

# 血管支架用 TiNi 形狀記憶合金之多階段相變態研究

## A Study on Multiple-stage Transformation in TiNi Shape Memory Alloys Using in Coronary Stent

蔣龍仁\* 李江浩\* 徐永富\*\* 王文雄\*

L.J. Chiang\* C.H. Li\*\* Y.F. Hsu\* W.H. Wang\*

\* 國立台灣大學材料科學與工程學研究所

\*\* 國立台北科技大學材料及資源工程學系

電話:02-33661331 E-mail:d92527004@ntu.edu.tw

### 摘要

本實驗利用高純度 99.995%Ti 及 99.99%Ni 以真空電弧爐(VAR)熔煉五種成分接近等原子比(50~51at% Ni)之 TiNi 形狀記憶合金，進行 400°C 恆溫時效處理，以尋找能適用於人體冠狀動脈血管支架用的 TiNi 形狀記憶合金之適當成分及熱處理條件，進而探討時效後顯微組織與形狀記憶效應之相關特性。實驗結果顯示，TiNi 合金在 400°C 時效期間，麻田散體變態溫度的變化與析出物的形成有顯著關係。由於析出物的生成，將使得變態溫度遲滯變小，硬度明顯提高，形狀記憶效應亦有明顯增加的趨勢。本實驗中發現  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  經 400°C 時效 25 小時後其逆變態起始溫度最接近人體體溫。此外並發現經時效後 TiNi 合金會有多階段變態行為的現象，其變態順序依序為  $B2 \rightarrow R$ ,  $R \rightarrow B19'$ ,  $R \rightarrow B19'$  之三階段變態，從晶界延伸入晶粒內部。經由 TEM 觀察顯示，隨時效時間增加，麻田散體相變態的形貌由原本大雙晶平板，逐漸轉變成細長狀、針狀，最後變成細小不規則形貌。

**關鍵詞：**形狀記憶效應，鈦鎳形狀記憶合金，血管支架，多階段相變態

### Abstract

In this study, five kinds of binary NiTi alloys with different chemical compositions were prepared from high purity Ni (99.99%) and Ti (99.995%) by VAR. The Ni-rich NiTi SMAs were subjected to aging treatment at 400°C in order to find out the

proper compositions and the corresponding aging profile for applications in coronary stents. Moreover, further investigations were carried out on the characteristics of shape memory effect and microstructural evolution. The experimental results show that the martensitic transformation temperatures changes during aging at 400°C and can be attributed to the formation of  $Ni_4Ti_3$  precipitates. The precipitation is considered to enhance shape memory effect, increase hardness and reduce the temperature hysteresis. It is found that, after aging for 25h the reverse transformation temperature can approach the body temperature. In addition, a three-stage transformation behavior was discovered to transform in the sequence of  $B2 \rightarrow R$ ,  $R \rightarrow B19'$ ,  $R \rightarrow B19'$ , from regions along grain boundary to grain interior. It is also noticed that, the morphology of martensite changes from large twin plates to a slender appearance, then becomes needle-like, small and disorganized step by step.

**Key words:** shape memory effect, TiNi shape memory alloys, coronary stent, multiple-stage transformation

### 1. 前言

形狀記憶合金是一種能夠記憶原有形狀的機能材料，當合金在低於變態溫度下受到有限度的塑性變形後，可由加熱的方式使其恢復到變形前的形

狀，這種特殊的現象稱為形狀記憶效應(Shape Memory Effect, 簡稱 SME)；而當合金在高於變態溫度下( $T > A_f$ )，對合金施以一應力使其受到超出彈性限之荷重的塑性變形後，釋放應力後將恢復到變形前的形狀，此種特殊的現象稱為擬彈性(Pseudoelasticity, 簡稱 PE)<sup>(1)</sup> 或超彈性(Superelasticity)。相較其他種類，TiNi 基形狀記憶合金具有各種優秀的性質，例如超彈性、形狀記憶能力、機械性質、抗疲勞強度、耐蝕性及極佳的生物相容性，為 TiNi 形狀記憶合金在人體內的應用上提供良好依據，目前 TiNi 形狀記憶合金在生物醫學的應用上已有下面幾類<sup>(2)</sup>：(1) 口腔科 (2) 骨科 (3) 泌尿、膽道外科 (4) 胸腔、血管外科 (5) 腦外科 (6) 其他及醫療器材。

研究指出無論形狀記憶效應、擬彈性或超彈性等性質，都與熱彈性麻田散體相變態有關。固溶處理後之 TiNi 合金在升降溫過程進行一階段之 B2-B19'M 相變態，若添加第三元素、時效或熱機處理後，則會出現 B2-R-B19'M 之兩階段相變態反應。近年來更有其他研究發現，富鎳之 TiNi 合金在特定溫度時間下進行時效或熱機處理後，會產生複雜的多階段相變態行為<sup>(3-12)</sup>。由於相變態溫度及相變態行為在對合金運用功能的設計上有決定性的影響，因此造成多階段相變態的機制也引起廣泛研究，目前主要提出的理論為：熱機處理導致之差排結構<sup>(3-5)</sup>、Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 析出物導致之整合性應變場<sup>(6)</sup>、局部鎳濃度差異及 R 相與 B19'M 相成核能障不同<sup>(7)</sup>、以及大尺度非均質顯微結構差異(如晶界)的影響<sup>(12)</sup>。在以前的文獻中曾指出除了合金成分會影響變態溫度，時效產生的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 析出物其應變場會抑制麻田散體界面移動，促進中間相 R 相變態<sup>(13)</sup>，進而對變態溫度高低與範圍也有相當大的影響。另外時效 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 析出物成長也會改變基地內鎳原子濃度造成變態溫度向上提升<sup>(13)</sup>，因此影響鈦鎳合金在人體內的應用上，除了合金成分的控制，時效後產生的 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 析出物應變場、鎳原子濃度改變以及多階段變態行為都是重要之影響因素。

本研究即為 TiNi 血管支架(stent)之前置研究，為確保 TiNi 形狀記憶支架在人體內應用的準

確性及實用性，需精確熔配出符合母相變態溫度接近或略高於人體血液溫度的合金成分，使其在低於體溫時為麻田散體相，利用其較軟且易加工變形的特性製成縮小的支架型態，以利放置。因此本研究針對接近等原子比成分的合金進行一系列時效試驗，以求能更深入瞭解此成分之合金在時效過程中相變態行為的改變，並探討各時效時間下析出物大小、形態的變化，以及析出物對材料形狀記憶效應、變態溫度等性質的影響。

