanium alloys, International materials reviews 36(1) (1991) 85-123.

[90] S. Sastry, T. Peng, P.J. Meschter, J.E. O'Neal, Rapid solidification processing of titanium alloys, JOM 35(9) (1983) 21-28.

[91] H. Jones, RAPID SOLIDIFICATION OF MAGNESIUM ALLOYS-A BIBLIOGRAPHY 1950-1988, AB ACADEMIC PUBL PO BOX 42 BICESTER, OXFORD, ENGLAND OX6 7NW, 1989.

[92] F. Hehmann, F. Sommer, B. Predel, Extension of solid solubility in magnesium by rapid solidification, Materials science and engineering: A 125(2) (1990) 249-265.

[93] E.J. Lavernia, J.D. Ayers, T.S. Srivatsan, Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys, International Materials Reviews 37(1) (1992) 1-44.

[94] E. Lavernia, G. Rai, N. Grant, Rapid solidification processing of 7xxx aluminium alloys: a review, Materials Science and Engineering 79(2) (1986) 211-221.

[95] M.C. Brockway, R.R. Wills, Metals, C.I. Center, Rapid Solidification of Ceramics: A Technology Assessment, Metals and Ceramics Information Center 1984.

[96] R. Budhani, T. Goel, K. Chopra, Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses, Bulletin of Materials Science 4 (1982) 549-561.

[97] S. Hirosawa, Processing and Properties of Nanocomposite Nd₂Fe₁₄B-Based Permanent Magnets, Handbook of Advanced Magnetic Materials (2006) 1064-1090.

[98] C. Rong, B. Shen, Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique*, Chinese Physics B 27(11) (2018) 117502.

[99] T. Saburi, S. Nenno, Reversible shape memory in Cu-Zn-Ga, Scripta Metallurgica 8(12) (1974) 1363-1367.

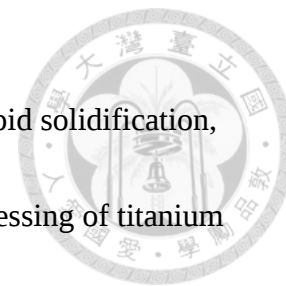
[100] K. Dehghani, M. Salehi, M. Salehi, H. Aboutalebi, Comparing the melt-spun nanostructured aluminum 6061 foils with conventional direct chill ingot, Materials Science and Engineering: A 489(1-2) (2008) 245-252.

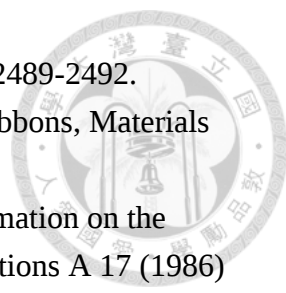
[101] J. Busch, A. Johnson, C. Lee, D. Stevenson, Shape-memory properties in Ni-Ti sputter-deposited film, Journal of applied physics 68(12) (1990) 6224-6228.

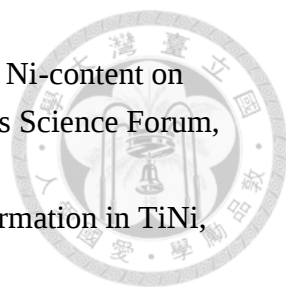
[102] A. Ishida, V. Martynov, Sputter-deposited shape-memory alloy thin films: properties and applications, Mrs Bulletin 27(2) (2002) 111-114.

[103] J. Morgiel, E. Cesari, J. Pons, A. Pasko, J. Dutkiewicz, Microstructure and martensite transformation in aged Ti-25Ni-25Cu shape memory melt spun ribbons, Journal of materials science 37 (2002) 5319-5325.

[104] S.-H. Chang, S.-K. Wu, H. Kimura, Crystallization kinetics of Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅



- 
- melt-spun amorphous ribbons, *Materials transactions* 47(10) (2006) 2489-2492.
- [105] P. Donner, S. Eucken, The shape memory effect in meltspun ribbons, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 1990, pp. 723-728.
- [106] S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, K. Otsuka, Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys, *Metallurgical transactions A* 17 (1986) 115-120.
- [107] H.Y. Xing, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of rotation speed on transformation behavior in Ti-48at% Ni shape memory alloy melt-spun ribbon, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2007, pp. 1481-1484.
- [108] M. Fremond, S. Miyazaki, S. Miyazaki, Development and characterization of shape memory alloys, Springer 1996.
- [109] T. Duerig, K. Bhattacharya, The influence of the R-phase on the superelastic behavior of NiTi, *Shape Memory and Superelasticity* 1 (2015) 153-161.
- [110] S. Miyazaki, K. Otsuka, Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys, *Metallurgical Transactions A* 17 (1986) 53-63.
- [111] H. Sitepu, Use of synchrotron diffraction data for describing crystal structure and crystallographic phase analysis of R-phase NiTi shape memory alloy, *Textures and Microstructures* 35(3-4) (2003) 185-195.
- [112] J. Khalil-Allafi, W.W. Schmahl, D. Toebbens, Space group and crystal structure of the R-phase in binary NiTi shape memory alloys, *Acta materialia* 54(12) (2006) 3171-3175.
- [113] A. Ishida, M. Sato, A. Takei, S. Miyazaki, Effect of heat treatment on shape memory behavior of Ti-rich Ti-Ni thin films, *Materials Transactions, JIM* 36(11) (1995) 1349-1355.
- [114] R. Nagarajan, K. Chattopadhyay, Intermetallic Ti₂Ni/TiNi nanocomposite by rapid solidification, *Acta Metallurgica et Materialia* 42(3) (1994) 947-958.
- [115] C.-H. Chen, S.-Y. Cheng, S.-K. Wu, Nanoindentation studies on precipitation hardening of Ti-rich Ti_{50.4}Ni_{49.5}Si_{0.1} shape memory ribbons, *Intermetallics* 36 (2013) 109-117.
- [116] C.-H. Chen, 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* 593 (2014) 85-91.
- [117] 邱博暘, Ti₅₀Ni₄₄Cu₅Al₁ 形狀記憶合金箔帶之製備與性能研究, (2023).
- [118] J. Chu, Y. Lai, T. Lin, S. Wang, Deposition and characterization of TiNi-base thin films by sputtering, *Materials Science and Engineering: A* 277(1-2) (2000) 11-17.
- [119] A. Khantachawana, H. Mizubayashi, S. Miyazaki, Texture and microstructure of Ti-Ni melt-spun shape memory alloy ribbons, *Materials Transactions* 45(2) (2004) 214-218.

- 
- [120] H. Xing, A. Khantachawana, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Ni-content on shape memory behavior of Ti-rich Ti-Ni melt-spun ribbons, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2005, pp. 1925-1928.
- [121] R. Wasilewski, S. Butler, J. Hanlon, On the martensitic transformation in TiNi, *Metal Science Journal* 1(1) (1967) 104-110.
- [122] W. Tang, B. Sundman, R. Sandström, C. Qiu, New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti–Ni system, *Acta materialia* 47(12) (1999) 3457-3468.
- [123] C.-H. Chen, 富鈦鈦鎳形狀記憶合金箔帶麻田散體變態及其性能之研究, 2012.