

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis



富鈦高溫形狀記憶合金  $Ti_{52-x}Ni_{48}Hf_x$  ( $x=5, 10, 15$ ) 箔

帶之時效熱處理對相變態溫度與機械性能研究

Effect of Aging Treatment on Transformation  
Temperature and Mechanical Properties of Ti-rich  $Ti_{52-x}Ni_{48}Hf_x$  ( $x=5, 10, 15$ ) High Temperature Shape Memory  
Alloy Ribbons

曾宥睿

Yu-Jui Tseng

指導教授：陳志軒 博士

Advisor: Chih-Hsuan Chen, Ph.D.

中華民國 114 年 8 月

August, 2025





## 致謝

兩年的時間在一晃眼間就結束了，碩一時接觸不熟悉的材料領域，從修習電子顯微鏡以及表面熱處理開始了解材料有關的基本知識，碩二時開始研究論文相關的實驗，也在論文、與教授討論、以及同儕合作過程中學習到解決問題與相互幫助的能力，這兩年非常充實且收穫滿滿。

首先要感謝我的家人，在這二年間，支持我攻讀碩士學位，讓我無後顧之憂，可以專心在研究上著墨，也在有困難時第一時間給予關心與鼓勵，讓我更有動力面對各種挑戰。

感謝陳志軒教授，除了平時會關心實驗進度外，在研究時也會適時在實驗陷入瓶頸時給予方向，也常在討論時補充一些專業知識與更深度的討論，並進行有關實驗的探討，實驗方面也有很大的彈性讓我參與一些專業的實驗，例如 TEM、SEM、PIPS 等等難得的機會，我在之中珍惜這些實驗也收穫頗豐，老師對實驗方面等等的批判與嚴謹研究精神也深深影響著我，對於實驗時有更完善的規劃。

感謝實驗室的各個成員，我們一起面對搬遷實驗室與進行各個實驗，感謝大家的合作，事情才得以順利的完成，念虎、懿庭學長在實驗時耐心的指導與討論，繼光、柏瑞、日造在平時的互相幫助，還有學弟的支援，都是實驗上不可或缺的一部份，真的很感謝實驗室的大家，也希望大家順利畢業，鵬程萬里。

## 摘要



本研究使用快速冷凝製程(熔旋噴鑄)製備一系列之富 Ti 之 TiNiHf 形狀記憶合金，成分为  $Ti_{52-x}Ni_{48}Hf_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) 形狀記憶合金，探討成分組成與時效處理對材料之相變態溫度、形狀記憶效應、超彈性及微結構之影響。本研究結果顯示，加入越多第三元素(Hf)會使試片在快速凝固中不易結晶，在 5000rpm 條件下 Hf10、Hf15 5000rpm as-spun 大部分區域呈現非晶態，為結晶狀態的 Hf5 5000 rpm 與 2000 rpm 樣品，也因快速冷凝所導入之高差排密度與缺陷，而未觀察到明顯相變態行為，在 500 °C 热處理後隨時間增加，相變態溫度皆往高溫移動，且在 24 小時候趨於飽和。箔帶樣品整體表現出優於塊材的熱循環穩定性，相變溫度最大變化在 7 °C 以內，其中以 15 分鐘短時間熱處理之箔帶穩定性最佳。Hf5 與 Hf10 試片在 15 分鐘熱處理後可回復應變分別達 5.89% 與 6.03%，而 Hf15 則需 1 小時熱處理後方可達 4.82%，在相同應力條件下，Hf 含量越高，其可回復應變越小，主要因高 Hf 含量造成內應力上升與 compound twin 密度增加。超彈性行為方面則觀察到，隨 Hf 含量增加，其臨界應力由 520 MPa 上升至 610 MPa，此現象與 Hf 元素造成晶格扭曲 (lattice distortion) 有關，進一步提高了應力誘發麻田散體所需之應力。微結構觀察結果指出，Hf5 2000 rpm 樣品經 500 °C 热處理 24 小時後產生  $(Ti,Hf)_2Ni$  析出物，尺寸約為 50–100 nm，並與基地具整合性 (coherent)，對材料仍具有良好的基地強化效果。然而，過長時效處理導致析出相成長，使得可回復應變較短時間 (15min) 處理樣品略低，顯示短時間熱處理能兼顧析出強化與形狀記憶性能，為未來應用開發之重要依據。

**關鍵字：**熔旋噴鑄製程、富鈦鈦鎳鉻形狀記憶合金箔帶、麻田散體相變態、時效處理、形狀記憶效應

## Abstract



This study utilized rapid solidification processing (melt spinning) to fabricate a series of Ti-rich TiNiHf shape memory alloys with compositions of  $Ti_{52-x}Ni_{48}Hf_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ), aiming to investigate the effects of composition and aging treatment on phase transformation temperature, shape memory effect, superelasticity, and microstructure. The results show that increasing the amount of the third element (Hf) hinders crystallization during rapid solidification. Under the 5000 rpm condition, the as-spun Hf10 and Hf15 ribbons exhibited predominantly amorphous structures. Even the crystalline Hf5 5000 rpm and all 2000 rpm ribbons did not exhibit phase transformation behavior due to the high density of dislocations and defects introduced by rapid solidification. After aging at 500 °C, the phase transformation temperatures increased with aging time and tended to saturate after 24 hours. The ribbon samples showed better thermal cycling stability compared to bulk alloys, with a maximum transformation temperature shift within 7 °C. Among all conditions, ribbons subjected to short-time aging (15 minutes) exhibited the best stability. The recoverable strain reached 5.89% and 6.03% for Hf5 and Hf10 samples aged for 15 minutes, respectively, while Hf15 required 1 hour of aging to reach 4.82%. At the same stress level, higher Hf content led to lower recoverable strain, primarily due to increased internal stress and higher compound twin density. Regarding superelastic behavior, the critical stress increased from 520 MPa to 610 MPa with increasing Hf content. This phenomenon is attributed to the lattice distortion induced by Hf addition, which raises the stress required to trigger the martensitic transformation. Microstructural analysis revealed that in the Hf5 2000 rpm sample aged at 500 °C for 24 hours,  $(Ti,Hf)_2Ni$  precipitates with sizes ranging from 50 to 100 nm were formed and exhibited coherent interfaces with the matrix, contributing to matrix strengthening. However, prolonged aging led to precipitate coarsening, resulting in lower recoverable strain compared to the

15-minute aged samples. This indicates that short-time aging effectively balances precipitation strengthening and shape memory performance, serving as an important reference for future material development.



**Keywords:** Melt-spinning process 、Ti-rich TiNiHf shape memory alloy ribbons 、  
Martensitic transformation 、Aging treatment 、Shape memory effect

# 目次



1 致謝 .....	i
2 摘要 .....	ii
3 Abstract .....	iii
4 目次 .....	v
5 圖次 .....	viii
6 表次 .....	xii
1 第一章 前言 .....	1
2 第二章 文獻回顧 .....	2
2.1 形狀記憶合金簡介 .....	2
2.1.1 麻田散體相變態 .....	3
2.1.2 形狀記憶效應 .....	7
2.1.3 超彈性 .....	8
2.2 TiNi 基形狀記憶合金 .....	9
2.2.1 Ti-Ni 基 SMAs 添加第三元素之影響 .....	13
2.2.2 TiNiHf 形狀記憶合金 .....	15
2.3 快速冷凝製程(熔旋噴鑄) .....	17
2.3.1 快速冷凝製程簡介 .....	17
2.3.2 快速冷凝製程 .....	19
3 第三章 實驗方法 .....	23
3.1 合金製備與熔煉 .....	23
3.1.1 真空電弧熔煉 .....	24
3.1.2 均質化處理 .....	26
3.2 快速冷凝製程(熔旋噴鑄) .....	28



3.2.1 預噴合金切割 .....	28
3.2.2 石英管製備 .....	29
3.2.3 製備形狀記憶合金箔帶 .....	31
3.3 箔帶熱處理 .....	33
3.4 溫度誘發相變態行為觀察 .....	35
3.5 形狀記憶效應 .....	36
3.6 微結構觀察及成分分析 .....	37
3.6.1 掃描式電子顯微鏡 .....	38
3.6.2 穿透式電子顯微鏡 .....	40
3.7 超彈性實驗 .....	41
4 第四章 結果與討論 .....	42
4.1 成分比較與討論 .....	42
4.1.1 EDS 結果 .....	42
4.1.2 EPMA 結果 .....	43
4.2 微結構與晶體結構觀察 .....	46
4.2.1 塊材微結構觀察 .....	47
4.2.2 箔帶微結構觀察 .....	48
4.2.3 穿透式電子鏡探討(TEM) .....	52
4.2.4 箔帶晶體結構觀察 .....	54
4.2.5 小結 .....	56
4.3 热誘發相變行為觀察 .....	57
4.4 热循環穩定性 .....	68
4.4.1 小結 .....	72
4.5 箔帶形狀記憶效應 .....	72
4.5.1 热處理時間與微結構對可回復應變影響 .....	79
4.5.2 不同 Hf 含量對可回復應變影響 .....	79



4.5.3 不同轉速對可回復應變影響 .....	80
4.5.4 Hf5 2000rpm 500°C 不同熱處理時間形狀記憶效應比較 .....	82
4.6 箔帶超彈性 .....	83
5 第五章 結論 .....	86
6 第六章 參考文獻 .....	88

# 圖次

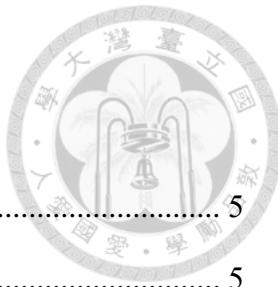


圖 2.1 序化與非序化結構 .....	5
圖 2.2 應力與相變態溫度關係圖[39] .....	5
圖 2.3 沃斯田體相與麻田散體相簡圖 .....	6
圖 2.4 形狀記憶合金熱彈性麻田散體相變態晶體結構與物理量隨相變態變化與溫度關係示意圖[40] .....	6
圖 2.5 形狀記憶效應示意圖[40] .....	7
圖 2.6 超彈性應力應變圖[40] .....	8
圖 2.7 超彈性示意圖[40] .....	9
圖 2.8 鈦鎳合金塊材的麻田散體相變開始溫度隨成分變化圖[41] .....	10
圖 2.9 鈦鎳二元相圖[42] .....	11
圖 2.10 TiNi 基形狀記憶合金相變態過程[44] .....	12
圖 2.11 TiNi 系統 B2(CsCl 型)、B19(orthorhombic)、B19'(monoclinic) 晶體結構示意圖[43] .....	13
圖 2.12 Ti-Ni 基合金加入 Hf 或 Zr 或 Pd 對 $M_s$ 溫度影響[47] .....	14
圖 2.13 Ti-Ni 基合金加入 Zr 或對相變態溫度影響[45] .....	14
圖 2.14 Ti-Ni 基合金加入 V 或 Cr 對 $M_s$ 溫度影響[47] .....	15
圖 2.15 Ti-Ni 基合金加入 Hf 對 $M_p$ 溫度影響[39] .....	16
圖 2.16 TiNiHf、TiNiZr 合金熱循環穩定性[39] .....	17
圖 2.17 平面流熔鑄裝置圖[50] .....	18
圖 2.18 雙輶式熔旋鑄造系統[52] .....	19
圖 2.19 熔旋噴鑄示意圖[55] .....	21
圖 2.20 熔旋噴鑄設備與參數示意圖[54] .....	21
圖 2.21 輪轉速與箔帶厚度關係圖[54] .....	22
圖 2.22 噴出壓力和加熱溫度對箔帶厚度關係圖[54] .....	22



圖 3.1 電子天平(METTLER TOLEDO XP205) .....	24
圖 3.2 VAR 設備 .....	25
圖 3.3 VAR 銅模 .....	26
圖 3.4 均質化石英管 .....	27
圖 3.5 管型爐 .....	27
圖 3.6 快速冷凝裝置 .....	28
圖 3.7 快速切割機 .....	29
圖 3.8 噴塗氮化硼之石英管 .....	30
圖 3.9 Combat Boron Nitride Aerosol Spray .....	30
圖 3.10 快速冷凝裝置腔體內部圖 .....	32
圖 3.11 箔帶噴出瞬間 .....	33
圖 3.12 真空封管設備 .....	34
圖 3.13 鹽浴爐 .....	34
圖 3.14 TA Instruments DSC25.....	35
圖 3.15 溫度誘發形狀記憶合金相變態及特徵溫度 .....	36
圖 3.16 DMA 動態分析儀 .....	37
圖 3.17 Buehler SimpliMet 4000 .....	39
圖 3.18 Buehler KonductoMet mounting compound .....	39
圖 3.19 鑽石拋光機(Buehler MINIMET 1000) .....	40
圖 3.20 拉伸機 .....	41
圖 4.1 Hf <sub>5</sub> 塊材、箔帶 BSE 影像 .....	46
圖 4.2 Hf <sub>10</sub> 塊材、箔帶 BSE 影像 .....	46
圖 4.3 Hf <sub>15</sub> 塊材、箔帶 BSE 影像 .....	46
圖 4.4 Hf <sub>5</sub> (a)、Hf <sub>10</sub> (b)、Hf <sub>15</sub> (c)塊材 BSE 影像 .....	48
圖 4.5 (a)Hf <sub>5</sub> 5000rpm as spun (b) Hf <sub>5</sub> 2000rpm as spun .....	50
圖 4.6 Hf <sub>5</sub> 5000rpm 500 度時效 168hr .....	51



圖 4.7 (a)Hf5 2000rpm 500 度時效 168hr (b)局部放大 .....	51
圖 4.8 Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基地明場影像與高倍率放大圖 .....	53
圖 4.9 Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基地明場與選區繞射圖 .....	53
圖 4.10 Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基底與析出物之 HRTEM 與 FFT...	54
圖 4.11 箔帶 5000rpm as spun XRD 結果 .....	55
圖 4.12 箔帶 2000rpm as spun XRD 結果 .....	56
圖 4.13 (a)Hf5、Hf10、Hf15 塊材相變溫度曲線(b)塊材相變溫度( $M_p$ )隨 Hf 含量變化圖 [57] .....	61
圖 4.14 Hf5、10、15，2000rpm as spun 相變態溫度圖 .....	62
圖 4.15 Ti47Ni48Hf5 5000rpm 箔帶不同時間 500°C 热處理時效相變態溫度圖 (a) 降溫 (b)升溫 DSC 曲線 .....	63
圖 4.16 Ti42Ni48Hf10 5000rpm 箔帶不同時間 500°C 热處理時效相變態溫度圖 (a)降溫 (b)升溫 DSC 曲線 .....	64
圖 4.17 Ti37Ni48Hf15 5000rpm 箔帶不同時間 500°C 热處理時效相變態溫度圖 (a)降溫 (b)升溫 DSC 曲線 .....	65
圖 4.18 Ti47Ni48Hf5 5000rpm 箔帶 500°C 热處理時效 168 小時之 Partial cycle ..	66
圖 4.19 Ti47Ni48Hf5 5000rpm 箔帶 500°C 不同時效時間相變態溫度趨勢圖 .....	66
圖 4.20 Ti42Ni48Hf10 5000rpm 箔帶 500°C 不同時效時間相變態溫度趨勢圖 .....	67
圖 4.21 Ti37Ni48Hf15 5000rpm 箔帶 500°C 不同時效時間相變態溫度趨勢圖 ....	67
圖 4.23 塊材熱循環穩定性圖 .....	69
圖 4.24 Hf5 箔帶熱循環穩定性 .....	70
圖 4.25 Hf10 箔帶熱循環穩定性 .....	71
圖 4.26 Hf15 箔帶熱循環穩定性 .....	71
圖 4.27 (a)Hf5、(b)Hf10、(c)Hf 15 5000rpm as spun 形狀記憶曲線 .....	75
圖 4.28 Hf5 形狀記憶效應與可回復應變及不可回復應變圖 .....	75
圖 4.29 Hf10 形狀記憶效應與可回復應變對不可回復應變圖 .....	76



圖 4.30 Hf15 形狀記憶效應與可回復應變對不可回復應變圖 .....	76
圖 4.31 Hf5、10、15，500°C 热處理 15min 可回復應變比較圖 .....	77
圖 4.32 Hf5、10、15，500°C 热處理 1hr 可回復應變比較圖 .....	77
圖 4.33 箔帶 CC 圖(a.Hf5、b.Hf10、c.Hf15) .....	78
圖 4.34 Ti47Ni48Hf5 500°C 時效 15min 不同轉速(5000、2000rpm)應力應變圖 .....	81
圖 4.35 箔帶厚度分布圖 .....	82
圖 4.36 Ti47Ni48Hf5 2000rpm 不同熱處理時間(15min、24hr)應力應變圖 .....	83
圖 4.37 Hf5 5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶超彈性曲線 .....	84
圖 4.38 Hf10 5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶超彈性曲線 .....	84
圖 4.39 Hf15 5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶超彈性曲線 .....	85

# 表次

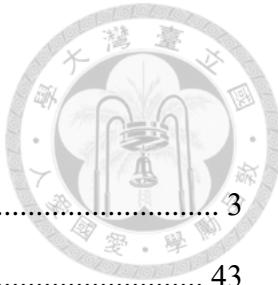


表 2.1 TiNi 基與 Cu 基記憶合金性能整理[38] .....	3
表 4.1 塊材 EDS 結果.....	43
表 4.2 Hf <sub>5</sub> EPMA 結果 .....	44
表 4.3 Hf <sub>10</sub> EPMA 結果 .....	45
表 4.4 Hf <sub>15</sub> EPMA 結果 .....	45



## 第一章 前言

形狀記憶合金 (Shape Memory Alloys, SMAs) 因其獨特的相變特性，展現出形狀記憶效應與超彈性[6, 7]等力學行為，近年來已被視為一類具高度應用潛力的應用材料。該類材料能在特定溫度環境下恢復成原始形狀，並因具備良好的機械性能與熱穩定性而廣泛被應用於多種高端領域。舉例而言，在醫療器材方面，鈦鎳基合金已成功應用於製作血管支架、齒顎矯正器及骨科植入材等產品，其兼具生物相容性與高強度[8, 9]；航太產業則採用該材料開發可變翼結構與抗震系統[10]。此外，形狀記憶合金也可應用在消費性產品如眼鏡鏡架中，憑藉變形後可回復原始形狀的特性，提升產品耐用度。

近年來，一項備受關注的應用趨勢是形狀記憶合金於固態冷媒領域的發展。據統計，全球空調與冷凍系統消耗約 25%以上的能源，而傳統氣態冷媒（如 R-11、R-12、R-22 等氯氟烴）對環境造成嚴重負面影響，包括臭氧層破壞與溫室效應。相較之下，形狀記憶合金利用材料在外力變形時產生的彈熱效應 (Elastocaloric Effect) 實現製冷，展現出高效率且環境友善的潛能[11, 12]。此固態製冷技術被視為次世代冷卻技術的重要發展方向之一。

近年來 TiNiHf 形狀記憶合金塊材之研究皆集中於富鎳(Ni > 50 at.%) [13-15] 之或等原子比之合金[16]，或著重於 TiNiHf 箔膜[3]、TiNiHfCu 塊材等研究[4, 5]，且研究上仍無對於富鈦之 TiNiHf 之形狀記憶合金箔帶有相關研究，固本研究將以快速冷凝製程製備箔帶，探討其性質並對其進行討論。

## 第二章 文獻回顧



### 2.1 形狀記憶合金簡介

形狀記憶合金是一類具備獨特相變行為的材料，能夠在特定溫度下回復至原始形狀。其機制源自麻田散體與母相之間的可逆相變，透過熱或力的等方式來驅動晶體結構轉換，進而實現形狀的記憶與回復，也稱為形狀記憶效應或超彈性。在加熱或卸載過程中，材料會釋放儲存的變形能，展現出良好的回復能力與高能量吸收特性。由於這種材料能在多次循環中表現出穩定且可控制的變形行為，因此具有高度應用潛力於精密控制的先進工程系統中。

自 20 世紀初期起，形狀記憶合金的相關研究便受到科學界關注。1932 年，Arne Ölander 首次觀察到某些合金在受熱後可恢復原始形貌的特性[17]，而當時尚未出現「形狀記憶」一詞。直到 1941 年，Vernon 才正式提出此行為的概念[18, 19]，並首次將其應用於牙科材料領域。1961 年，美國海軍兵工實驗室的 William Buehler 和 Frederick Wang 在研究過程中發現鈦鎳合金展現出形狀記憶效應[20]，名稱結合其主要成分 (Ni、Ti) 與發現地點 (Naval Ordnance Laboratory)，將此材料命名為 Nitinol。進入 1970 至 1980 年代，隨著對材料性質的深入理解，形狀記憶合金開始廣泛應用於多元技術領域，特別是在工業[21, 22]、汽車[23, 24]、航太技術[25-27]及微型致動器與微機電系統 (MEMS) [28-31]等方面均展現出高度潛力。這一大階段也伴隨著對合金配方與製程的持續優化，推動材料性能大幅成長。自 1990 年代以來，形狀記憶合金的發展進一步加速，尤其在生醫工程與精密機械領域的應用日益成熟。同時也出現如鐵基[32-34]銅基[35-38]等成本較低的形狀記憶合金，由表 2.1 可知在 Cu-Zr-Al、Cu-Al-Ni 雖成本較低，然而考量其相對較差的穩定性與性能，目前仍以鈦鎳基材料為主流研究與應用對象。

表 2.1 TiNi 基與 Cu 基記憶合金性能整理[38]



	NiTi	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 <sup>3</sup> )	6400–6500	7540–8000	7100–7200	
Latent heat (J/Kg)	19000–32000	7000–9000	7000–9000	
Electrical resistivity (10 <sup>6</sup> Ωm)	0.5–1.1	0.07–0.12	0.1–0.14	
Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /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 <sup>6</sup> ) (Mpa)	350	270	350	
Maximum transformation strain (%)	$N = 1$ $N < 10^2$ $N < 10^5$ $N < 10^7$	6–8 6–8 2–4 (3) 0.5	4–6 4 4	5–6 4
Normal number of thermal cycles	> 10 <sup>5</sup>	> 10 <sup>4</sup>	> 5 × 10 <sup>3</sup>	
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	

## 2.1.1 麻田散體相變態

形狀記憶效應 (Shape Memory Effect, SME) 主要源於材料內部所發生的可逆的熱彈性麻田散體相變態 (Martensitic Transformation, MT) 與其逆變態 (Reverse Transformation) 之機制。因此，形狀記憶合金 (Shape Memory Alloys, SMAs) 包含以下功能特性，包括原子序化 (Atomic Ordering)、自我調適機制 (Self-accommodation)、晶體學可逆的熱彈性相變態 (Thermoelastic Martensitic Transformation with Crystallographic Reversibility)，以及非擴散性相變態 (Diffusionless Transformation) 等。

形狀記憶合金在不同溫度時會處在不同的相，高溫時為沃斯田體相 (Austenite Phase) 也稱為母相，低溫時為麻田散體相 (Martensite Phase)，兩者皆為有序結構，表示在晶格中原子有固定的排列方式，也因為兩者皆是序化結構如圖 2.1 所示，因此有更好的彈性限度與強度，而麻田散體相變態可以透過溫度變化或施加外部應



力來誘發，換句話說，應力的施加與溫度的降低都可作為母相相變為麻田散體的驅動力，而這兩相之間存在一種線性關係，稱為「克勞修斯方程式 (Clausius-Clapeyron)」，並在應力-溫度 (S-T) 圖上呈現為一直線，如圖 2.2 所示。

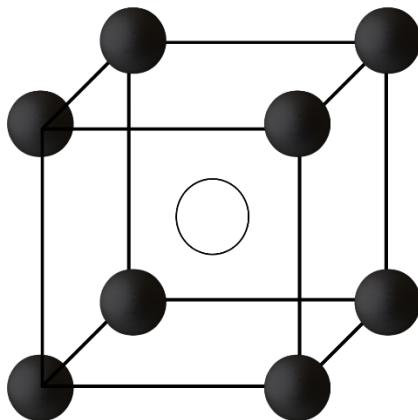
如圖 2.3，左圖母相為正立方體結構，晶格為規則排列，當溫度下降或有外力介入時，某些兄弟晶會變得較具能量優勢，並會以犧牲不具方位優勢的兄弟晶的方式成長，此過程稱為「麻田散體重定向」。麻田散體的重定向與去雙晶化皆會引起宏觀形狀的變化，並導致形狀記憶效應與超彈性的出現，圖 2.3 四個兄弟晶之晶體結構皆相同，只有方向不同。

在無外力下，如圖 2.4，形狀記憶合金可透過降溫進行誘發麻田散體相變態，當環境溫度降至麻田散體相變態開始溫度( $M_s$ )時，形狀記憶合金開始發生麻田散體相變態，並於溫度降至麻田散體相變態結束溫度( $M_f$ )時完成相變態。在此麻田散體相變態過程中會伴隨著潛熱釋放，當處於麻田散體相之形狀記憶合金升溫至沃斯田體(austenite)相變態開始溫度( $A_s$ )時，材料開始發生逆變態回母相(亦稱沃斯田體)，而於溫度達到沃斯田體相變態結束溫度( $A_f$ )時完成母相變態，並伴隨著吸收潛熱。



- A 原子
- B 原子
- 50%A 50%B

序化結構



非序化結構

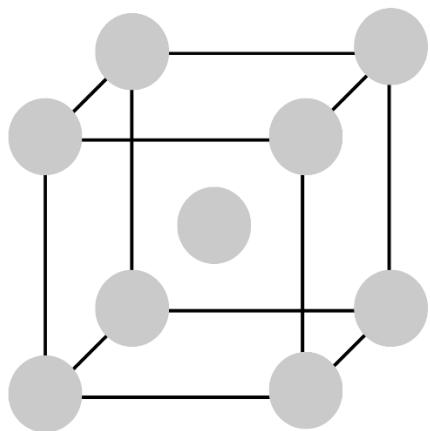


圖 2.1 序化與非序化結構

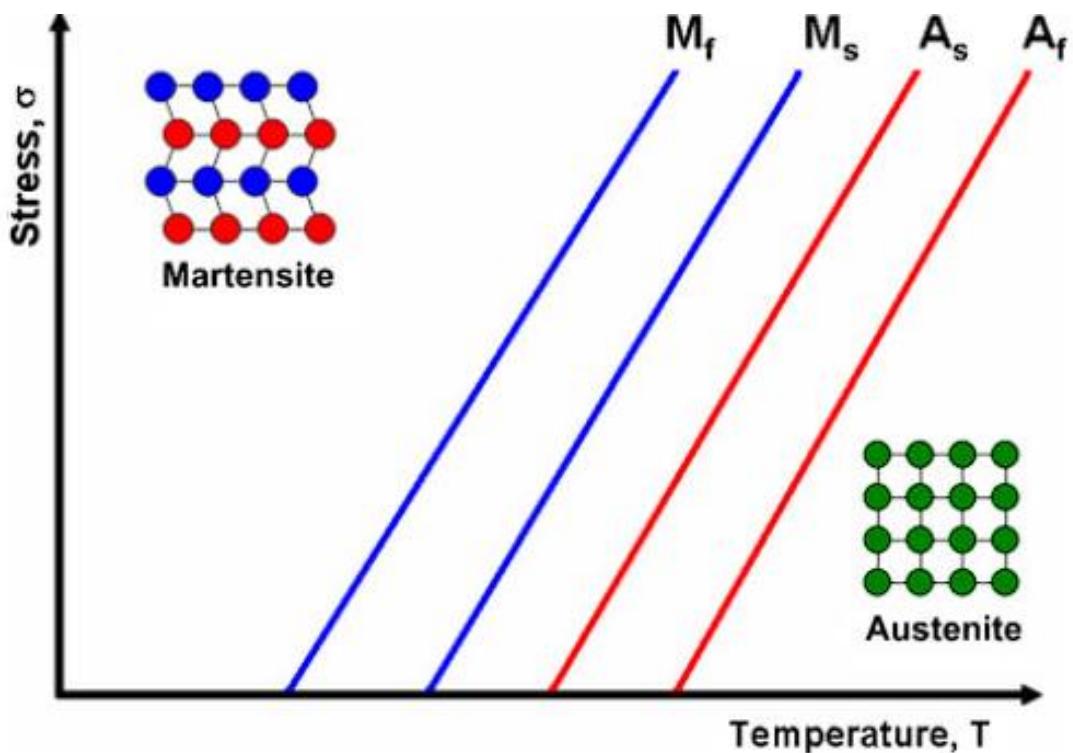


圖 2.2 應力與相變態溫度關係圖[39]

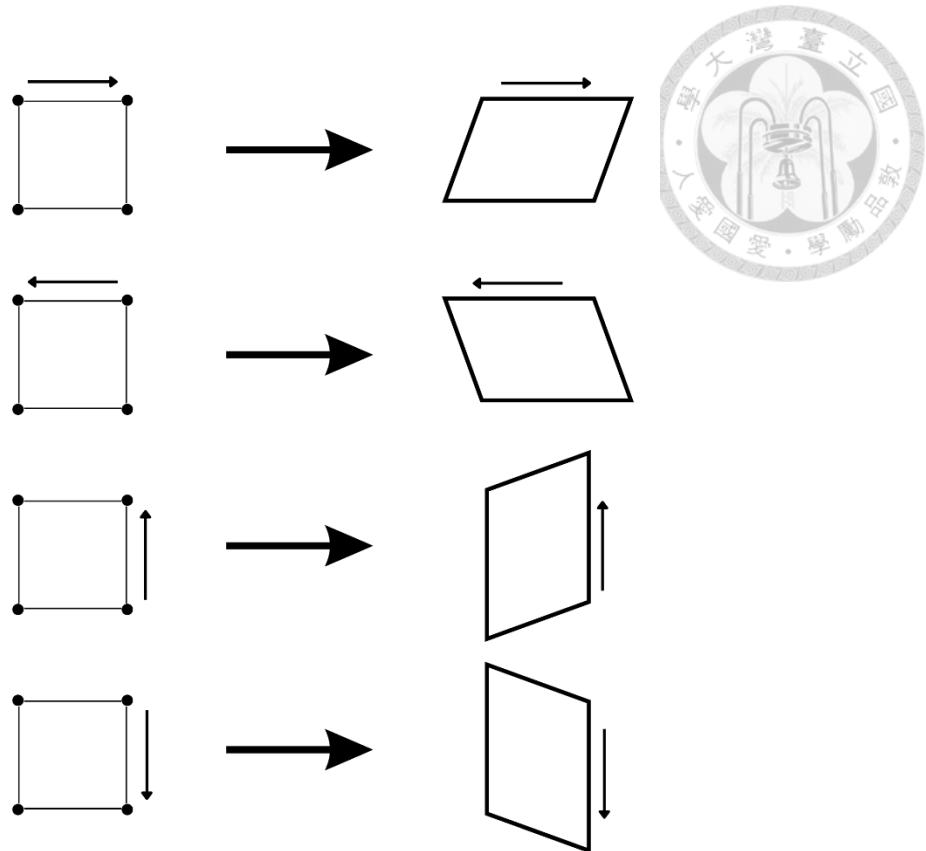


圖 2.3 沃斯田體相與麻田散體相簡圖

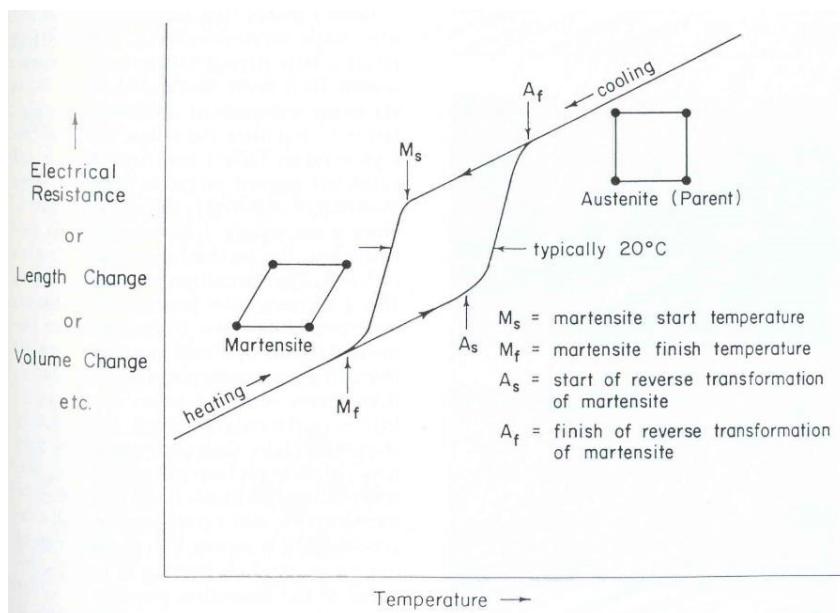


圖 2.4 形狀記憶合金熱彈性麻田散體相變態晶體結構與物理量隨相變態變化與溫度關係示意圖[40]



## 2.1.2 形狀記憶效應

形狀記憶效應是指記憶合金在低溫麻田散體相時受外力變形後，接著升溫至  $A_f$  溫度回到母相時，即可回復至初始的形狀。如圖 2.5，當形狀記憶合金在低於麻田散體完成溫度  $M_f$  溫度以下時，會歷經自我調適後形成不同方向的兄弟晶，這時若受一外力，兄弟晶間則會向受力方向成長，取代不同方位的兄弟晶，這時宏觀來看則是形狀記憶合金向受力方向延長或壓縮，產生受力方向之形變，若這時變形程度都在麻田散體變態之變形量，透過升溫至沃斯田體完成溫度以上，回到母相，則可回復初始狀態；麻田散體正逆相變的變態溫度並不完全一致，通常伴隨著一定程度的溫度偏移，這是因為為了克服相變過程中應變造成的彈性應變能，也就是所謂的溫度遲滯。

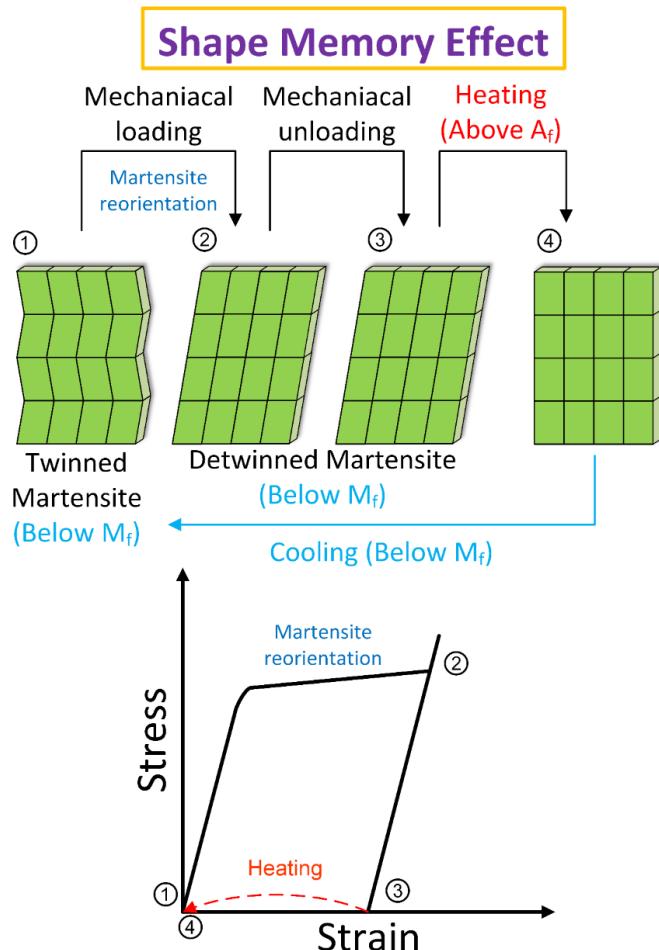


圖 2.5 形狀記憶效應示意圖[40]



### 2.1.3 超彈性

超彈性(Psuedoelasticity,PE)與溫度誘發麻田散體相變態機制不同，專指以應力使母相相變態為麻田散體，圖 2.6 所示。在應力施加時，合金由沃斯田體相相變態為麻田散體相，也稱為應力誘發麻田散體(Stress-induced martensite, SIM)，並在應力釋放後逆相變為沃斯田體相，回復至初始狀態。示意圖如圖 2.6，超彈性在施加應力時須維持在  $A_f$  溫度以上，確保合金完全為沃斯田體相，接著施加一應力，在母相的形狀記憶合金先出現母相之彈性變形，接著隨著應變增加，母相進行麻田散體相變態，相變為應力方向之兄弟晶，這時會出現應力保持不變而應變持續增加，若全部材料皆相變態為麻田散體相，則接著出現麻田散體相的彈性變形，當應力解除後，應力誘發之麻田散體隨之逆相變回母相，材料恢復至原始狀態；隨著環境溫度升高，高於  $A_f$  越多時，需要夠大的應力，才能使母相相變為麻田散體相，因此其上應力平台也會越高(圖 2.7)。