## 2. 實驗步驟

本實驗以真空電弧爐(VAR)熔煉五種成分接近等原子比(50~51at% Ni)之 TiNi 形狀記憶合金(成分如第 1 表所示)。首先將熔煉所得鑄錠於 900°C 熱軋至 1mm 厚，淬火於冰水中，接著在 900°C 進行 1 小時的固溶處理，然後將試片以慢速切片機切成 60mm×2mm×1mm 形狀記憶彎曲試驗試片，和 10 mm×10 mm×1 mm 的 SEM 及 XRD 試片，再將試片於 400°C 下分別進行不同時間(1hr、5hrs、10hrs、25hrs、50hrs、100hrs、200hrs)之時效處理。所得之試片再以示差熱分析儀(DSC)分析其變態溫度，以慢速切割機切取重量約 30~50mg，實驗之溫度範圍設定在 +120°C 至 -100°C 之間，掃描速率為 10 °C/min。微硬度測試在室溫下進行，形狀回復率(SME)測試方法如第 1 圖所示(90°彎曲)。最後以掃描式電子顯微鏡(SEM) 實驗觀察顯微組織，並以穿透式電子顯微鏡(TEM)進行相變化與結構的分析，以探討析出物對 TiNi 形狀記憶合金的影響，此外也以 X-ray 繞射實驗分析其結晶構造。

Table 1. Phase transformation temperatures for 50.5Ni- 50.9Ni alloys after solution treatment at 900°C for 1 h.

composition at %	Mf	Ms	As	Af	M*	A*
50.5Ni	-19	5	14	42	-7	29
50.6Ni	-31	-4	4	31	-19	18
50.7Ni	-41	-10	-4	22	-23	11
50.8Ni	-53	-24	-14	10	-39	1
50.9Ni	-65	-38	-26	-4	-52	-14

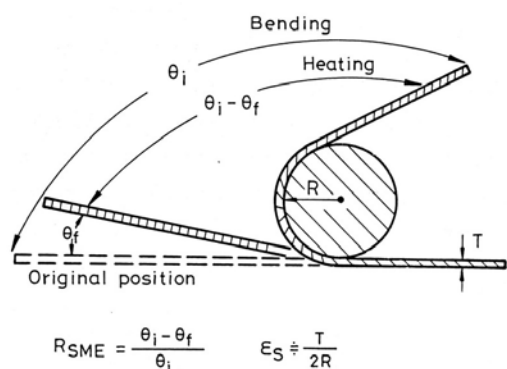


Fig.1. Schematic illustration of the SME bending test.

### 3. 結果與討論

#### 3.1 DSC 分析

##### 3.1.1 多階段變態行為與變態溫度量測

利用 DSC 量測麻田散體變態行為的方法，很早就被應用在形狀記憶合金方面，因為它具有對相變態行為量測的高精確性，同時可以測得相變態過程中反應熱( $\Delta H$ )的大小，以作為變態過程中熱力學方面的參考。相對於電阻試驗以變態過程升降溫曲線斜率產生變化，來鑑定相變態起始終了溫度，DSC 則具有較明顯的吸放熱峰特徵可供判斷，比電阻試驗更能精準確定相變態起始及終了溫度，因此本實驗選用 DSC 來量測鈦鎳合金相變態溫度，以提高在生醫應用上的準確性。

實驗結果顯示，試片經固溶處理後各成分下的合金變態溫度如第 1 表所示，可以發現在此系列合金成分下的逆變態溫度皆低於人體體溫溫度，並且逆變態反應所需溫度範圍(Af-As)約為 26°C。而各成分試片於 400°C 進行一連串不同時間恆溫處理後，其 DSC 曲線如第 2 圖(a)~(e)(50.5at%Ni ~ 50.9at%Ni)所示，其中(a)~(e)各圖中均列出經 solution-treated、400°C 時效 1h、5h、10h、25h、50h、100h、200h 的 DSC 曲線圖。每一個成分的試片經恆溫處理後有以下幾個特點：

- (1) 隨著時效時間增加，降溫過程在 40°C 左右出現 R 相變態。
- (2) 降溫過程有『多階段』變態產生，且隨著時效時間改變，變態峰有先增加後減少，並有合併及移動的情況。

(3) 升溫過程亦出現『多階段』變態，造成逆變態反應所需溫度區間大幅增加。

(4) 經長時間時效後所有反應峰皆往高溫移動，母相變態反應溫度區間(Af-As)有縮短趨勢。

各成分試片經 400°C 時效處理後可以看出，由高純度鈦及高純度鎳熔煉出之合金，在升降溫過程極易發生多階段變態，經短時間時效，其母相逆變態之變態峰尚未移動到人體體溫附近，就已發生多階段變態，使(Af-As)區間變很大，顯示短時間內已有析出物析出，其分佈情形及應力場作用造成多階段變態產生，且析出物成長快速使得基體鎳原子濃度減少，各變態溫度皆往高溫移動。五種成分中僅以 50.5%Ni 及 50.6%Ni 的試片在多階段變態後其母相逆變態溫度最接近且略高人體體溫，尤其以 50.6%Ni 試片的逆變態溫度區間最小，其餘 50.7%Ni~50.9%Ni 之母相逆變態溫度都太高，不利人體心臟支架應用，因此本實驗以 50.6%Ni 的試片為主要研究對象，以求詳細瞭解其變態溫度、顯微組織、形狀回復能力隨時效的變化。

第 2 表詳細列出 50.6%Ni 試片經 400°C 時效後之各變態溫度，再將第 2 表數據以時間對溫度作圖可得第 3 圖，發現 As、Mf 皆在 10 小時左右有一明顯最低值，顯示時效析出物 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 之應變場抑制了麻田散體變態，同時在此時也發生了多階段變態。

