



之應用技術能早日落實。

本整合之研究群，其研究領域包括 TiNi SMAs 各重要特性之工程應用開發，例如 TiNi SMAs 在變態時負的熱膨脹係數(CTE) (As 到 Af 變態點)以及其電阻值巨幅變動等特性，使它成為極富工程應用之材料，並值得開發研究，這種負的 CTE 特性，便可與銅結合成複合材料，做成與積體電路 Si 基地之 CTE 極為接近的導熱件。又如 TiNi SMAs 在富 Ni 材質裡，經由適當熱處理的控制而產生特定方位的析出物，能使此等富 Ni 的 TiNi SMAs 擁有雙向形狀記憶特性(又稱 All-Round Shape Memory Effect, ARSME)，此種 ARSME 將可開發出自動的接合件、制動器等”智慧型”工程系統，並具有相當的工程應用潛力。而上述 TiNi SMAs 擁有之 SME、PE 及高制震能，也使 TiNi SMAs 在表面磨耗、孔蝕抵抗(Cavitation Erosion Resistance)、或固液/體沖蝕抵抗(Solid/Liquid Impingement Resistance)等方面有著優異之特性，也成為需承受磨耗、孔蝕、沖蝕等機械的最佳材料選擇，如水力發電機葉片、河海抽砂機等均有極大之工程應用潛力。TiNi SMAs 之 SME 及 PE 特性，也使它成為應用在醫工方面之”智慧材料”，也是目前 SMAs 在商業上最成功之應用。唯 TiNi SMAs 用在人體方面，因 TiNi 中的 Ni 對人體之皮膚有毒，也因此目前之應用只鎖定在”暫時性”之器具上，例如牙醫矯正器，通血管之導線等，而”永久性”或較長時間之人體移植用器材上，例如外科手術用之補釘等，TiNi SMAs 則尚未被核准使用(中國大陸除外)。因此，如何在 TiNi SMAs 之表面形成一層保護膜，使 TiNi 合金中的 Ni 無法在長期使用下擴散到人體血液中而產生不良的影響，且又不因 SME 或 PE 之大變形量而使這層保護膜破裂或甚至於脫落；此外，這保護膜還須與人體組織間具有相容性，也能使細胞容易在其上長出，這等等技術若能突破，將使 TiNi SMAs 之醫工應用更為擴大與深入，也使 TiNi SMAs 之工程應用發展能更上層樓。為達到上述 TiNi SMAs 潛在之工程應用，本研究群特邀請國內在這些方面有豐富研究經驗之學者來分工合作，並由總計畫主持人

做整體規畫及協調的工作，如此本計畫之執行可謂結合群體之智慧及力量，不但個人的專長得以充分發揮，而且因設備及經驗的分享，對整個群體而言，其整體效益及預期成果也可大幅提升。

本整合型計畫之子計畫二，因主持人胡塵滌教授在 90 年度執行之國科會專題研究計畫數已有兩個延續性計畫，致使子計畫二未獲核准，故本整合型計畫除總計畫外，尚餘有子計畫一、三及四等，也因此本總計畫之成果報告只針對子計畫一、三及四之成果加以彙整及討論。

### 三、結果與討論

#### 3.1 子計畫一之成果與討論

##### 3.1.1 熱膨脹係數(CTE)

1. 母相與麻田體相的 CTE 在各 TiNi SMAs 量測到的結果皆相近，母相約為 11 ppm/°C，麻田散體相約為 7~8 ppm/°C。而 R 相的 CTE 受 Texture 影響很大，並無一定值，在未經固溶處理的 Z 方向(垂直於軋延之方向，在試片之厚度方向上)試片為正值，其餘皆為負值。
2. B2 $\leftrightarrow$ B19' 變態過程中熱膨脹行為出現異向性，在 Z 方向的 CTE 為負值，X 方向(軋延方向)及 Y 方向(垂直於軋延方向)則為正值。此現象與 Ni-Al 單晶得到的結果相似，CTE 為負的 [001]<sub>NiAl</sub> 方向(最長軸)相對於本實驗的 Z 方向(即 [001]<sub>B19'</sub> 方向)；CTE 為正且絕對值較大的 [100]<sub>NiAl</sub> 方向(最短軸)相對於本實驗的 X 方向(即 [100]<sub>B19'</sub> 方向)；另外一個 CTE 也為正但絕對值較小的 [010]<sub>NiAl</sub> 方向相對於本實驗的 Y 方向(即 [010]<sub>B19'</sub> 方向)。
3. B2 $\leftrightarrow$ R 變態過程中在未經固溶處理的 Z 方向試片有負的 CTE，X 方向及 Y 方向為正值；經過固溶處理後 X、Y、Z 三方向皆為正值。此一現象與 Au-Cd 單晶得結果相似，在變態的過程中只有在 [001]<sub>AuCd</sub> 方向(本實驗之 Z 方向，即 [001]<sub>R</sub> 方向)的 CTE 出現了負值，其他兩方向皆為正值；試片經過淬火之後，在三個方向 CTE