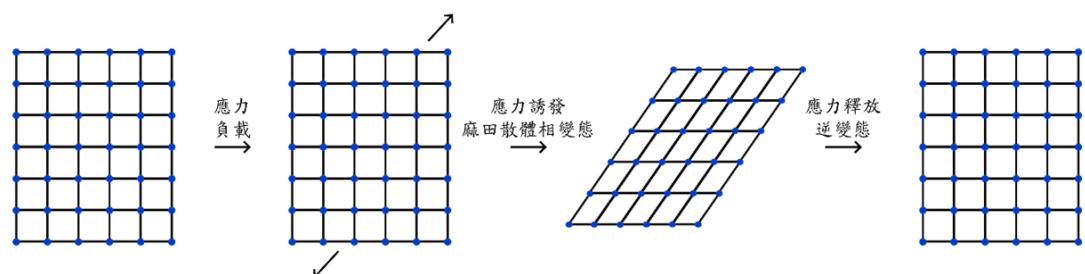


圖 2.6 超彈性示意圖[40]

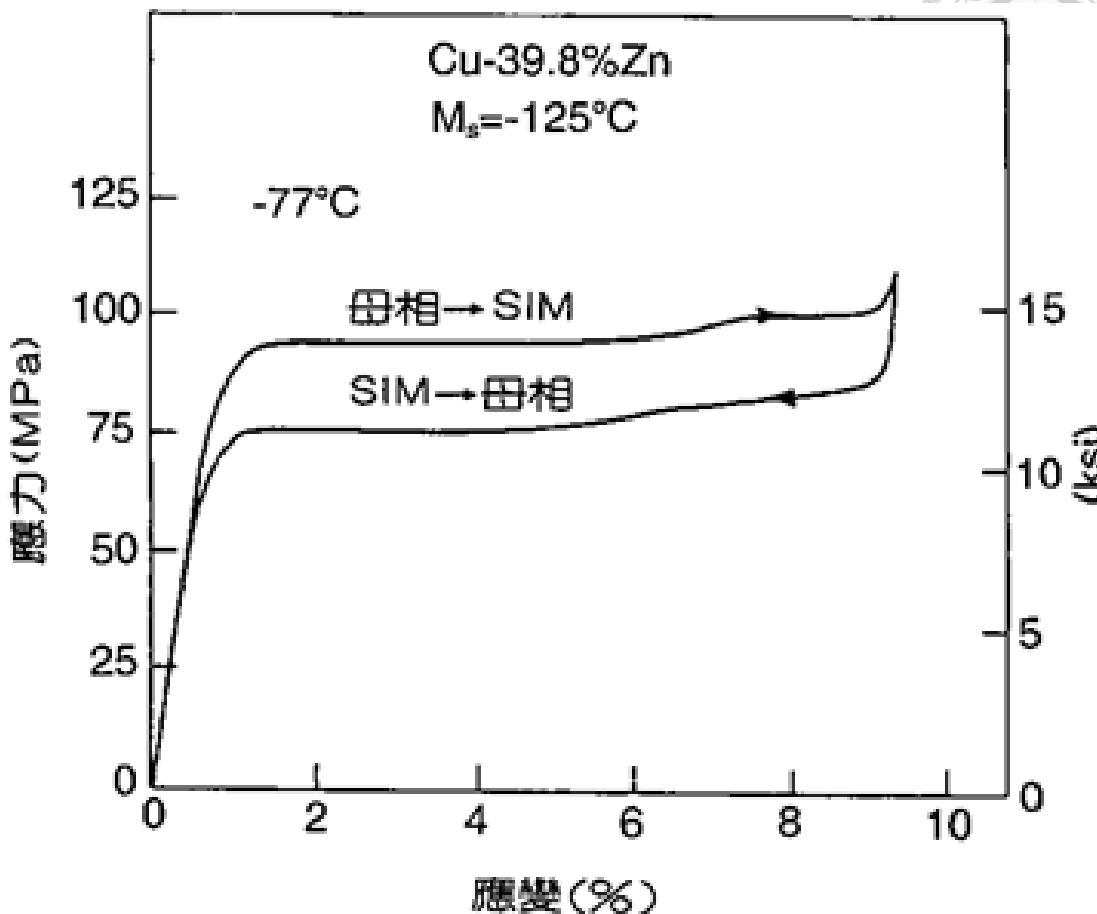


圖 2.7 超彈性應力應變圖[40]

## 2.2 TiNi 基形狀記憶合金

下圖 2.8 為 Ti-Ni 二元相圖，顯示不同成分與溫度條件下可能形成的相組織。其中，TiNi 相可於最高溫達  $1310^{\circ}\text{C}$  時穩定存在，並在  $1118^{\circ}\text{C}$  處出現最大範圍的穩定區域，因此於此溫度條件下進行合金製備更有利於形成大量 TiNi 相，其生成對於實現功能性行為至關重要；製程中亦可能析出  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  與  $\text{TiNi}_3$  等相，其中  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  易與氧反應形成  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ ，屬於不利的氧化物相；而  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  常於熱處理後析出，為一種亞穩相，可有效促進析出強化作用。

圖 2.9 為匯整不同文獻所統計之 Ti-Ni 塊材的麻田散體相變起始溫度 ( $M_s$ )。

圖 2.9 (a) 為早期研究中相變溫度與 Ni 含量的關係，其成分範圍介於 Ni 47% 至 53%，

以 Ni 50 at.%為分界，當富 Ti 區中隨 Ni 含量增加， $M_s$ 溫度明顯上升，在等原子成分處達最高點；而富 Ni 區則隨 Ni 增加， $M_s$ 呈明顯下降趨勢。Purdy 與 Parr[60]則報導不同成分下的  $M_s$  溫度變化不顯著，可能與當時測溫設備精度或量測方法有關。Hanlon 等與 Wasilewski 等的研究則顯示富 Ti 區溫度隨 Ni 含量略降，而超過 50 at.%後的富 Ni 區中， $M_s$  溫度急遽下滑。

圖 2.9(b)為近年研究所提供的數據，探討 Ni 48%至 51%區間的行為，可觀察到  $M_s$  溫度隨 Ni 含量增加而下降的趨勢；在富 Ti 區 ( $Ni \leq 50\%$ ) 中， $M_s$  溫度約穩定於 333 K 左右，變化不大；但當 Ni 含量超過 50%後， $M_s$  溫度快速下降，在 Ni 51%時降至約 210 K。綜合分析上述可知，TiNi 近等原子比合金的相變溫度對 Ni 含量相對敏感。當 Ni 含量低於 50% (富 Ti 區) 時， $M_s$  溫度較高且隨成分變動幅度有限；而在富 Ni 區， $M_s$  溫度則隨 Ni 含量增加而急劇下降，顯示相變溫度對富 Ni 合金成分更為敏感。

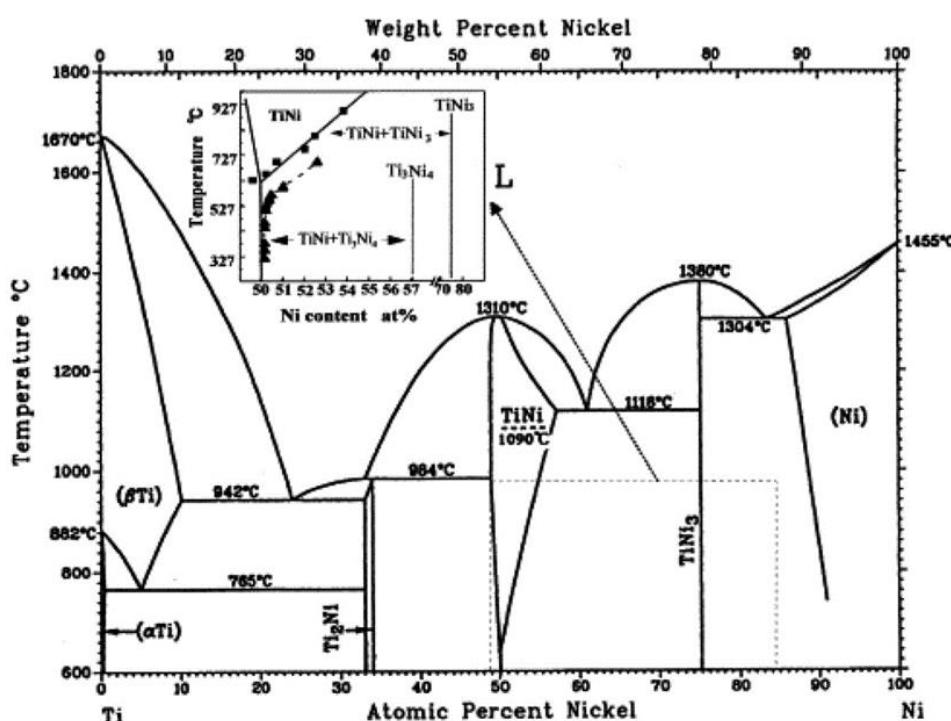


圖 2.8 鈦鎳二元相圖[41]

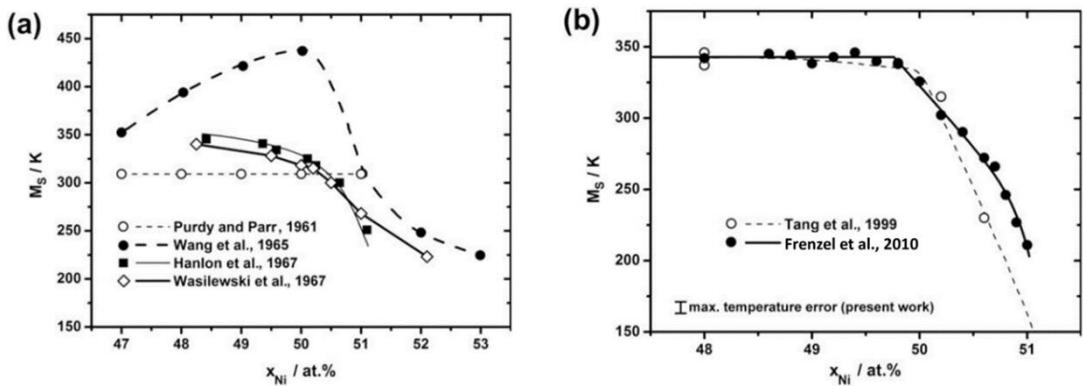


圖 2.9 鈦鎳合金塊材的麻田散體相變開始溫度隨成分變化圖[42]

麻田散體相分為三種結構：R、B19、B19'，大部分情況均可相變為 B19'相，但二元 TiNi 基形狀記憶合金添加第三元素、熱機處理等影響相變態行為時，如圖 2.10[44]，且其相變態行為可能會改變相變順序或行為，等原子比 TiNi 形狀記憶合金在室溫下為沃斯田體相 B2(CsCl)型序化結構，在此結構時有高度對稱性，如圖 2.11[43]，晶格常數為  $a=3.015\text{\AA}$ ，當溫度降低時，TiNi 合金會相變為麻田散體相；相變態行為主要分以下幾種。

B19'相為單斜(Monoclinic)結構，如圖 2.11[43]，此相變態因結構與母相差異較大，晶格相容性較差，因此其溫度遲滯相對較大，以 TiNi 合金而言，其溫度遲滯可達 30~40 度。

R 相最初研究認為是菱形(Rhombohedral)結構，屬於麻田散體相變的中間相，也就是某些麻田散體相變之順序為 B2-R-B19'，後經確認為三方(Trigonal)結構，R 相即是麻田散體相之一，R 相可透過添加少量 Fe、Al、Co 取代 Ni 在等原子比 TiNi 合或以熱處理手段後使  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  析出，形成應力場導致抑制麻田散體相變態，其特徵為遲滯相對 B19'來說極小，大約在 10 度左右。

B19 相為正交(Orthorhombic)結構，如圖 2.11[43]，常發生在 Ti-Ni-Cu 合金中，當  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$  合金中 Cu 大於等於 7.5%時，合金在降溫階段出現 B2-B19-B19'二階段相變，當 Cu 含量低於 5%時，二階段相變會不明顯難以以 X 光繞射觀察到，



因此可知 Cu 含量對於 B19 結構相當重要。

由上述可知，TiNi 合金均傾向由 B2-B19'，之間有可能直接相變態，也有可能歷經二階段相變，取決於合金內部成分與熱處理方式，如等原子比之 TiNi 合金，其相變態就是由 B2-B19'的一階相變，此種相變態行為擁有最大的超彈性應變量，但兩種相的晶格相容性也較差，容易造成缺陷累積導致疲勞破壞；而特定記憶合金如參雜 Fe 元素或富 Ni 之 TiNi 形狀記憶合金，則會出現 R 相，形成 B2-R-B19'的二階段相變，其晶格相容性優異但其超彈性應變量及潛熱較小；參雜 Cu 元素時則會出現 B19 相，形成 B2-B19-B19'的二階相變，其具有適中的超彈性性能及潛熱，介於上述兩者之間。

#### Martensitic Transformations in Ti-Ni-based Alloys

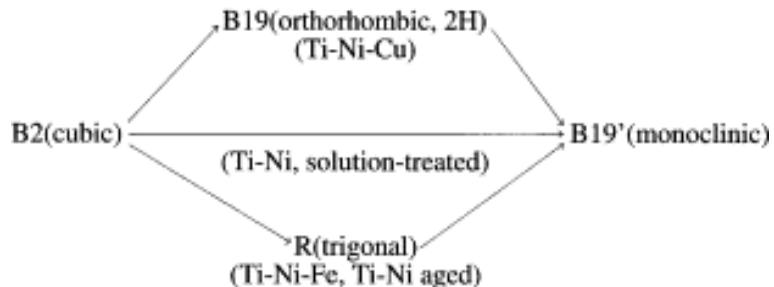


圖 2.10 TiNi 基形狀記憶合金相變態過程[44]

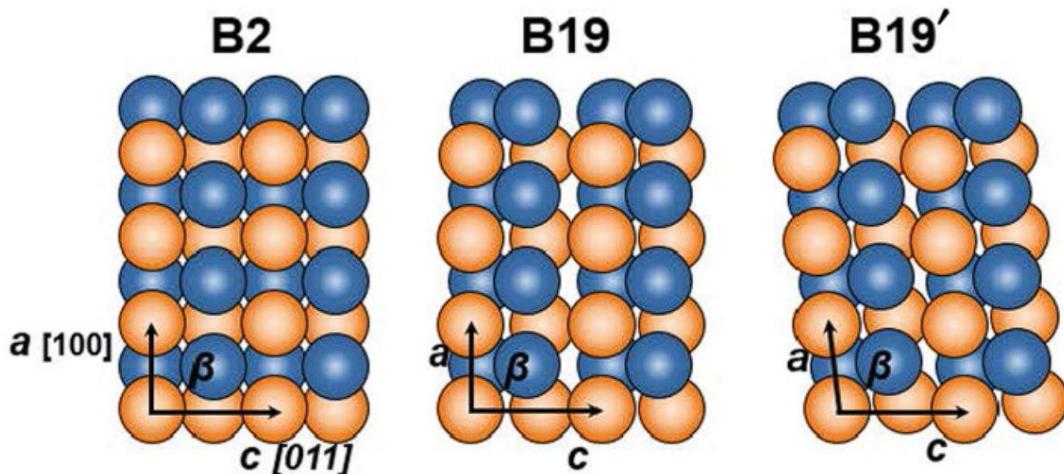


圖 2.11 TiNi 系統 B2(CsCl 型)、B19(orthorhombic)、B19'(monoclinic) 晶體結構示意圖[43]

### 2.2.1 Ti-Ni 基 SMAs 添加第三元素之影響

由於 Ti-Ni 形狀記憶合金麻田散體相變態溫度較低，僅能在 373k 左右使用，而添加不同元素進入 Ti-Ni 基 SMAs 中，會對於其性質有顯著的改變，包括相變態行為，微結構，機械性能等等都會因為添加元素進入而導致形狀記憶合金性質改變，如添加 Pd、Pt、Au、Zr、Hf 等元素進入，會導致相變態溫度升高，如圖 2.12，可發現藉由加入 Hf 或 Zr 或 Pd 等地參元素進入，皆可提升其  $M_s$  溫度，根據 Karaca 學者等人研究[39]， $Ti_{51-x}Ni_{49}Hf_x$  此合金每增加 1at%的 Hf， $M_p$  約增加  $20^{\circ}C$ ，且在 Hf 超過 10 at%左右時升溫斜率會略微增加，添加 Zr 也會有提升相變態溫度的效果，如圖 2.13，根據 Hsieh 學者研究[45]，當 Zr 大於 10 at%時，每增加 1 at%的 Zr， $M_s$  增加約  $18^{\circ}C$  左右。

同時添加 Fe、Co、Cr、V 等元素進入可使相變態溫度進一步降低，如圖 2.14 可知，在添加 Cr 或 V 元素可使  $M_s$  溫度降低，而添加 Cu 元素可能使相變態行為改變，如出現 B19、B19'等不同結構，Grossmann 等人研究 TiNiCu 合金[46]，發現

Cu 可提供熱循環穩定，減少熱遲滯等效果，提供未來記憶合金不同的參考策略。

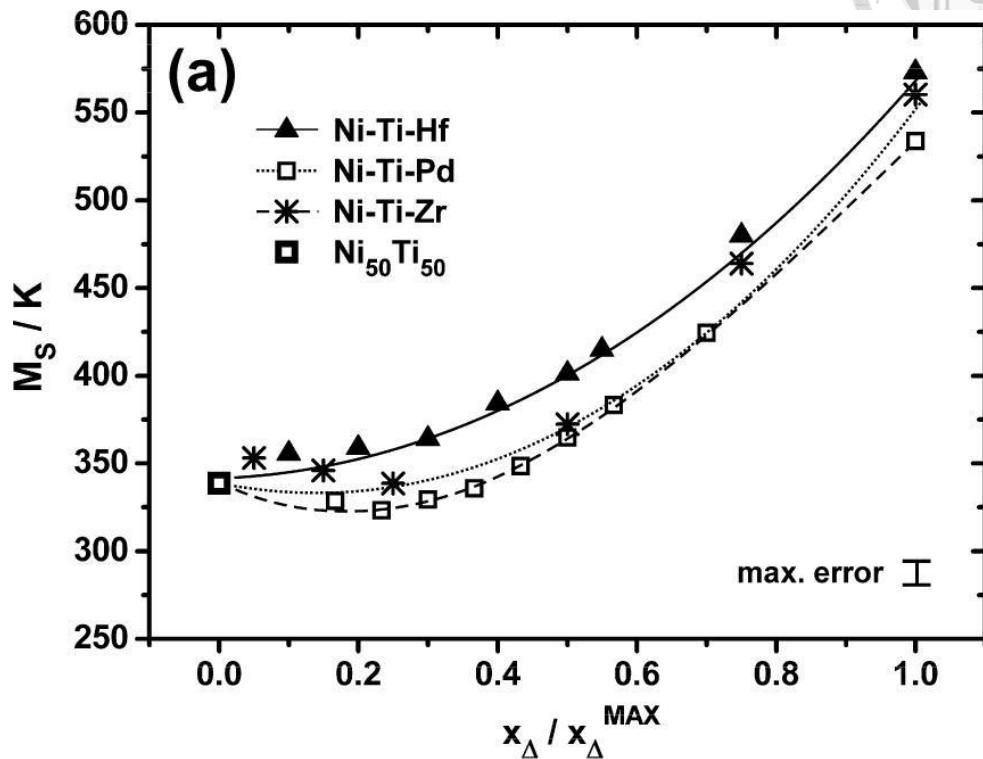


圖 2.12 Ti-Ni 基合金加入 Hf 或 Zr 或 Pd 對  $M_s$  溫度影響[47]

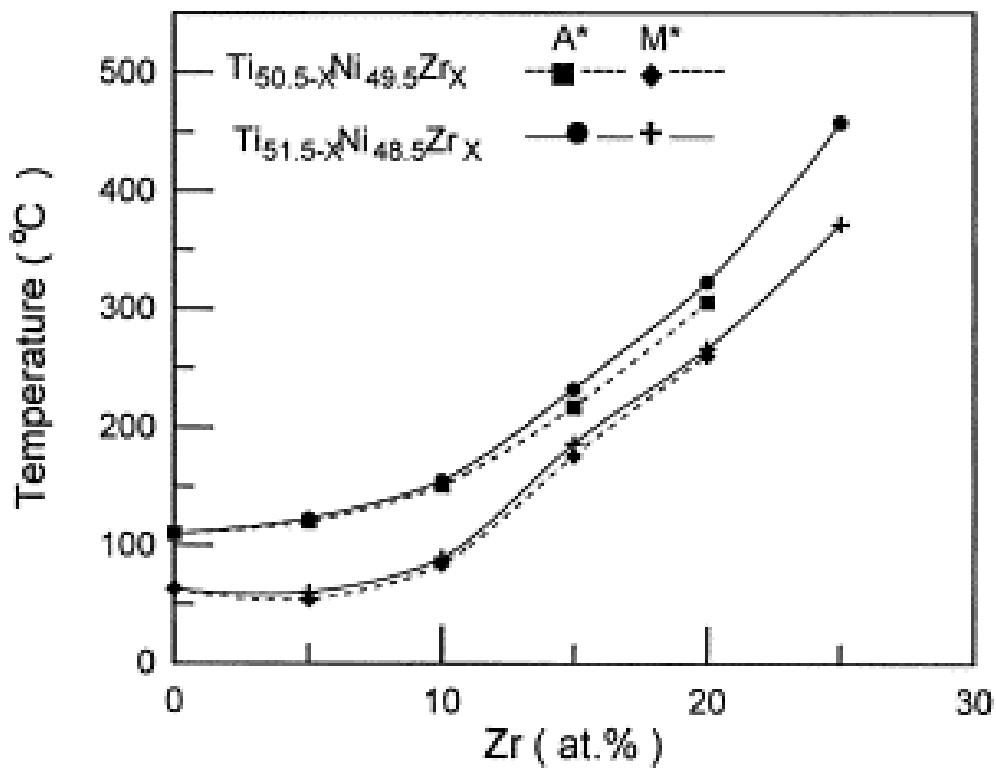


圖 2.13 Ti-Ni 基合金加入 Zr 對相變態溫度影響[45]

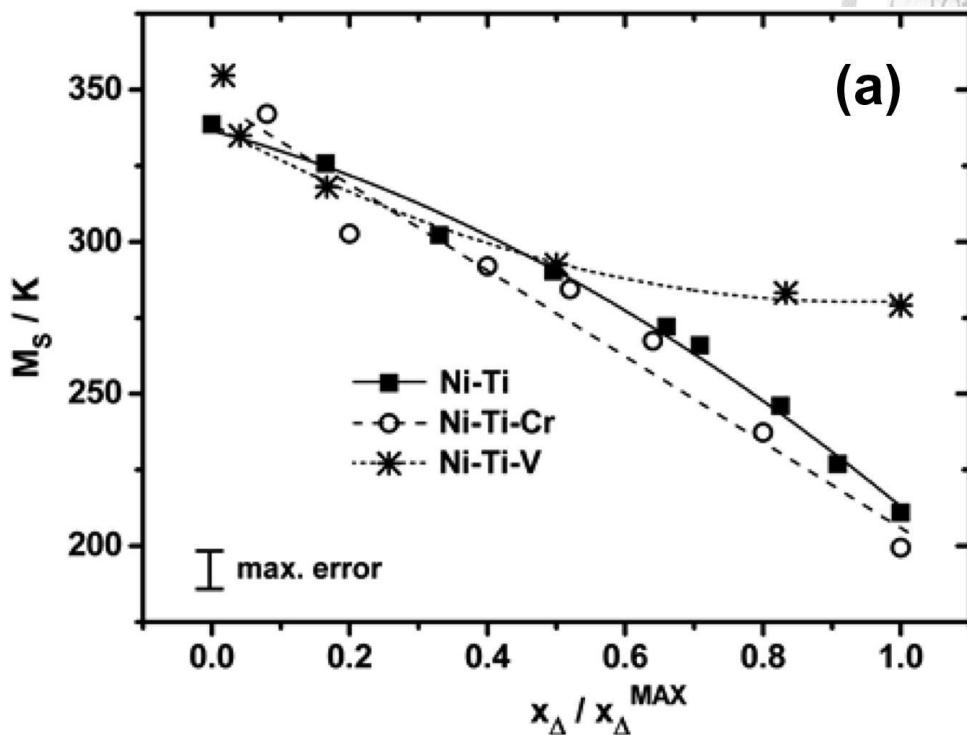
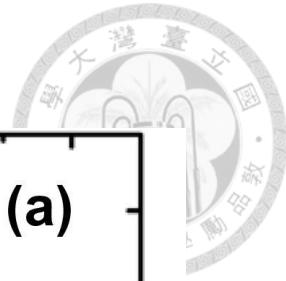


圖 2.14 Ti-Ni 基合金加入 V 或 Cr 對  $M_s$  溫度影響[47]

## 2.2.2 TiNiHf 形狀記憶合金

當前高溫形狀記憶合金 (HTSMA) 中，TiNiHf 合金因其優異相變溫度調控能力而備受關注。相較於含有 Pt、Pd 等貴金屬的系統，Hf 的成本相對較低，且添加少量 ( $>3$  at%) 即可顯著提升麻田散體相變溫度，如圖 2.15，特別在超過 10 at% 後， $M_s$  每增加 1 at% Hf 可提升約  $20^\circ\text{C}$ [39]。TiNiHf 合金在室溫下的延展性有限，但在高溫下可明顯改善，如在  $260^\circ\text{C}$  下變形可達 30%伸長率，且在形狀記憶回復方面表現良好， $\text{Ti}_{36}\text{Hf}_{15}\text{Ni}_{49}$  在室溫下可完全回復 3%應變， $80^\circ\text{C}$  下施加 6%應變下可以回復 80%。然而，其熱循環穩定性較差，經 20 次無應力熱循環後相變溫度可能下降達  $40^\circ\text{C}$ ，雙向形狀記憶效應(TWSME)在 10 次循環後損失約 50%。熱處理在 TiNiHf 系統中亦扮演關鍵角色，於  $700^\circ\text{C}$  热處理 20 小時可使析出物 $(\text{TiHf})_2\text{Ni}$ 大量生成，雖會導致  $M_s$  與  $A_s$  分別下降約  $70^\circ\text{C}$  與  $40^\circ\text{C}$ ，但有助於提升強度與回復性；在 Ni-rich 組成中，H phase 可進一步提升相變溫度至  $140^\circ\text{C}$  並改善穩定性。雖



然 TiNiZr 系統在成本與玻璃形成能力上具優勢[39]，但整體形狀記憶行為與回復性能普遍不如 TiNiHf，特別是在 Zr 含量高於 20 at% 時，回復應變能力大幅下降，且超過 30 at% 後幾乎無形狀記憶行為。

綜合來看，TiNiHf 合金具備作為下一代高溫致動材料的潛力，但仍需克服其高熱遲滯、加工性差與循環穩定性等問題。未來透過熱機處理優化、奈米結構控制與粉末冶金等製程改善，TiNiHf 合金將有機會成為具競爭力的 HTSMA 候選材料。

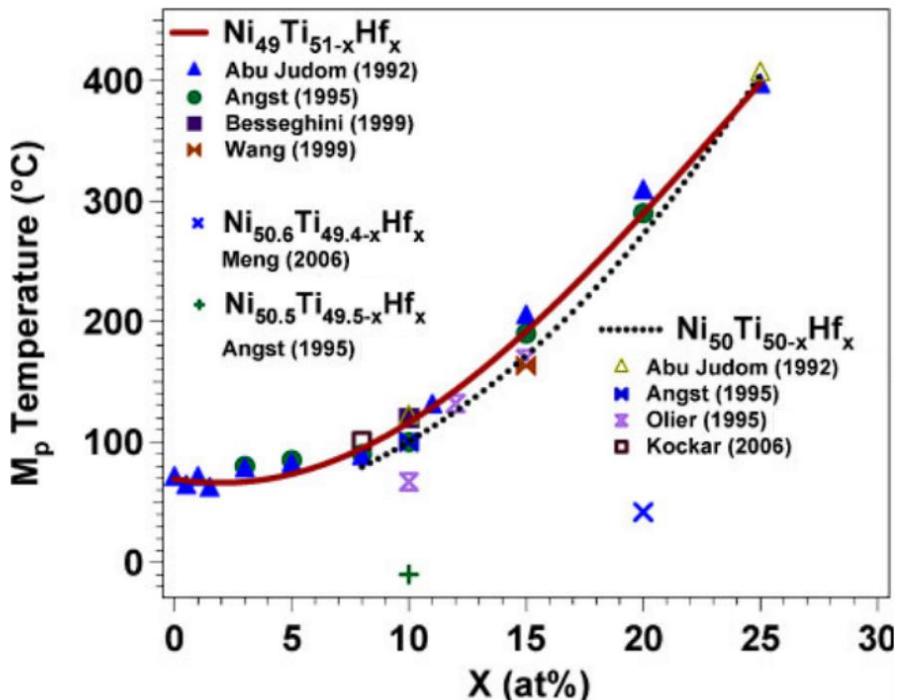


圖 2.15 Ti-Ni 基合金加入 Hf 對  $M_p$  溫度影響[39]

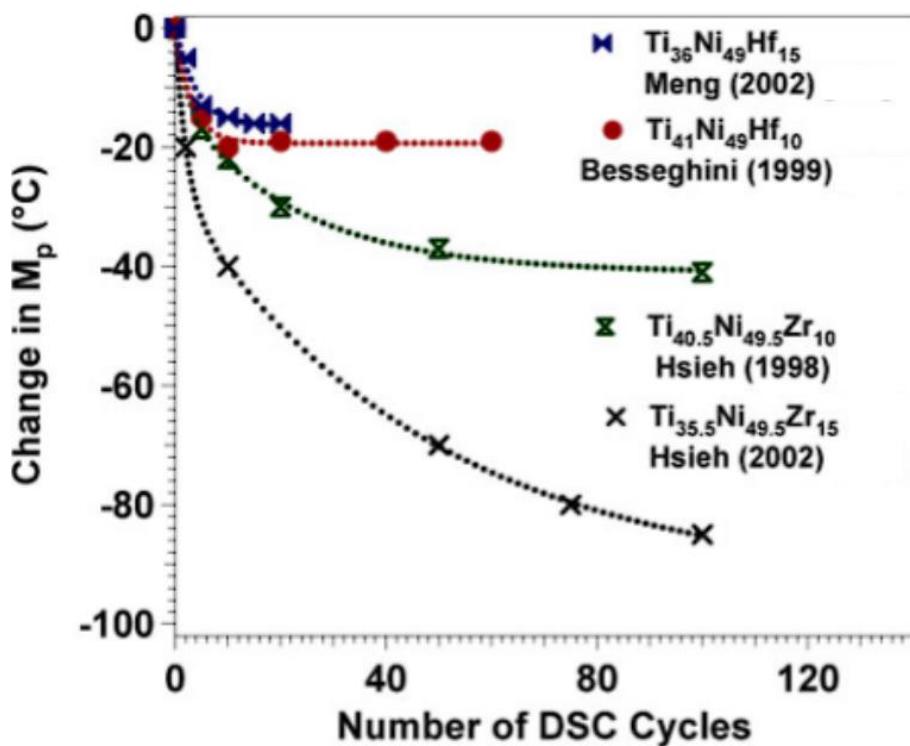


圖 2.16 TiNiHf、TiNiZr 合金熱循環穩定性[39]

## 2.3 快速冷凝製程(熔旋噴鑄)

### 2.3.1 快速冷凝製程簡介

熔旋噴鑄是一種透過高溫使金屬熔化後，藉由惰性氣體將熔融金屬噴塗至高速旋轉的輥輪上迅速凝固，用以製備具有高連續性與微米等級厚度的合金箔帶。此技術源於 1958 至 1961 年間，Robert Pond 所提出的一系列關於熔體在輥輪內壁淬火的專利，並於 1969 年與 Maddin 共同命名為「melt spinning」。1976 年，Liebermann 與 Graham 首度將此技術應用於輥輪外表面進行連續鑄造[48, 49]，成功製備出薄型箔帶材料，也代表著現代熔旋噴鑄箔帶製程的開端。

隨著製程技術的進步，熔旋噴鑄衍生出多種不同形式，以滿足不同工藝需求。第一類如圖 2.17 為平面流熔鑄 (Planar Flow Casting, PFC)，其透過擴大噴口面積

以增加箔帶寬度[50, 51]；第二類如圖 2.18 為雙輶式熔旋鑄造 (Twin-Roll Melt Spinning)，利用兩個旋向相反的冷卻輶輪並控制其間距，有效提升箔帶的厚度均勻與冷卻均勻性[52]；第三類為自動化熔旋系統 (Automated Ejection Melt Spinning, AEMS)，透過即時監控金屬流速與溫度，自動調整噴出時機與操作參數，使箔帶生產具高度穩定性與再現性，並有助於未來大規模生產中維持箔帶品質一致，進一步增強其產業應用潛力與商業價值[53]。

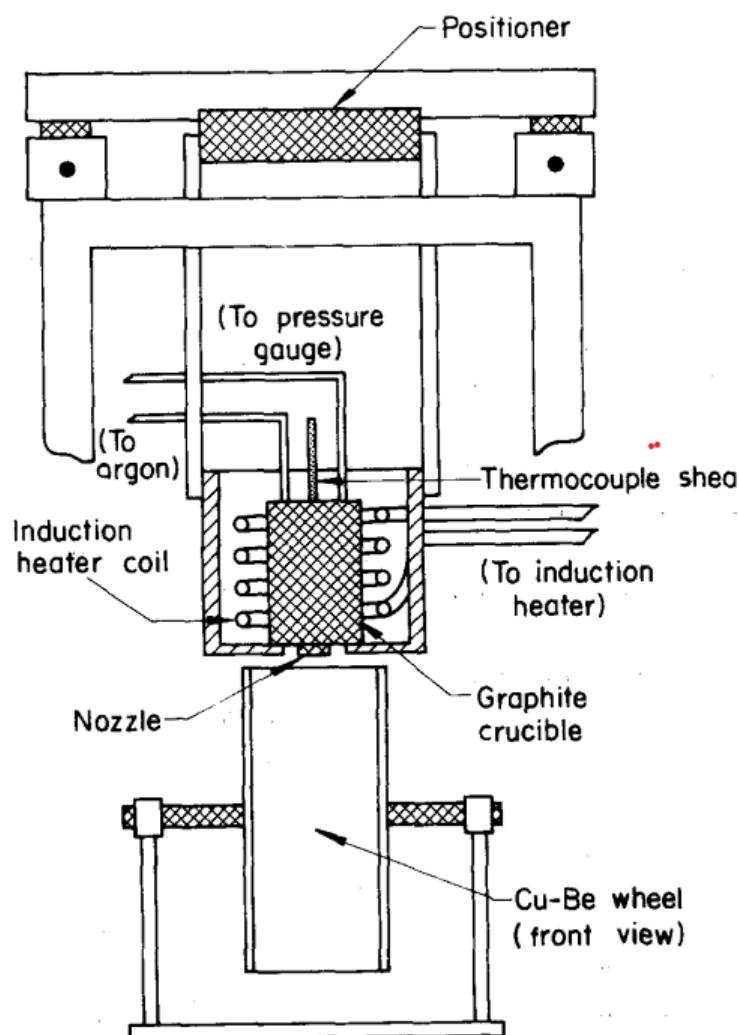


圖 2.17 平面流熔鑄裝置圖[50]

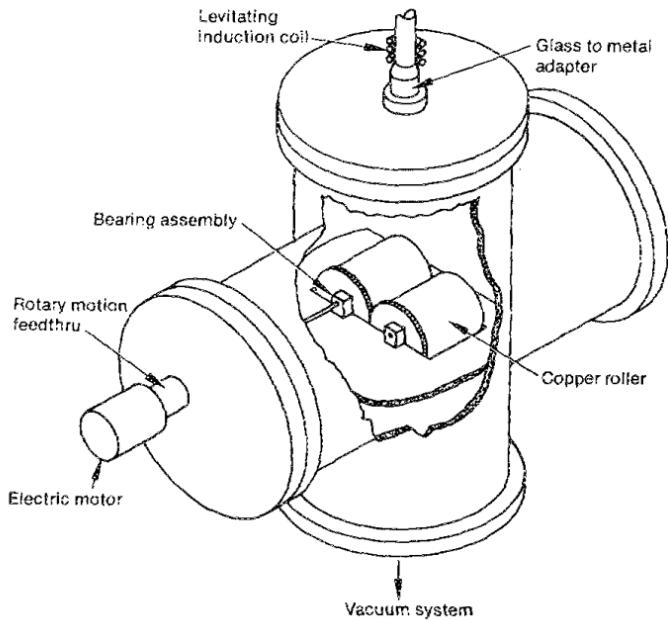


圖 2.18 雙輥式熔旋鑄造系統[52]

### 2.3.2 快速冷凝製程

熔旋噴鑄製程為利用高速冷卻的方式使合金凝固至固相，藉以獲得以下特性，如獲得介穩定相(metastable phases)、獲得高於平衡溶解度之材料、減少元素偏析、細化微結構組織等效果，熔旋噴鑄製程如圖 2.19，而常見之微結構包括樹枝狀結構(dendrite structure)、鑄造結構(cast structure)、細晶結構(fined-grain structure)、柱狀晶結構(columnar structure)等等。