##### 3.1.2 變態特徵分析

在血管支架應用中，逆變態過程母相回復溫度的遲滯(Af-As)範圍大小是個重要的議題，遲滯範圍越小越有利於支架在人體內的放置。由第 3 表可以發現，隨著 400°C 時效時間增加，升溫過程母相回復溫度的遲滯(Af-As)範圍，在多階段變態初期有增加的趨勢，直到多階段變態末期及多階段變態消失後(Af-As)才會縮小。若將所有反應的  $\Delta T$ (response)與時效時間作圖可得第 4 圖，圖中可明顯看出所有反應的  $\Delta T$  隨多階段變態的出現，呈現先增加再減少的變化。整體而言，在多階段變態末期之後(25h-100h)，試片逆變態過程之(Af-As)溫

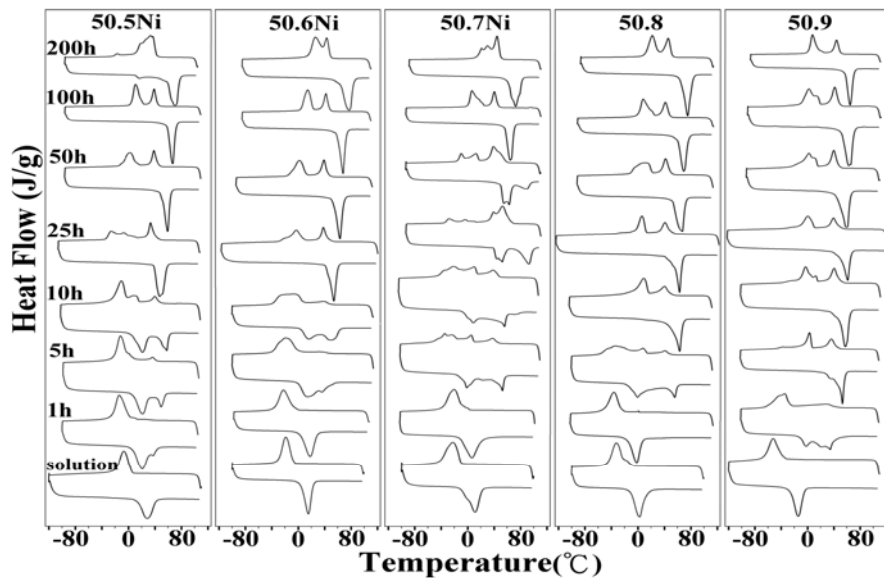


Fig.2. DSC curves for 50.5Ni-50.9Ni alloys aged at 400 °C for various periods of time.

度範圍仍然比固溶後來的小，此結果有利於鈦鎳支架在人體內的運用。

### 3.2 X 光繞射分析

X 光繞射儀和 TEM 皆具判定晶體結構之功能，為了瞭解 50.6%Ni 試片經時效後相的變化，因此對試片進行 X-ray 繞射實驗，第 5 圖即為 50.6% Ni 試片固溶後之 X-ray 繞射圖。文獻指出當 R-phase 出現時，B2(110)繞射峰會有『分裂』及『變寬』的現象，為了能清楚比對，在 50.6%Ni 固溶完試片之 X-ray 繞射圖中插入了 solution、10h、50h、100h、200h 試片之部分特徵角度(40°~45°)繞射圖。實驗結果顯示未時效試片室溫相為母相(B2

相)，而時效處理 10 小時之試片，其 B2(110)繞射峰有稍微分裂、變寬而成 R(011)及 R(-101)的趨勢，當時效時間增長為 50 小時，更可清楚看到此繞射峰變寬並分裂的現象，顯示此條件下母相(B2 相)已轉變成 R 相，並且在 100 小時 R 相變態顯的更為明顯，而 200 小時之後，試片才出現了 B19' 麻田散體的(1-11)繞射峰。此結果說明經 400°C 時效後，Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 導致的應變場促進 R 相變態，使室溫下 R 相的存在漸漸變多，第 3 表即列出室溫下各時效試片存在的室溫相組成。

Table 2. Three kinds of phase transformation temperatures (°C) for 50.6Ni alloy aged at 400 °C for various periods of time.

	Mf	Ms	Rf	Rs	As	Af
<b>Solution</b>	-29.1	-7.1	-	-	4.6	23.3
<b>1hr</b>	-35.8	-6.0	-	-	3.2	29.7
<b>5hrs</b>	-40.1	-1.1	-	-	-2.1	46.7
<b>10hrs</b>	-39.2	7.4	-	45.8	2.1	60.9 <sup>#</sup>
<b>25hrs</b>	-19.1	6.5	31	43.8	42.6	58.7
<b>50hrs</b>	-10	13	32.9	44.9	53.2	68.1
<b>100hrs</b>	1.7	20.3	34	45.9	57.6	71.8
<b>200hrs</b>	14.2	36	34	47.5	61.9	83.2

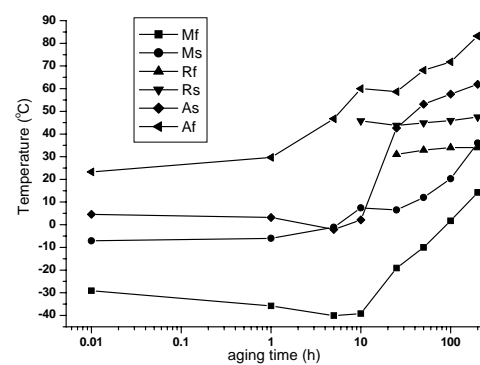


Fig.3. Phase transformation temperatures vs. aging time for 50.6Ni alloys aged at 400 °C.

### 3.3 時效對形狀回復率及硬度之影響

時效處理會造成析出物生成，而析出物孕核成長過程中，與基地界面從整合性關係到半整合，進

Table 3. Three kinds of temperature hysteresis and phases at room temperature for 50.6Ni alloy aged at 400 °C for various periods of time.