皆為正值。

4.  $R \leftrightarrow B19'$  變態過程中, TiNiFe 合金試片在 Z 方向的 CTE 為負值, X 方向及 Y 方向為正值;  $Ti_{49}Ni_{51}$  合金試片則在 Z 方向及 X 方向上 CTE 為負, Y 方向為正, 顯現出不同的異向性。
5. 各試片在變態時的 CTE 絕對值都比一般金屬甚至高分子材料來的大, 其最大 dimension change 對  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ -Z 方向而言於 6~35°C 範圍內可達 11000  $\mu m/m$  in, 具有工程應用潛力。

### 3.1.2 電阻(ER)

1.  $Ti_{50}Ni_{50}$  試片在  $M_s$  溫度之前出現了電阻上升的現象, 表示  $Ti_{50}Ni_{50}$  試片經過熱軋延造成在麻田散體變態之前已有 R 相變態的產生, 此時 DSC 量測到的  $M_s$  溫度應該為  $R_s$  溫度; 經過固溶處理的  $Ti_{50}Ni_{50}$  試片在  $M_s$  溫度之前電阻上升的現象已消失大部份, 表示固溶處理會抑制 R 相變態的產生。
2. 各合金母相的電阻值都大於麻田散體相, R 相的電阻值又比母相及麻田散體相都來的大。
3.  $B2 \rightarrow R$  變態時各試片  $\rho$  值上升約 10~16  $\mu \Omega$ -cm, 變化量約 12~20%。
4.  $Ti_{50}Ni_{48.5}Fe_{1.5}$  合金在 X 方向試片出現變態點偏移的現象, 但在經過退火處理之後偏移的變態點有回復的現象, 推測是試片在軋延的 X 方向上晶粒被拉長變形, 同時也導入了大量的缺陷所造成。
5. 本實驗的電阻設備因均溫及控溫良好, 量測到的變態溫度與 DSC 的結果相近, 且能較精確的求出合金之  $\rho$  值。

## 3.2 子計畫三之成果與討論

### 3.2.1 坑穴沖蝕試驗

$Ti_{49}Ni_{51}$  合金經過 400°C 時效後合金抗沖蝕性明顯提昇,  $Ti_{49}Ni_{51}$  合金時效後抗沖蝕性之提昇, 一方面是時效後合金的硬度提高, 另一方面是應力誘發麻田散體相變態(SIM)可吸收坑穴沖蝕之衝擊能, 使沖蝕損耗降到最低。經過冷加工的  $Ti_{49}Ni_{51}$  合金, 冷加工 10% 的重量損失及沖蝕速率均明顯較固溶處理為大,

而冷加工 15% 及 20% 的累積重量損失雖然較小, 但由沖蝕速率的變化趨勢判斷, 若沖蝕時間再拉長, 累積的重量損失仍有可能超過固溶處理的試片。 $Ti_{50}Ni_{50}$  合金冷加工前後之坑穴沖蝕試驗結果, 發現潛伏期同樣有隨加工量增加而拉長的趨勢, 但固溶處理的潛伏期卻又比 10% 及 15% 的為長, 這是因未經冷加工的  $Ti_{50}Ni_{50}$  合金為麻田散體相, 其兄弟晶之間的自我調適會增進抗沖蝕性, 此亦可知固溶處理的抗坑穴沖蝕性應較冷加工 20% 的合金為優。綜合以上結果, 時效處理有助於提昇抗坑穴沖蝕特性, 而冷加工量少時, 由於相的改變及硬度增加較少, 導致抗沖蝕性較差, 而當加工量繼續增加時, 由於硬度的增加能使潛伏期拉長。