熔旋噴鑄為結合多項機構與動態參數的複雜系統，其所得箔帶的微觀組織與最終性質受各製程參數影響。包括銅輪轉速、噴出壓差、加熱溫度與持溫時間、噴口開口直徑，以及噴口與銅輪間的間距等，皆會對冷卻行為與箔帶形貌產生直接影響。為進一步研究這些因素的作用機制，過去已有多項針對參數調控與材料結構關係的研究。

Budhani 等人針對熔旋噴鑄製程中的關鍵參數進行系統性探討，並利用其優化

結果成功製備出 Cu-Zr 與 Pd-Ge 非晶質合金[54]。他們所使用的裝置中(圖 2.20)， $\alpha$  代表噴口與垂直軸間的夾角， $\omega$  為銅輪的旋轉速率，而  $V_s$  為熔融金屬與輪面接觸瞬間的切線噴射速度。為研究其對箔帶厚度的影響，研究者選用 Pb-Sn 合金進行實驗。當  $\alpha$  固定為  $15^\circ$  時，箔帶厚度隨著  $V_s$  增加而顯著下降。在  $V_s = 10$  m/s (約對應 1000 rpm) 時產生的帶材厚度最高，而於  $V_s = 57$  m/s (約對應 5000 rpm) 時則降至最薄。若噴射速度低於此範圍，熔體因銅輪帶走速率不足而滯留、堆積成球，造成連續性不良；反之，若超過此範圍，則因金屬過快離開接觸面，僅形成間斷式之箔帶，難以穩定連續成形，可知在超過 1000 rpm 後，其銅輪轉速越高，箔帶厚度越小，轉速與厚度成反比(圖 2.21)。 $\alpha$  角對厚度的影響，當  $\alpha$  增大時，箔帶厚度亦隨之上升。於低  $\alpha$  條件下，帶材較薄，推測可達較高冷卻速率，然而  $\alpha$  並非可無限制上升；超過臨界角度後，切線速度與離心力可能導致熔融金屬無法有效貼附銅輪表面，進而降低冷卻效率與凝固質量。此外，Tkatch 等人亦觀察到箔帶厚度隨  $V_s$  增加而遞減之趨勢。如圖 2.21 所示，冷卻速率 ( $\dot{T}$ ) 與切線速度呈正相關；進一步將冷卻速率與箔帶厚度對比，如圖 2.22 所示，則可明確看出兩者間具反比關係。該結果強調了在熔旋噴鑄過程中，控制切線速度不僅關係到形貌成形，更是調控合金微結構與冷卻動力學的關鍵因素。

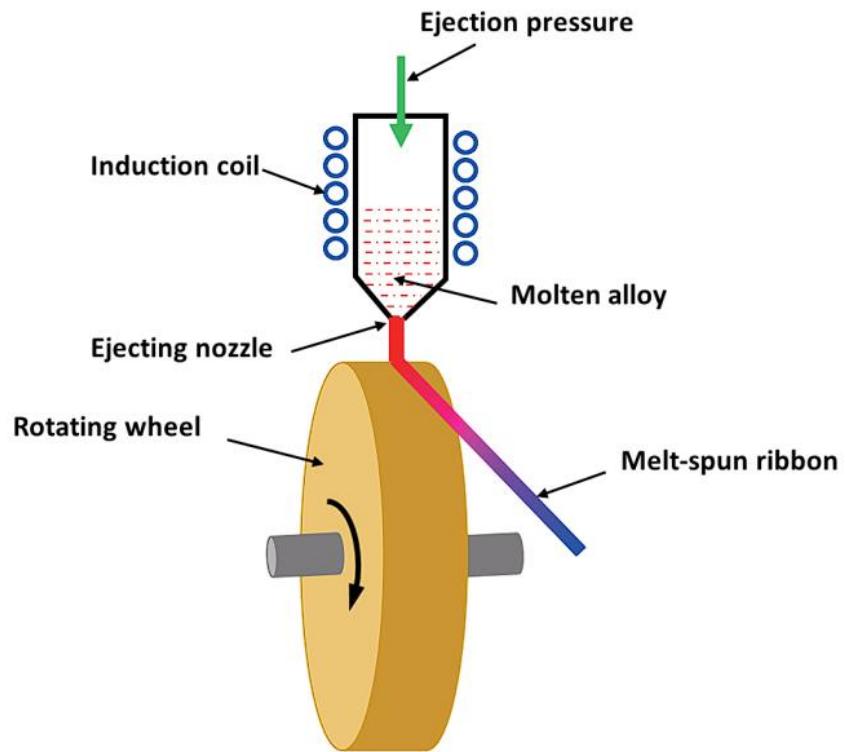


圖 2.19 熔旋噴鑄示意圖[55]

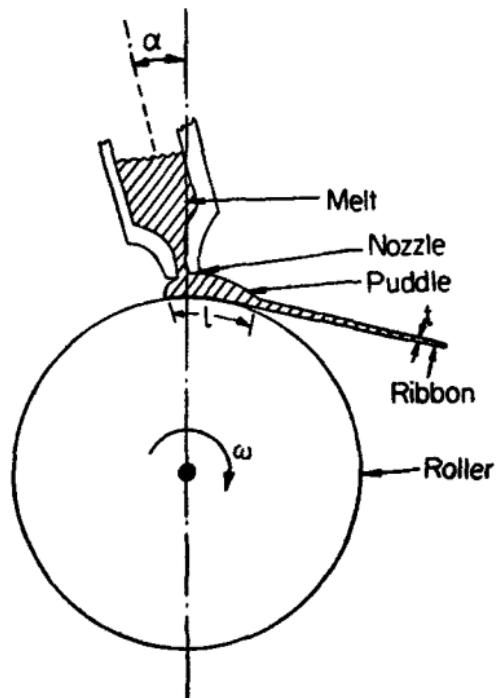


圖 2.20 熔旋噴鑄設備與參數示意圖[54]

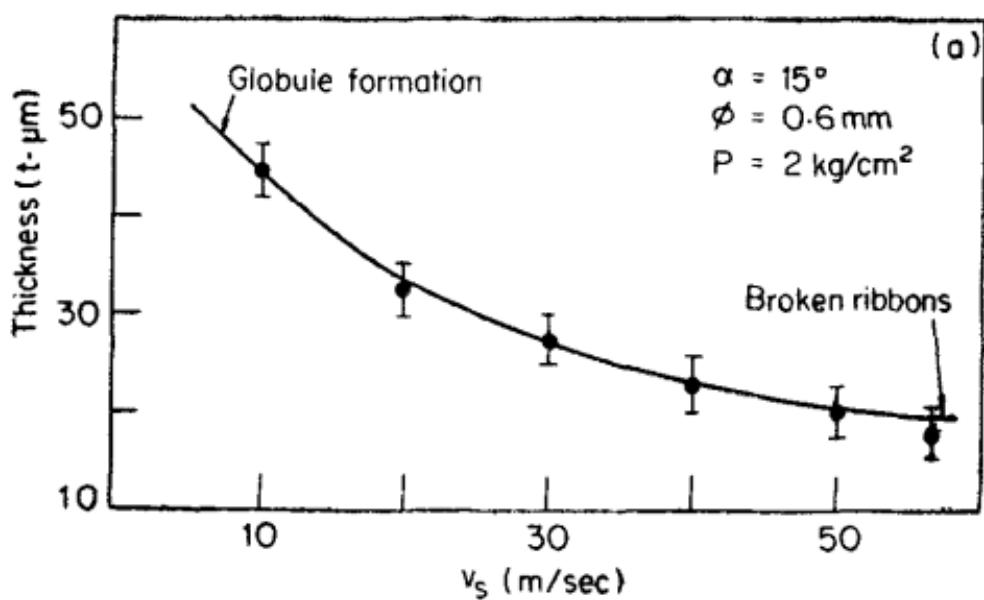


圖 2.21 輪轉速與箔帶厚度關係圖[54]

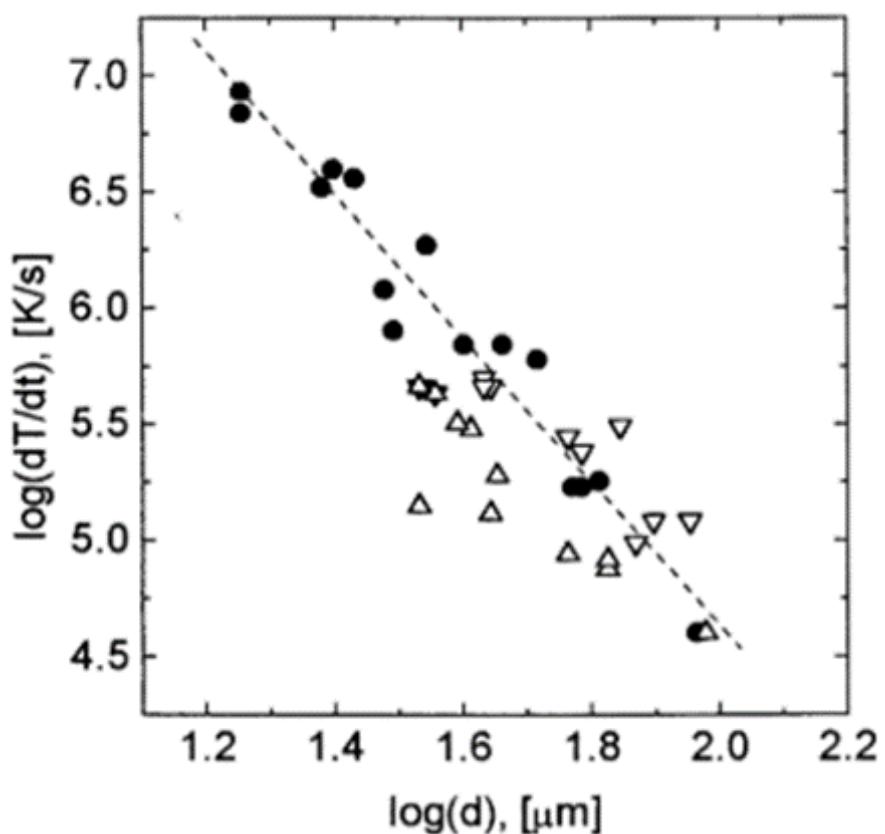


圖 2.22 冷卻速率對箔帶厚度關係圖[54]

### 第三章 實驗方法



本研究材料製備方法分為以下步驟；酸洗、配重、真空電弧融煉(Vacuum arc remelting, VAR)、均質化並使用快速冷凝製程(熔旋噴鑄)製備  $Ti_{52-x}Ni_{48}Hf_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) 箔帶，後文將稱為 Hf5、Hf10、Hf15，製備出的箔帶接著使用鹽浴爐進行  $500^{\circ}C$  不同時間(15min-168hr)之時效處理。時效處理過後分別利用 DSC(Differential scanning calorimetry) 確認其麻田散體相變態溫度，DMA(Dynamic Mechanical Analysis) 量測形狀記憶效應；微結構利用光學顯微鏡(Optical Microscope)，SEM (Scanning Electron Microscope) 及 TEM(Transmission Electron Microscope) 進行顯微結構觀察及分析，使用 XRD(X-ray Diffraction)、EPMA(Electron Probe Microanalyzer) 確認晶體狀態與成分定量分析。以下為本實驗詳細的步驟內容。

#### 3.1 合金製備與熔煉

本研究使用之合金元素來源來自 Gredmann 公司，合金元素分別為 Ti、Ni、Hf 純度皆為 99.99%，在使用前為去除表面氧化層及雜質，會先進行合金酸洗之預備步驟，並使用超音波震盪機以丙酮清洗；Ti 金屬以 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:5:64 的溶液酸洗，Ni 則以 HCl:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=2:25:75 的比例進行。

接著將進行合金配重，計算三種不同目標成分  $Ti_{52-x}Ni_{48}Hf_x$  ( $x = 5, 10, 15$ )，依照其原子比例計算目標重量，並使用圖 3.1 電子天平(METTLER TOLEDO XP205)取重，誤差範圍至  $\pm 0.00005g$  內。

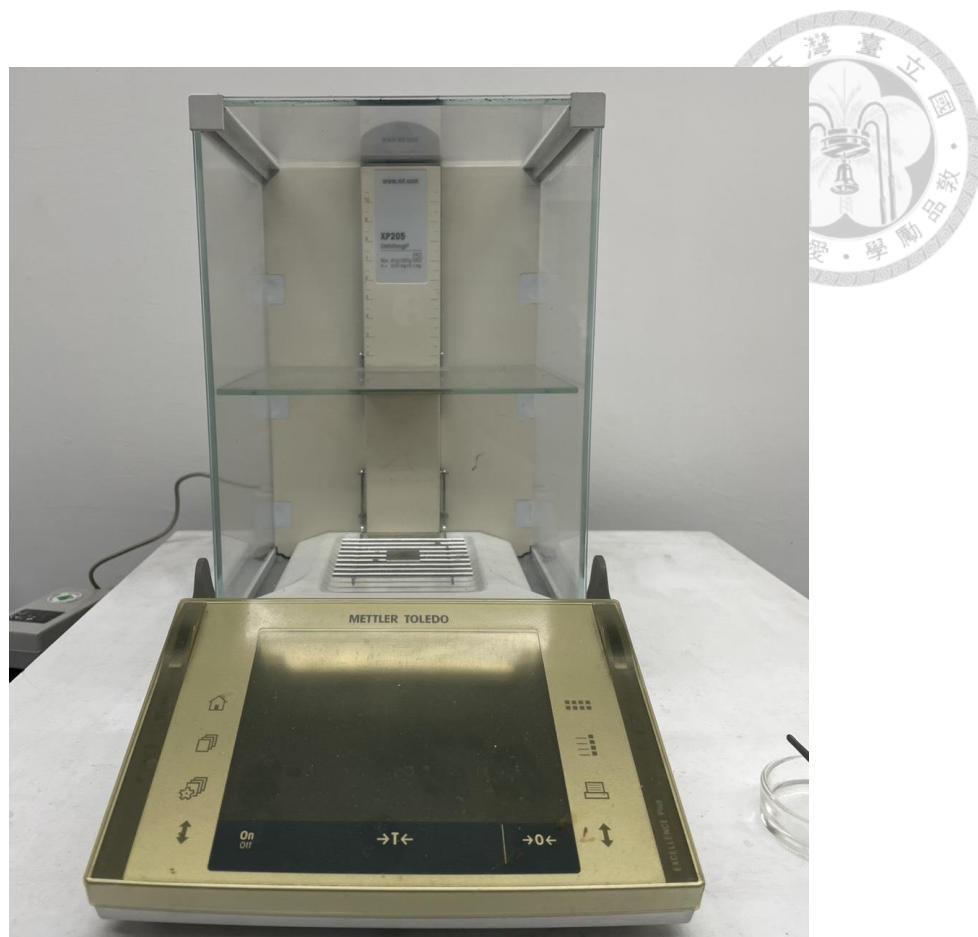


圖 3.1 電子天平(METTLER TOLEDO XP205)

### 3.1.1 真空電弧熔煉

使用真空電弧熔煉製備目標合金，VAR 設備如圖 3.2，熔煉流程如下：

1. 將腔體以酒精及 320 號砂紙擦拭與清潔，確保腔體內無殘留雜質影響目標合金設定比例。
2. 置入合金元素於銅模如圖 3.3 中並將腔體抽真空(真空度為  $5 \times 10^{-2}$  torr)，完成後灌入超高氬(純度為 99.9995%)，重複此動作 2 次，確保腔體真空以及排除管線中殘存氣體。
3. 進行電弧熔煉。先將腔體抽真空(真空度為  $3 \times 10^{-5}$  torr)，通入超高氬作為保護氣體，再加熱純 Ti 金屬錠(getter)，做為預加熱金屬吸除腔體殘存空氣，此步驟將進行兩次。接著進行目標合金熔煉，並反覆熔煉合金鑄錠正反兩面共六次，

增加熔融金屬均勻性；需要注意在加熱時必須均勻加熱金屬的各部分，以防過度加熱導致應力集中，造成熔融金屬噴濺。

4. 最後將合金鑄錠放入長方體銅模中加熱兩次進行塑形；完成目標合金製備流程。熔煉後之合金鑄錠長寬尺寸約為 56 mm×39 mm，厚度約為 11 mm。



圖 3.2 VAR 設備



圖 3.3 VAR 銅模

### 3.1.2 均質化處理

熔煉完成合金鑄錠後，為了提升合金均勻性，將會再將合金鑄錠置入管型爐進行  $950^{\circ}\text{C}$  72 小時的均質化熱處理，充分使合金內元素擴散，以達到更好的合金均勻度，而均質化處理流程如下：

1. 將合金鑄錠封入石英管中(圖 3.4)，真空度至  $10^{-3}$  torr 並通入氮氣，隔絕加熱時外界空氣，以防止金屬氧化。
2. 將封好之石英管置入管型爐中(圖 3.5)，加熱 72 小時，之後爐冷；完成均質化處理。



圖 3.4 均質化石英管



圖 3.5 管型爐



### 3.2 快速冷凝製程(熔旋噴鑄)

本研究使用之箔帶製程為使用日新技研(Nissin Giken Corporation, Japan)NEV-NA50型快速凝固裝置，如圖 3.6，而熔旋噴鑄製程主要分為以下三個步驟：1.預噴合金切割 2.石英管準備 3.製備形狀記憶合金箔帶，將在下文做詳細的介紹。



圖 3.6 快速冷凝裝置

#### 3.2.1 預噴合金切割

將熔煉好之鑄錠，先以線切割將鑄錠切割為厚度 1mm 的薄片，再以圖 3.7 快速切割機將合金薄片切割成塊狀，以利後續合金置入石英管，最終尺寸為  $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。



圖 3.7 快速切割機

### 3.2.2 石英管製備

使用之石英管為長度約 12cm 的柱狀結構，底端為錐形如圖 3.8 所示，先需在前端以 600 號砂紙磨出適當之開口，開口大小為 0.3mm-0.5mm 左右；再將石英管壁內外都噴塗上氮化硼如圖 3.9 (Combat 公司生產之 Boron Nitride Aerosol Spray)，氮化硼經研究其優秀附著性及導熱性，且可防止合金與石英管壁產生反應；氮化硼會先噴塗石英管壁內，並用氣槍以低壓力噴除多餘氮化硼，確認均勻依附於管內且開口無堵塞後靜置一天乾燥，再噴塗石英管壁外如圖 3.8，等待乾燥後完成石英管之準備步驟。



圖 3.8 噴塗氮化硼之石英管



圖 3.9 Combat Boron Nitride Aerosol Spray



### 3.2.3 製備形狀記憶合金箔帶

完成以上兩個步驟後，將進行形狀記憶合金箔帶的製備流程，使用設備為日新技研（Nissin Giken Corporation, Japan）NEV-NA50 型快速冷凝裝置如圖 3.10，裝置製備箔帶原理為利用感應線圈，以感應加熱方式，使合金加熱製熔點以上，在氮氣環境中，將熔融金屬加壓噴塗於快速旋轉的銅輪上，銅輪轉速可控制最高可達 5000rpm，切線速率為 51 m/s，旋轉方向為面對裝置順時針方向，使合金達到極快速冷卻凝固的效果，以下為製備形狀記憶合金箔帶之詳細流程：

1. 合金準備：將準備好之合金塊小心放入噴塗完成之石英管中(以防碰撞石英管內壁導致氮化硼刮落)，並將石英管套入對應套筒中鎖入裝置。
2. 調整石英管位置：調整石英管與銅輪之間距(0.25mm)，並確認噴出壓力(0.05 MPa)，調整完後關閉腔門。
3. 粗抽程序：使用 RP (Rotary Pump) 抽真空(真空值 $2 \times 10^{-2}$ Pa)後灌入氮氣，並再次用 RP 抽真空，確保腔體真空以及排除管線中殘存氣體。
4. 細抽程序：當真空度達到 $2 \times 10^{-2}$ Pa 後使用 DP (Diffusion Pump) 抽真空至真空度 $5 \times 10^{-3}$ Pa 左右，完成抽真空程序。
5. 噴出箔帶：通入超高氮至腔內直到至真空度相對一大氣壓為-0.05 MPa 時，將加熱刻度轉至 560(電流值 10 A)，轉速調整至 2000、5000rpm(銅輪切線速度為 21、52 m/s)，按下加熱鍵並噴出合金，噴出瞬間如圖 3.11 所示，即可完成製備箔帶程序。

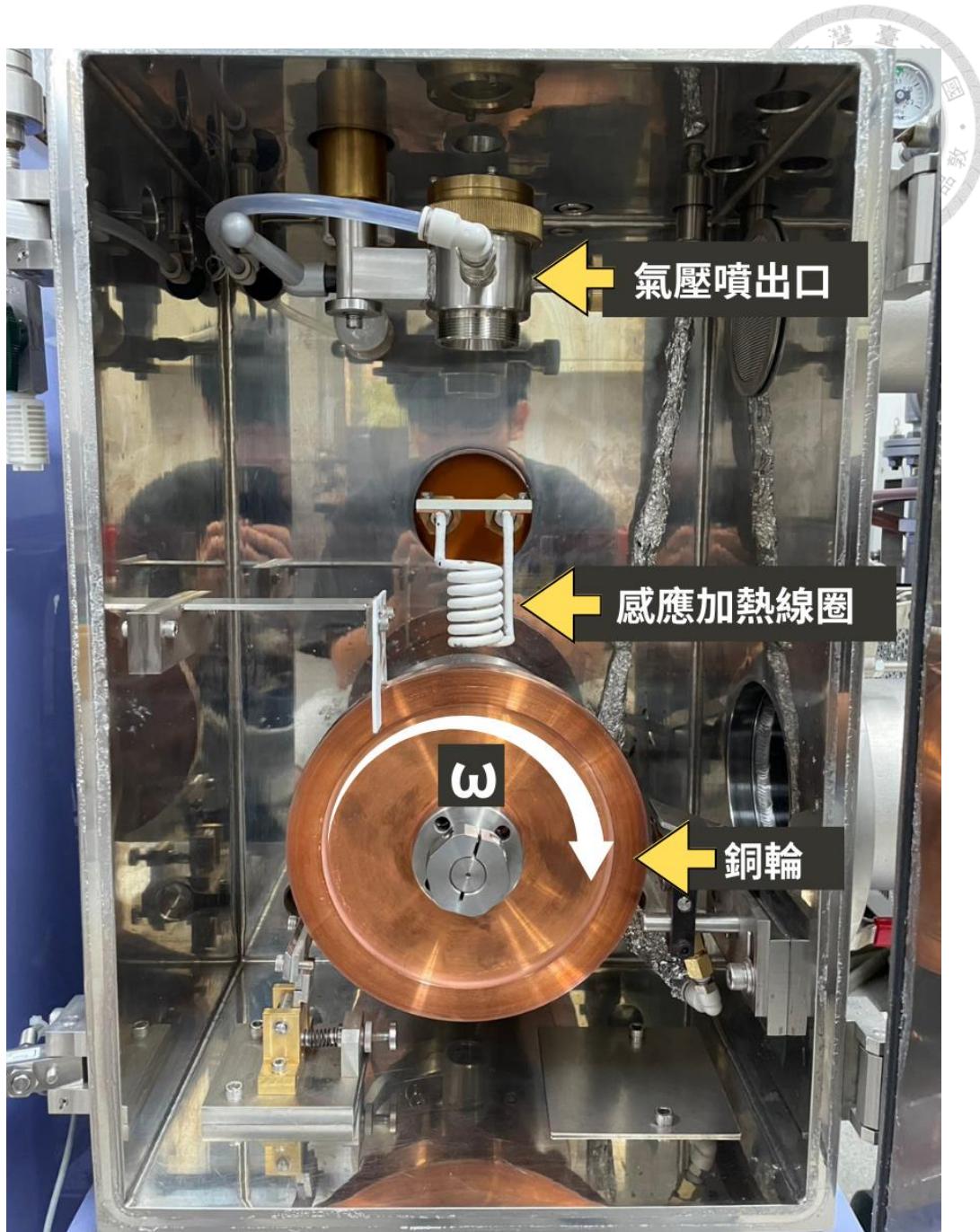


圖 3.10 快速冷凝裝置腔體內部圖

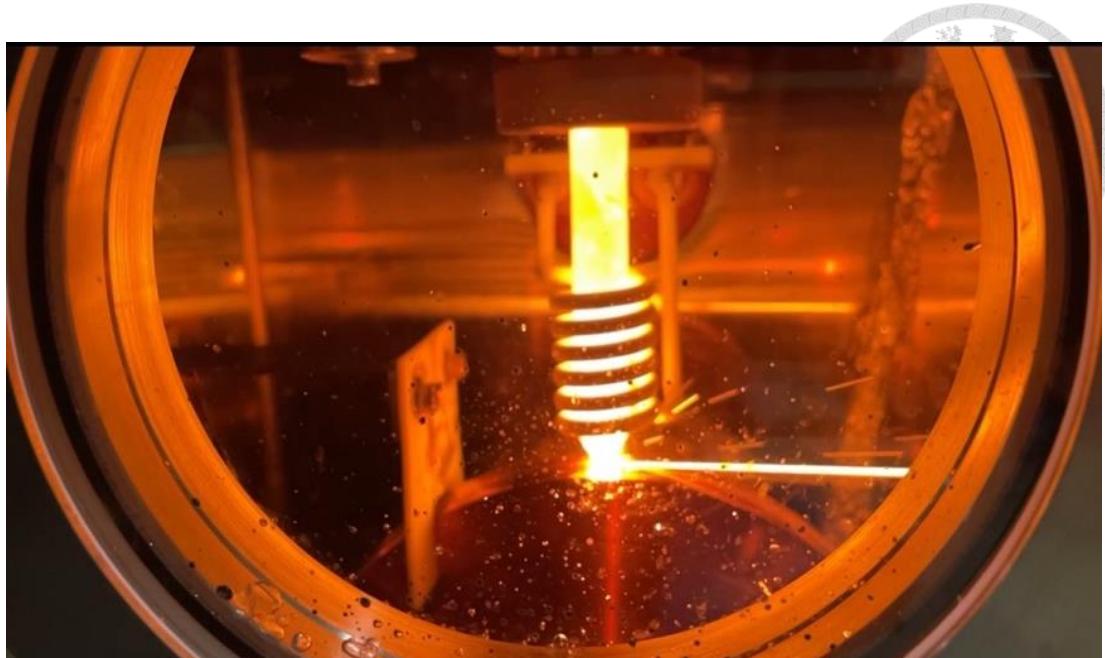


圖 3.11 箔帶噴出瞬間

### 3.3 箔帶熱處理

我們將製備出的箔帶以不同溫度下進行熱處理，本實驗選擇 500°C 及 600°C 做為熱處理溫度，而熱處理步驟有以下兩點，1. 真空封管 2. 鹽浴爐加熱。

1. 真空封管(圖 3.12)：由於箔帶寬薄且表面積大，因此容易在高溫時產生氧化，影響實驗觀察及判斷，因此我們會先將剪好之箔帶置入細石英管中，抽真空至  $10^{-3}$  torr 以下，使用乙炔及氧混和氣體封管，使箔帶與外界空氣隔絕。
2. 鹽浴爐加熱：將封管好之石英管以細鐵絲纏繞防止脫落，接著置入不同溫度之鹽浴爐(圖 3.13)進行熱處理，完成後將石英管取出並水淬。



圖 3.12 真空封管設備



圖 3.13 鹽浴爐



### 3.4 溫度誘發相變態行為觀察

本研究觀察相變溫度的方法為差式掃描量熱法 ( Differential Scanning Calorimetry ,DSC )，使用的機台型號為 TA Instruments DSC25(圖 3.14)，儀器原理是偵測待測物在不同溫度時的熱流值變化，確認待測物吸放熱的狀況，以量測相變的特定溫度；當環境溫度降至麻田散體相變態開始溫度( $M_s$ )時，形狀記憶合金開始發生麻田散體相變態，並於溫度降至麻田散體相變態結束溫度( $M_f$ )時完成相變態。在此麻田散體相變態過程中會伴隨著潛熱釋放，如圖 3.15 中所標示之  $\Delta H_{cooling}$ 。相似地，當處於麻田散體相之形狀記憶合金升溫至沃斯田體(austenite)相變態開始溫度( $A_s$ )時，材料開始發生逆變態回母相(亦稱沃斯田體)，而於溫度達到沃斯田體相變態結束溫度( $A_f$ )時完成母相變態，並伴隨著吸收潛熱  $\Delta H_{heating}$ 。



圖 3.14 TA Instruments DSC25

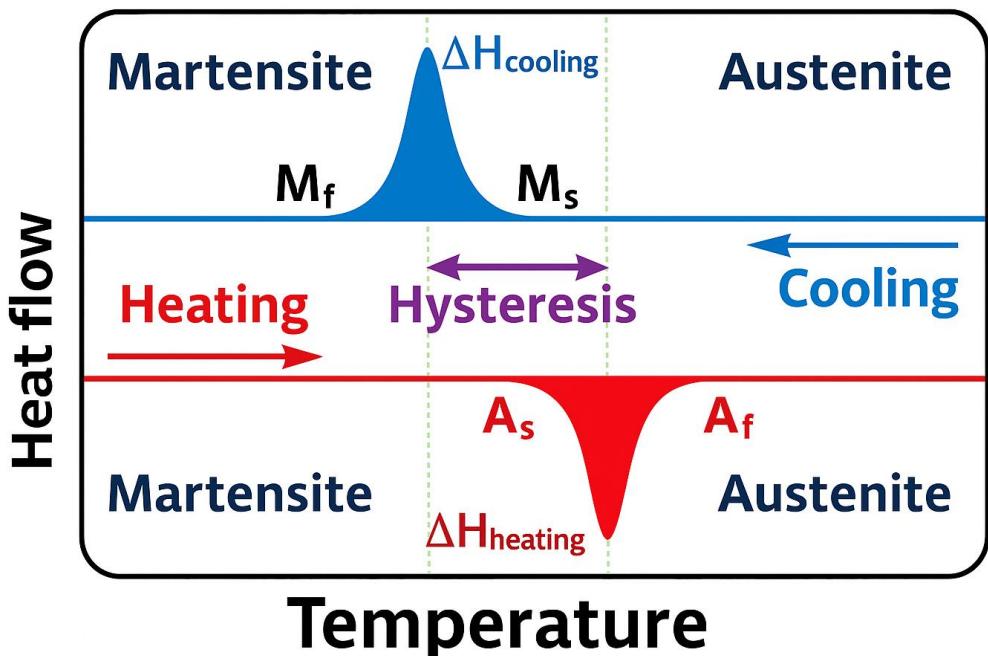


圖 3.15 溫度誘發形狀記憶合金相變態及特徵溫度

### 3.5 形狀記憶效應

本研究利用動態機械分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)來量測形狀記憶效應，使用的機台型號為 TA Instruments Discovery 850 (圖 3.16)；實驗原理如下，首先先升溫至沃斯田體相變結束溫度( $A_f$ )以上，接著持續施以一個固定的應力(stress)，並開始降溫至麻田散體相變結束溫度( $M_f$ )，再升溫回到沃斯田體相變結束溫度( $A_f$ )以上，記錄其應變(strain)變化，以下為使用之儀器步驟：

1. 平衡溫度至沃斯田體相變結束溫度( $A_f$ )以上，持溫 1 分鐘
2. 以每分鐘  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  降溫至麻田散體相變結束溫度( $M_f$ )以下，持溫 1 分鐘
3. 以每分鐘  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  升溫至沃斯田體相變結束溫度( $A_f$ )以上，持溫 1 分鐘
4. 每次升高  $100\text{ MPa}$  至試片破斷

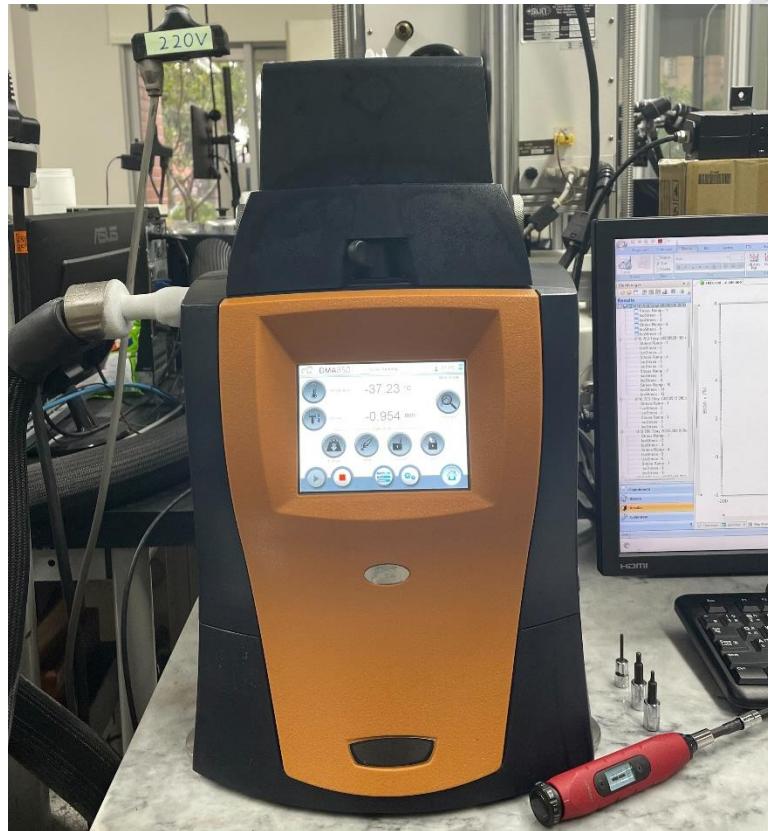


圖 3.16 DMA 動態分析儀

### 3.6 微結構觀察及成分分析

本研究主要以三種方式進行箔帶微結構觀察，分別為光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)以及穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)；而光學顯微鏡(OM)通常做為初步判斷或觀察試片表面結構，使用之型號為 Nikon LV150N ECLIPSE，下文主要以介紹掃描式電顯微鏡(SEM)以及穿透式電子顯微鏡(TEM)使用方法及步驟為主，而成分分析則是以掃描式電子顯微鏡進行定性與定量分析，使用儀器為國科會貴重儀器 JEOL JXA-8530F Plus FE- EPMA。



### 3.6.1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)使用之儀器型號為 JEOL JSM-7800F Prime 高解析場發射鎢掃描式電子顯微鏡，由於本研究以觀察箔帶顯微結構內成分對比資訊，因此 SEM 主要運用背向散射模式(Backscatter Electron, BSE)觀察，成分分析一樣使用背向散射模式進行，使用儀器型號為 JEOL JXA-8530F Plus FE- EPMA，而為消除表面起伏資訊影響蒐集顯微結構資訊，以下為準備試片步驟：

1. 試片準備：使用蝴蝶夾缺口部分夾持箔帶試片，固定試片及防止試片受壓力移動或形變。
2. 热鑲埋：由於使用 SEM 需使用鑲埋塊使試片導電蒐集訊號，將待觀測試片放入熱鑲埋機中如圖 3.17，鑲埋機型號為 Buehler SimpliMet 4000，並填入導電電木粉如圖 3.18(Buehler KonductoMet mounting compound)加熱壓實，冷卻後完成製作。
3. 鑲埋塊研磨：將鑲埋塊以粗至細砂紙研磨，從 320 號砂紙磨至 4000 號砂紙，過程中以光學顯微鏡輔助觀察，前一號刮痕消除後即可進入下一號研磨，最後以鑽石拋光機如圖 3.19(Buehler MINIMET 1000)以  $1\mu\text{m}$  鑽石顆粒研磨，放置 1 天後完成鑲埋塊研磨步驟。



圖 3.17 Buehler SimpliMet 4000

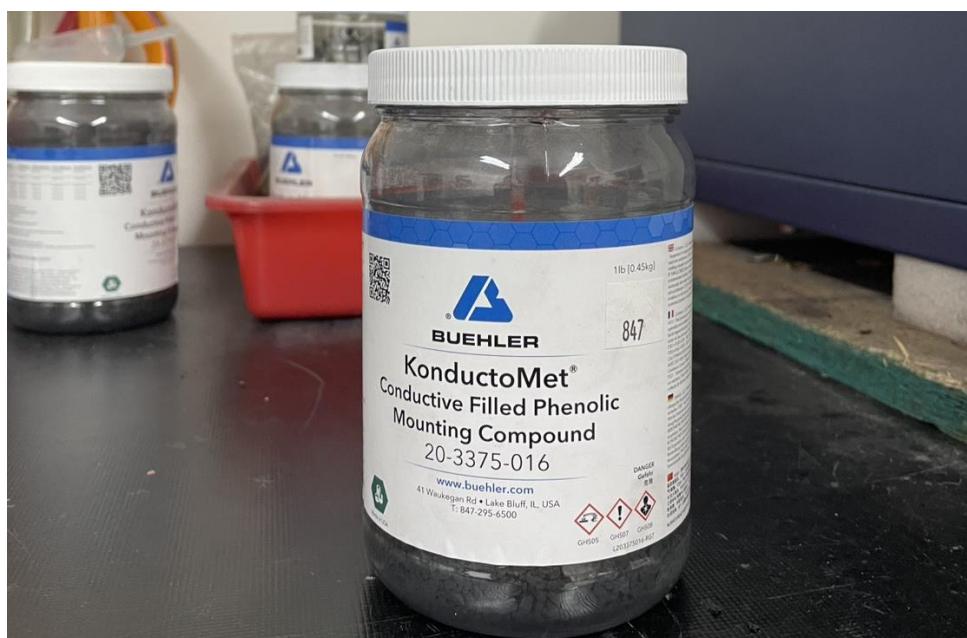


圖 3.18 Buehler KonductoMet mounting compound



圖 3.19 鑽石拋光機(Buehler MINIMET 1000)