	$M_s - M_f$	$R_s - R_f$	$A_f - A_s$	Phases at Room Temp.
Solution	22.0	-	18.7	B2
1hr	29.7	-	26.5	B2
5hr	39.1	-	48.8	B2+R
10hr	46.6	-	58.8	B2+R
25hr	25.6	12.8	16.1	B2+R
50hr	23.0	12.0	14.9	B2+R
100hr	18.6	11.9	14.2	B2+R
200hr	21.8	13.5	21.3	B2+M

而到不整合關係，每一階段都會造成與基地間有不同程度的應變，這些應變場改變的過程更是造成 TiNi 合金相變態行為改變的一項重要因素，除此之外，同樣也會造成合金的機械性質改變，因此我們藉助微硬度的量測以及評估合金實用性的另一項指標--形狀回復率測試，以巨觀的方式來探討不同時效情形下析出物對材料硬度所造成的影響。

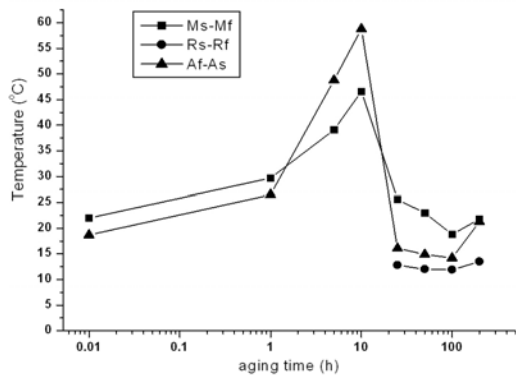


Fig.4. Temperature hysteresis vs. aging time for 50.6Ni alloys aged at 400 °C.

第 6 圖中發現，硬度值分別在 1 小時及 25 小時各呈現一個高峰，而 1 小時到 5 小時及 25 小時以後硬度則呈現下降的傾向。由於 25 小時的硬度最高，我們推斷此時為析出硬化的最高點。並且依據 XRD 結果可以知道，在室溫 25°C 下隨時效時間不同，試片內部會存在不同的室溫相基地組織如第 3 表所示，根據文獻我們知道 B2 相硬度大於 R 相，而麻田散體相硬度最低，因此在討論硬度隨時效時

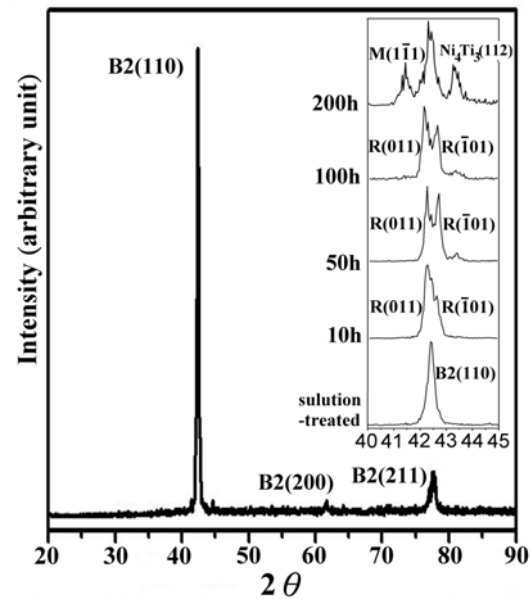


Fig.5. XRD patterns for 50.6Ni alloy aged at 400 °C for various periods of time.

間變化時，亦需考慮到室溫相的變化。50.6%Ni 試片依時效時間由短到長，室溫相的變化為 B2 → B2+R，因此整個析出硬化曲線也會從由單純 B2 母相所組成之析出硬化曲線，轉變成 B2 母相(較硬)加 R 相(較軟)混合組織之析出硬化曲線。由此可以推測第 6 圖之析出硬化曲線在 1 小時至 5 小時之間的降低，可能是室溫相正由 B2 轉變成 B2+R 相混合組織所造成的硬度降低所致，由於 R 相硬度較低，當 R 相出現(5 小時之後)時整個硬度曲線呈現被拉低的現象。而 25 小時之後的降低，則是由於 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 析出物過時效所致，顯示此時析出物周圍之應變場已逐漸喪失整合性，而最後 200 小時所 M 相(最軟)的出現，更將整個硬度值拉低。

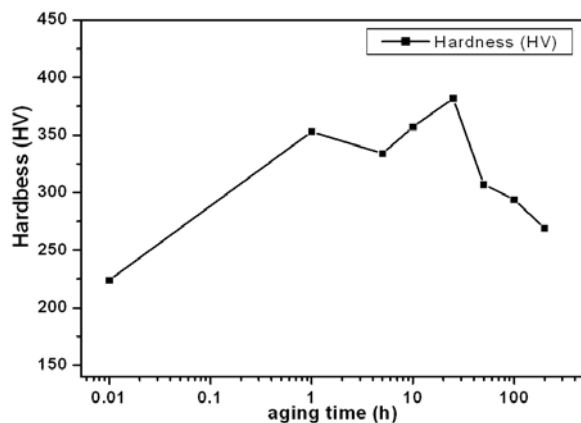


Fig.6. Evolution of Vickers hardness of 50.6Ni alloy during aging at 400 °C.

形狀回復率(SMR)是記憶合金的主要功能特性，經過一系列的時效處理後，實驗結果如第 7 圖顯示，時效初期形狀回復率隨時效時間增加明顯增加，在時效 25 小時呈現完全的形狀回復能力 (100%)，而後隨著時間增加，回復能力有緩慢下降的趨勢。TiNi 合金經過時效處理後， $Ni_4Ti_3$  析出物生核成長，提供整合性應變場，對於基地有強化的效果，基地強化後差排不易移動，因而有降低永久變形效果，進而促進形狀回復能力。由形狀回復曲線可看出在時效時間為 25 小時有最大回復率，顯示此時析出物與基地具有最大整合性應力場，此結果與硬度試驗吻合，在 25 小時也出現高峰值。

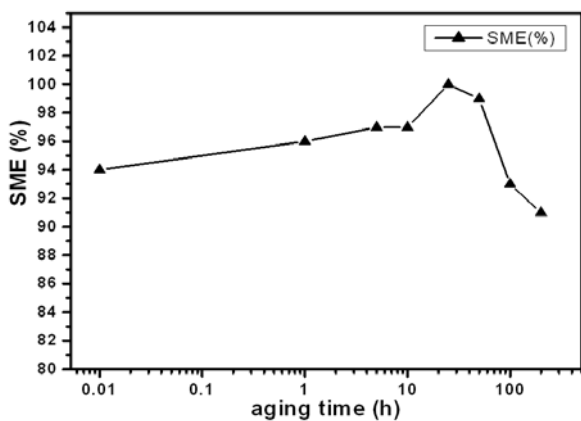


Fig.7. Evolution of shape memory effect of 50.6Ni alloy during aging at 400 °C.