### 3.2.2 水砂沖蝕試驗

$Ti_{49}Ni_{51}$  合金沖蝕後, 沖擊靶材之重量損失皆隨沖擊時間的增加而成線性增加, 顯見沖擊靶材之沖蝕速率於沖擊期間呈穩定狀態, 不因靶材組成差異、沖擊角度不同或沖擊期間表面粗度變化而隨沖擊時間改變, 也就是沖蝕速率為定值, 不因靶材於沖蝕期間表面形態變異而有所變化。而  $Ti_{49}Ni_{51}$  合金在不同沖擊速度下, 沖擊角度 30 度至 45 度左右沖蝕速率達到最大值。研究顯示時效前後的  $Ti_{49}Ni_{51}$  合金不論處於何種沖擊速度下, 沖蝕速率大致皆為固溶處理 > 時效 1 小時 > 時效 10 小時 > 時效 5 小時, 而冷加工後的沖蝕速率皆大於固溶處理的合金。 $TiNi$  合金相較於其他合金具有優異的抗沖蝕性, 主要憑藉其高延韌性與其特殊的麻田散體調適機構與擬彈性效益。時效之後由於析出硬化使合金抵抗塑性變形的能力提高, 因而使硬度最高的時效 5 小時合金之抗沖蝕性為最好。而經過冷加工的試片, 由於延韌性降低, 故在材料破壞時所吸收的能量較小而較不具抗沖蝕性。

## 3.3 子計畫四之成果與討論

本研究採用有機矽單體聚合六甲基二矽鉸

(HMDSN)，利用電漿化學氣相沈積 PHMDSN 薄膜，探討其電漿製程和表面化學結構，及其電化學性質的關係。研究結果顯示，膜重隨著單體壓力的提高而增加。同時隨著單體壓力的增加，其沉積於鈦鎳基材鈍化膜的積電程度會減緩而大幅減少其在表面發生火花(Spark)的現象，此火花的發生將造成鍍膜的破裂而形成孔洞。所以當單體壓力愈高時，其表面的孔洞將會減少。當壓力增加至 505mtorr 時，沉積膜將不會有孔洞或顆粒的平滑表面。此時的薄膜呈現出平滑度佳，且均勻的表面。由表面接觸角和紅外線吸收光譜可知，沉積膜的化學結構，會如預期地隨著壓力增加，而趨向有機性，即趨向較類似單體的結構和特性，此因其單體壓力增加，將會造成電漿密度減少，而使得電漿破碎單體(Fragmentation)的效果減少所致。上述鍍上 PHMDSN 膜之試片，若長時間(約 56 天)浸置於模擬人體溫度的林格爾生理試液中，由所得交流阻抗頻譜(Bode magnitude plots)可知，該薄膜的抗蝕性將會隨著浸泡時間的增加而降低，但沉積壓力愈大所得的 PHMDSN 將愈具有最佳的抗蝕性。由微觀分析可知，此鍍層是屬於緻密性的鈍化層，同時對應長時間浸泡的頻譜圖的 Nyquist plots 顯示有三個半圓，即表示有三個 time constant，因此可採用以三個 Randles circuit 直接串聯的等效電路來分析。由此分析得知薄膜的電阻一開始的減少為薄膜的吸水，此吸水不僅會造成薄膜電阻的減少，同時也會造成薄膜電容的增加。此外，透過 PHMDSN 鍍層薄膜所吸的水，將會使得在鍍層薄膜/鈦鎳基材介面

生呈鈍化膜(Passive film)，而此鈍化膜會隨著浸泡時間的增長而增厚，所以會造成鈍化膜電阻的上升，電容的下降。綜合以上，由顯微結構、化學結構和表面接觸角分析及交流阻抗的結果分析可知，電漿鍍膜的單體壓力愈大其抗蝕性愈佳，可歸因於其表面愈疏水性和愈少孔洞，使得水比較不容易滲進基材中。

#### 四、計畫成果自評

本研究針對了 TiNi SMAs 變態時熱膨脹係數及電阻的變化做一深入探討，發現其 CTE 值不論正負都比起一般金屬大一個 order 以上，在 R 相變態時有近 20% 的電阻變化量，此等變化特性將可應用在銅基或鋁基的複合材料上以及在電器產品的安全裝置開發上。同時本研究也闡明 TiNi SMAs 之抗孔/沖蝕特性，並發現時效處理可有效提昇鈦鎳合金之抗孔/沖蝕性，增進 TiNi SMAs 的工程應用潛力。而 TiNi SMAs 對人體體液之抗蝕性可藉著電漿聚合六甲基二矽胺(PHMDSN)膜來改善，但 PHMDSN 薄膜的鈍化特性會隨著浸泡時間的增長而劣化，此可由較高的直流電壓和提升 HMDSN 單體壓力來獲得改善。本計畫之研究成果相當具有學術與應用之參考價值，適合發表於國內外相關之學術性期刊及申請發明專利。

#### 五. 參考文獻

本報告之相關參考文獻，請參考各子計畫之成果報告，各子計畫之計畫編號分別為：子計畫一：NSC 90-2216-E002-029，子計畫三：NSC 90-2216-E035-012，子計畫四：NSC 90-2216-E036-021