### 3.6.2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)使用之儀器型號為 FEI Tecnai G2 F20 FEG-TEM，使用之加速電壓為 200kV，以及雙球面像差校正之 300kV 發射鎗掃描穿透式電子顯微鏡，型號為 Thermo Fisher Spectra 300 Double-Corrected Transmission Electron Microscope，加速電壓為 300kV；TEM 主要使用明暗場模式及分析繞射資訊，觀察箔帶試片內晶體結構，析出物種類等等，以下為試片準備步驟：

1. 試片準備：將箔帶試片剪成適當大小，以 2 片中空銅環夾持試片並以 AB 膠固定銅環，升溫並等待乾燥完成固定。

2. 試片削薄：為了使 TEM 電子束穿透試片以蒐集資訊，因此需以精密離子拋光機(Precision Ion Polishing System, PIPS)以離子束轟擊試片，從 5keV 10 度角及 3keV 8 度以 Signal modulation 模式削薄，打出破洞後進入削薄程序，3keV 6 度、2keV 4 度、1keV 2 度、1keV 1 度各 15 分鐘增加試片薄區，完成試片製備。

### 3.7 超彈性實驗

超彈性實驗利用之儀器為拉伸機，圖 3.20(TA Electroforce 3200)，並利用恆溫箱控制實驗環境溫度，將溫度控制在  $A_f$  溫度以上進行拉伸實驗；數據紀錄分為兩端，應力、位移控制及測量由拉伸機操作，應變則使用數位影像相關法(Digital image correlation, DIC)紀錄應變變化及應變分布，實驗方法為選擇適當長度箔帶，並固定於拉伸機上，升溫至箔帶  $A_f$  溫度上 20-30 度，確保完全為沃斯田鐵相，控制方式為控制拉伸機位移，並記錄其應力及其應變。

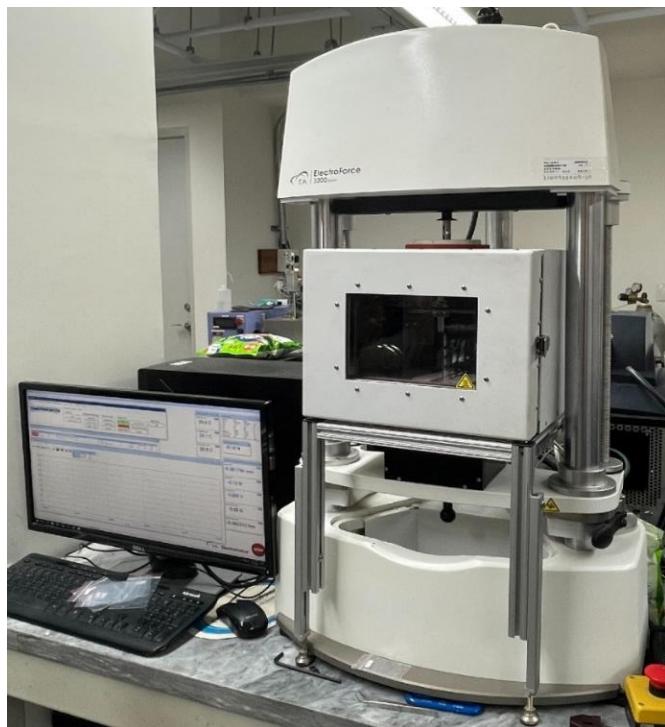


圖 3.20 拉伸機

## 第四章 結果與討論



本研究主要開發新型過飽和富鈦鈦之 TiNiHf 形狀記憶合金箔帶，希望利用過飽和之 Ti 及 Hf 開發高溫用之新型 TiNiHf 形狀記憶合金箔帶，同時嘗試導入 G.P. zone 或奈米級  $(Ti, Hf)_2Ni$  以強化其性能，研究藉由真空電爐熔煉(VAR)熔煉出 3 種合金材料，分別為  $Ti_{47}Ni_{48}Hf_5$ 、 $Ti_{42}Ni_{48}Hf_{10}$ 、 $Ti_{37}Ni_{48}Hf_{15}$ ，Ti 族元素合為 52% 的富 Ti 形狀記憶合金，後簡稱為 Hf<sub>5</sub>、Hf<sub>10</sub>、Hf<sub>15</sub>，本章節結果與討論會著重以下幾點做探討：

1. 成分比較：確認塊材與箔帶成分，比較兩者成分偏差程度並討論其原因。
2. 顯微結構觀察與討論：觀察塊材與箔帶顯微結構，鑑定析出物種類與形式，以及熱處理過後結構與析出物變化與影響。
3. 相變態溫度量測：觀察塊材與箔帶相變態溫度，以及箔帶時效熱處理後相變態溫度變化。
4. 機械性能測試：測試箔帶形狀記憶效應，比較不同時間時效熱處理過後可回復應變量，最佳化箔帶性能。

### 4.1 成分比較與討論

本節主要會探討真空電爐熔煉(VAR)後塊材與熔旋噴鑄(Melt-spinning)箔帶前後成分差異，以及經過熔旋噴鑄後對於成分會有何影響；本節分為三個部分 1.EDS：以 EDS 半定量分析塊材成分 2.EPMA 分析：以 EPMA 定量分析與鑑定塊材與箔帶元素成分。

#### 4.1.1 EDS 結果

下表 4.1 為 EDS 分析塊材的結果，實驗方法為選擇隨機選擇 6 個點平均出來之數據，表中分為三種成分之塊材，由上到下分別為 Hf<sub>5</sub>、Hf<sub>10</sub>、Hf<sub>15</sub> 塊材基地(Matrix)

與析出物 $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$ 之原子百分比，灰色部分為其標準差；，當中標準差皆介於 0.1-0.3 之間，表示其數據可信度高，從表中可觀察到三種成分之基地皆接近等原子比，也就是  $\text{Ti}+\text{Hf} : \text{Ni}$  接近 50 : 50，而塊材內析出物之原子百分比接近 2 : 1，確認其塊材內析出物為 $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$ 。

表 4.1 塊材 EDS 結果

	at(%)	Ti	Ni	Hf	Ti+Hf	Ni
$\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{48}\text{Hf}_5$ ingot	<b>Matrix</b>	45.6	49.6	4.8	<b>50.4</b>	<b>49.6</b>
	$\sigma$	0.2	0.2	0.1		
	<b>Ti<sub>2</sub>Ni</b>	62.6	33.6	3.8	<b>66.4</b>	<b>33.6</b>
	$\sigma$	0.3	0.3	0.1		
$\text{Ti}_{42}\text{Ni}_{48}\text{Hf}_{10}$ ingot	<b>Matrix</b>	39.3	50	10.7	<b>50</b>	<b>50</b>
	$\sigma$	0.3	0.4	0.1		
	<b>Ti<sub>2</sub>Ni</b>	59	33.7	7.3	<b>66.3</b>	<b>33.7</b>
	$\sigma$	0.3	0.2	0.1		
$\text{Ti}_{42}\text{Ni}_{48}\text{Hf}_{15}$ ingot	<b>Matrix</b>	34.2	50	15.8	<b>50</b>	<b>50</b>
	$\sigma$	0.2	0.1	0.1		
	<b>Ti<sub>2</sub>Ni</b>	56	33.2	10.8	<b>66.8</b>	<b>33.2</b>
	$\sigma$	0.3	0.3	0.1		

#### 4.1.2 EPMA 結果

以下 EPMA 定量分析出的成分結果，使用之 database 是以本實驗室所準備之  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  作為標準片，提升其成分可信度，量測方式為選擇隨機五個點的數值取平均，將 3 種合金塊材以 EPMA 分析結果如下、表 4.2、表 4.3、表 4.4，三張表分別為  $\text{Hf}_5$ 、 $\text{Hf}_{10}$ 、 $\text{Hf}_{15}$  塊材與 5000rpm、2000rpm 兩種轉速製備之箔帶成分結果，而下圖 4.1、圖 4.2、圖 4.3 分別為， $\text{Hf}_5$ 、 $\text{Hf}_{10}$ 、 $\text{Hf}_{15}$  之塊材與 5000、2000rpm 轉速箔帶之背向散射電子(BSE)影像。

本研究初始原子比(at%)為  $\text{Ti}+\text{Hf} : \text{Ni} = 52 : 48$ ，我們可以觀察到在真空電弧熔煉製備出的塊材，在經過 72 小時均質化後，塊材在 BSE 模式下可清楚觀察到兩個

相，黑色的析出物經鑑定為 $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$ ；會分為兩相的原因可能為，三種成分塊材由於過多的 Ti 族元素(52at%)無法固溶在基地(matrix)中，過多的元素傾向結合成另一相，也就是以 $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  相出現，從 EDS 及 EPMA 結果中也可清楚看到，塊材基地的比例皆接近 50:50；隨著 Hf 的增加，BSE 模式影像中在同一倍率下塊材中 Hf 越多，其析出物的密度顯著增加。

箔帶部分，由 EPMA 結果可知  $\text{Ti}+\text{Hf}$  原子比例皆高於 51%，接近於初始成分 52 at%，但從 BSE 影像結果中可發現幾乎無法觀察到對比，顯示因快速冷凝製程抑制  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  析出物析出，且過量的  $\text{Ti}, \text{Hf}$  過冷固溶到基地裡，因此較接近初始成分原子百分比。對比 EPMA 箔帶與塊材之元素原子比，箔帶  $\text{Ti}+\text{Hf} : \text{Ni}$  比更接近初始比例 52:48，這是由於熔旋噴鑄製程有極高的冷卻速率，過多的 Ti 族元素沒有時間擴散至基地中，而過飽和固溶進入基地當中，有效抑制對強度無幫助之析出物  $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  產生；從 BSE 影像中也可清楚發現，塊材在均質化過後，在析出物周圍基地仍有較重的元素聚集，形成偏析不均勻的分布情形，而熔旋噴鑄製備之箔帶則沒有觀察到對比，顯示箔帶製程抑制粗大  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  析出物析出，在未來應用上也會有更好的效果。

表 4.2  $\text{Hf}_5$  EPMA 結果

	at(%)	Ti	Ni	Hf	$\text{Ti}+\text{Hf}$	Ni
$\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{48}\text{Hf}_5$ ingot	<b>Matrix</b>	45.6	50	4.4	<b>50</b>	<b>50</b>
	$\sigma$	0.1	0.1	0.3		
	<b><math>\text{Ti}_2\text{Ni}</math></b>	62.7	33.7	3.6	<b>66.3</b>	<b>33.7</b>
	$\sigma$	0.1	0.1	0		
	at(%)	Ti	Ni	Hf	$\text{Ti}+\text{Hf}$	Ni
2000rpm	<b>Matrix</b>	46.7	48.6	4.8	<b>51.4</b>	<b>48.6</b>
	$\sigma$	0.1	0.1	0		
	at(%)	Ti	Ni	Hf	$\text{Ti}+\text{Hf}$	Ni
5000rpm	<b>Matrix</b>	47	48.3	4.7	<b>51.7</b>	<b>48.3</b>
	$\sigma$	0.2	0.1	0		

表 4.3 Hf<sub>10</sub> EPMA 結果

	at(%)	Ti	Ni	Hf	Ti+Hf	Ni
Ti <sub>42</sub> Ni <sub>48</sub> Hf <sub>10</sub> ingot	<b>Matrix</b>	40.1	50	9.9	<b>50</b>	<b>50</b>
	$\sigma$	0.1	0.2	0.3		
	<b>Ti<sub>2</sub>Ni</b>	59.1	33.6	7.3	<b>66.4</b>	<b>33.6</b>
	$\sigma$	0.3	0.2	0.3		
	at(%)	Ti	Ni	Hf	Ti+Hf	Ni
2000rpm	<b>Matrix</b>	41.5	48.9	9.6	<b>51.1</b>	<b>48.9</b>
	$\sigma$	0.2	0.2	0		
	at(%)	Ti	Ni	Hf	Ti+Hf	Ni
5000rpm	<b>Matrix</b>	41.8	48.5	9.7	<b>51.5</b>	<b>48.5</b>
	$\sigma$	0.2	0.2	0		

表 4.4 Hf<sub>15</sub> EPMA 結果

	at(%)	Ti	Ni	Hf	Ti+Hf	Ni
Ti <sub>37</sub> Ni <sub>48</sub> Hf <sub>15</sub> ingot	<b>Matrix</b>	35	50.4	14.6	<b>49.6</b>	<b>50.4</b>
	$\sigma$	0.1	0.1	0.1		
	<b>Ti<sub>2</sub>Ni</b>	56.5	33.8	9.7	<b>66.2</b>	<b>33.8</b>
	$\sigma$	0.1	0.1	0.1		
	at(%)	Ti	Ni	Hf	Ti+Hf	Ni
2000rpm	<b>Matrix</b>	37	48.9	14.1	<b>51.1</b>	<b>48.9</b>
	$\sigma$	0.4	0.2	0.5		
	at(%)	Ti	Ni	Hf	Ti+Hf	Ni
5000rpm	<b>Matrix</b>	36.7	48.8	14.5	<b>51.2</b>	<b>48.8</b>
	$\sigma$	0.1	0.1	0.1		

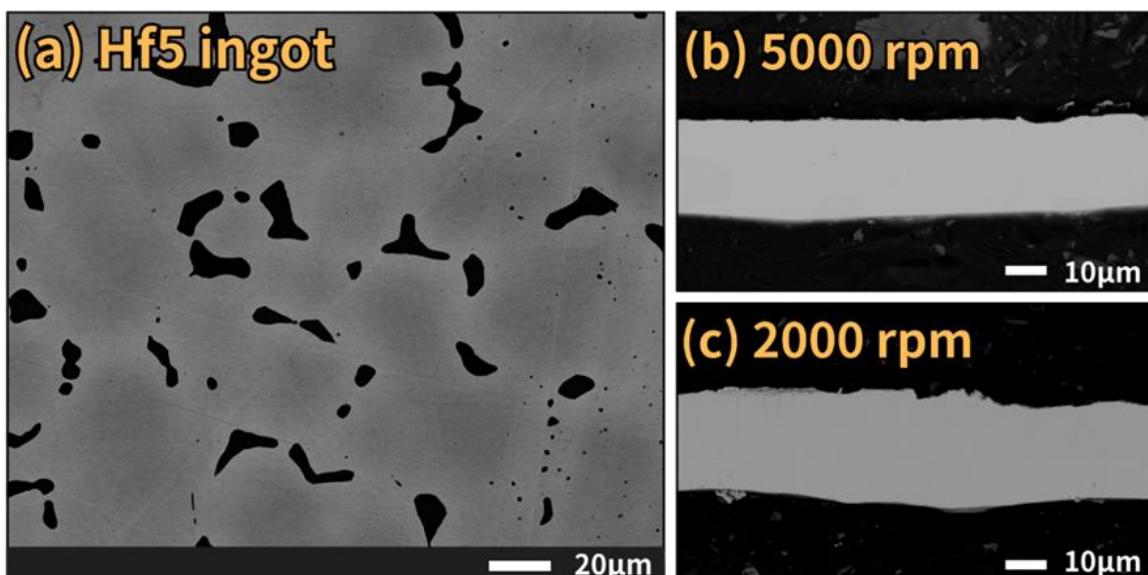




圖 4.1 Hf<sub>5</sub> 塊材、箔帶 BSE 影像

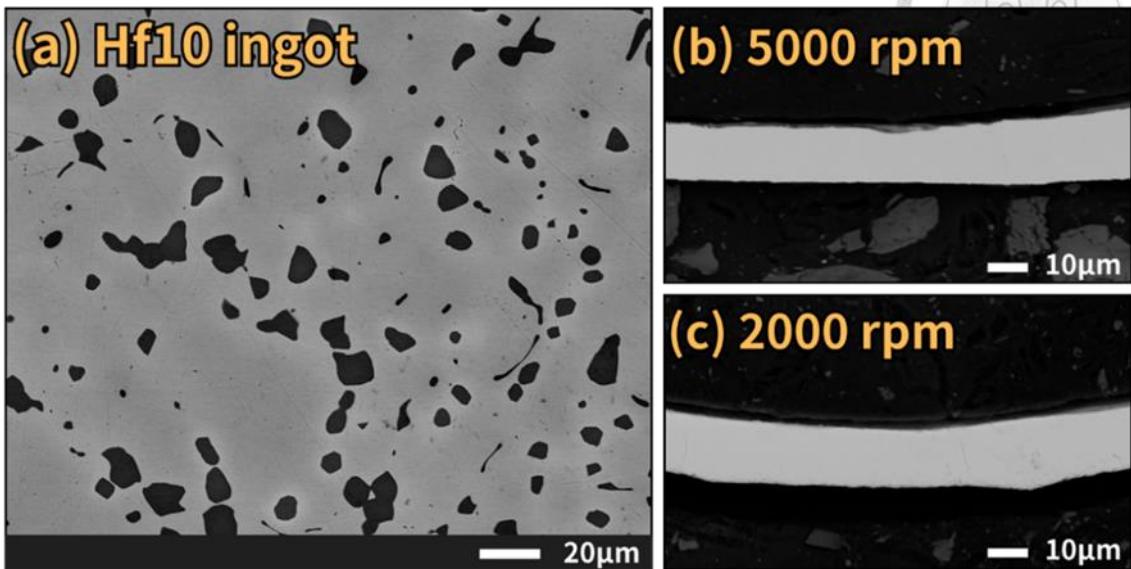


圖 4.2 Hf<sub>10</sub> 塊材、箔帶 BSE 影像

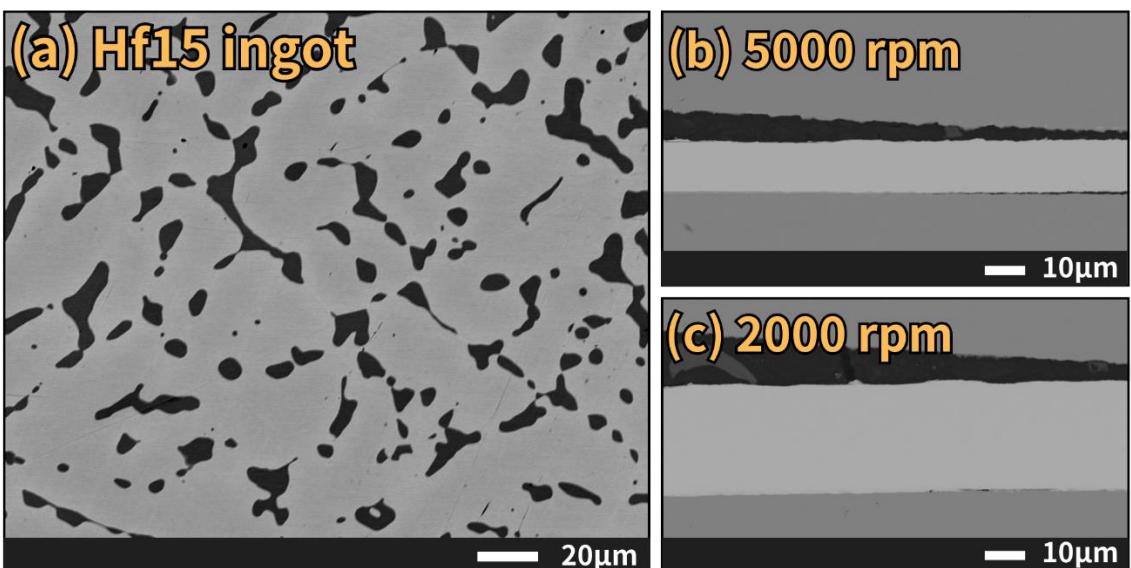


圖 4.3 Hf<sub>15</sub> 塊材、箔帶 BSE 影像

## 4.2 微結構與晶體結構觀察

快速冷凝製程由於擁有極高的冷卻速率，其內部析出物被壓抑至極小或未成長，超越光學顯微鏡解析極限以致無法被觀察到；本章會藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)，分別觀察並討論塊材與箔帶內部微結構，並在

最後綜合討論；本章分為四個部分，1.塊材微結構分析、2.箔帶微結構觀察 3.穿透式電子鏡探討 4.晶體結構觀察 5.小結。



#### 4.2.1 塊材微結構觀察

下圖 4.4 是塊材的 SEM 影像，分別為 Hf5(a)、Hf10 (b)、Hf15 (c)塊材，黑色相經分析為 $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出相，塊材內皆可清楚觀察到密度相當高的 $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出相分布於基地中，由先前論文可得知， $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出相容易被微量氧元素固定，從 EPMA 分析也可比較出析出相內氧元素較基地中高，而在鑄造過程中無法完全排除微量氧元素，也導致對基地無強化效果之析出物被固定於基地中；除此之外，在背向模式中，如圖 4.1(a)之 Hf5 ingot、圖 4.2(a)之 Hf10 ingot 可以看到在析出物周圍都有些許對比，表示在析出物周圍容易產生元素分布不均的情形，且從圖 4.4 中可發現塊材 $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出物已成長至 5~30 微米左右，粗大之脆性第二相除了降低相變態之體積分率，也會降低材料之機械性能。

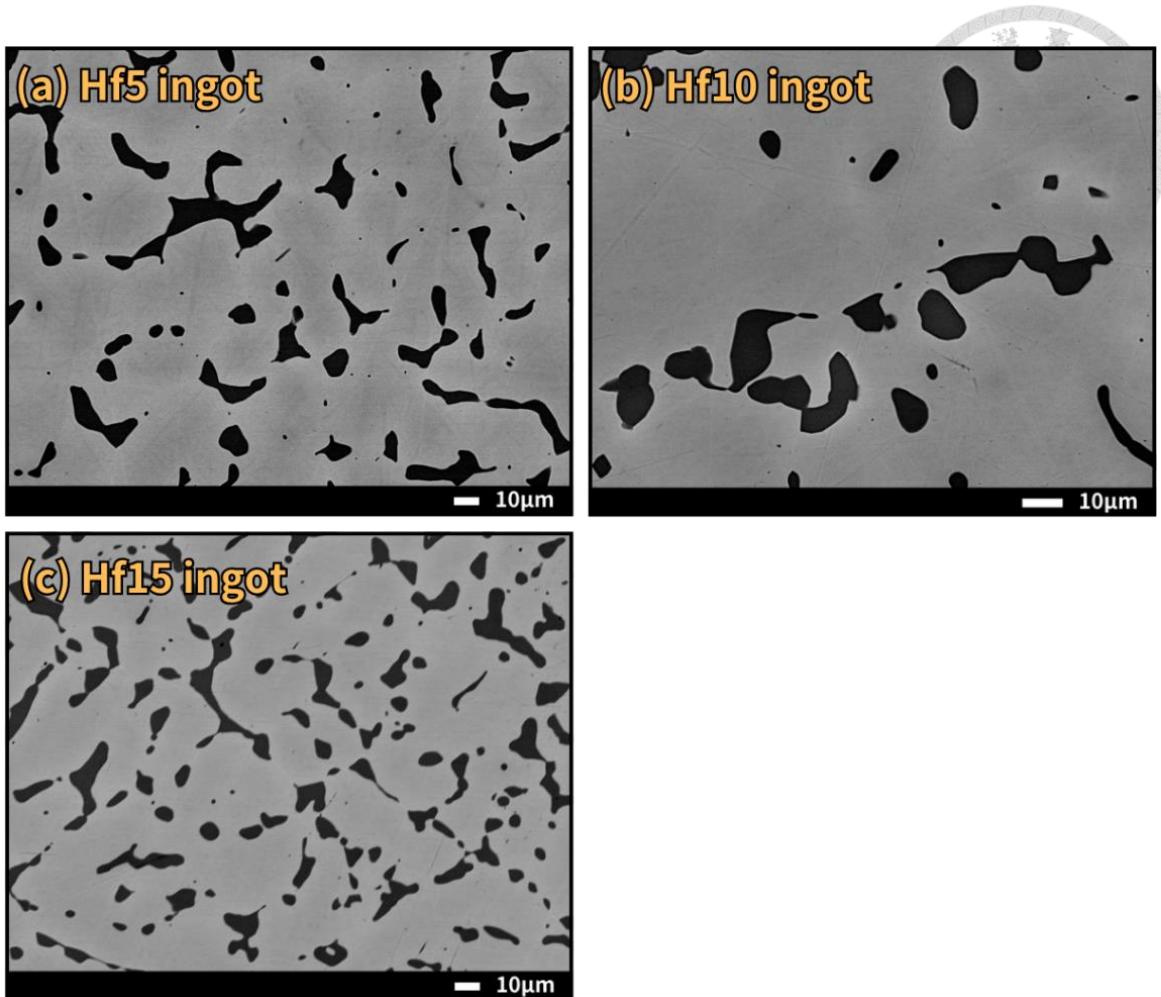


圖 4.4 Hf5(a)、Hf10 (b)、Hf15 (c)塊材 BSE 影像

#### 4.2.2 箔帶微結構觀察

由圖 4.5(a)、(b)可知，快速冷凝製程使 Hf5 5000rpm as spun、Hf5 2000rpm as spun 箔帶在 SEM 下幾乎無法觀察出對比，顯示箔帶內析出物被壓抑至極小或未成長，而為了方便分析析出物，以及推測最佳熱處理時長，因此選擇長時間熱處理進行顯微結構觀察；下圖 4.6 是 Hf5 以 5000rpm 製備之箔帶經過 500 度 168 小時熱處理過後的 SEM 影像；圖中上半部分可發現較小之等軸晶，與先前論文觀察相同，由於快速冷凝製程銅輪接觸面冷卻速率非常高，導致晶粒成長方向受限而形成垂直於銅輪切線方向之等軸晶粒，且由於冷卻速率遠高於另一側，因此造成圖中箔帶下半部有足夠時間使晶粒成長，因此可觀察到非常大的晶粒形貌。



由於熱處理時間較長，晶粒及析出物成長時間長，晶粒內部及晶界上皆可觀察到非常多粗大析出相，且從高倍率影像中可發現，黑色析出物幾乎呈現球狀之形貌，表示析出物較無方向性，熱處理時間過長，析出物對於基地之強化效果較不顯著，觀察同一箔帶其他位置之 SEM 圖 4.6(C)，可發現晶界及晶粒上仍可發現非常多的黑色析出相，但與上圖不同是上方細小等軸晶幾乎不可見，取而代之的是下方晶粒顯著成長，表示此段箔帶冷卻速率較低，在箔帶成形中上下部分之冷卻效率較均勻，而觀察到相似大小的晶粒形貌，從圖 4.6 a、b、c 同一箔帶相異位置之 SEM 影像中可得知在快速冷凝製程中，不同區域之箔帶結構形貌不盡然相同，在製程中有非常多潛在因素會影響箔帶之形成，包括銅輪平整度、轉速、石英管開口大小、噴出壓力等等，皆可能會影響箔帶形成形貌。

從圖 4.7，可觀察到較低轉速(2000rpm)之 SEM 影像，與高轉速(5000rpm) SEM 影像結果相同，由於熱處理(168hr)時間過長，晶粒及晶界上也可發現密度非常高之  $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出相，且箔帶上部也可觀察到由於冷卻速率差異所形成之等軸晶，表示其內部析出物形成機制與轉速較無關聯。

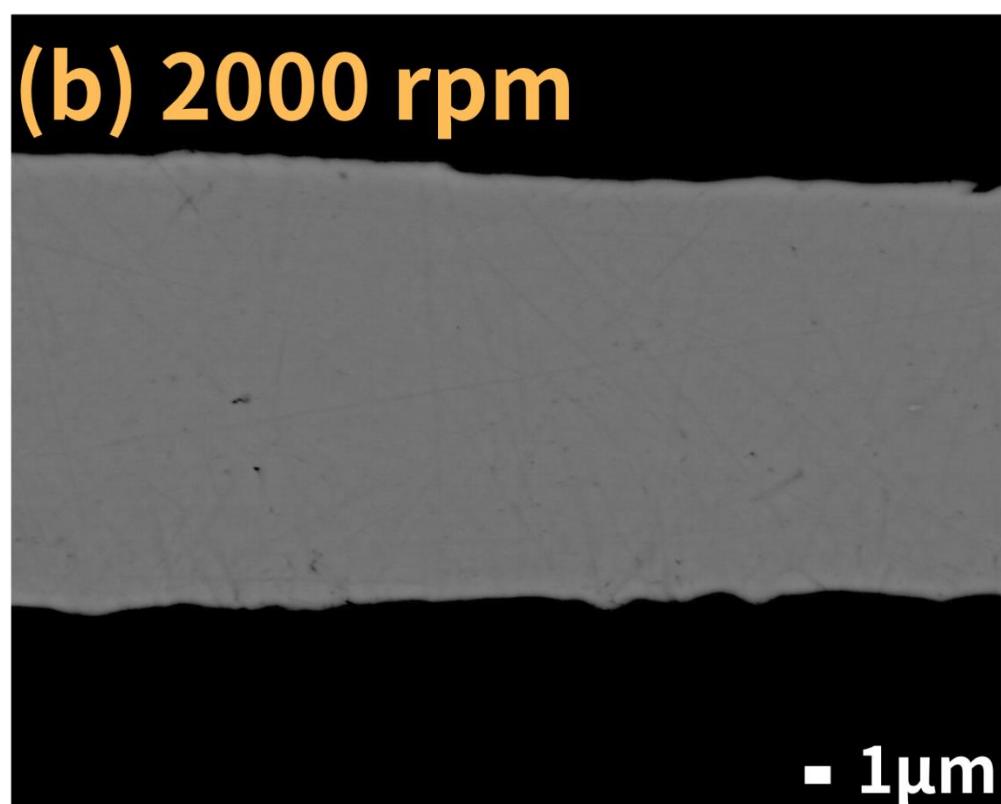
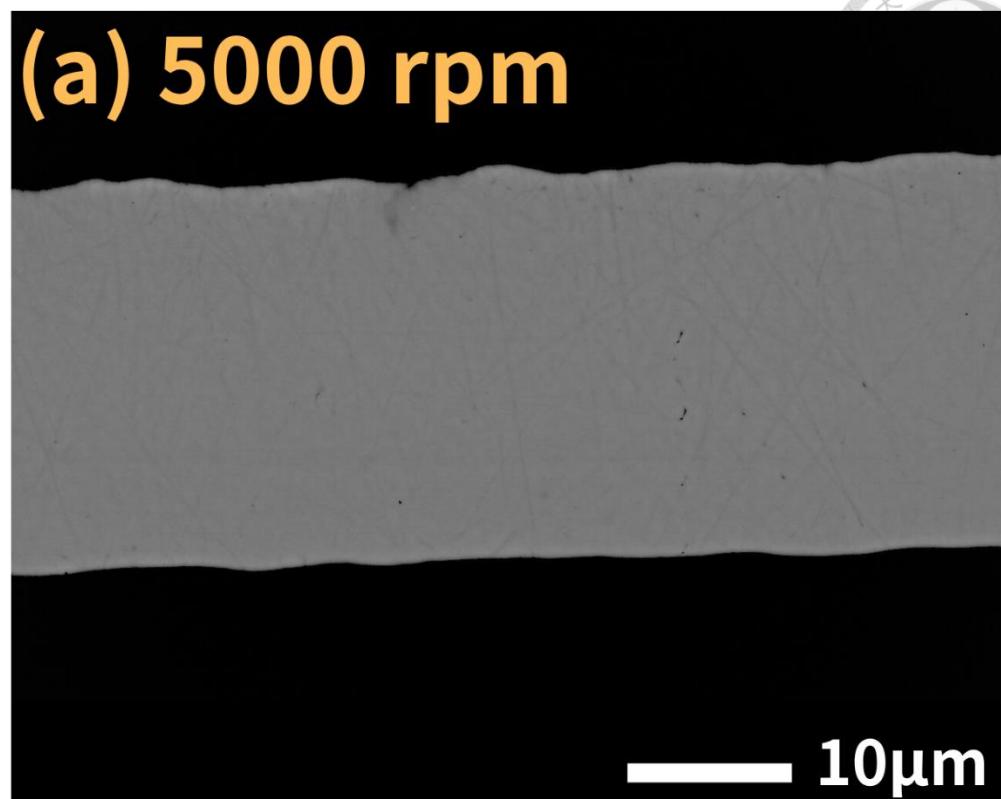


圖 4.5 (a)Hf5 5000rpm as spun (b) Hf5 2000rpm as spun

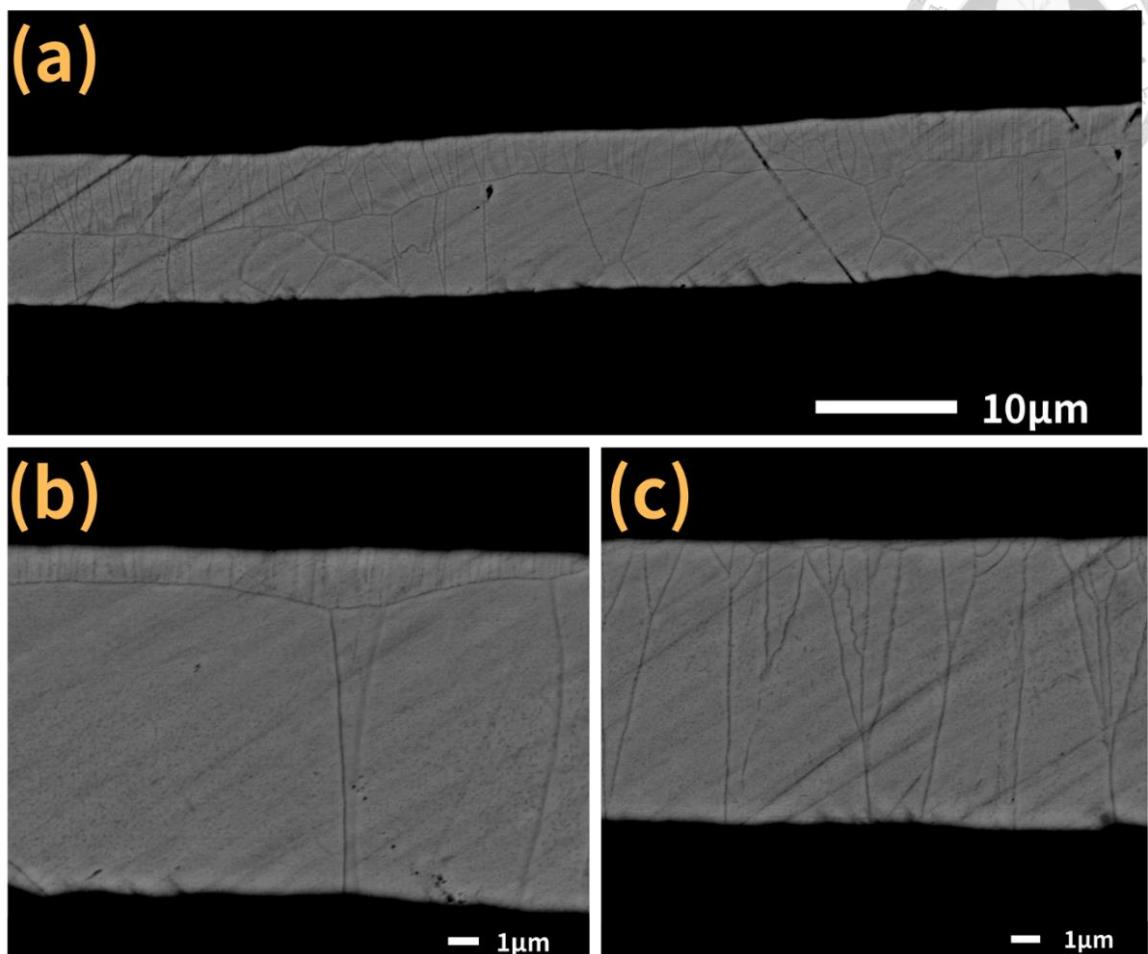


圖 4.6 Hf5 5000rpm 500 度時效 168hr

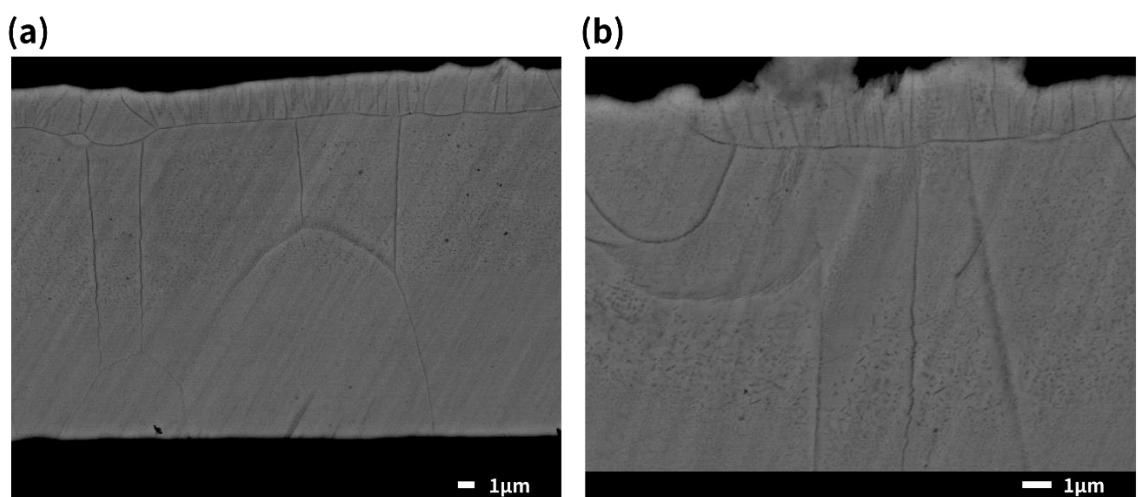


圖 4.7 (a)Hf5 2000rpm 500 度時效 168hr (b)局部放大



### 4.2.3 穿透式電子鏡探討(TEM)

為了瞭解箔帶在經過 500°C 热處理後其內部基地與析出物之析出情形，因此選擇晶粒相對大且在常溫下基地結構為 B2 之  $Ti_{47}Ni_{48}Hf_5$  2000rpm 500°C 热處理 24 小時之箔帶做 TEM 觀察；由圖 4.8 為  $Hf_5$  2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基地明場影像與高倍率放大圖可知，晶粒達  $1\mu m$ - $1.5\mu m$ ，黑色析出物在此時效條件下已經遍佈於基地與晶界上，外觀為不規則之橢圓狀，尺寸約為 50nm 左右。從圖 4.8 右圖高倍率明場影像中更可觀察到密度高的黑色析出相散佈於晶粒中，尺寸可達 80nm 左右，顯示在 500°C 热處理 24 小時之階段內主要為析出物之成長過程，於後續 4.4 章熱循環穩定性也觀察到，在 500°C 热處理 24 小時之箔帶其熱循環穩定性皆遜色於其餘較短時間熱處理(15min、1hr)之箔帶，可知與析出物成長，逐漸喪失與基地之整合性有關。於後續 4.5.4 章  $Hf_5$  2000rpm 500°C 不同熱處理時間形狀記憶效應比較中也可發現，500°C 热處理 24 小時之箔帶較 500°C 短熱處理 15 分鐘之箔帶可回復應變較小，應證其析出相成長較大與成長於晶界上阻礙相變態，與本結果觀察相符。