### 3.4 SEM 顯微組織觀察

將固溶未時效及時效後之試片進行 SEM 顯微組織觀察，由於麻田散體相及 R 相皆為板條狀形貌，在 SEM 下不易區分，因此我們將試片皆冷至液態氮溫度，得到單一麻田散體相，以觀察時效下  $Ni_4Ti_3$  析出物對麻田散體相變態造成的影響。第 8 圖(a)為未時效之試片，其室溫下為母相，圖中沒有板條狀的麻田散體或 R 相形貌出現，並可以看出經固溶處理後晶粒大小約為  $30\mu m$  左右。第 8 圖(b)~(h)分別為 1h、5h、10h、25h、50h、100h、200h 之時效試片，在 1h、5h、10h 時效試片中，我們發現晶粒內組織皆為大片板條狀麻田散體且明顯具方向性排列，而 25h~200h 中大片板條狀麻田散體已不復存在，其組織已轉變成較小的形貌，

且亦觀察不到時效析出物  $Ni_4Ti_3$ ，根據後續 TEM 顯微組織觀察顯示，時效後麻田散體有細化且散亂排列現像因此在 SEM 下不易觀察，此外實驗結果顯示，在 400°C 時效下晶粒並沒有顯著成長。

### 3.5 TEM 顯微組織觀察與晶體結構分析

#### (1) $Ni_4Ti_3$ 析出物顯微組織觀察與結構分析

$Ni_4Ti_3$  析出物在 TiNi 合金中扮演著重大的角色，不但會影響合金相變態溫度，也會造成機械性質的改變。本實驗第 9 圖(a)時效 25 小時試片內，可見橢圓透鏡狀的  $Ni_4Ti_3$  析出物的形貌及排列的情形，仔細觀察可發現，同一區域的  $Ni_4Ti_3$  析出物呈方向性排列，由硬度及形狀記憶效應得知，此時為析出硬化的高峰， $Ni_4Ti_3$  析出物周圍具強大應變場，在此觀察到具微雙晶之麻田散體兄弟晶在析出物周圍變態產生。第 9 圖(b)、(c)為 100 小時下的析出物明、暗視野像，第 9 圖(d)、(e)為 SADP 及 SADP 解析圖，經過分析可得  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  的  $Ni_4Ti_3$  析出相為 Rhombohedral(菱形結構)，晶格常數  $a = 11.235\text{Å}$ 、 $c = 5.0789\text{Å}$ 。第 9 圖(f)為時效 200 小時  $Ni_4Ti_3$  析出物形貌，可觀察到三組彼此以接近 60° 夾角的方式前後互相連接，所有的析出物排列都依此規則排列，此時  $Ni_4Ti_3$  析出物的大小已有超過 200nm 的長度。

#### (2) R-phase 顯微組織觀察與結構分析

TiNi 合金若經時效處理、熱循環或添加第三合金元素等，均會抑制麻田散相變態，將使  $M_s < T_R$  而導致 R 相變態之發生，變態順序會由一階段的  $B_2 \rightarrow B_{19}'M$  變成兩階段的  $B_2 \rightarrow R\text{-phase} \rightarrow B_{19}'M$  變態。第 10 圖(a)、(b)為時效 25 小時下的大區域 R 相明暗視野形貌，第 10 圖(c)、(d)為時效 100 小時下的 R 相明暗視野形貌，圖中發現 R 相周圍有許多  $Ni_4Ti_3$  析出物，文獻指出  $Ni_4Ti_3$  析出物之應變場可促進 R 相成核，且係由母相 B2 結構之 [111] 方向變形而成。經過分析 R 相其晶體結構為菱形晶 (Rhombohedral)，晶格常數為  $a = 7.38\text{Å}$ 、 $c = 5.32\text{Å}$ 。

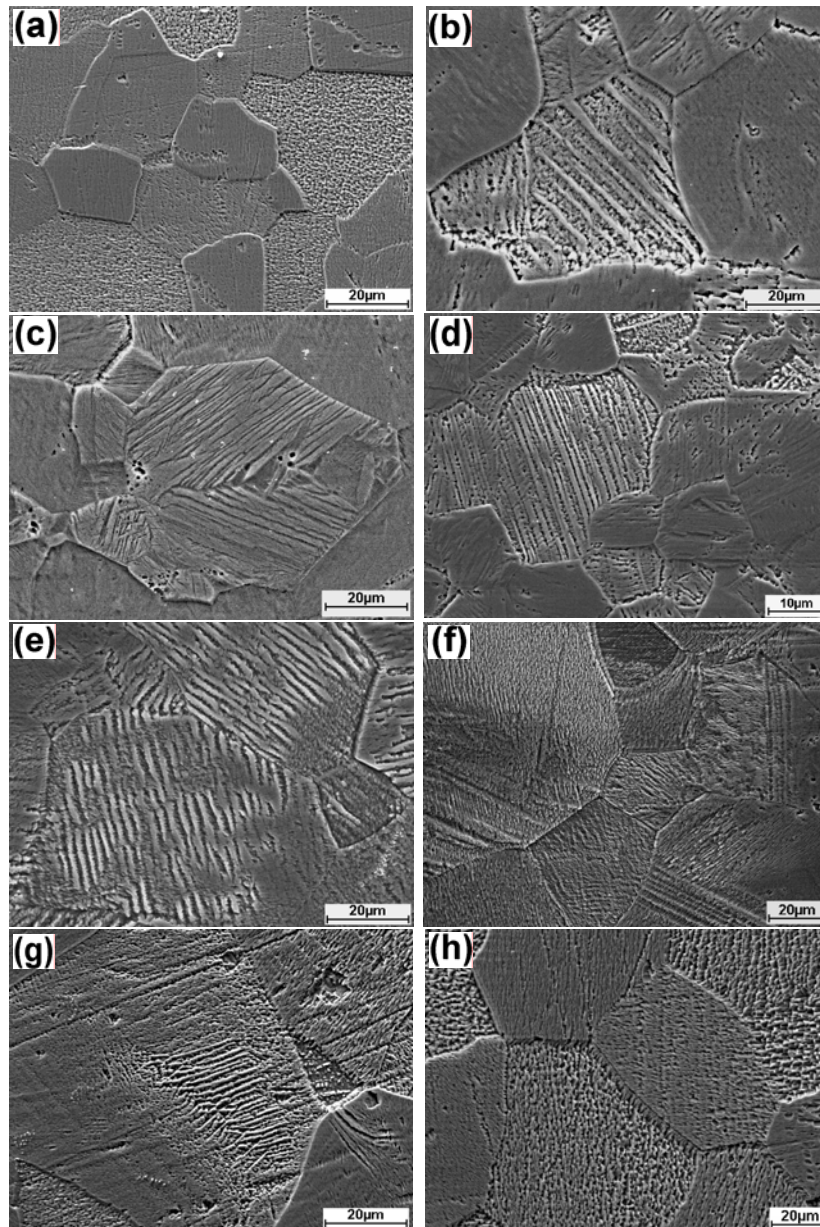


Fig.8. SEM micrographs of 50.6Ni alloy (a) after solution-treating, and aged at 400 °C for (b) 1h, (c) 5h, (d)10h, (e)25h, (f)50h, (g)100h, (h)200h.

