

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 子計畫三--非奈晶材料之機制與分析(II)

### Processes Mechanisms and Analysis for Amorphous-Nano-Crystalline Materials (II)

計畫編號：NSC90-2216-E-034-009-

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：曹春暉 中國文化大學材料科學與製造研究所

#### 一、中文摘要

本計劃是以  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金非晶薄帶進行彈性模數行為研究與溫度之關係、熱分析性質分析及再結晶結果觀察。結果顯示  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金非晶薄帶的彈性模數隨著溫度之升高而降低，但是當溫度升高到  $T_x$  點後，彈性模數及明顯升高，顯示此  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金非晶薄帶相變化成為結晶狀態後，彈性模數及立刻增加。而結晶後之  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金薄帶經過 TEM 觀察分析後，顯示其結晶相為 fcc 結構，其晶格常數為 0.394 nm，平均晶粒尺寸為 20 nm。另外，DSC 結果則顯示  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶合金在 40 °C/min 的掃描速度下之  $T_g$  點為 484K，而  $T_x$  點為 554K。

關鍵詞：非晶材料、彈性模數、玻璃轉換溫度、結晶溫度、晶粒尺寸

#### Abstract

In present study, amorphous ribbon of  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  alloy was used to investigate the relationships between elastic modulus and temperature, thermal stability, and the recrystallization behavior after annealing. The results revealed that the elastic modulus decreased with increasing temperature, but it increased sharply after the temperature of  $T_x$ . This also indicated the elastic modulus of  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  ribbon increased after it became to a crystalline state. Only fcc-structured grains were observed in the  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  ribbon after recrystallizing, and they had an average grain size of nm. Additionally, the result of DSC scans showed that the glass forming and recrystallization temperatures were 484 K and

554 K, respectively.

Keywords: amorphous, elastic modulus, glass forming temperature, recrystallization temperature, grain size

#### 二、緣由與目的

非晶材料的潛變實驗，在等應變速率的拉伸或壓縮實驗中，會有一種 stress-overshoot 的現象：在初始時，應力( ) 增加並達到最大值，隨後應力降低並達到一穩定值( )，這種 stress-overshoot 現象，是一種非線性的黏彈性行為，通常出現於高分子材料及無機玻璃材料中。這現象可以用分子理論加以定性描述，此種非牛頓流動行為起因於剪應力速率增加所伴隨之糾結(entanglement)情形降低。在非牛頓行為區域中的 stress-overshoot 現象是由於牛頓流動所控制的結構崩潰過程，而這種過程發生的速度比剪應力鬆弛控制的穩定黏性行為的速度來得慢。

不管高分子材料、無機玻璃材料及金屬玻璃材料之間的分子結構差異，則在一個固定應力及應變情形下，這種液體必然會有穩定狀態的流動結構。且在固定的流應力作用下，存在有相對應的黏性  $\tau_{f,N}$  或鬆弛時間  $\tau_{f,N}$ ，下標 f 及 N 分別代表在等應變速率的穩定流動狀態及牛頓流動狀態。這裡再加上一個結構參數 fictive stress ( )，類似 fictive temperature ( $T_f$ )。換句話說，鬆弛時間(relaxation time)和應力引發之結構改變的關係是呈現非線性狀況。我們提出一個非線性之黏彈性鬆弛現象的模式，此模式建立在應力引發的結構鬆弛理論及 fictive stress 概念。此模式可明確再現於 Pd 基 [1,2] 及 Zr 基 [3] 的金屬玻璃材料中，特別是在 stress-overshoot 行為模式的發展。在固定應變速率測試之狀況下，牛

頓-非牛頓黏塑性變形之轉型與非線性黏塑性變形已有充份研究。但以固定受力狀況之潛變試驗來了解非晶金屬非線性黏塑性變形則仍有待探討。從潛變試驗數據，吾人可導出黏塑性係數 (Viscosity) 與外加施力之間的關係。

在非線性的黏彈性行為模式下(即由非線性關係而發生 stress-overshoot 現象,再進一步產生黏性降低的情形),特別是由於應變速率及溫度所造成的應力增加(stress growth)現象,相當符合實驗結果。這種模式所顯示的 stress-overshoot 及 stress-undershoot 的振盪行為,早就已經於許多高分子材料中觀察到,但直到最近,才在金屬玻璃中有類似行為的報導[1,4,5]。值得注意的是,這種非線性的黏彈性現象可以用液體的內聚應力(cohesive stress<sup>\*</sup>)及  $\tau_c$  的乘積清楚得計算出來。