圖 4.9 為  $Hf_5$  2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基地明場影像與選區繞射圖，確認基地為 B2 相，沿著 [111] 軸繞射。為確認析出物之種類，圖 4.10 為  $Hf_5$  2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基底與析出物之 HRTEM 與 FFT，橘色框為 B2 基地沿著 [100] 軸繞射，與圖 4.9 之基地選區繞射結果相互確認，顯示基地為 B2 相，而藍色框為析出物沿著基地 [100] 軸的繞射，FFT 顯示析出物在 B2 的基地沿著  $<001>$  方向出現繞射點資訊，如三角形所示，確認為  $(Ti,Hf)_2Ni$  之析出物，而析出物繞射點與基地皆在在一直線上，且無角度偏差，表示  $(Ti,Hf)_2Ni$  析出物與基地具有整合性 (coherent)，且  $(Ti,Hf)_2Ni$  析出物處於成長階段，與基地有特定之方位關係，仍有基地強化的效果。

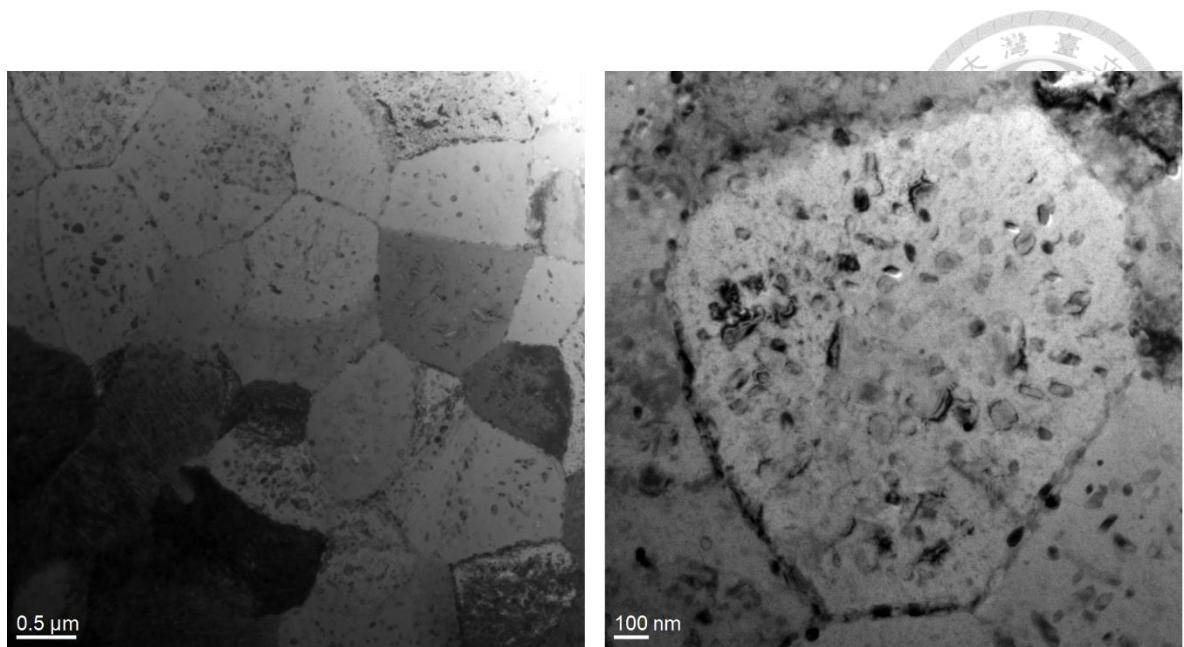


圖 4.8 Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基地明場影像與高倍率放大圖

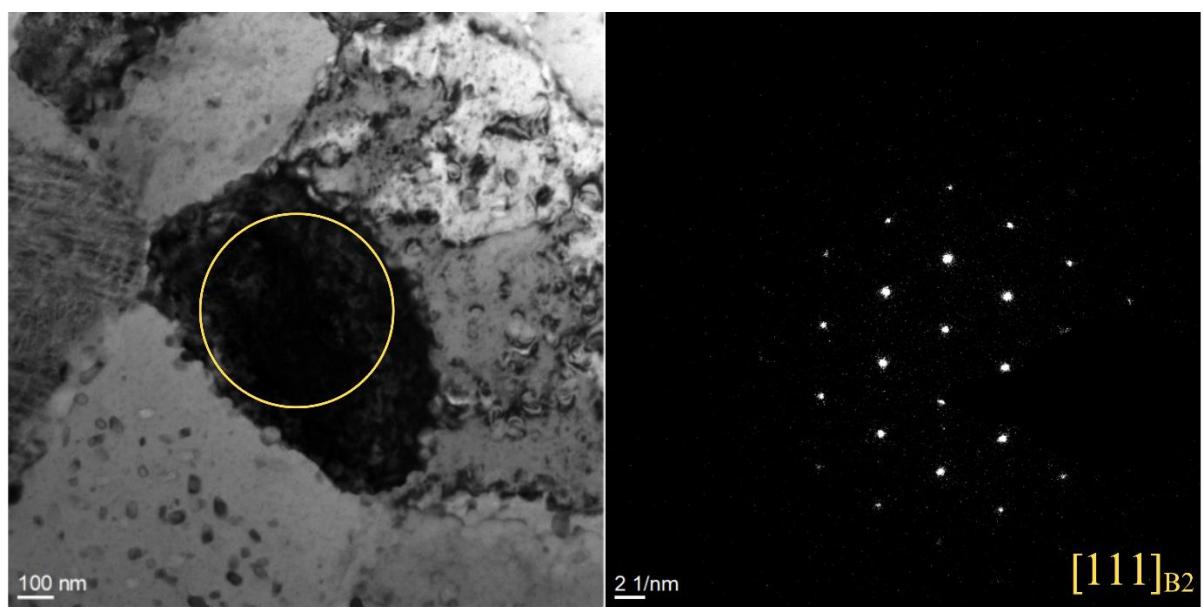


圖 4.9 Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基地明場與選區繞射圖

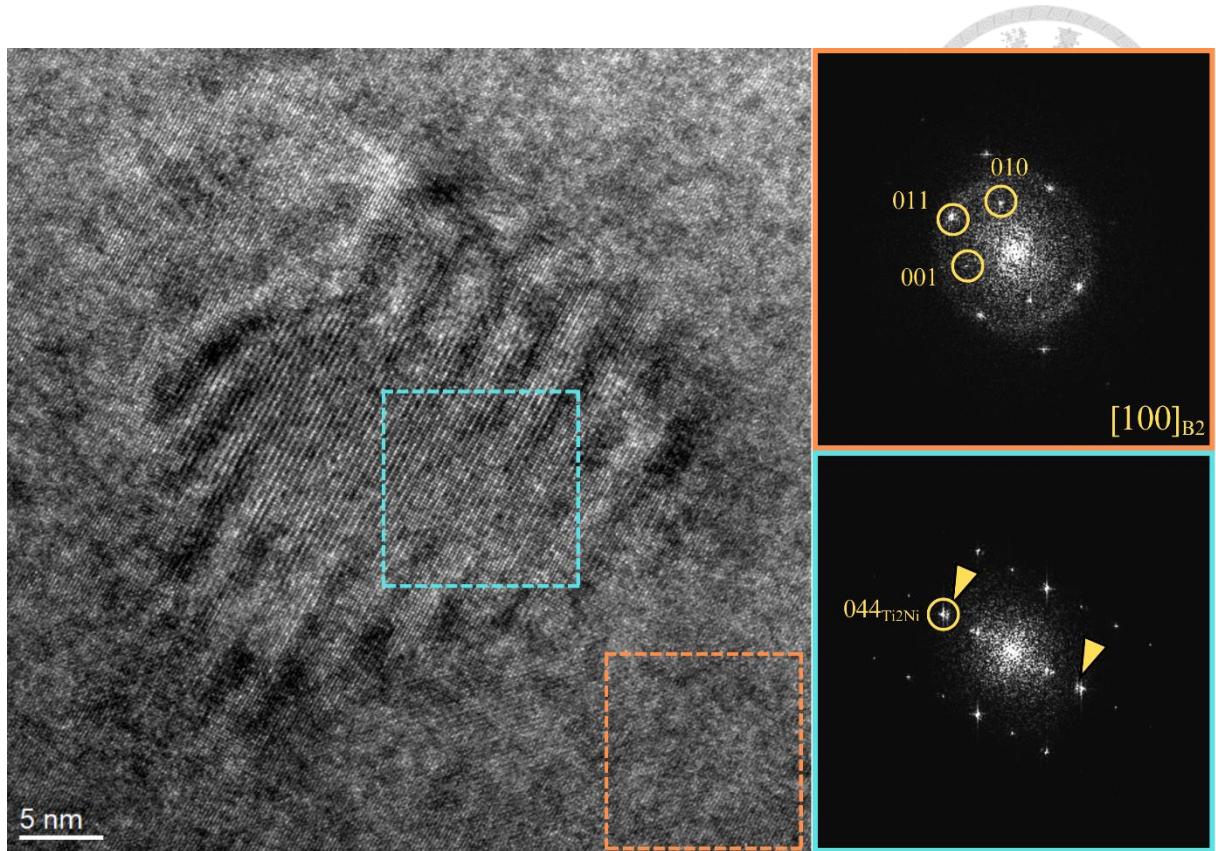


圖 4.10 Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時之基底與析出物之 HRTEM 與 FFT

#### 4.2.4 箔帶晶體結構觀察

下圖 4.11 與圖 4.12 分別為 5000rpm 與 2000rpm 箔帶未時效熱處理的箔帶亮面，也就是冷卻速率高的銅輪接觸面 XRD 結果，可發現 5000rpm 所有的晶體訊號僅包含沃斯田體(B2)相的晶體資訊，表示在室溫下箔帶皆為沃斯田體相，轉速為 5000rpm 下之箔帶可發現添加越多 Hf 元素，其繞射訊號強度越低，越接近非晶態，其原因可能為添加越多 Hf 元素導致其原子排列所需時間增加，且由於快速冷凝製程 5000rpm 極高的冷卻速率，導致其元素無充分時間排列，因此圖 4.11 可觀察到顯著的差異，Hf 含量越高，其繞射結果越接近非晶態，到 Hf15 時幾乎都呈現非晶，也展示了快速冷凝製程極高的冷卻速率，導致在 Hf 含量上升結晶性下降時，在較高 Hf 含量之 Hf10、Hf15 箔帶在室溫下幾乎都為非晶，只有小部分區域結晶；2000rpm 製備之箔帶晶體訊號包含沃斯田鐵(B2)相與麻田散體相(B19')，而僅在 Hf5

2000rpm 箔帶試片中含有麻田散體相訊號，由於 2000rpm 冷卻速與較慢，因此無法將相變態溫度壓抑至極低，因此 Hf5 仍有些許麻田散體出現，而 Hf10、Hf15 雖相對強度而言仍能觀察到峰值，但仍能觀察到隨著 Hf 含量上升，其繞射強度越低；表示添加越多 Hf 元素，其結晶性有顯著的下降。

由於固溶進越多原子半徑較大之 Hf 取代 Ti，其晶格常數也會隨著 Hf 含量上升而增加，先前文獻報導也指出[56]隨著 Hf 的添加晶格常數會有增加的趨勢，因此可觀察到在圖 4.11、圖 4.12 箔帶 5000rpm、2000rpm as spun XRD 結果中皆可發現隨著 Hf 含量上升，其  $2\theta$  角有向左偏移的情形，也證實其晶格常數上升，與本結果相符。

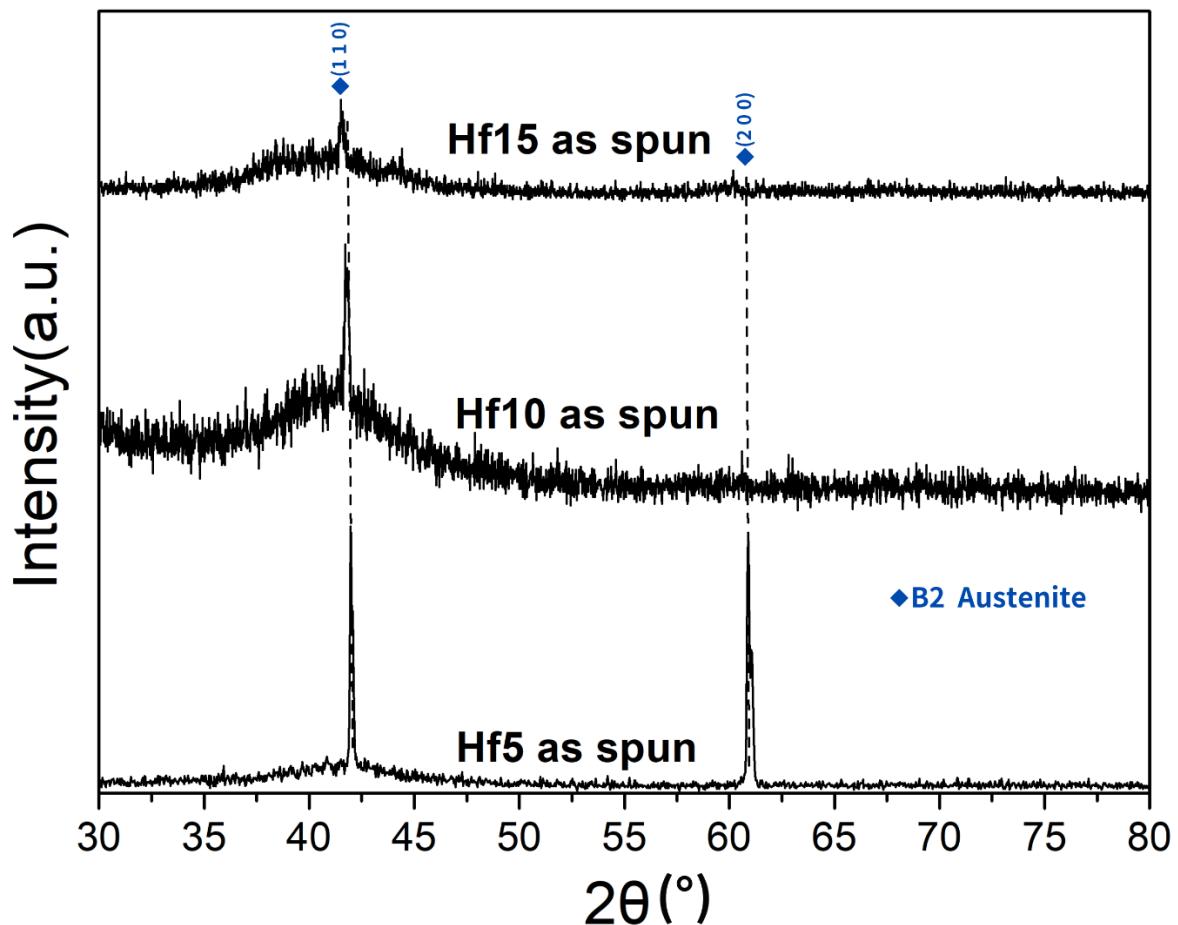


圖 4.11 箔帶 5000rpm as spun XRD 結果

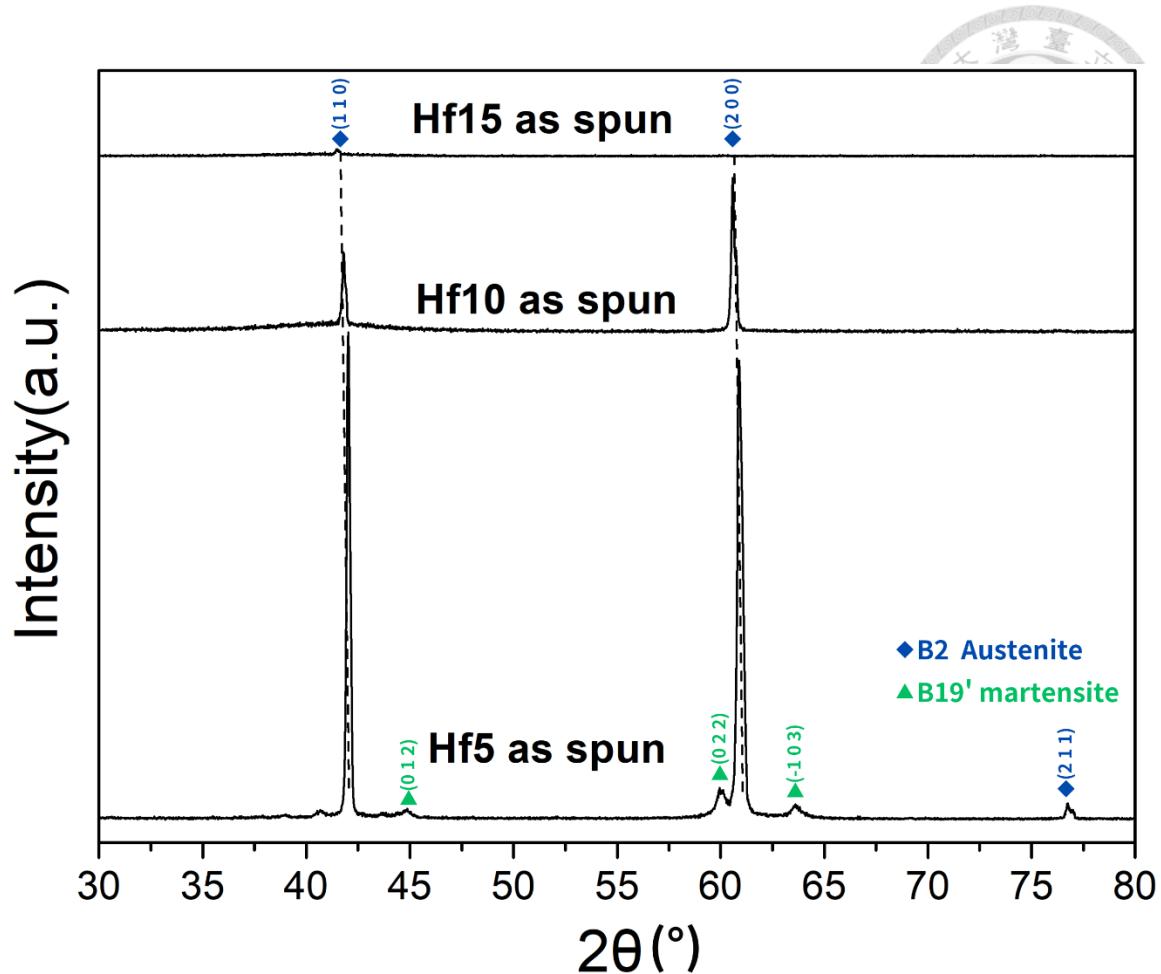


圖 4.12 箔帶 2000rpm as spun XRD 結果

#### 4.2.5 小結

綜合以上結果可知，在快速冷凝製程後箔帶與塊材之微結構有很大的變化，如由於箔帶冷卻速率極高，壓抑析出物產生，在未熱處理下無對比且幾乎不可見，反之塊材由於冷卻速率低，且在微量氧影響下  $(\text{Ti}+\text{Hf})_2\text{Ni}$  相析出物被固定於基地中，且析出物已成長至 5~30 微米；展現快速冷凝製程極高的冷卻速率以及抑制析出物成長之優勢。

箔帶在短時間熱處理下，在 SEM 下仍無明顯對比，表示析出物及晶粒還未成長過大，析出物為奈米等級，對於基地強化效果顯著；箔帶在長時間熱處理下 (168hr)，箔帶內析出物析出於晶粒與晶界上，且析出物形貌接近球形，表示已無方

向性，與基地失去整合，由圖 4.10 HRTEM 與 FFT 確認在 Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時內之基地為 B2 相，析出物確認為  $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$  之析出物，且尺寸已成長至 50nm ~100nm，與後面熱循環與形狀記憶效應性能皆有相降的趨勢，和本實驗觀察結果相符。

從 XRD 結果中可知，兩種轉速之 as spun 晶體訊號僅包含沃斯田鐵(B2)相之訊號，也證明快速冷凝製程極高的冷卻速率使箔帶內差排密度過高而將麻田散體相變抑制，導致晶體結構僅有沃斯田鐵(B2)之訊號；隨著 Hf 含量的上升，在高轉速(5000rpm)之 XRD 結果也可觀察到越接近非晶之晶體結構，表示添加越多 Hf 元素，其結晶性有顯著的下降。

### 4.3 热誘發相變行為觀察

圖 4.13(a)為 Hf5、Hf10、Hf15 三種塊材的相變溫度圖，紅綠藍三種顏色分別代表 Hf5、Hf10、Hf15，可發現隨著 Hf 含量的上升，其相變態溫度也有明顯的上升， $M_p$  溫度由 Hf5 的 73.2°C 升溫至 Hf15 的 196°C， $A_p$  溫度也由 Hf5 的 132°C 上升至 Hf15 的 247.9°C。 $M_p$  溫度上升的趨勢也繪製於圖 4.13(b)，綠色與藍色為 Ti+Hf 含量為 51at% 的塊材，數據來源綠色為先前文獻[57]，藍色為本實驗室所測得之數據，粉紅色為本研究 Ti+Hf 含量為 52at% 之材料，可發現  $M_p$  溫度上升趨勢在兩種 Ti+Hf 含量(51、52at%)，皆貼近  $\text{Ti}_{51-x}\text{Ni}_{49}\text{Hf}_x$  紅色之擬合曲線(fitting curve)，驗證本實驗之數據，且應證 Hf 含量與相變態溫度為正相關。

圖 4.14 為 Hf5、Hf10、Hf15 2000rpm as-spun 箔帶的相變態溫度圖，與 Hf5、Hf10、Hf15，在未時效 as-spun 之箔帶皆無法觀察到熱流值變化，前章 4.2.4 圖 4.12 箔帶 2000rpm as spun XRD 結果結果可知，2000rpm 製備之箔帶在未熱處理下皆已完全結晶，卻無法觀察到相變態峰值，原因為快速冷凝製程在 2000rpm 下仍導過多差排與缺陷，阻礙麻田散體相變態，在 2000rpm Hf5 as spun 中可稍微觀察到不明顯的寬大熱流值起伏，其顯示差排與缺陷仍大幅限制其相變態行為，因此無法明

顯觀察到明顯的熱流值變化，而 2000rpm Hf10 as-spun、2000rpm Hf15 as-spun 則完全無法觀察到熱流值起伏，因此可知 2000rpm 快速冷凝製程仍有極高的冷卻速率導入差排與缺陷，導致 Hf5、Hf10、Hf15 5000rpm as-spun 箔帶無法觀察到熱流值變化的原因。

圖 4.15、圖 4.16、圖 4.17 分別是 5000rpm Hf5、Hf10、Hf15 三種箔帶在 500°C 不同時間條件下進行熱處理時效，圖中(a)為降溫曲線，(b)為升溫曲線，圖中熱處理時長由下到上分別為 as spun、15min、1hr、24hr、72hr、168hr 在 500°C 热處理箔帶之熱流值曲線，利用 DSC Full cycle 與 Partial cycle 方法進行相變態溫度量測，此相變態溫度也可利用後於其記憶合金箔帶設計之參考運用。

圖 4.15、圖 4.16、圖 4.17 的(a)、(b)圖中可發現所有成分箔帶 as-spun 試片皆無法觀察到任何相變峰值，由前 4.2.4 XRD 結果可歸類於兩個原因，第一個是由前章節圖 4.11 可觀察到在 5000rpm(51 m/s)的銅輪轉速下製備之 Hf5 箔帶雖為結晶狀態，快速冷凝製程極高的冷卻速率導入過多差排與缺陷，因此箔帶相變態溫度被壓抑至極低的溫度，故無法從 DSC 結果中發現相變態行為；第二個是由於添加過多的 Hf 元素，導致其結晶性下降，Hf10、Hf15 箔帶在前章節圖 4.11 XRD 結果可觀察到幾乎為非晶，也導致在 DSC 結果中無法觀察到熱流值的變化。

經過 500°C 热處理時效後可發現箔帶試片皆出現相變態行為，圖 4.15 中可觀察到 Hf5 箔帶  $M_p$  溫度隨著時效時間增加由  $-29.2^\circ\text{C}$  升至  $15.3^\circ\text{C}$ ， $A_p$  溫度由  $17.9^\circ\text{C}$  升至  $69.8^\circ\text{C}$ ，在 Hf5 箔帶中可發現有在 1hr 热處理中出現兩個相變態峰值，接著在 24hr 热處理後漸漸合併為單一相變峰，在 72hr、168hr 热處理後在降溫階段觀察到兩相變峰值。為了確定在長時間熱處理(168hr)是否出現 R 相或其他相，因此進行 Partial cycle 實驗進一步分析，而圖 4.18 實驗結果表明，在降溫階段出現的第一個峰值，對應至升溫階段相變峰值兩者溫度差為  $44.1^\circ\text{C}$ ，並不符合 R 相的相變特徵(遲滯為十度以下)，因此確認相變峰並非 R 相，且與過去 Ti 含量稍低  $\text{Ti}_{50.9}\text{Ni}_{48.2}\text{Si}_{0.2}$  箔帶( $<51.5\text{at\%}$ )在 500°C 時效 1 小時中可從 DSC 中明顯觀察到 R 相

不同[58]，本實驗 Ti 含量達 52at%，且從前章 SEM 結果中，其 5000rpm Hf5 168 小時熱處理箔帶析出物面積分率仍遠小於塊材(塊材基地接近等原子比)，且無觀察到類似因基地轉為富鎳而產生之  $Ti_3Ni_4$  相之析出物，因此可斷定其為兩個  $B2 \rightarrow B19'$  的一階相變。圖 4.16 可觀察到 Hf10 箔帶  $M_p$  溫度隨著時效時間增加由  $0.52^\circ C$  升至  $40.1^\circ C$ ， $A_p$  溫度由  $60.3^\circ C$  升至  $108^\circ C$ 。圖 4.17 觀察到 Hf15 箔帶  $M_p$  溫度隨著時效時間增加由  $72.4^\circ C$  升至  $100.7^\circ C$ ， $A_p$  溫度由  $133.3^\circ C$  升至  $164.3^\circ C$ ，而 Hf15 箔帶在 72hr 對比 168hr 相變態溫度略有下降，其溫度相差接近  $2^\circ C$  左右差距並不大，因此推測為機器誤差或箔帶本身均勻性所導致。

根據上述討論可發現相變態溫度與熱處理時長成正比，因為隨著熱處理時效時間增加，箔帶內析出物成長，如前章 4.2.2 中圖 4.6 Hf5 以 5000rpm 製備之箔帶經過  $500^\circ C$  168 小時熱處理過後的 SEM 可清楚觀察到隨著時效時間增加而生成之黑色析出物，試片內也伴隨著晶粒成長而使差排與缺陷密度降低，相變態不需要很高的過冷度才能進行相變態行為，因此相變態溫度皆往高溫移動。

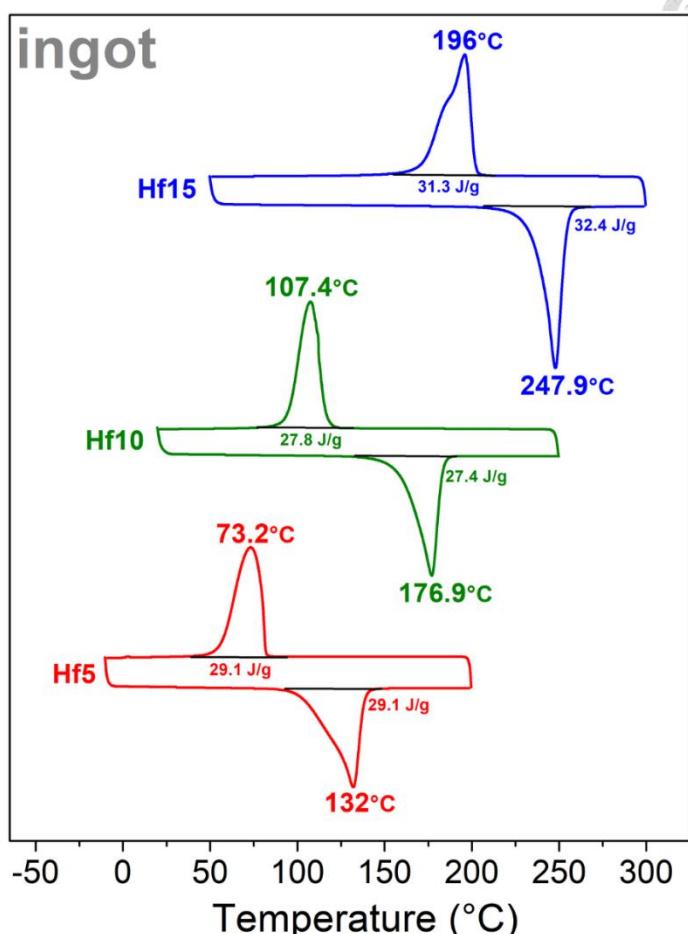
圖 4.19 為 Hf5 5000rpm 箔帶  $500^\circ C$  不同時間熱處理相變態溫度隨時間變化圖，紅色為沃斯田鐵相變態峰值溫度( $A_p$ )，黑色為麻田散體相變態峰值溫度( $M_p$ )，可發現在 15 分鐘熱處理後出現相變峰值， $M_p$  為  $-29.2^\circ C$ ， $A_p$  為  $17.9^\circ C$ ，到 1 小時熱處理其相變態溫度分為兩個峰值， $M_{p1}$  為  $-25.7^\circ C$ 、 $M_{p2}$  為  $-11^\circ C$ ， $A_{p1}$  為  $21.5^\circ C$ 、 $A_{p2}$  為  $34.4^\circ C$ ，因快速冷凝製程導入過多缺陷，因此在 1 小時熱處理時出現兩個相變峰值，且升溫與降溫對應峰值之溫度差達  $32.5^\circ C$ ，因此並非 R 相，出現兩個相變峰應為缺陷導致之麻田散體相變不均，而圖 4.19 在 1 小時熱處理為取溫度較高之峰值，因此可發現 15 分鐘熱處理  $M_p$ 、 $A_p$  對應 1 小時熱處理  $M_{p2}$ 、 $A_{p2}$  上升溫度劇烈， $M_p$  約增加  $18.2^\circ C$ ， $A_p$  約增加  $15.4^\circ C$ ，而 24 小時熱處理時對應 72 小時熱處理之相變峰上升溫度趨緩， $M_p$  約改變  $3.2^\circ C$ ， $A_p$  約改變  $2.9^\circ C$ ，證實箔帶內熱處理消除缺陷以達飽和，而後至 168 小時熱處理相變態溫度趨於穩定，由圖 4.19 也可觀察到其斜率趨近於直線，這時箔帶  $M_p$  溫度為  $15.3^\circ C$ 、 $A_p$  溫度為  $69.8^\circ C$ ，與塊

材  $M_p$  為  $73.2^\circ\text{C}$ 、 $A_p$  溫度為  $132^\circ\text{C}$ ，大約相差  $\Delta M_p$  為  $57.9^\circ\text{C}$ 、 $\Delta A_p$  為  $62.2^\circ\text{C}$ 。

圖 4.20 為 Hf10 5000rpm 箔帶  $500^\circ\text{C}$  不同時間熱處理相變態溫度隨時間變化圖，紅色為沃斯田鐵相變態峰值溫度( $A_p$ )，黑色為麻田散體相變態峰值溫度( $M_p$ )，可發現在 15 分鐘熱處理後出現相變峰值， $M_p$  為  $0.52^\circ\text{C}$ ， $A_p$  為  $60.3^\circ\text{C}$ ，相變峰值溫度對熱處理時長斜率趨勢與 Hf5 相似，15 分鐘熱處理相變峰值對應 1 小時熱處理相變峰值上升溫度劇烈，斜率高，而在 24 小時熱處理後，相變峰值溫度改變趨於穩定，168 小時熱處理相變態溫度到達最高，此時  $M_p$  為  $40.1^\circ\text{C}$ ， $A_p$  為  $108^\circ\text{C}$ ，與塊材  $M_p$  為  $107.4^\circ\text{C}$ 、 $A_p$  溫度為  $176.9^\circ\text{C}$ ，相差  $\Delta M_p$  為  $67.3^\circ\text{C}$ 、 $\Delta A_p$  為  $68.9^\circ\text{C}$ 。

圖 4.21 為 Hf15 5000rpm 箔帶  $500^\circ\text{C}$  不同時間熱處理相變態溫度隨時間變化圖，紅色為沃斯田鐵相變態峰值溫度( $A_p$ )，黑色為麻田散體相變態峰值溫度( $M_p$ )，發現在 15 分鐘熱處理後出現相變峰值，與其他材料相符，此時  $M_p$  為  $72.4^\circ\text{C}$ ， $A_p$  為  $133.3^\circ\text{C}$ ，可發現相比於 Hf10 15 分鐘熱處理的  $M_p=0.52^\circ\text{C}$ ， $A_p=60.3^\circ\text{C}$ ，上升幅度相當大，Hf15 與 Hf10 溫度差達  $\Delta M_p$  為  $62.8^\circ\text{C}$ 、 $\Delta A_p$  為  $73^\circ\text{C}$ ，此趨勢與塊材相變溫度隨 Hf 含量變化趨勢相符合，如圖 4.13(b)，可知在 Hf 含量超過 10at%後，其相變態溫度會劇烈上升，因此可知箔帶相變態溫度隨 Hf 含量趨勢與塊材相近，相變峰值溫度對熱處理時長改變趨勢與其他兩者材料相似，15 分鐘熱處理相變峰值對應 1 小時熱處理相變峰值上升溫度斜率高，而在 24 小時熱處理後，相變峰值溫度改變趨於穩定，而特別的是在 72 小時熱處理相變態溫度到達最高，此時  $M_p$  為  $100.7^\circ\text{C}$ ， $A_p$  為  $164.3^\circ\text{C}$ ，而在更長時間熱處理 168 小時相變態溫度有些微下降的趨勢，約  $2^\circ\text{C}$ ，此原因可能與內部析出物成長有關，整體相變態溫度改變趨勢仍相同。

(a)



(b)