### (3) B19'麻田散體顯微組織觀察與結構分析

爲了進一步瞭解 400°C時效對 TiNi 合金麻田散體相變態的影響，我們以 TEM 觀察其顯微組織變化，由於 TEM 試片製作溫度在 0°C~5°C，在此條件下試片均已經歷部分的麻田散體相變態。第 11 圖(a)顯示固溶處理後尚未有析出物析出下的麻田散體型貌，由於沒有析出物的阻礙，圖中顯示 TiNi 合金中固溶後常見的片狀大雙晶平板麻田散體，其特徵爲規則排列的交替板條，板條寬度甚至達到數 μm 寬，其餘部分則爲未變態之 B2 母相。第 11 圖(b)、(c)爲時效 1 小時後之麻田散體明視

野、暗視野相以及 [100]B19' zone 下擇區繞射圖(SADP)，可以發現受到時效的影響，麻田散體已從大雙晶平板轉變成細長形貌，且經由 SADP 分析及比對前人文獻，可知  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  的麻田散體結構爲 B19'的 monoclinic 結構，晶格常數爲  $a = 2.889\text{Å}$ ， $b = 4.120\text{Å}$ ， $c = 4.622\text{Å}$ ， $\beta = 96.8^\circ$ 。第 11 圖(d)爲時效 10 小時後之晶粒內部與明視野像，我們發現隨著時效時間拉長，晶粒內部已轉變成 R 相，而在晶界附近區域則變態成爲 B19'麻田散體，且從晶界延伸入晶粒形成帶狀次組織，將晶粒內部 R 相切割成以數 μm 大小爲單位的區塊，第

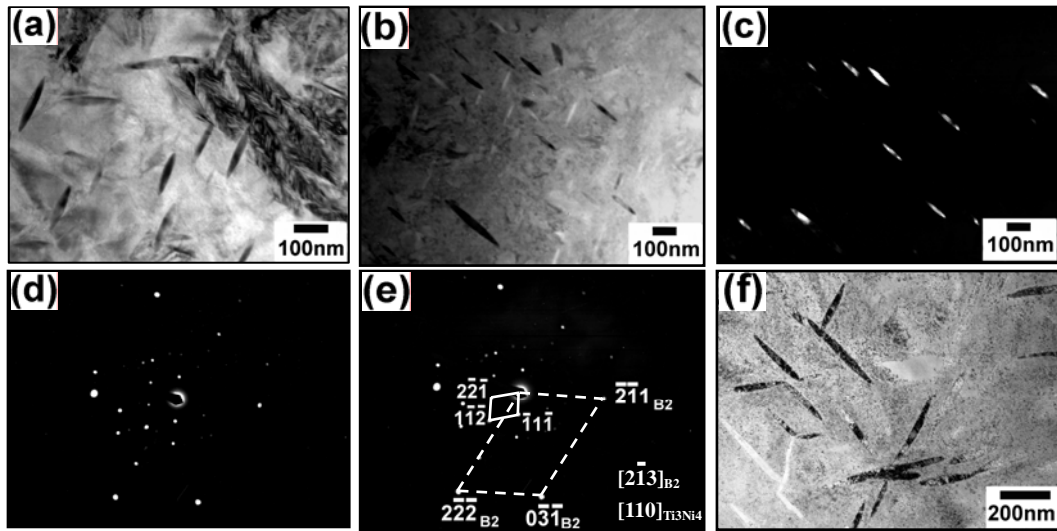


Fig9. TEM micrographs of 50.6Ni alloy showing the evolution of  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  precipitates aged at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (a) 25 h, (b)100h, (c) dark field image of (b), (d)SAD pattern of (b), (e)analytic illustration of (d), (f)200h.