這些金屬玻璃材料的熱穩定性可以用潛變、等應力的拉伸或壓縮實驗來測試。舉例而言,  $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$  及  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  合金,在玻璃轉換溫度範圍內,測試初期仍然能夠穩定的保持玻璃(非晶)結構。而這兩種材料的玻璃轉換溫度在 0.33k/s 的條件下測試,分別為 575K 及 680K。20  $\mu$ m 厚  $\times$ 1mm 寬的薄帶(ribbon)試片可以用急冷旋鑄(melt-spin)技術噴製,並測試這些薄帶的張力潛變性質;而 3mm 直徑的塊材是將合金熔鑄於銅模中而得。這些材料的玻璃結構是以 X 光繞射分析(XRD)來鑑定,而其玻璃轉換溫度( $T_g$ )及結晶溫度( $T_x$ )等熱穩定性質是以熱差分析儀(DSC)測試。而潛變、等壓力的拉伸或壓縮實驗則是在小型高溫拉伸試驗機上測試機以及熱基座設備(加熱試片)上測試,溫度範圍為 500K-750K。牛頓黏性則以低應力測試而得。而牛頓-非牛頓轉換則可逐漸增加其應力而得。在非牛頓流體區域,其穩定黏性係數會降低數個數冪值(order)。另外,在很大的應力作用下( $\tau > \tau_c^*$ ),此玻璃結構會變為不穩定而產生應力過大而造成材料破壞(stress breskdown)的現象,即材料在較大的應力作用下會變得不穩定而不會產生應力的震盪行為,這裡的  $\tau_c^*$  即為液體之內聚應力 (cohesive stress)。這種牛頓-非牛頓轉換,非線性的黏

彈性行為,以及 stress breskdown 等現象都可以應力引發的結構鬆弛來表示。在 fictive stress 觀念下的模式將會和在等應變速率下的實驗結果相比對。在金屬玻璃中,這種牛頓與非牛頓行為的轉換及 stress-overshoot 現象之發生與否,完全由應力大小來決定,當應力過大時(即  $\tau > \tau_c^*/4$  且約為  $2 \times 10^{-3}E$ ,其中 E 為楊氏模數)就會出現非線性的關係,而材料即由牛頓行為轉換為非牛頓行為。而 fictive stress 及應力引發的結構鬆弛也適用,至少沒有違背實驗結果。而這些觀點有必要再進一步加以研究及確認。本計劃即是以  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金進行此一研究。

### 三、實驗步驟

在本計劃中之  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶合金材料的實驗,目前所測試的薄帶(ribbons)是由陳鶴壽博士取自日本東北大學。此實驗之研究目的在研究此非晶薄帶的彈性模數行為,並以 DSC 研究其熱穩定性,再觀察結晶後的晶粒尺寸分佈及結構。

### 四、實驗結果

這些  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金之非晶薄帶均以 X 光繞射分析及 DSC 分析。由 XRD 分析結果,顯示這些薄帶確實為非晶結構;而圖 1 之 DSC 結果則顯示  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶合金在 40 °C/min 的掃描速度下之  $T_g$  點為 484K,  $T_g^*$  點為 497K,而  $T_x$  點為 554K。而隨著 DSC 掃描加熱速率之改變,這些相變化點亦隨之改變。表 1 為  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶薄帶在不同升溫速率下 DSC 的  $T_g$ 、 $T_g^*$  點及  $T_x$  點實驗結果。從 DSC 分析中,  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金之  $T_g$ 、 $T_g^*$  及  $T_x$  點與 DSC 掃描速率之關係符合 Kissinger 定律,即

$$\ln(T^2/\alpha) = \ln(\tau_0 Q/R) + Q/(RT)$$

其中  $\alpha$ 、R、 $\tau_0$  及 Q 分別為加熱速率、氣體常數、特定常數及活化能。

$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金之非晶薄帶的室溫拉伸性質如圖 2 所示。圖 2 為拉伸測試之應力 vs. 應變曲線,曲線顯示此非晶合金在室溫測試下呈現脆性的斷裂結果,不論應變速率為  $10^{-4}/\text{sec}$  或  $10^{-5}/\text{sec}$ ,由開始拉伸至到斷裂均呈現成一直線,無應力降伏之現象。