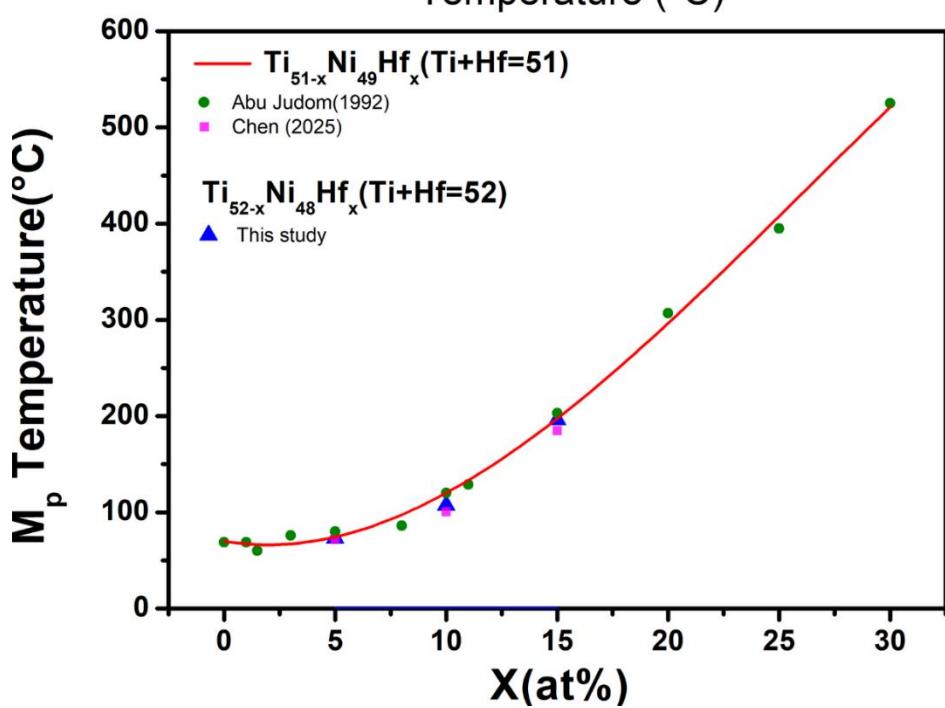


圖 4.13 (a)Hf5、Hf10、Hf15 塊材相變溫度曲線(b)塊材相變溫度( $M_p$ )隨 Hf 含量變化圖 [57]

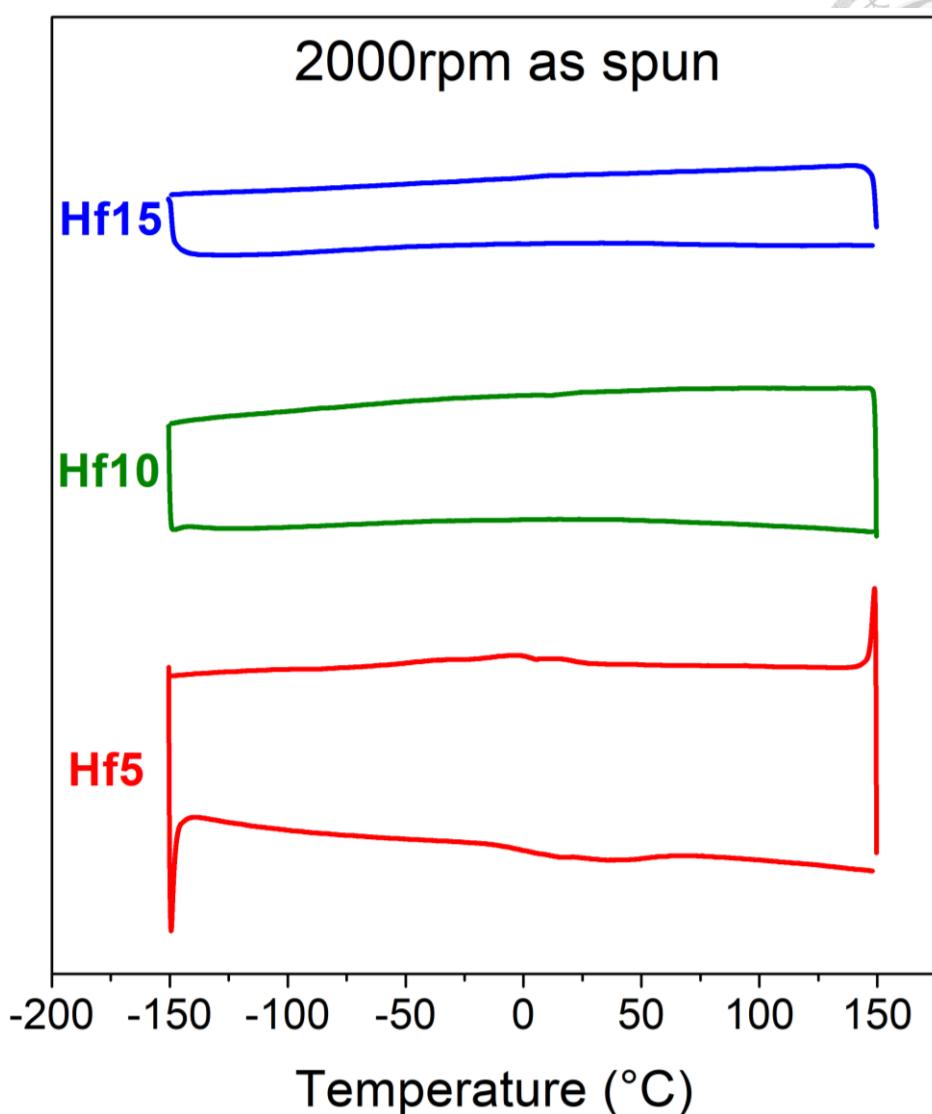
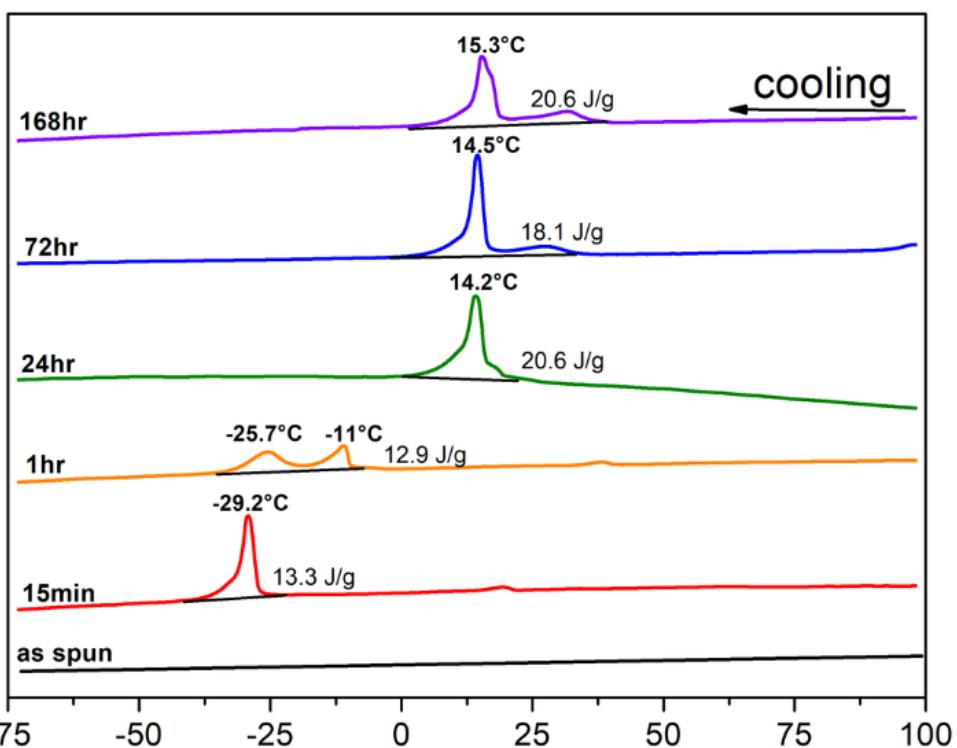


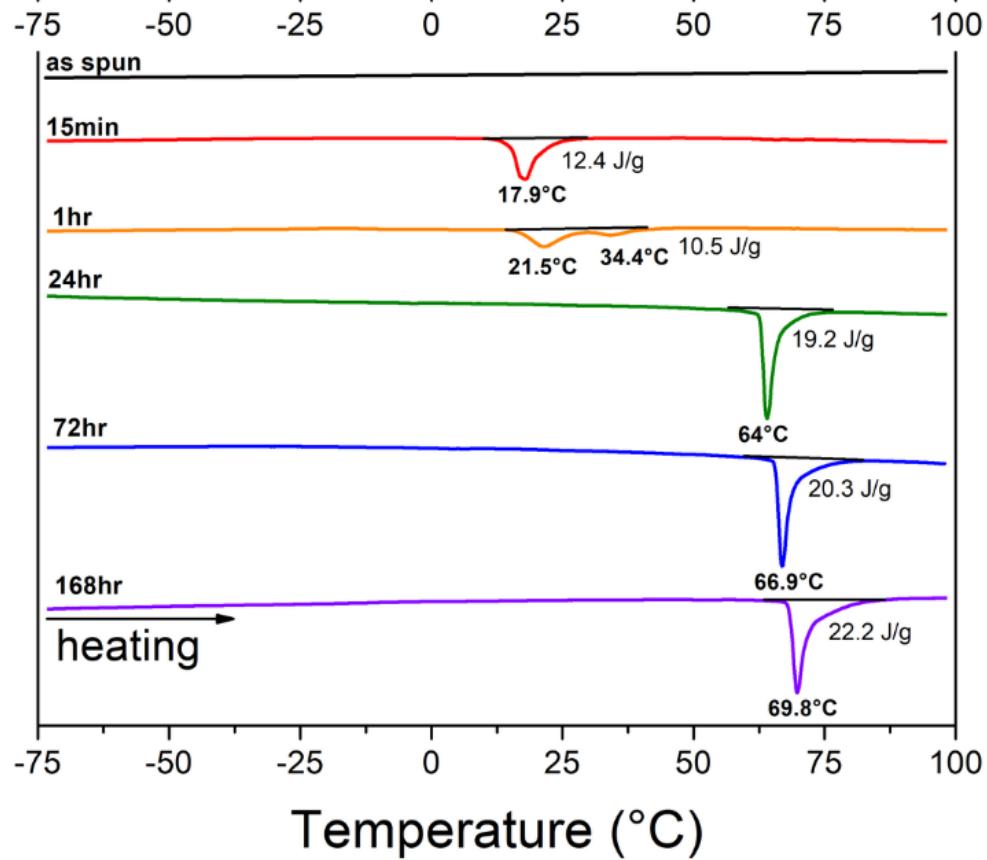
圖 4.14 Hf5、10、15，2000rpm as spun 相變態溫度圖

(a)

Hf5 5000rpm 500°C



(b)

圖 4.15  $Ti_{47}Ni_{48}Hf_5$  5000rpm 箔帶不同時間 500°C 热處理時效相變態溫度圖 (a)

降溫 (b)升溫 DSC 曲線

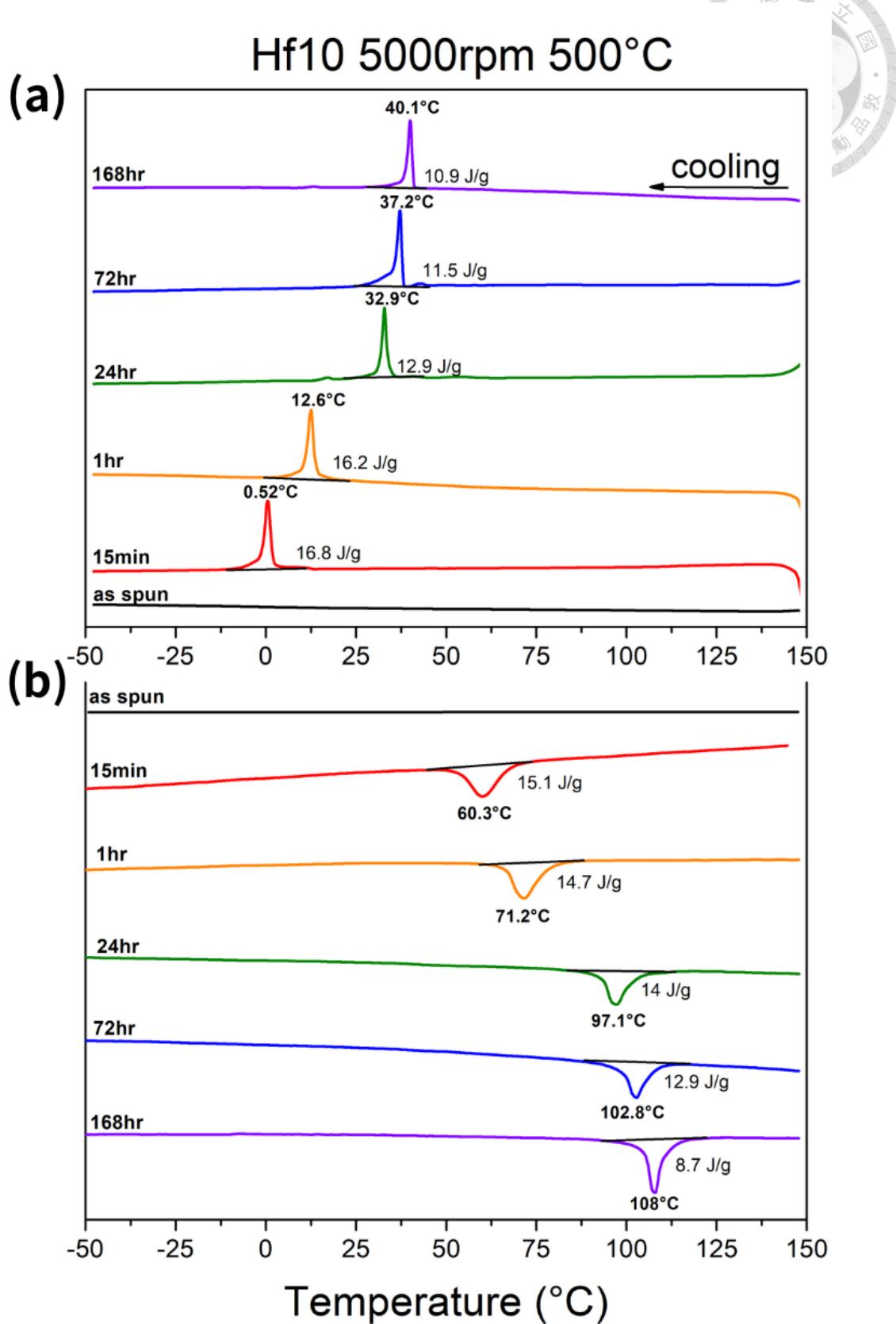


圖 4.16  $Ti_{42}Ni_{48}Hf_{10}$  5000rpm 箔帶不同時間 500°C 热處理時效相變態溫度圖 (a)

降溫 (b)升溫 DSC 曲線

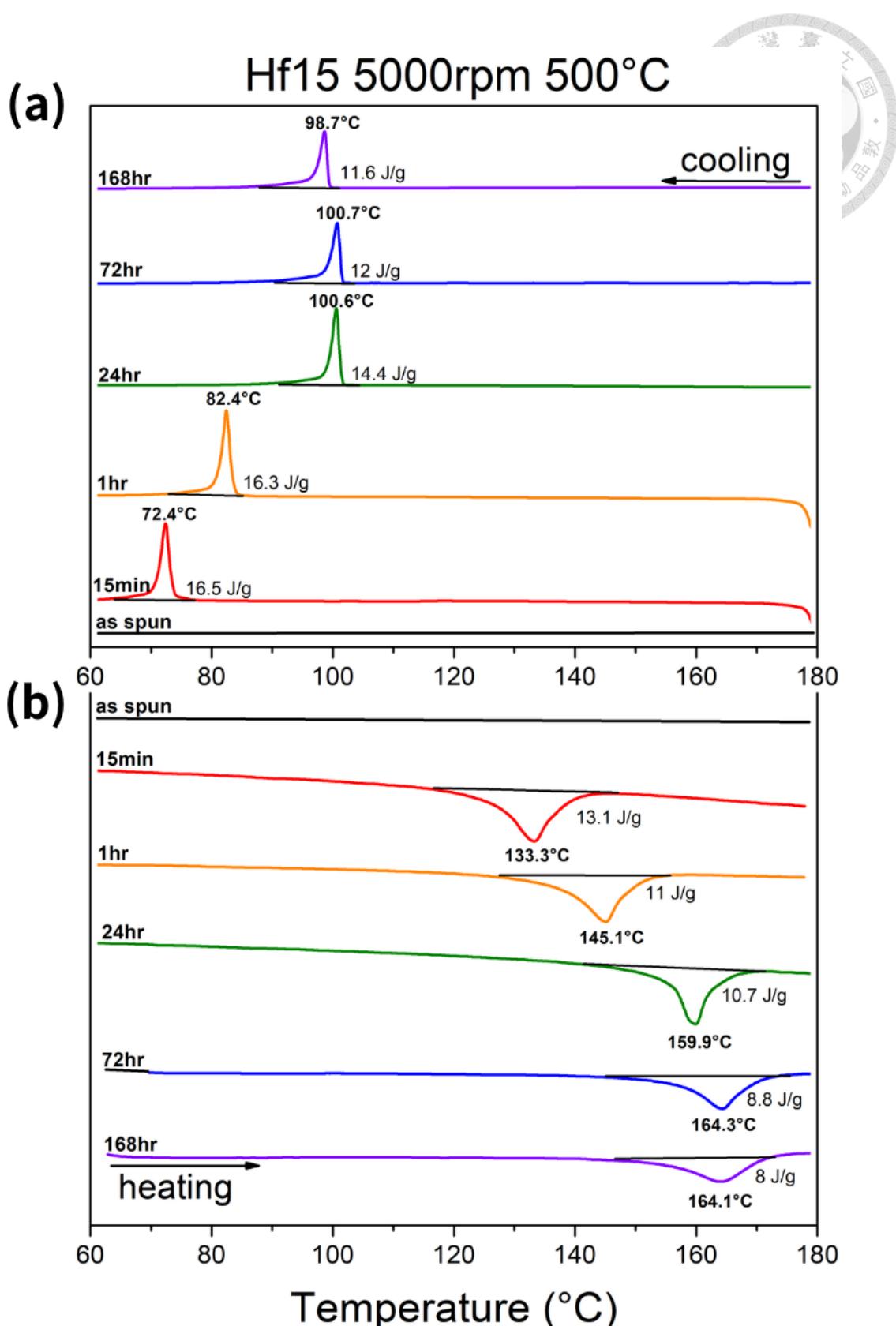


圖 4.17  $\text{Ti}_{37}\text{Ni}_{48}\text{Hf}_{15}$  5000rpm 箔帶不同時間 500°C 热處理時效相變態溫度圖 (a)

降溫 (b)升溫 DSC 曲線

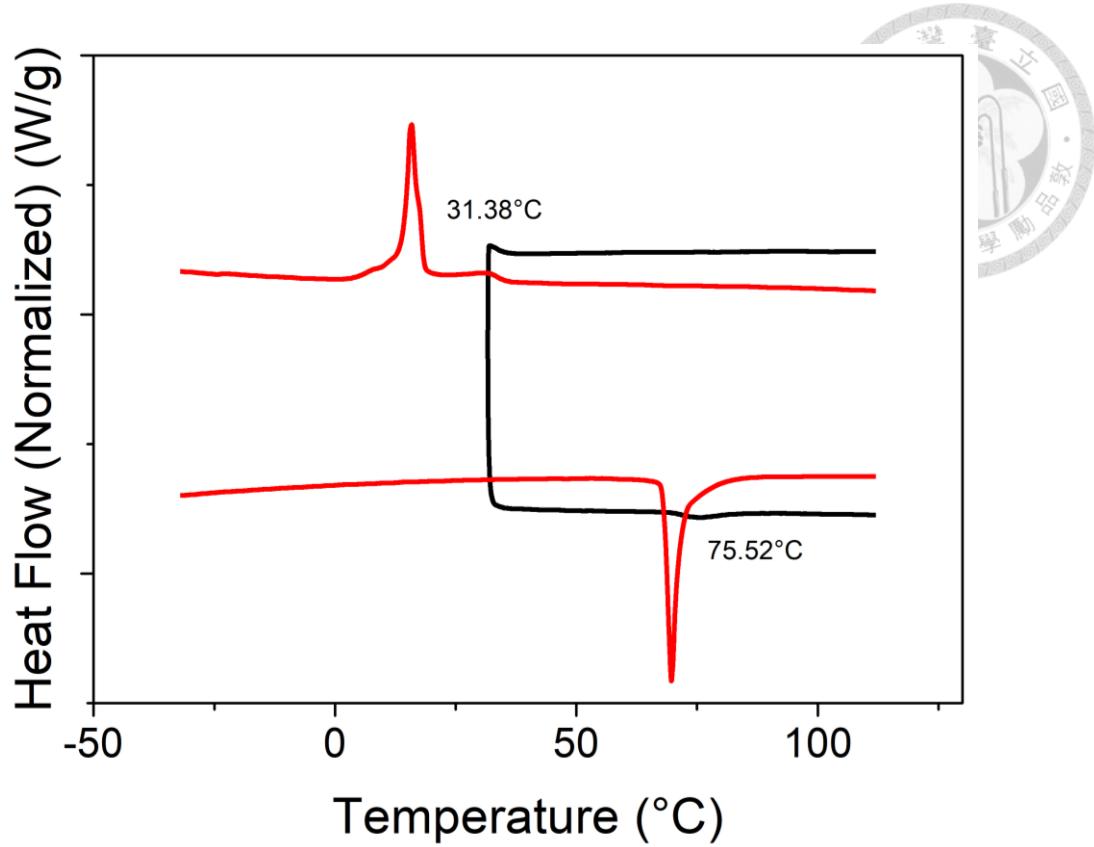


圖 4.18  $\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{48}\text{Hf}_5$  5000rpm 箔帶  $500^\circ\text{C}$  热處理時效 168 小時之 Partial cycle

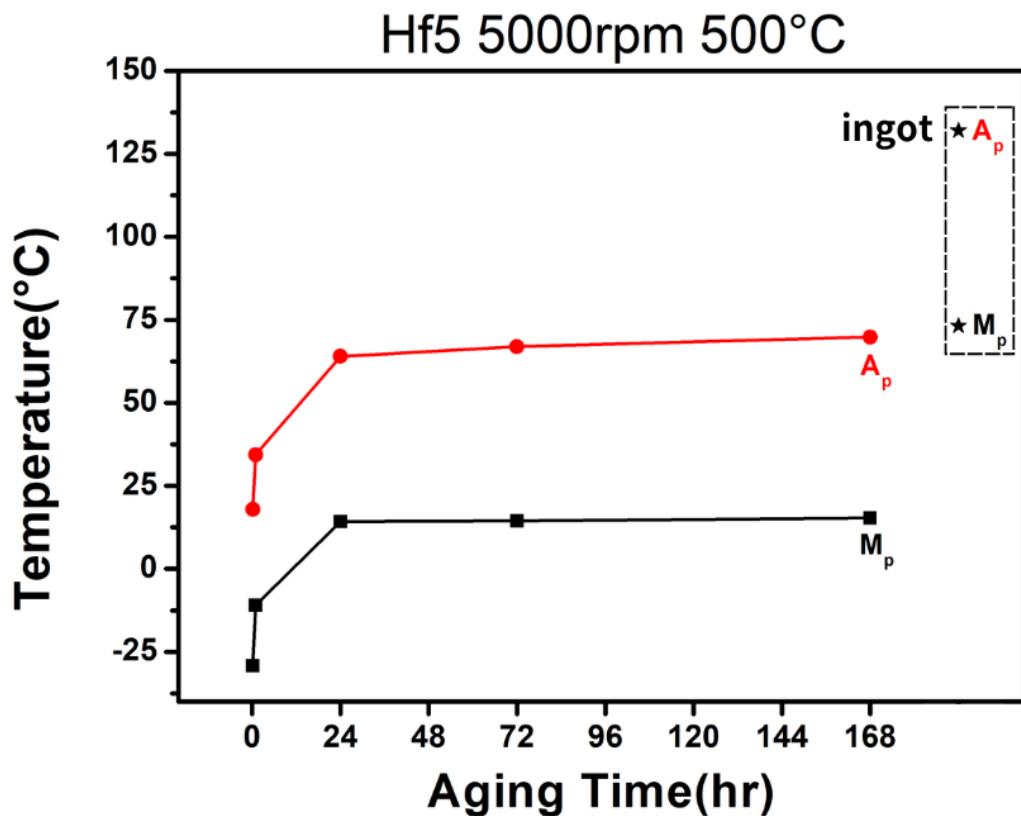


圖 4.19  $\text{Ti}_{47}\text{Ni}_{48}\text{Hf}_5$  5000rpm 箔帶  $500^\circ\text{C}$  不同時效時間相變態溫度趨勢圖

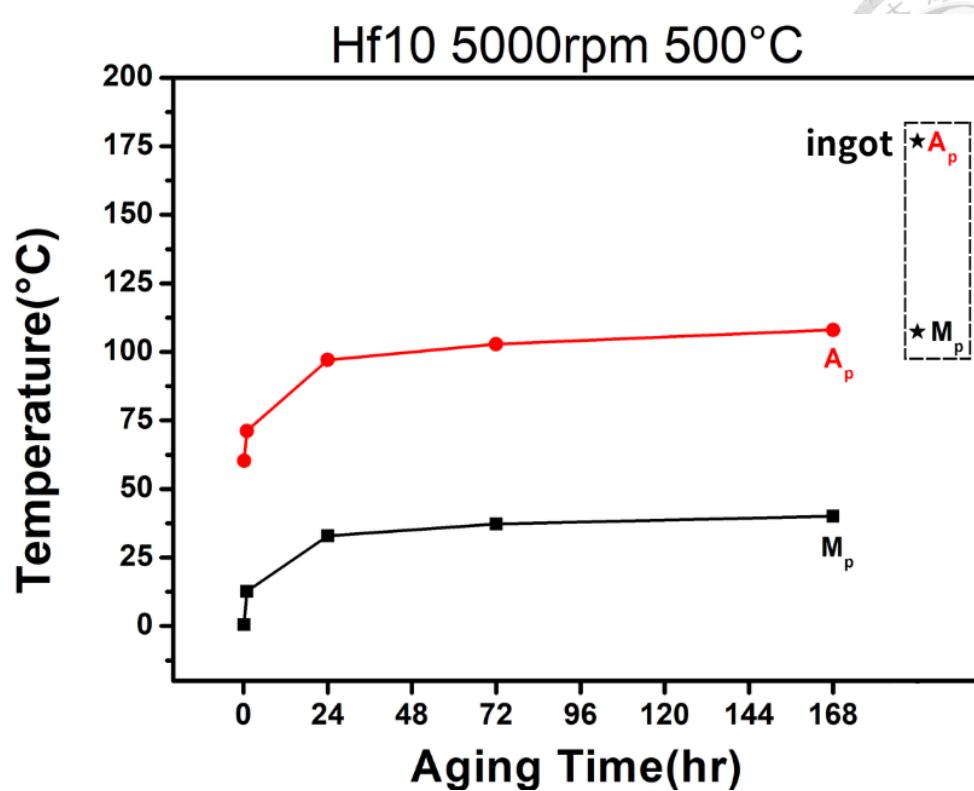


圖 4.20  $Ti_{42}Ni_{48}Hf_{10}$  5000rpm 箔帶 500°C 不同時效時間相變態溫度趨勢圖

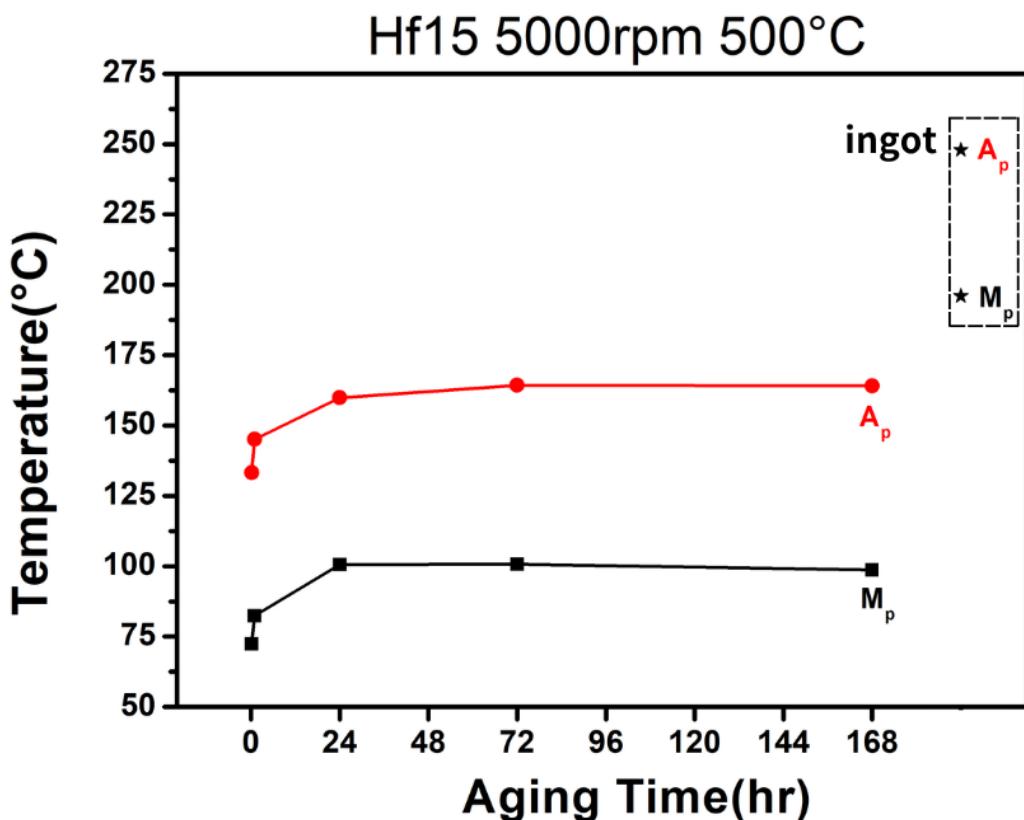


圖 4.21  $Ti_{37}Ni_{48}Hf_{15}$  5000rpm 箔帶 500°C 不同時效時間相變態溫度趨勢圖



## 4.4 热循環穩定性

記憶合金在應用上可能經歷多次溫度變化，因此在熱循環中維持固定的相變溫度成了記憶合金應用上重要的一環，實驗方法為選定特定溫度區間，先升溫至母相，再降溫至麻田散體相變完成溫度以下，並重複 5 次循環，下圖中紅色為第一次熱循環，藍色則為第五次熱循環，溫度變化量定義  $\Delta M_p$  為  $M_p^{\text{cycle5}} - M_p^{\text{cycle1}}$ ， $\Delta A_p$  為  $A_p^{\text{cycle5}} - A_p^{\text{cycle1}}$ ，本節會分為兩個部分 1.塊材熱循環穩定性 2.箔帶熱循環穩定性，探討原始塊材下與箔帶穩定性差異並同時找出箔帶在熱循環下最佳熱處理時間。

1.塊材熱循環穩定性：下圖 4.22 分別為 Hf5、Hf10、Hf15 塊材之熱循環穩定性結果，從(a)、(b)、(c)右圖塊材  $M_p$  變化可知三種材料皆可發現在經過每一次熱循環後， $M_p$  皆有向低溫移動的趨勢，且溫度改變非常劇烈，分別為  $14.71^\circ\text{C}$ 、 $17.54^\circ\text{C}$ 、 $8.5^\circ\text{C}$ ，由前文提到 SEM 影像中可發現微米等級粗大析出相，粗大析出相會使界面移動困難，阻礙相變態行為，在熱循環過程中析出相粗化可能會導致在熱循環中更容易產生差排，導致塊材熱循環穩定性差，而累積之差排會產生內應力，導致需要更高過冷度誘發麻田散體相變態，因此可觀察到相變態溫度隨著熱循環次數下降。

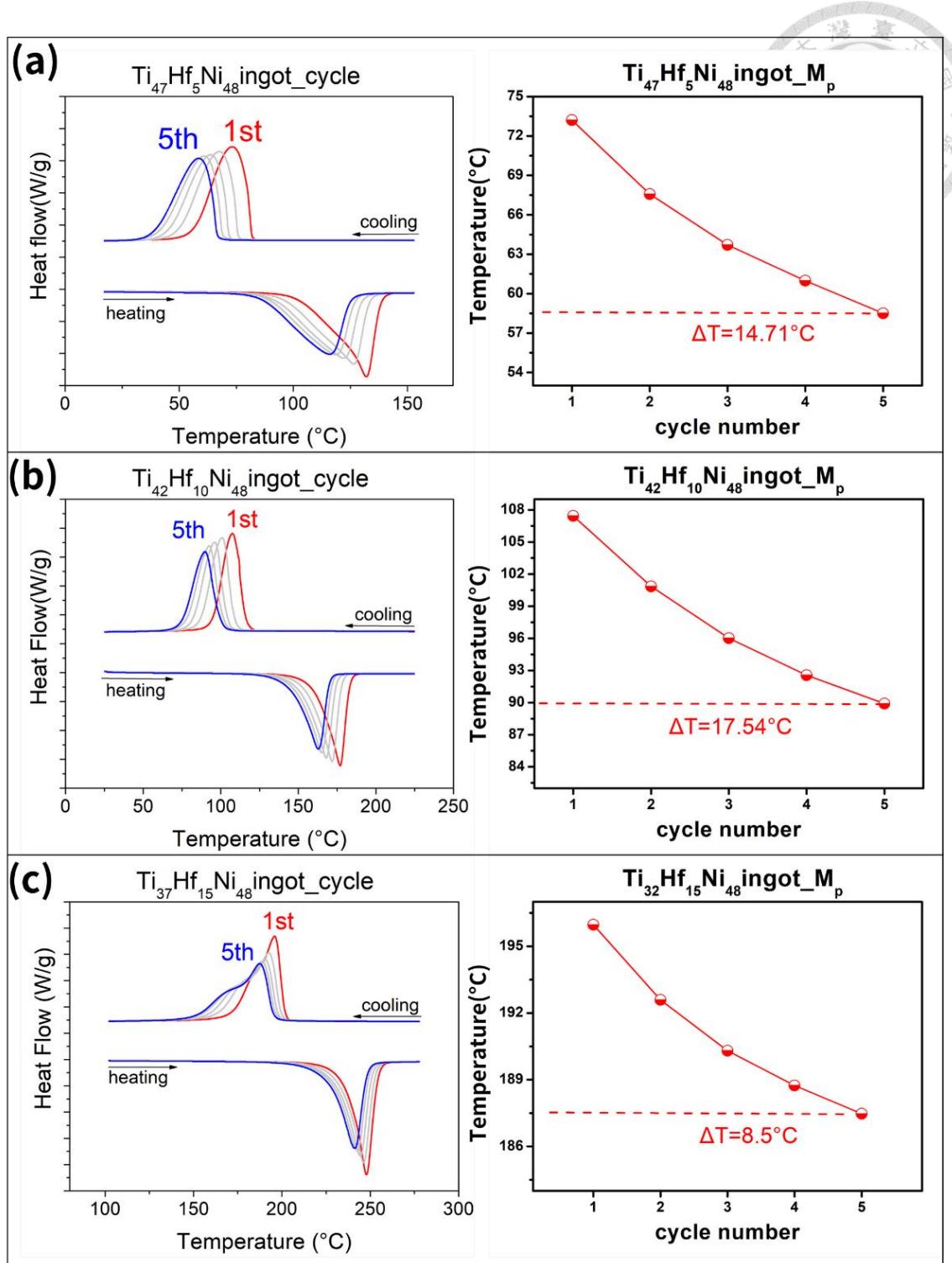


圖 4.22 塊材熱循環穩定性圖

3. 箔帶熱循環穩定性：下圖 4.23、圖 4.24、圖 4.25 分別為 Hf5、Hf10、Hf15 三種熱處理時間箔帶之 DSC 結果，圖中左而右分別為 500°C 热處理 15 分鐘、1 小時到 24 小時之箔帶熱循環穩定性；圖 4.23 為 Hf5 热處理 15 分鐘、1 小時