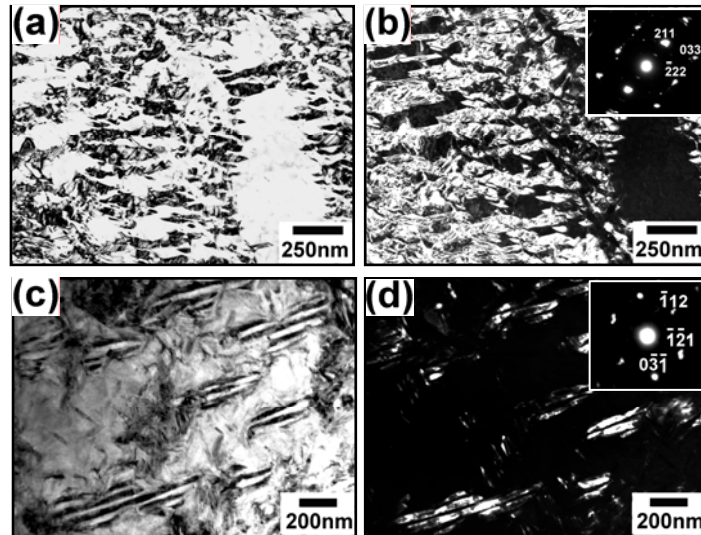


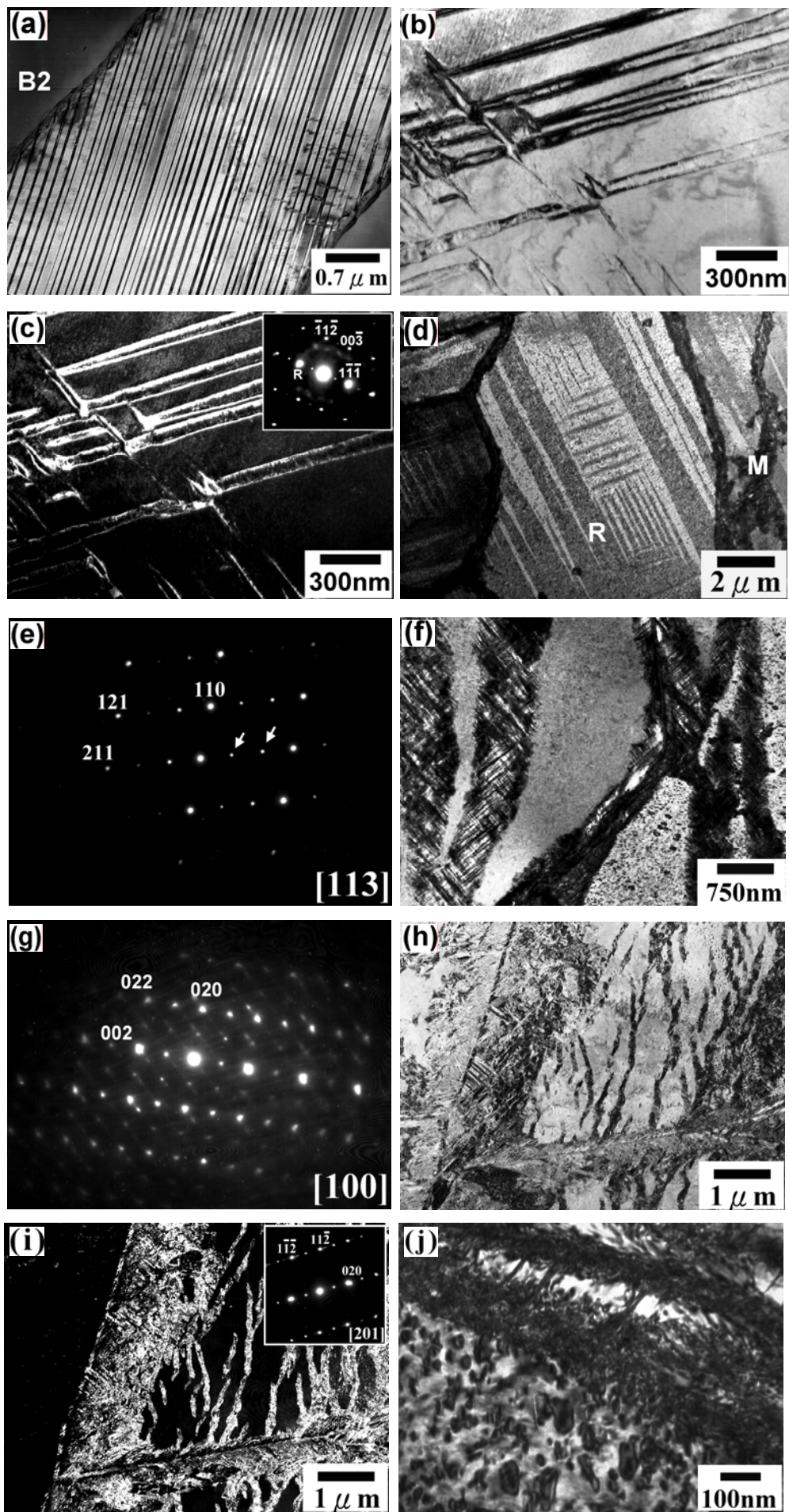
Fig.10. TEM micrographs showing the evolution of R phase in 50.6Ni alloy aged at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for (a) 25 h, (b) dark field image and SAD pattern of (a), (c) 100h, (d) dark field image and SAD pattern of (c)

11 圖(e)為 R 相之 SADP，在母相 $[113]$ zone axis 下的  $1/3$  之額外繞射點即為 R 相在晶粒內部存在之證明。第 11 圖(f)顯示延伸入晶粒內部之  $\text{B}19'$  麻田散體組織之明視野像，如圖所示，此帶狀  $\text{B}19'$  麻田散體組織與基地內 R 相並無明顯的界面，且帶狀內之麻田散體兄弟晶為細長針狀，並以特定方向彼此交疊存在，第 11 圖(g)為其在  $\text{B}19'$  麻田散體相  $[100]$  zone axis 下之 SADP，並且在 $[011]$ 方向上有 streak 的現象。

比照第 2 圖 50.6Ni 的 DSC 曲線，時效 10 小

正為多階段變態的起始時間，因此可知多階段變態順序及特徵如下：(1)第一階段為 R 相變態，此階段變態均勻發生在晶界及晶粒內部。(2)第二階段為  $\text{B}19'$  麻田散體變態，由具方向性之長針狀麻田散體彼此交疊而成成帶狀，此階段集中在晶界區域，並以帶狀次結構向晶粒內部延伸。(3)第三階段為  $\text{B}19'$  麻田散體變態，此時晶粒內部殘留未變態之 R 相，在更低溫時變態成為  $\text{B}19'$  麻田散體。上述三階段變態特徵在時效增長到 25 小時後更加明顯，如第 11 圖(h) 所示，第二階段之帶狀麻田





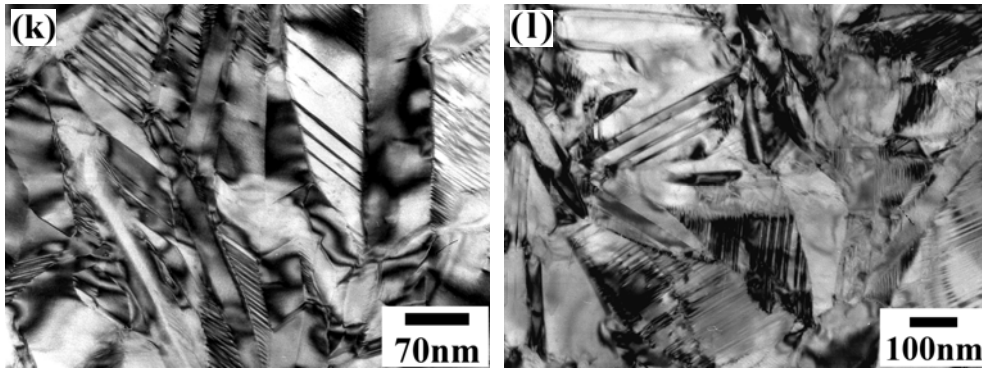


Fig.11. TEM micrographs showing the evolution of B19' martensite in 50.6Ni alloy after (a) solution-treating, and aged at 400 °C for (b) 1h, (c) dark field image and SAD pattern of (b), (d)10h, (e)SAD pattern of R phase in (d), (f)martensite in grain interior for material subjected to 10h aging, (g) SAD pattern of (f), (h)25h, (i) dark field image and SAD pattern of (h). (j) a zoom-out portion of (h), (k)100h, (l)200h.

散體變態越來越明顯，延伸入晶粒內部的體積分率也越來越多，第 11 圖(i)為其暗視野及 SADP，顯示整個晶界周圍皆已變態成 B19'麻田散體，晶粒內部也有大量帶狀 B19'麻田散體延伸進入，此結果與第 2 圖 50.6Ni 的 DSC 曲線圖相對應，在 25 小時時效後，多階段變態峰最為明顯。

根據第 6 圖之硬度試驗，時效 25 小時材料具有最強整合性應變場，推測此析出物提供之整合性應變場可能是造成多階段變態的主因，第 11 圖(j)即顯示 B19'麻田散體受  $Ni_4Ti_3$  析出物強大整合性應變場作用之形貌。當時效時間繼續增長到 100 小時，析出物越長越大，基地內 B19'麻田散體形貌被抑制的情形也越來越顯著，如第 11 圖(k)所示，麻田散體已再難維持平直界面，兄弟晶間界面越呈彎曲，並生成許多細小雙晶來調適。當時效時間再拉長到 200 小時後，此時的麻田散體形貌變得明顯細小、方位散亂、並呈現不規則排列如第 11 圖(l)所示。

實驗結果顯示  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  合金經時效處理，麻田散體組織受  $Ni_4Ti_3$  析出物影響，有逐漸被抑制的現象，從固溶後之巨大雙晶平板逐漸朝細長狀形貌變化(時效 1 小時)，其外觀變細變小的特徵越來越明顯，在 10~25 小時呈現細針狀，並在 SADP 中產生 streak 現象，隨著時效時間增長，再變成彎曲界面，最終難以維持平直界面，而以破碎、細小、

亂無規則方式存在。

#### 4. 結論

本實驗所熔煉合金試片  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ 、 $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ 、 $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ 、 $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  及  $Ti_{49.1}Ni_{50.9}$ ，其中以  $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  合金經 400°C 時效 25 小時後，其母相回復溫度最接近人體血液溫度，其  $A_s=42.6^\circ C$ ，並且其形狀記憶回復率及硬度隨時效作用有提高的趨勢，在 25 小時達到最高，之後緩慢下降。此外溫度遲滯區間也有縮小的現象，即 Af- $A_s$ (response)縮小有利人體支架的運用。 $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  合金經 400°C 時效處理，DSC 降溫曲線在中時間時效產生多階段的變態行為，並觀察到由變態放熱峰分離開始，至峰的移動、長大及消失的完整過程；隨時間增加其變態階段增加至 3 或 4 階段相變態，

$Ti_{49.4}Ni_{50.6}$  經過 400°C 時效處理，其三階段相變態特徵及順序為：(1)R 相變態均勻發生在晶界及晶粒內部。(2)第二階段為由具方向性之長針狀麻田散體彼此交疊，集中在晶界區域，並以帶狀次結構向晶粒內部延伸。(3)最後則是晶粒內部殘留未變態之 R 相，在更低溫時變態成為 B19'麻田散體。

麻田散體相變態受時效  $Ni_4Ti_3$  析出物影響下，從固溶後之巨大雙晶平板朝細長狀形貌變化，在 10-25 小時呈現細針狀，再變成彎曲界面，最終

以破碎、細小、雜亂無規則方式存在。

## 致謝

感謝國科會計畫編號 NSC 94-2216-E-002 - 017 的經費支援。

## 參考文獻

- [1] L. Delaey, R.V. Krishnan, H. Tas and H. Warlimont, “Thermoelasticity, pseudoelasticity and the shape memory effects associated with martensitic transformations-Part 1 : Structural and microstructural changes associated with the transformation”, *J. Mater. Sci.*, 9 (1974) 1521.
- [2] 王野平, 趙立群, 顧云峰, 雷瓊, “醫用形狀記憶合金(SMA)”, *中國醫療器械雜誌* 23 (1999) 155
- [3] H. Morawiec, D. Stroz, D. Chrobak, “Effect of Deformation and Thermal Treatment of NiTi Alloy on Transition Sequence”, *Phys IV C2* (1995) 205-209.
- [4] H. Morawiec, D. Stroz, T. Goryczka, D. Chrobak, “Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy”, *Scripta Mater.* 35 (1996) 485-490.
- [5] D. Chrobak, D. Stroz, H. Morawiec, “Effect of early stages of precipitation and recovery on the multi-step transformation in deformed and annealed near-equiatomic NiTi alloy”, *Scripta Mater.* 48 (2003) 571-576.
- [6] L. Bataillard, J-E. Bidaux, R. Gotthardt, “Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations”, *Philos Mag.* 78 (1998) 327-344.
- [7] J. Khalil-Allafi, X. Ren, G. Eggeler, “The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys”, *Acta Mater.* 50 (2002) 793-803.
- [8] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, G. Eggeler, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations”, *Acta Mater.* 50 (2002) 4255-4274.
- [9] A. Dlouhy, J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, “Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys--an in-situ transmission electron microscopy investigation”, *Philos Mag.* 83 (2003) 339-363.
- [10] J. Michutta, Ch. Somsen, A. Yawny, A. Dlouhy, G. Eggeler, “Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitates”, *Acta Mater.* 54 (2006) 3525-3542.
- [11] Y. Liu, H. Yang, A. Voigt, “Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behaviour of Ti-50.9at.% Ni”, *Mater Sci Eng A.* 360 (2003) 350-355.
- [12] G. Fan, W. Chen, S. Yang, J. Zhu, X. Ren, K, “Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys”, *Otsuka, Acta Mater.* 52 (2004) 4351-4362.
- [13] K. Otsuka, X. Ren, “Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys”, *Prog. mater. sci.* 50 (2005) 511-678.