到 24 小時之箔帶熱循環穩定性，上下分別為降溫與升溫時的熱流值變化，紅色代表 cycle1 的熱流曲線，而紅色代表 cycle5 的熱流曲線，並取降溫時熱流峰值  $M_p$ ，將其對應溫度由  $M_p^{\text{cycle5}} - M_p^{\text{cycle1}}$ ，得出其  $M_p$  溫度變化，升溫熱流峰值  $A_p$ ，與前者方式相同，觀察其  $A_p$  變化，可發現 Hf5 箔帶在三種熱處理時常都展現非常好的熱循環穩定性，在 5 次循環中幾乎沒有溫度的變化，Hf5 最大溫度變化為熱處理 24hr 之箔帶  $\Delta M_p$  為  $-0.1^\circ\text{C}$ ， $\Delta A_p$  為  $-0.1^\circ\text{C}$ ；隨著 Hf 含量的上升，基地內晶格相容度的下降，其熱循環穩定性也有小幅度的下降，Hf10 箔帶 24 小時熱處理仍展現 3 度內優異的熱循環穩定性， $\Delta M_p$  為  $-3.2^\circ\text{C}$ ， $\Delta A_p$  為  $-2.3^\circ\text{C}$ ；Hf15 箔帶在 15 分鐘短時間熱處理即可將相變溫度提高到  $70^\circ\text{C}$  左右，在未來合金設計也提供不同的方案，Hf15 最大溫度變化為熱處理 24hr 之箔帶  $\Delta M_p$  為  $-7.2^\circ\text{C}$ ， $\Delta A_p$  為  $-4.1^\circ\text{C}$ ；隨著熱處理時間的增加，在三種合金皆可在熱處理 24hr 之箔帶有最大的溫度變化，因此可知在 15 分鐘短時間熱處理對於箔帶為相對較佳的熱處理時間。

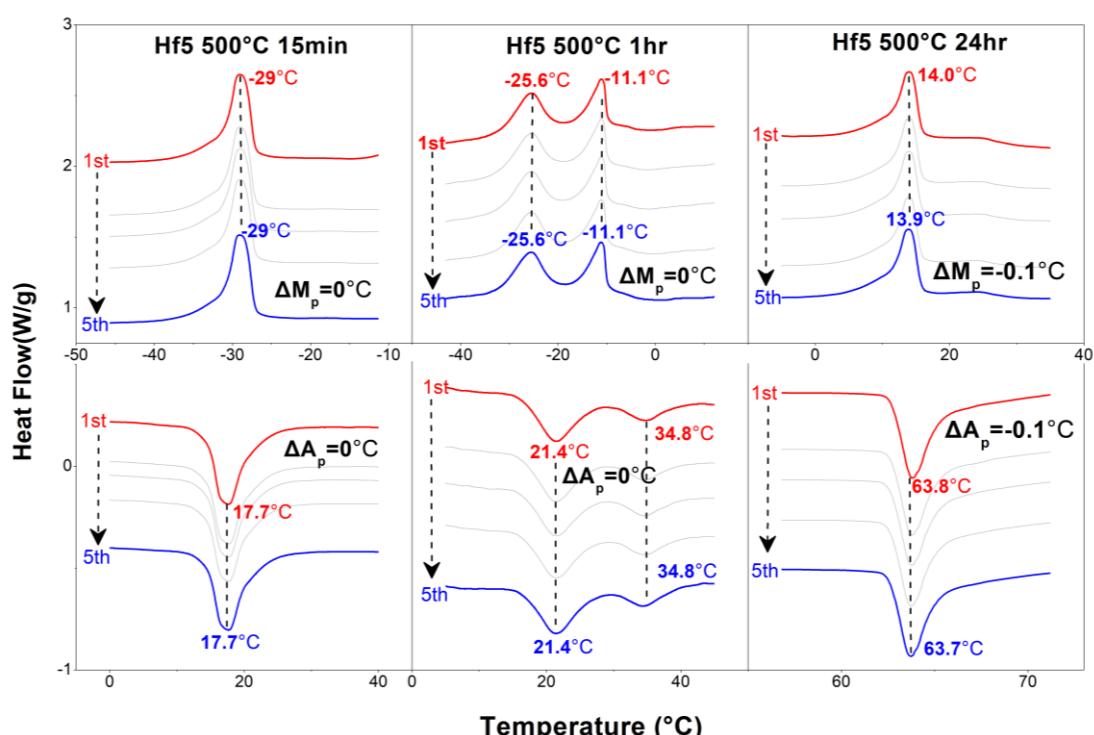


圖 4.23 Hf5 箔帶熱循環穩定性

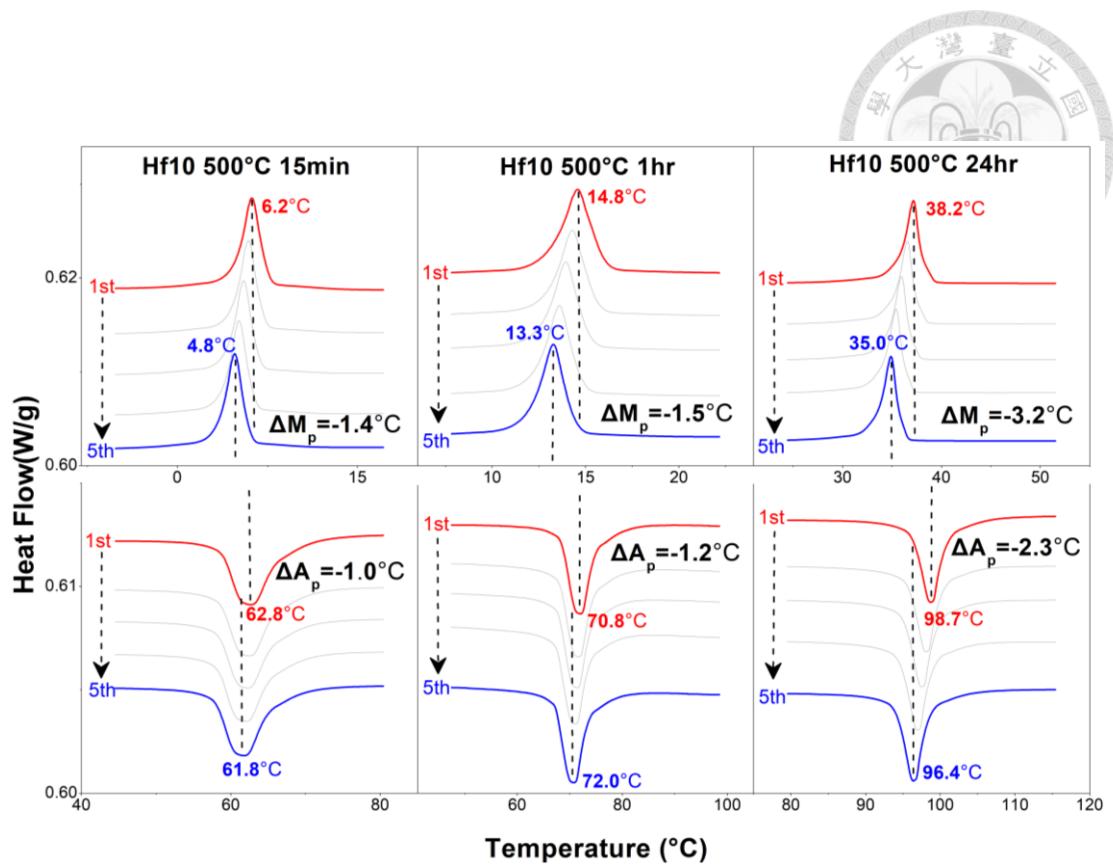


圖 4.24 Hf10 箔帶熱循環穩定性

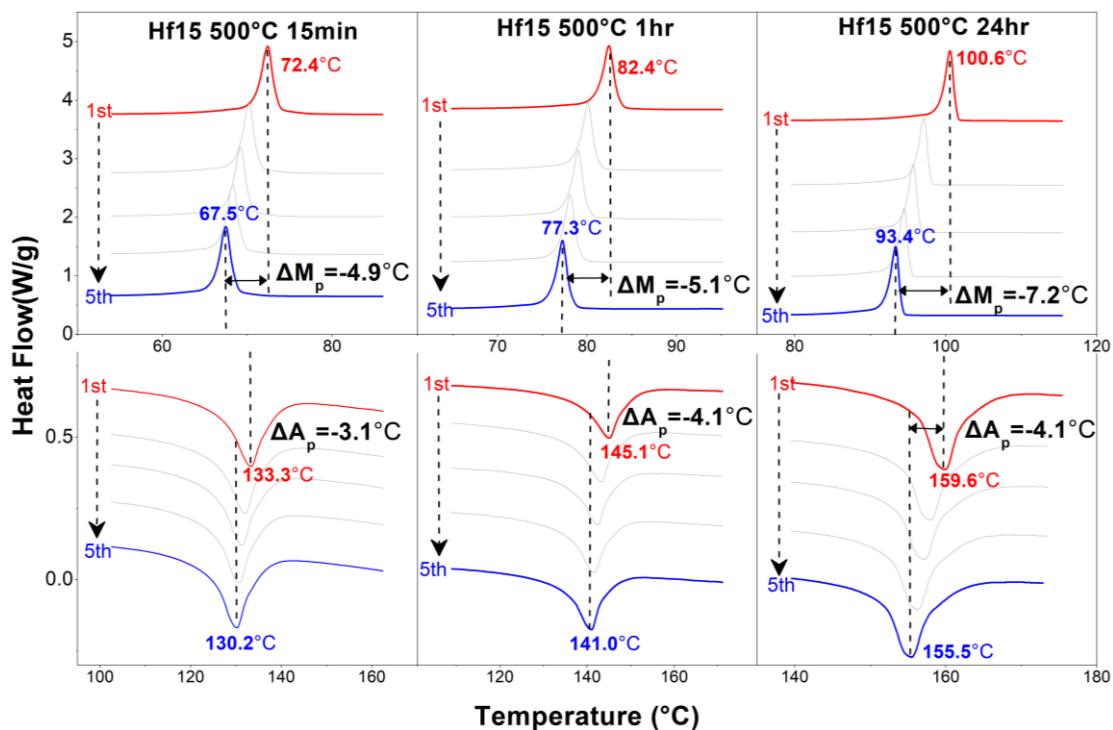


圖 4.25 Hf15 箔帶熱循環穩定性



#### 4.4.1 小結

綜合以上討論，可發現箔帶相比於塊材有更好的熱循環穩定性(由 15 度下降至最大 7 度左右)，且可透過熱處理時長調整相變溫度等等，顯示快速冷凝製程對於形狀記憶合金之調整彈性以及強化；箔帶中添加越多 Hf 在熱循環穩定性也會下降，隨著熱循環次數上升，試片內累積差排，因此需要更高之過冷度才能使材料進行相變態行為，而導致相變溫度下降，但 Hf15 短時間熱處理之箔帶高於室溫的相變溫度對於合金設計也是值得關注的部分。

### 4.5 箔帶形狀記憶效應

在應用中，可回復應變是非常重要的機械性質，而形狀記憶合金箔帶相比於塊材也有著更大的可回復應變且殘留應變相當小；實驗方法為使用 DMA 固定拉應力並在特定溫度升降溫，觀察其應變量；本節會探討 1.不同熱處理時長、2.不同材料、3.不同轉速下的記憶效應，進行討論。

不同熱處理時長箔帶記憶效應：由前 4.3 章 DSC 結果可知，高轉速 5000rpm 箔帶 500°C 熱處理短時長(15min、1hr)可觀察到相變峰，代表材料以可進行麻田散體相變態，因此可知在此溫度下熱處理對於箔帶為較適合之溫度，較易於對於熱處理時間做調整，控制析出物成長(奈米級)，選擇短時間熱處理(15min、1hr)也可觀察奈米級析出物對基地整合性，並觀察對箔帶之性能影響；因此本小節選擇高轉速 5000rpm 之箔帶做不同時間之 500°C 熱處理(15min、1hr)。

圖 4.26 (a)、(b)、(c)分別為 Hf5、10、15 5000 rpm as spun 形狀記憶曲線，由 100MPa 開始增加至 600MPa，間格為 100MPa，可發現在未時效之箔帶中，其可回復應變皆小於 0.5%，隨著應力上升，其可回復應變也無觀察到明顯的上升，其原因也會在後段 4.5.1 討論

圖 4.27(a)為 Hf5 時效熱處理 15 分鐘箔帶之形狀記憶效應，100MPa 開始增加

至試片斷裂，間格為 100MPa；圖 4.27(b)為其應力應變曲線，黑色為可回復應變，紅色為不可回復應變，可回復應變取自形狀記憶效應應變值最高點減去降溫時應變最低值，由圖可觀察到 Hf5 時效熱處理 15 分鐘箔帶最大可回復應變為 5.89%，不可回復應變取自降溫時應變值最低點減去升溫時應變最低值，不可回復應變約為 0.3%。圖 4.27(c)為 Hf5 時效熱處理 1 小時箔帶之形狀記憶效應，可觀察到最大可回復應變為 5.51%，相比於熱處理 15 分鐘略有下降；圖 4.27(d)不可回復應變最大約為 1%，顯示其在最大應力(600MPa)時有很大的殘留應變。

圖 4.28 (a)為 Hf10 時效熱處理 15 分鐘箔帶之形狀記憶效應，與前張細節相同，100MPa 開始增加至試片斷裂，間格為 100MPa；圖 4.28 (b)為其應力應變曲線，黑色為可回復應變，紅色為不可回復應變，由圖可觀察到 Hf10 時效熱處理 15 分鐘箔帶最大可回復應變為 6.03%，不可回復應變約為 0.3%。圖 4.28 (c)為 Hf10 時效熱處理 1 小時箔帶之形狀記憶效應，可觀察到最大可回復應變為 5.47%，相比於熱處理 15 分鐘略有下降，與 Hf5 趨勢相同；圖 4.28 (d)不可回復應變最大約為 0.3%。

圖 4.29(a)為 Hf15 時效熱處理 15 分鐘箔帶之形狀記憶效應，與前二張細節相同；圖 4.29 (b)為其對應力應變曲線，黑色為可回復應變，紅色為不可回復應變，由圖可觀察到 Hf15 時效熱處理 15 分鐘箔帶最大可回復應變為 4.72%，不可回復應變約為 0.3%。圖 4.29 (c)為 Hf15 時效熱處理 1 小時箔帶之形狀記憶效應，可觀察到最大可回復應變為 5.82%，大於熱處理 15 分鐘之箔帶，與前兩者趨勢不同，表示 Hf15 有著與前兩種不同的機制，將於後段作討論；圖 4.29 (d)為不可回復應變最大約為 0.2%。

圖 4.30、圖 4.31 分別為 500°C 热處理 15min，及 1hr 箔帶的可回復應變比較圖，黑色、紅色、藍色分別代表 Hf5、Hf10、Hf15 的可回復應變曲線，可發現箔帶在不同熱處理時長下皆可有良好的最大可回復應變，最高可達 6%，且不可回復應變極小(<1%)，顯示其良好應用性。

圖 4.32 為各材料之箔帶克勞修斯-克拉伯龍方程(Clausius-Clapeyron relation)斜率，(a)、(b)、(c)分別為 Hf5、10、15，左至右分別為 500°C 热處理 15min，及 500°C 热處理 1hr 之 CC 圖，也就是應力對其相變態溫度作圖，其相變態溫度隨著應力改變會有一定的變化，若斜率越高則表示相變態對應力變化越敏感，其取點方式為降溫及升溫階段斜率劇烈改變與回歸之延伸線交點，對應溫度視為正相變與逆向變之起始溫度與結束溫度，圖 4.32 中紅色對應麻田散體結束溫度( $M_f$ )，黑色對應麻田散體開始溫度( $M_s$ )，藍色對應沃斯田體開始溫度( $A_s$ )，粉色對應沃斯田體結束溫度( $A_f$ )。圖 4.32(a)為 Hf5 500°C 热處理 15min，及 500°C 热處理 1hr 之 CC 斜率，CC 斜率範圍落在 5.48 到 8.13MPa/K 之間，與 TiNi 基形狀記憶合金之 CC 斜率相差不大。圖 4.32(b)為 Hf10 500°C 热處理 15min，及 500°C 热處理 1hr 之 CC 斜率，CC 斜率範圍為 6.68-8.92MPa/K，稍大於 Hf5 之箔帶，但相差並不多。圖 4.32(c)為 Hf15 500°C 热處理 15min，及 500°C 热處理 1hr 之 CC 斜率，CC 斜率範圍落在 4.9 到 8.23 MPa/K 之間，整體與前兩者相差不多，此數據也可供未來合金應用做參考。

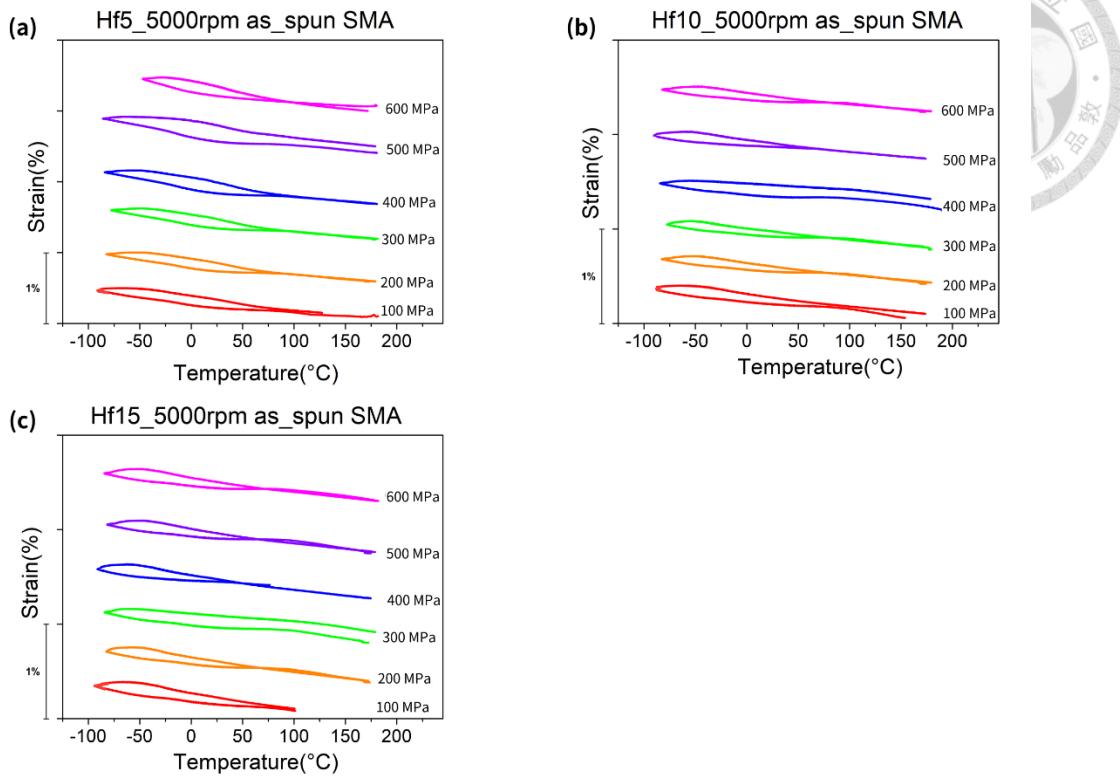


圖 4.26 (a)Hf5、(b)Hf10、(c)Hf 15 5000rpm as spun 形狀記憶曲線

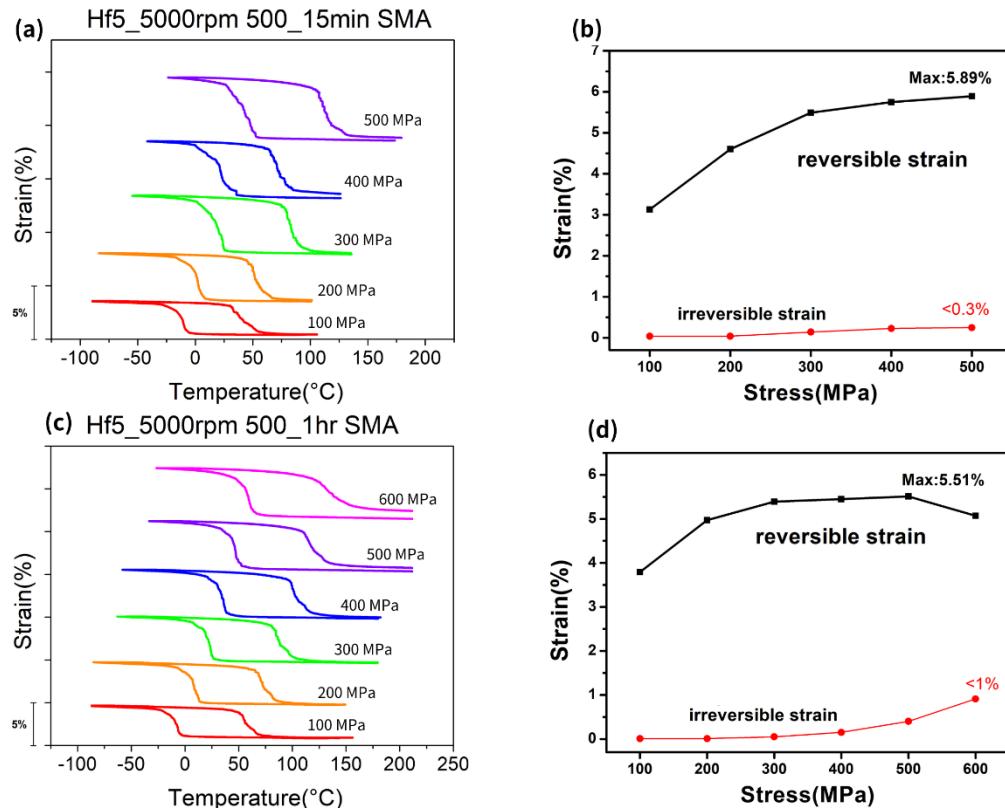


圖 4.27 Hf5 形狀記憶效應與可回復應變及不可回復應變圖

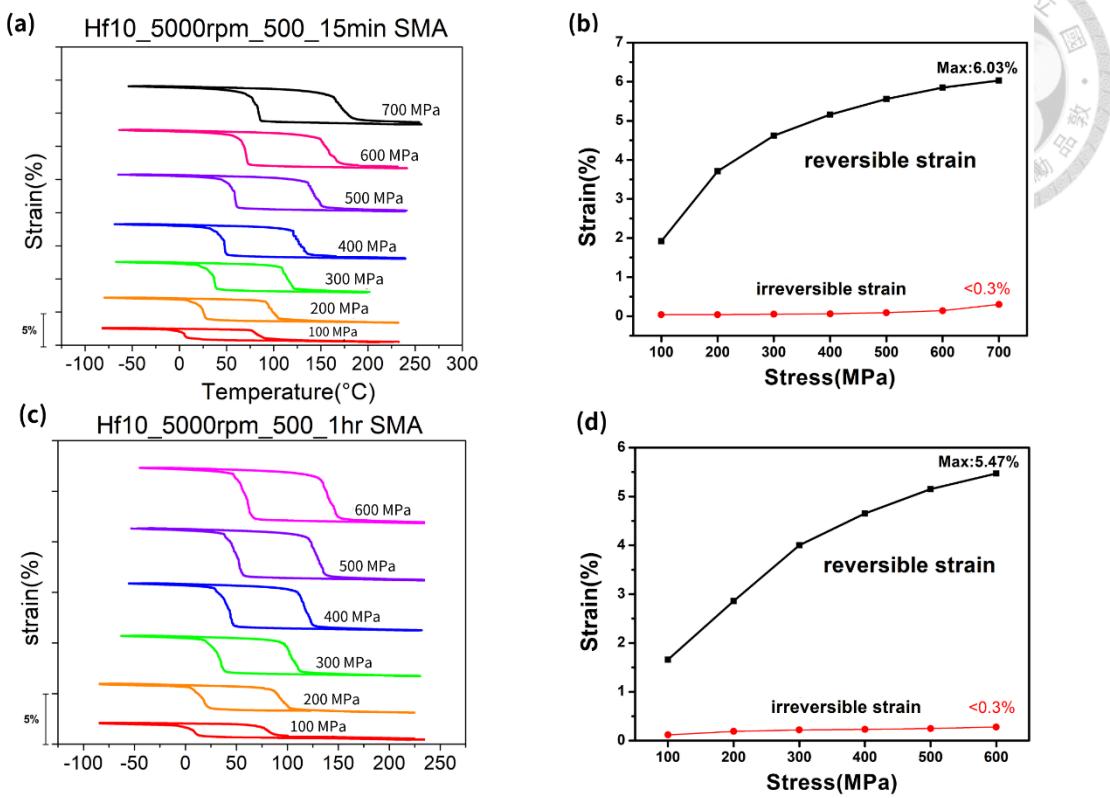


圖 4.28 Hf10 形狀記憶效應與可回復應變對不可回復應變圖

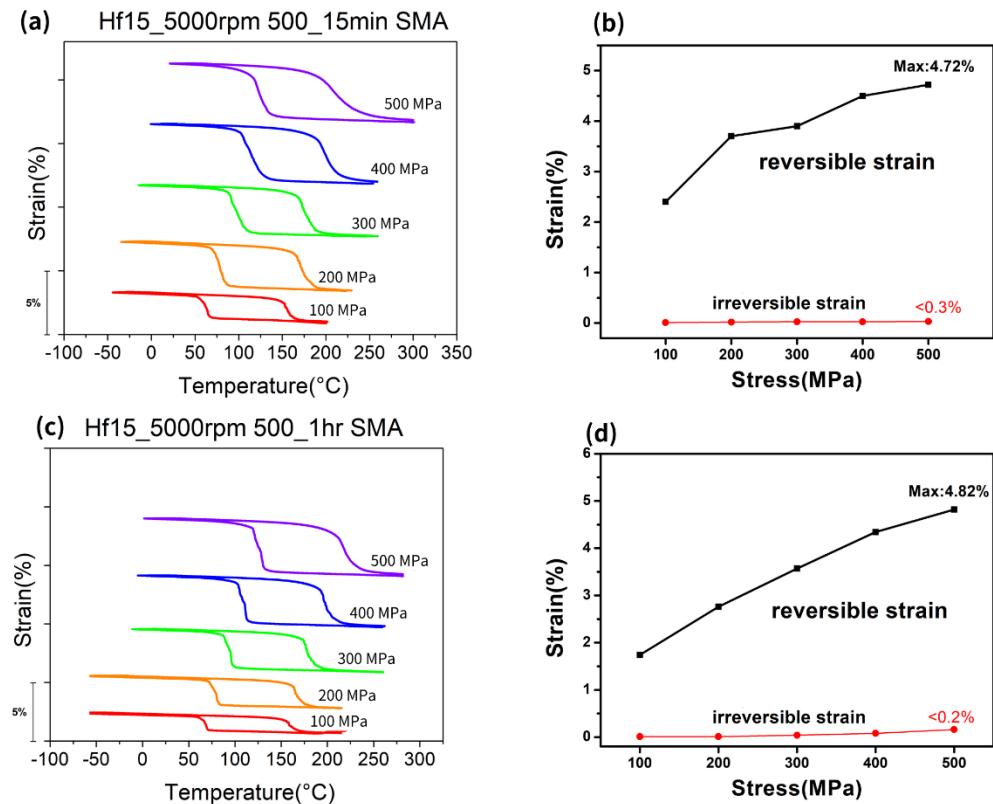


圖 4.29 Hf15 形狀記憶效應與可回復應變對不可回復應變圖

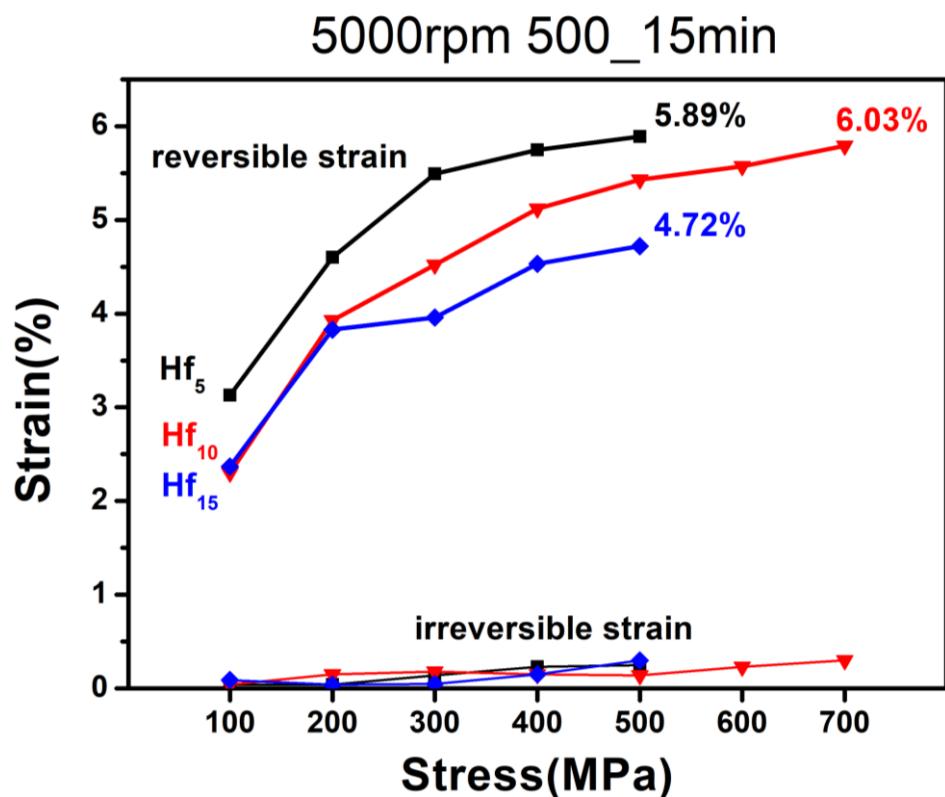


圖 4.30 Hf5、10、15，500 °C 热處理 15min 可回復應變比較圖

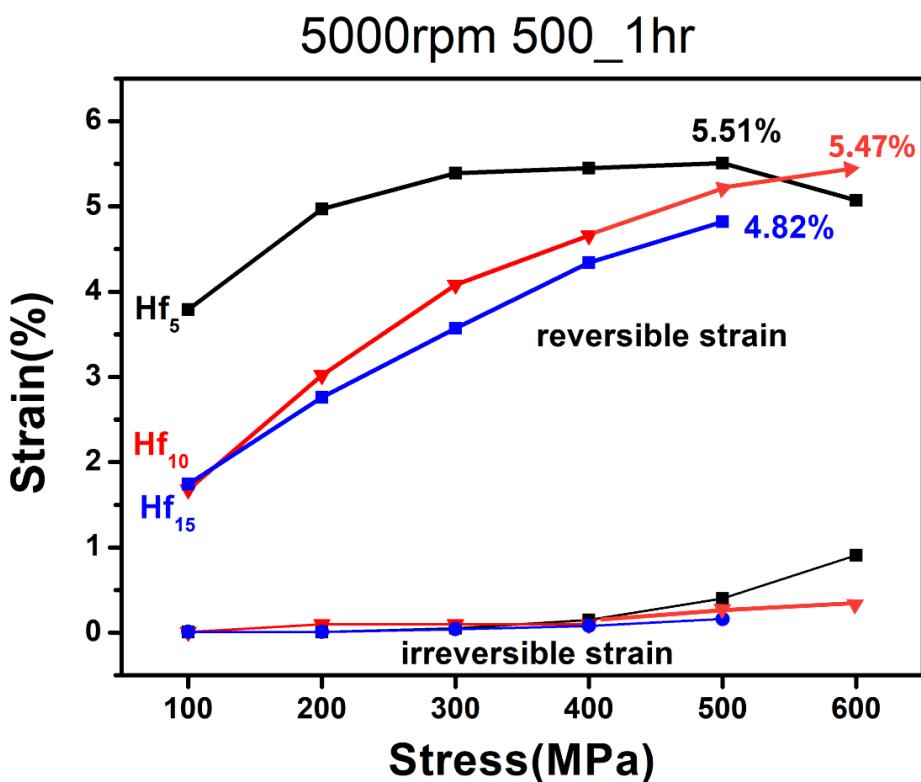


圖 4.31 Hf5、10、15，500 °C 热處理 1hr 可回復應變比較圖

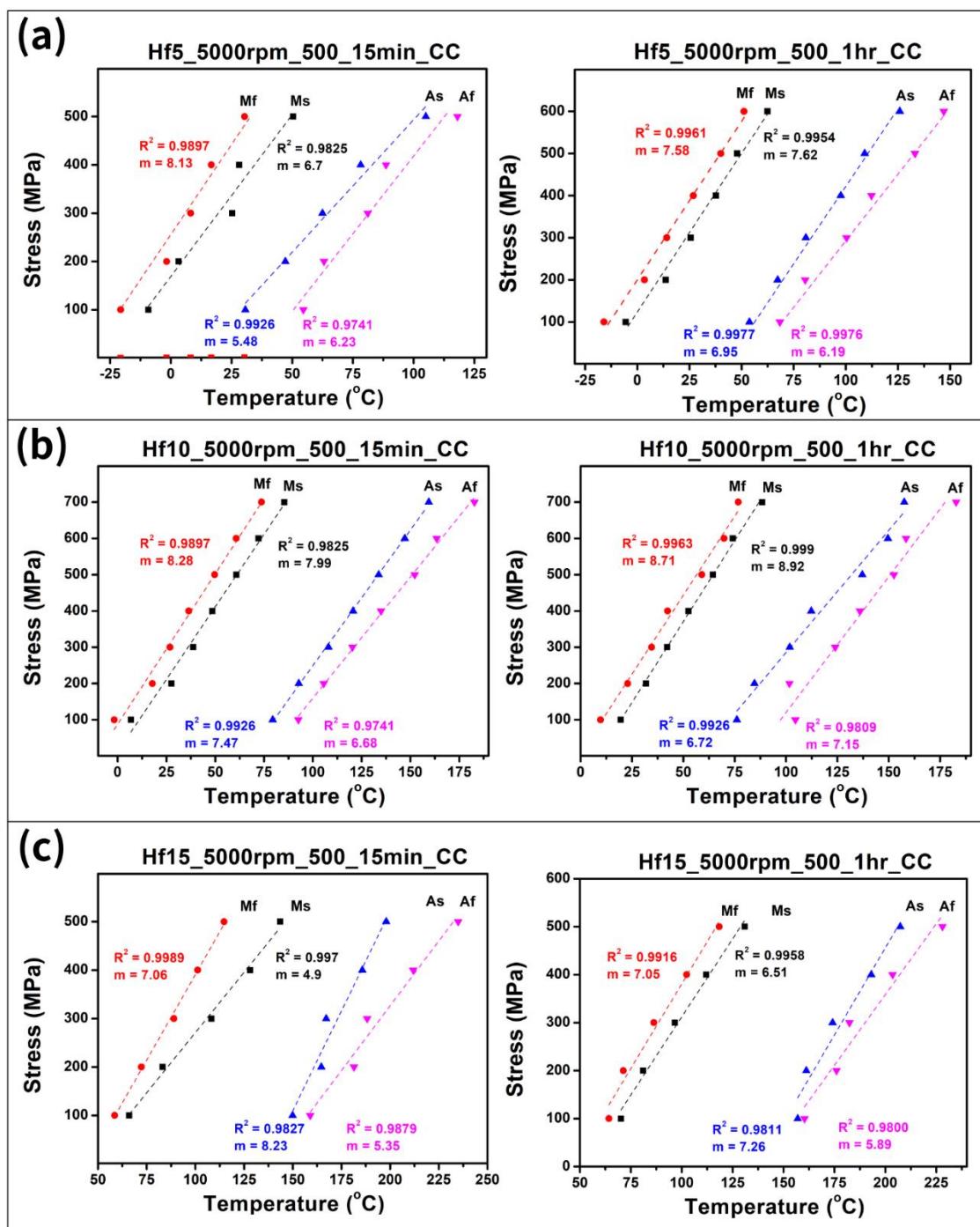


圖 4.32 箔帶 CC 圖(a.Hf5、b.Hf10、c.Hf15)



#### 4.5.1 热處理時間與微結構對可回復應變影響

Hf5、10、15 無熱處理之箔帶(as spun)在所有成分中，隨著應力上升至 600MPa，其可回復應變皆小於 0.5%，且應變隨著溫度改變無明顯的變化，皆無展現形狀記憶效應，因此可知 Hf5、10、15 無熱處理之箔帶應變來自箔帶本身之彈性變形，原因為快速冷凝製程極高的冷卻速率導入差排與缺陷，阻礙了麻田散體相變進行，在 Hf10、Hf15 中由前章 4.2.4 XRD 結果中也可知在 5000rpm 轉速下箔帶幾乎呈現非晶態，無法進行相變態行為，在前章 4.3 章 DSC 結果中也無法觀察到熱流值變化，因此 Hf5、10、15 無熱處理之箔帶在圖 4.26 中無法觀察到明顯的形狀記憶曲線，與前兩章 4.2.4、4.3 觀察結果相互印證。

首先從圖 4.30 和圖 4.31 中觀察不同熱處理時長之形狀記憶效應，可發現在短時間熱處理中，在 Hf5、Hf10 中，皆可以觀察到 15 分鐘熱處理的最大可回復應變皆略高於 1 小時之熱處理箔帶，Hf10 在 15 分鐘熱處理有 700MPa 的最大應力，而在熱處理時長到 1 小時候衰退至 500MPa，可能原因為析出物於 15 分鐘熱處理與介面相容性較佳，具有更強的基地強化效果，因此在 Hf10 可觀察到最大的可回復應變，可達 6.03%，表示在在 Hf5、Hf10 中 15 分鐘為最佳之熱處理時間。在 Hf15 箔帶中，由於固溶過多的 Hf 元素進入，因此造成較大的內部應力場與晶格扭曲阻礙麻田散體相變，因此較 Hf5、Hf10 箔帶需要更長的熱處理時效時間釋放內部應力，從上圖 4.31 中可知，Hf15 在 1 小時時效中有更大的最大可回復應變(4.82%)。

#### 4.5.2 不同 Hf 含量對可回復應變影響

圖 4.30 和圖 4.31 分別觀察相同熱處理時間，可以觀察到兩個熱處理時間中相同應力下可回復應變隨著 Hf 增加，可回復應變有減少的趨勢，且隨著應力增加，趨勢依然存在，Hf 含量低的可回復應變在同一應力下皆會有較高的表現，推測原因有下列幾點；1. Hf 原子半徑較 Ti、Ni 大，添加越多的 Hf 取代 Ti 也使內部產生較大的內部應力場與晶格扭曲，使得 Hf 含量高之箔帶較不容易進行相變態行為，



也因此在同一應力下，Hf 含量越高其可回復應變越低。2. 雙晶結構模式：由先前研究發現[56]，在固溶進越多 Hf 進入試片後，原本主要的雙晶模式為(011)type I twin、 $<011>_M$  type II twin[59]，會因為 Hf 含量的上升，內部會逐漸出現高密度的(001) compound twins[56]，而 compound twins 應變值較低 (2.92%)，type I twin、type II twin 應變值較高，可高出 2.5 到 3.5 倍[60]，可知若材料 compound twins 密度越高，其可回復應變會低於 type I twin 和 type II twin 為主要雙晶模式之材料，因此可合理推測在 Hf 含量越高之箔帶，因固溶 Hf 含量導致內應力增加，使其內部雙晶(001) compound twin 密度較高，也因為 compound twin 應變值較低，因此在相同應力下，Hf 含量越高，其可回復應變會越小。3. 析出物密度：從前章節微結構觀察中可發現，由於在塊材中也隨著 Hf 含量越高，析出物密度也略有增加，也因此可推測在箔帶中也有相同機制，Hf 含量越高其內部析出相也會越多，導致麻田散體相變態較為困難，析出物阻礙界面移動，造成相同應力下可回復應變下降。

從圖 4.30、圖 4.31 可發現由於雙晶模式等原因使添加 Hf 後相同應力下可回復應變下降，但同時添加 Hf 也會使基地內晶格扭曲與出現應力場，有著固溶強化的效果，因此在 Hf10 15 分鐘短時間熱處理下可觀察到最大應力也有上升的趨勢，可達 700MPa，且可恢復應變在此應力下也有上升的表現，到達 6%，在未來設計合金中也可提供參考。而 Hf15 之箔帶其可恢復應變及最大應力無較大之原因可能歸類於箔帶本身之製程，由於箔帶製程厚度在不同區域有不同的情形，如圖 4.34 所示，且箔帶每一段之連續性也不盡相同，有些可能有毛邊的情形，以上情況皆會對箔帶在性能測試下可能產生局部應力集中之情形，因此可能為造成箔帶提早破斷之因素。

### 4.5.3 不同轉速對可回復應變影響

圖 4.33 為不同外力下的可回復應變圖，可知低轉速(2000rpm)之箔帶相較高轉速(5000rpm)，可回復應變有稍大之趨勢，推測原因有下列幾點；1. 厚度分布：不

同轉速製備箔帶下，轉速與厚度成反比，下圖 4.34 為不同材料 2000rpm 與 5000rpm 箔帶之厚度分布圖，從標準差與離散程度來看可發現高轉速與低轉速差異不大，表示在快速冷凝製程中，除了轉速外其餘控制變因無明顯差異，但由於形狀記憶效應實驗固定應力，而箔帶本身的厚度很大程度影響局部受力情況，雖離散程度在高低轉速之箔帶差異不大，但由於平均厚度高轉速的較小，因此厚度差異對於高轉速整體厚度占比相對較大，同理應力的分布差異就會比低轉速大，而更有可能造成應力集中斷裂的情形，也因此低轉速的最大可承受應力相較於高轉速也有稍大的趨勢。

2. 晶粒大小：轉速與冷卻速率成正比，而冷卻速率越高，晶粒成長時間短，平均晶粒理論也會越小，而晶粒越小在相同體積下晶界密度越高，因此高轉速 5000rpm 之箔帶理論上晶界密度會高於低轉速 2000rpm 之箔帶，相變態需克服之能量也需要越多，也造成在相同應力下低轉速 2000rpm 之箔帶在相同應力下可恢復應變略高於高轉速 5000rpm 之箔帶。

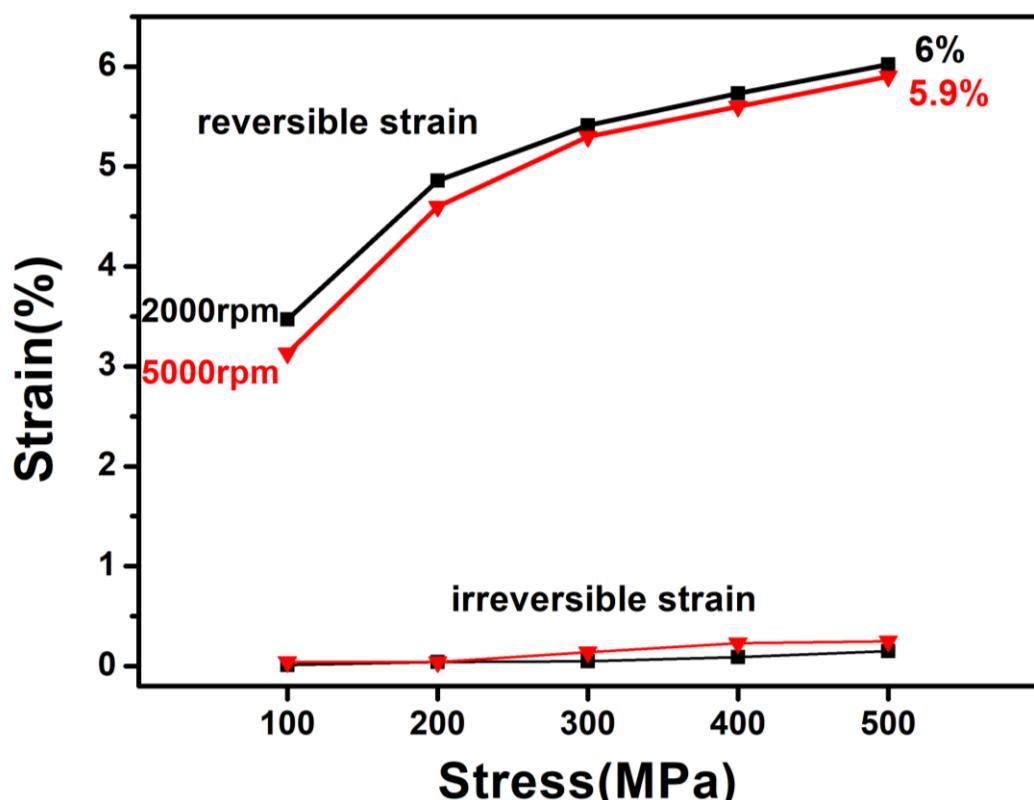


圖 4.33  $Ti_{47}Ni_{48}Hf_5$  500°C 時效 15min 不同轉速(5000、2000rpm)應力應變圖

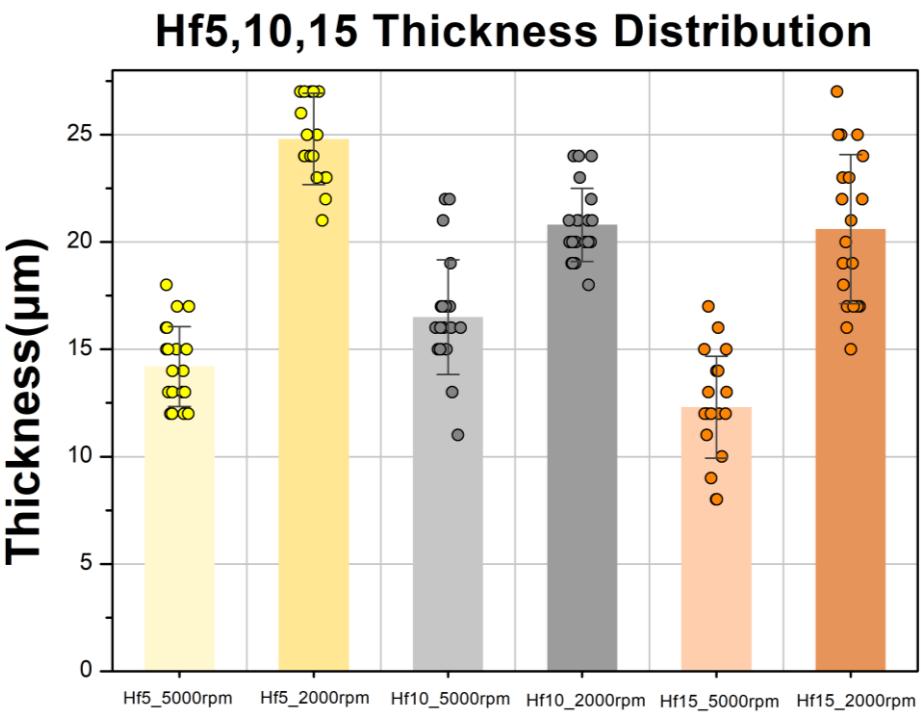
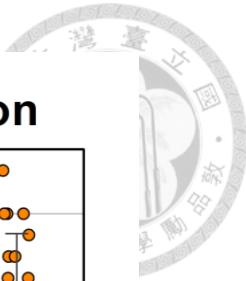


圖 4.34 箔帶厚度分布圖

#### 4.5.4 Hf5 2000rpm 500°C 不同熱處理時間形狀記憶效應比較

圖 4.35 中發現在 Hf5 2000rpm 500°C 24 小時熱處理時效中在所有相同應力下，其可回復應變都低於 15min 热處理箔帶，配合前章 4.2.3 探討可知，在 Hf5 2000rpm 24 小時熱處理箔帶中可清楚在晶粒及晶界上觀察到許多經鑑定之 $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出物，尺寸約為 50nm~100nm，從前章 4.2.3 圖 4.10 FFT 圖中可知，B2 的基地沿著<001>方向出現 $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$  繞射點，且在一直線上，表示 $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出物與基地共格，析出相有基地強化的效果，因此 2000rpm 15 分鐘短時間熱處理箔帶可回復應變較 24 小時熱處理箔帶高的原因可能為較短的熱處理時間，其析出物更小有著更佳的析出強化效果，而 24 小時熱處理箔帶析出物較大以及成長於晶界上也會造成阻礙麻田散體相變態行為以及差排滑移等不利於箔帶性能，累積差排也造成不可回復應變增加，因此可觀察到在 500MPa 後，24hr 热處理箔帶其不可回復應變增至 0.6%左右。

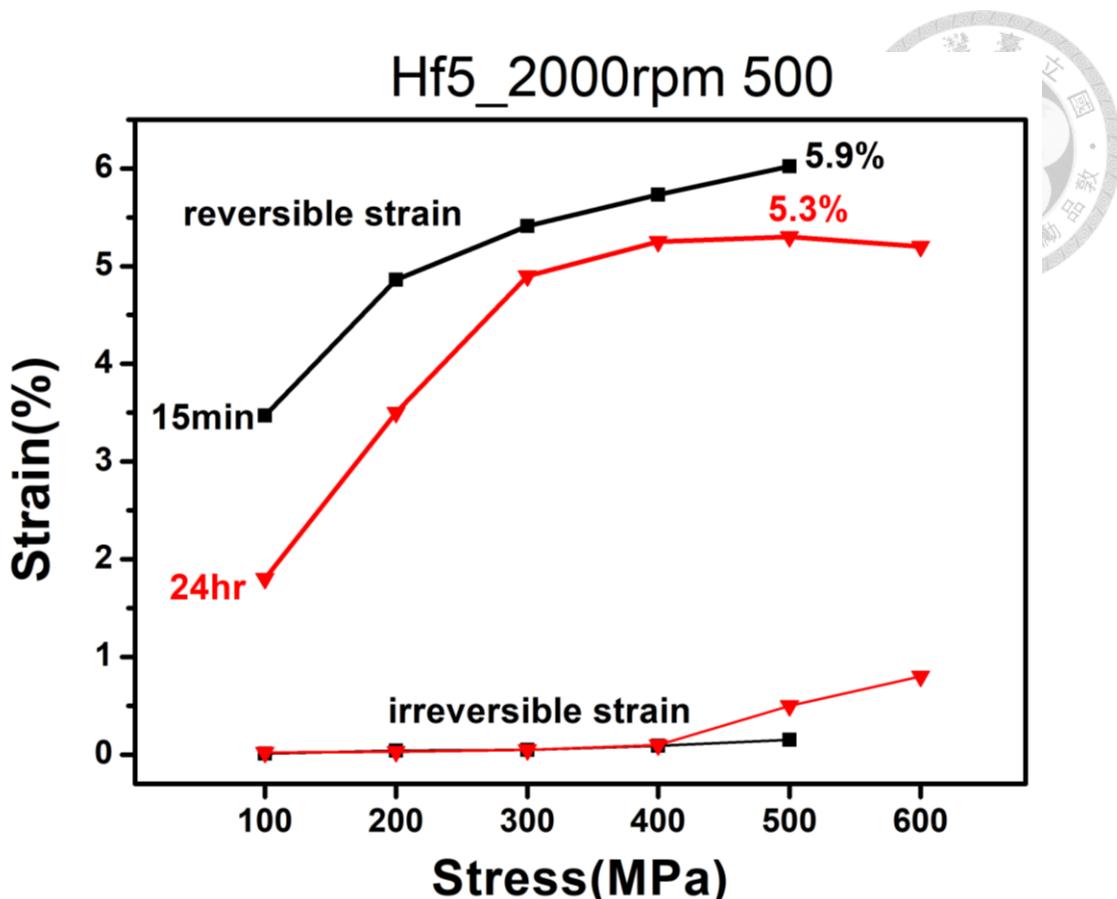


圖 4.35  $Ti_{47}Ni_{48}Hf_5$  2000rpm 不同熱處理時間(15min、24hr)應力應變圖

## 4.6 箔帶超彈性

圖 4.36 為  $Hf_5$  5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶的彈性曲線，本溫度選擇  $A_f$  溫度加 20°C 為起點並間格 10°C 測試一次，確保所有箔帶皆為沃斯田鐵相，可發現在  $Hf_5$  5000rpm 中所有溫度皆出現應力誘發麻田散體變態之平台，60°C 臨界應力由 520MPa 成長至 100°C 臨界應力 820MPa，可發現越遠離  $A_f$  溫度，其應力誘發麻田散體越困難，應力應變曲線越趨近於線性；在所有溫度下，可回復應變為 3%，不可回復應變皆低於 0.1%，顯示  $Hf_5$  5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶之優異的超彈性性能。

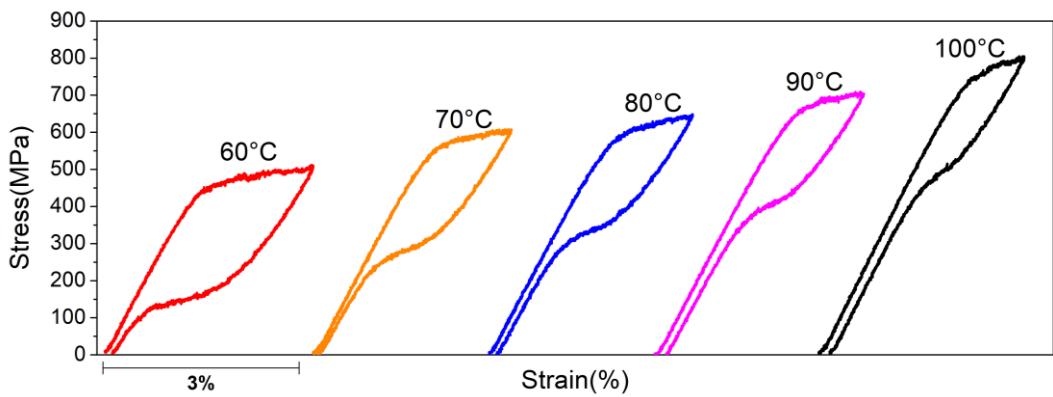


圖 4.36 Hf5 5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶超彈性曲線

圖 4.37 為 Hf10 5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶的超彈性曲線，溫度選擇與 Hf5 相同，以  $A_f$  溫度加 20°C 為起點並間格 10 度，在 Hf10 5000rpm 中所有溫度皆出現應力誘發麻田散體出現之平台，100°C 臨界應力由 550MPa 成長至 140°C 臨界應力 770MPa，臨界應力有上升的趨勢，相較於 Hf5  $A_f$  溫度加 20°C 之臨界應力，導入更多的 Hf 元素使箔帶內部產生更多的晶格扭曲，使得應力誘發麻田散體變得困難，因此臨界應力由 520 MPa 成長至 550MPa。

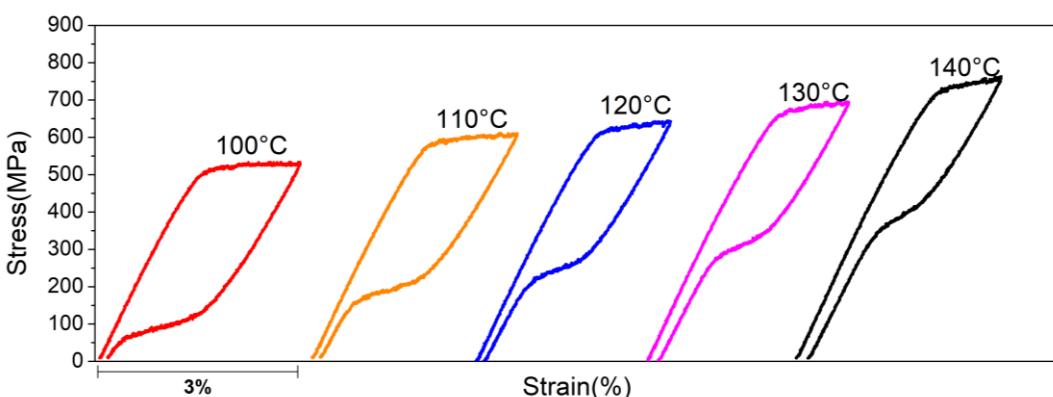


圖 4.37 Hf10 5000rpm 500°C 热處理 15 分鐘箔帶超彈性曲線

圖 4.38 為 Hf15 5000 rpm 樣品經 500 °C 热處理 15 分鐘後所測得之超彈性應力-應變曲線。實驗中選擇  $A_f$  溫度再加 20 °C 作為測試起點，結果顯示其臨界應力

從  $170^{\circ}\text{C}$  時的 610 MPa，隨溫度上升至  $190^{\circ}\text{C}$  時增長至 710 MPa。與 Hf5 與 Hf10 箔帶相比，Hf15 樣品的臨界應力(起始為 610 MPa)明顯較高。這種差異主要來自於第三元素(Hf)含量增加，導致材料內部晶格扭曲程度加劇，使得應力誘發麻田散體相變態的難度提高，因此需更高的外加應力來驅動相變行為。綜合比較 Hf5、Hf10 與 Hf15 樣品，其臨界應力由約 550 MPa 上升至 610 MPa，顯示 Hf 含量越高，材料超彈性所需之臨界應力也越高。且在圖 4.4 中可知，Hf15 塊材中析出物密度較 Hf5、Hf10 密度有上升的情況，顯示 Hf15 箔帶的析出物密度高於 Hf5、Hf10 之箔帶，因此更多的析出相阻礙應力誘發麻田散體，因此可觀察到 Hf15 5000rpm 箔帶在應力應變曲線圖中相變態之應力平台不明顯。

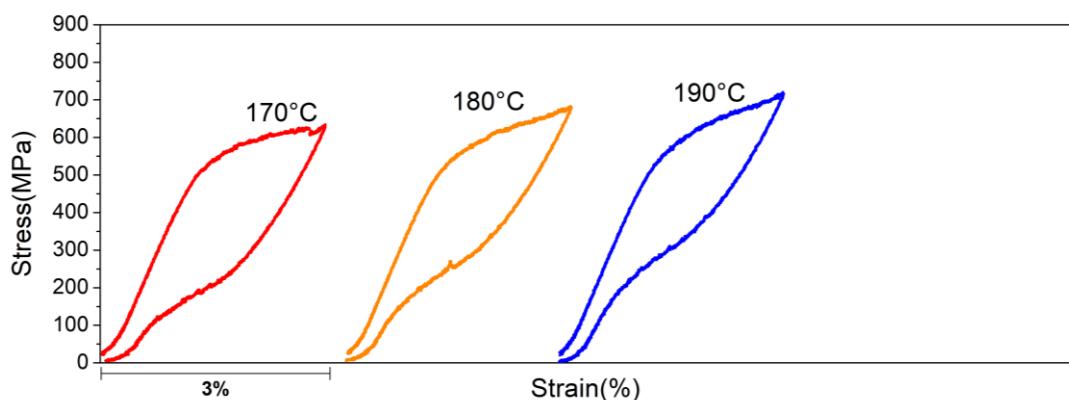


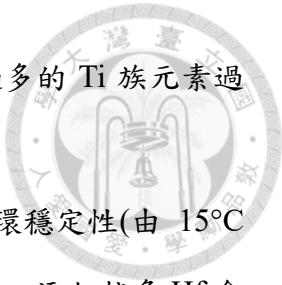
圖 4.38 Hf15 5000rpm  $500^{\circ}\text{C}$  热處理 15 分鐘箔帶超彈性曲線

## 第五章 結論



本研究使用快速冷凝製程製備  $Ti_{52-x}Ni_{48}Hf_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) 之富鈦 (52at%) 箔帶，並進行  $500^\circ C$  時效處理，對其做相變態溫度分析、形狀記憶效應、超彈性等實驗與微結構觀察，探討成分組成與時效處理對相變態溫度與機械性能之影響。

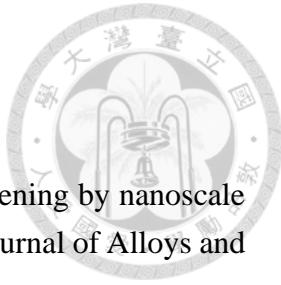
1. 由 XRD 結果可知，由於快速冷凝製程具有極高的冷卻速率，在 5000 rpm (切線速率 51 m/s) 條件下所製備之  $Ti_{47}Ni_{48}Hf_5$ 、 $Ti_{42}Ni_{48}Hf_{10}$ 、 $Ti_{37}Ni_{48}Hf_{15}$  箔帶，在 as-spun 狀態下隨著 Hf 含量增加，其結晶性逐漸降低。特別是在 Hf10 與 Hf15 的 5000 rpm 箔帶中，大部分區域皆呈現非晶狀態。從 DSC 分析結果也可看出，這三種 5000 rpm as-spun 箔帶皆未觀察到相變態行為。其中，Hf5 樣品因快速冷凝導入大量差排與晶格缺陷，進而抑制麻田散體相變態的發生；而 Hf10 與 Hf15 樣品則主要因大部分區域為非晶態，亦無法產生相變態行為。2000 rpm 條件下製備的 Hf5、Hf10、Hf15 箔帶，在 XRD 分析中皆顯示已完成結晶。然而，這些樣品仍因快速冷凝所造成的高密度差排與缺陷，導致無法觀察到明顯的相變態行為。
2. Hf5、Hf10、Hf15 5000rpm 箔帶經過  $500^\circ C$  热處理時效後，所有試片皆展現相變態行為，隨著熱處理時增加，試片內伴隨著晶粒成長而使差排與缺陷密度降低，相變態不需要很高的過冷度才能進行相變態行為，因此相變態溫度皆往高溫移動，而熱處理時間至 24 小時後，析出效果接近飽和，相變溫度上升斜率下降。
3. 由 EPMA 結果可知，Hf5、Hf10、Hf15 塊材由於過多的 Ti 族元素 (52at%) 無法固溶在基地 (matrix) 中，塊材基地的比例皆接近 50:50，過多的元素傾向以  $(Ti+Hf)_2Ni$  相出現，從 BSE 也可清楚觀察到黑色析出相。Hf5、Hf10、Hf15 5000rpm、2000rpm 箔帶由於快速冷凝製程極高的冷卻速率，抑制析出相析出，因此在 SEM as-spun 中無法觀察到對比，而箔帶試片可知 Ti+Hf 原子比例皆高



於 51%，接近於初始成分 52 at%，這是由於高冷卻速率使過多的 Ti 族元素過飽和固溶進入基地。

4. 热循環穩定性結果中可發現，箔帶相比於塊材有更好的熱循環穩定性(由 15°C 下降至最大 7°C 左右)。5000rpm 箔帶熱循環穩定性中可發現，添加越多 Hf 會使熱循環穩定性下降，隨著熱循環次數上升，試片內累積差排，因此需要更高之過冷度才能使材料進行相變態行為，而導致相變溫度下降，也可發現在所有箔帶試片中 15min 短時間熱處理之熱循環穩定性皆優於 1 小時與 24 小時較長熱處理時間。
5. 記憶效應結果可發現，Hf5、10、15 as-spun 可回復應變皆小於 0.5%，應變來自箔帶本身之彈性變形，Hf5、10 短時間 15min 热處理之箔帶可回復應變可達 5.89%與 6.03%，Hf15 則是在較長 1 小時熱處理時間達到較高之 4.82%可回復應變。然而在相同應力條件下，Hf 含量越高，其可回復應變越小，主要因高 Hf 含量造成內應力上升與 compound twin 密度增加。
6. 在超彈性結果中也可發現，在同一應變下，Hf 含量越高，其臨界應力由 520 MPa 上升至 610 MPa，此現象與第三元素(Hf)造成晶格扭曲有關，Hf 含量越高，材料超彈性所需之臨界應力也越高。
7. Hf5 2000rpm 500°C 热處理 24 小時內析出物經確認為  $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$  析出物，尺寸約為 50nm-100nm 左右，且與基地具有整合性(coherent)，仍有基地強化的效果，然而，過長時效處理導致析出相成長，使得可回復應變較短時間處理樣品略低，顯示短時間熱處理(15min)能兼顧析出強化與形狀記憶性能，為未來應用開發之重要依據。

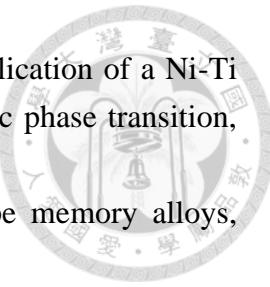
## 第六章 參考文獻



- [1] C.-H. Chen, Y.-C. Wang, S.-K. Wu, N.-H. Lu, Precipitation hardening by nanoscale Ti<sub>2</sub>Ni phase in high Ti-rich Ti52.6Ni46.8Si0.6 melt-spun ribbon, *Journal of Alloys and Compounds* 810 (2019) 151904.
- [2] S.-Y. Cheng, C.-H. Chen, S.-K. Wu, A study of the structure of GP zones in Ti-rich TiNi shape memory melt-spun ribbons, *Philosophical Magazine* 93(23) (2013) 3167-3176.
- [3] D. König, R. Zarnetta, A. Savan, H. Brunkens, A. Ludwig, Phase transformation, structural and functional fatigue properties of Ti–Ni–Hf shape memory thin films, *Acta Materialia* 59(8) (2011) 3267-3275.
- [4] J. Li, X. Yi, X. Meng, S. Qiao, W. Cai, L. Zhao, Deposition and phase transformation behaviors of Ti–Ni–Hf–Cu quaternary shape memory alloy thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 806 (2019) 33-39.
- [5] V.G. Pushin, A.V. Pushin, N.N. Kuranova, T.E. Kuntsevich, A.N. Uksusnikov, V.P. Dyakina, N.I. Kourov, Thermoelastic martensitic transformations, mechanical properties, and shape-memory effects in rapidly quenched Ni 45 Ti 32 Hf 18 Cu 5 alloy in the ultrafine-grained state, *The Physics of Metals and Metallography* 117 (2016) 1261-1269.
- [6] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape memory materials*, Cambridge university press 1999.
- [7] T. Tadaki, K. Otsuka, K. Shimizu, Shape memory alloys, *Annual Review of Materials Science* 18(1) (1988) 25-45.
- [8] J. Van Humbeeck, Non-medical applications of shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 273 (1999) 134-148.
- [9] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, An overview of nitinol medical applications, *Materials Science and Engineering: A* 273 (1999) 149-160.
- [10] A.R. Pelton, J. Dicello, S. Miyazaki, Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire, *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies* 9(2) (2000) 107-118.
- [11] L. Tian, J. Zhou, P. Jia, Z. Zhong, Thermomechanical response and elastocaloric effect of shape memory alloy wires, *Mechanics of Materials* 193 (2024) 104985.
- [12] S. Wang, Y. Shi, K. Fan, Q. Wang, Y. Li, X. Teng, Microstructure and elastocaloric effect of NiTi shape memory alloy in-situ synthesized by laser directed energy deposition additive manufacturing, *Materials Characterization* 210 (2024) 113831.
- [13] X.L. Meng, W. Cai, Y.D. Fu, Q.F. Li, J.X. Zhang, L.C. Zhao, Shape-memory behaviors in an aged Ni-rich TiNiHf high temperature shape-memory alloy, *Intermetallics* 16(5) (2008) 698-705.

- [14] X.L. Meng, W. Cai, F. Chen, L.C. Zhao, Effect of aging on martensitic transformation and microstructure in Ni-rich TiNiHf shape memory alloy, *Scripta materialia* 54(9) (2006) 1599-1604.
- [15] O. Benafan, G.S. Bigelow, A. Garg, R.D. Noebe, D.J. Gaydosh, R.B. Rogers, Processing and scalability of NiTiHf high-temperature shape memory alloys, *Shape Memory and Superelasticity* 7 (2021) 109-165.
- [16] V.G. Pushin, N.N. Kuranova, A.V. Pushin, A.N. Uksusnikov, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, Structural and phase transformations, mechanical properties, and shape-memory effects in quasibinary Ni 50 Ti 38 Hf 12 alloy obtained by quenching from the melt, *The Physics of Metals and Metallography* 117 (2016) 1251-1260.
- [17] A. Ölander, An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys, *Journal of the American Chemical Society* 54(10) (1932) 3819-3833.
- [18] L.B. Vernon, H.M. Vernon, Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins, Google Patents, 1941.
- [19] 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.
- [20] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley, Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *Journal of applied physics* 34(5) (1963) 1475-1477.
- [21] M.H. Wu, L.M. Schetky, Industrial applications for shape memory alloys.
- [22] A. Hautcoeur, A. Eberhardt, Eyeglass frame with very high recoverable deformability, Google Patents, 1997.
- [23] D. Stoeckel, Shape memory actuators for automotive applications, *Materials & Design* 11(6) (1990) 302-307.
- [24] A. Bellini, M. Colli, E. Dragoni, Mechatronic design of a shape memory alloy actuator for automotive tumble flaps: a case study, *ieee transactions on industrial electronics* 56(7) (2009) 2644-2656.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] E.T.F. Chau, C.M. Friend, D.M. Allen, J. Hora, J.R. Webster, A technical and economic appraisal of shape memory alloys for aerospace applications, *Materials Science and Engineering: A* 438 (2006) 589-592.
- [28] 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.

- [29] M. Kohl, Shape memory microactuators, Springer Science & Business Media2004.
- [30] H. Kahn, M.A. Huff, A.H. Heuer, The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 8(3) (1998) 213.
- [31] H. Fujita, H. Toshiyoshi, Micro actuators and their applications, *Microelectronics Journal* 29(9) (1998) 637-640.
- [32] X. Yang, L. Cheng, H. Peng, B. Qian, L. Yang, Y. Shi, A. Chen, Z. Zhang, L. Zhao, N. Hu, Development of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy with ultrahigh mechanical properties and large recovery strain by laser powder bed fusion, *Journal of Materials Science & Technology* 150 (2023) 201-216.
- [33] W. Khalil, L. Saint-Sulpice, S.A. Chirani, C. Bouby, A. Mikolajczak, T.B. Zineb, Experimental analysis of Fe-based shape memory alloy behavior under thermomechanical cyclic loading, *Mechanics of Materials* 63 (2013) 1-11.
- [34] I. Ferretto, D. Kim, W.J. Lee, E. Hosseini, N.M. Della Ventura, A. Sharma, C. Sofras, J. Capek, E. Polatidis, C. Leinenbach, Shape memory and mechanical properties of a Fe-Mn-Si-based shape memory alloy: Effect of crystallographic texture generated during additive manufacturing, *Materials & Design* 229 (2023) 111928.
- [35] J. Malarría, F.C. Lovey, M. Sade, Two way shape memory effect in CuZnAl single crystals after pseudoelastic cycling at low temperatures, *Materials Science and Engineering: A* 517(1-2) (2009) 118-124.
- [36] I. López-Ferreño, J.F. Gómez-Cortés, T. Breczewski, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, J.M. San Juan, High-temperature shape memory alloys based on the Cu-Al-Ni system: design and thermomechanical characterization, *Journal of Materials Research and Technology* 9(5) (2020) 9972-9984.
- [37] K.K. Alaneme, J.U. Anaele, E.A. Okotete, Martensite aging phenomena in Cu-based alloys: Effects on structural transformation, mechanical and shape memory properties: A critical review, *Scientific African* 12 (2021) e00760.
- [38] W. Huang, On the selection of shape memory alloys for actuators, *Materials & design* 23(1) (2002) 11-19.
- [39] J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, High temperature shape memory alloys, *International Materials Reviews* 55(5) (2010) 257-315.
- [40] C.M. Wayman, Shape memory alloys, *MRS bulletin* 18(4) (1993) 49-56.
- [41] 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.
- [42] D. Batalu, H. Guoqiu, A. Aloman, G. Coșmelea, L. Xiaoshan, Z. Zhihua, A review on TiNi shape memory alloys (SMA) used for medical applications. Recycling aspects, *Research Gate* (2020).



- [43] W.-S. Ko, B. Grabowski, J. Neugebauer, Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition, *Physical Review B* 92(13) (2015) 134107.
- [44] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in materials science* 50(5) (2005) 511-678.
- [45] S.F. Hsieh, S.K. Wu, A study on ternary Ti-rich TiNiZr shape memory alloys, *Materials characterization* 41(4) (1998) 151-162.
- [46] C. Grossmann, J. Frenzel, V. Sampath, T. Depka, G. Eggeler, Elementary transformation and deformation processes and the cyclic stability of NiTi and NiTiCu shape memory spring actuators, *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009) 2530-2544.
- [47] J. Frenzel, A. Wieczorek, I. Opahle, B. Maaß, R. Drautz, G. Eggeler, On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni–Ti-based shape memory alloys, *Acta Materialia* 90 (2015) 213-231.
- [48] H. Liebermann, C. Graham, Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions, *IEEE Transactions on Magnetics* 12(6) (1976) 921-923.
- [49] T. Egami, Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications, *Reports on Progress in Physics* 47(12) (1984) 1601.
- [50] J.K. Carpenter, P.H. Steen, Planar-flow spin-casting of molten metals: process behaviour, *Journal of materials science* 27 (1992) 215-225.
- [51] R. Seino, Y. Sato, Observation of melt puddle behavior in planar flow casting in air, *Journal of alloys and compounds* 586 (2014) S150-S152.
- [52] R.N. Wright, G.E. Korth, C.H. Sellers, A containerless-melting twin-roller melt-spinning system, *Review of scientific instruments* 61(12) (1990) 3924-3926.
- [53] A.A. Shirzadi, T. Kozięć, G. Cios, P. Bała, Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons, *Journal of Materials Processing Technology* 264 (2019) 377-381.
- [54] R.C. Budhani, T.C. Goel, K.L. Chopra, Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses, *Bulletin of Materials Science* 4 (1982) 549-561.
- [55] C. Rong, B. Shen, Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique, *Chinese Physics B* 27(11) (2018) 117502.
- [56] A.V. Shuitcev, Q.Z. Li, M.G. Khomutov, L. Li, Y.X. Tong, Ultra-high temperature shape memory in high-Hf content NiTiHf alloys, *Journal of Materials Science & Technology* 209 (2025) 124-127.
- [57] I.I.D.N. AbuJudom, P.E. Thoma, M.-Y. Kao, D.R. Angst, High transformation temperature shape memory alloy, Google Patents, 1992.

[58] 陳志軒, 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, 國立臺灣大學材料科學與工程學系學位論文 (2012) 1-155.

[59] T.-J. Ho, S.-K. Wu, K.-H. Lin, Two-stage martensitic transformation in thermal-cycled Ti40. 5Ni49. 5Hf10 shape memory alloy, Materials transactions 51(4) (2010) 679-684.

[60] E.Y. Panchenko, A.I. Tagiltsev, E.E. Timofeeva, Y.I. Chumlyakov, E.S. Marchenko, Cyclic stability of two-way shape memory effect in aged Ni50. 3Ti32. 2Hf17. 5 polycrystals after various thermomechanical treatments, Materials 16(18) (2023) 6175.