本實驗所測試得到  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶薄帶的室溫拉伸性質並不盡理想，這是由於所使用之薄帶外觀並不良好，邊緣部分有許多的缺陷的結果。

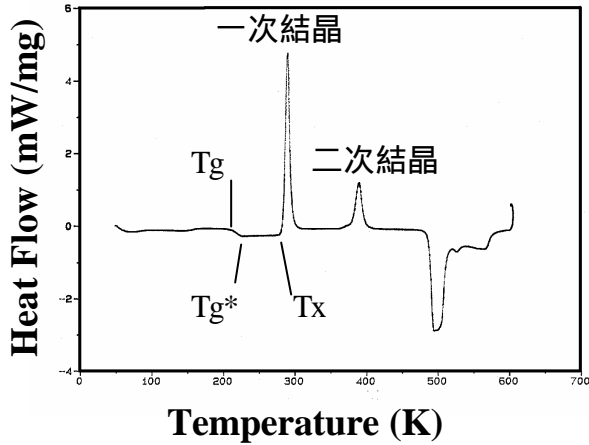


圖 1、 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶薄帶之 DSC 分析，加熱速率為  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

表 1、 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶薄帶在不同升溫速率下之 DSC 實驗結果

升溫速率	Tg (K)	Tg* (K)	Tx (K)
$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	482	490	545
$30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	483	493	550
$40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	484	497	554

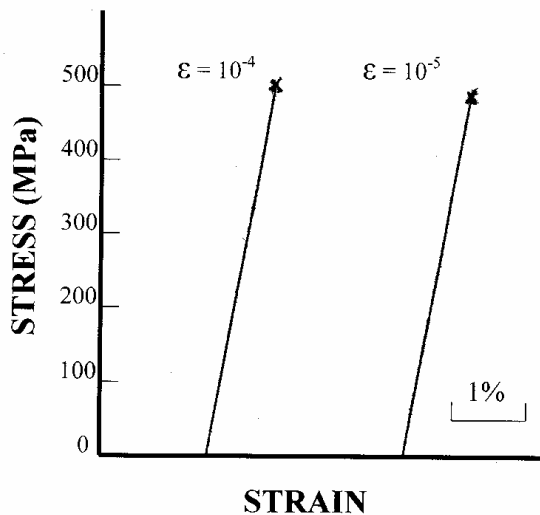


圖 2  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  非晶薄帶之室溫拉伸曲線。

另外，以 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)分析此薄帶的彈性模數與溫度之關係如圖 3 所示。從圖中可以看出， $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$

合金之楊氏模數分為兩段，及非晶狀態及結晶狀態時期的彈性模數為不連續。在溫度低於  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  時，彈性模數約為  $2.1\text{ GPa}$ ，當溫度高於  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  後，彈性模數漸漸增高，而在  $234\text{ }^{\circ}\text{C}$  時，由於結晶效應，使得彈性模數上升到約為  $55\text{ GPa}$ ，一直維持到  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

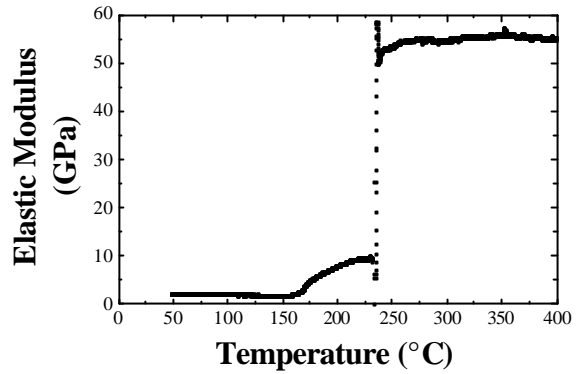


圖 3、 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金薄帶之彈性模數及溫度之關係。

而此  $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金薄帶經過 DSC 測試後，即此非晶薄帶經過連續升溫加熱到  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  後，待冷卻後取出並製作成 TEM 試片。以 JOEL 2010 穿透式電子顯微鏡，於  $200\text{ kV}$  之操作電壓下進行觀察及分析。圖 4 為其環狀繞射圖形，分析結果其結晶結構為 fcc，且其晶格常數為  $0.394\text{ nm}$ 。

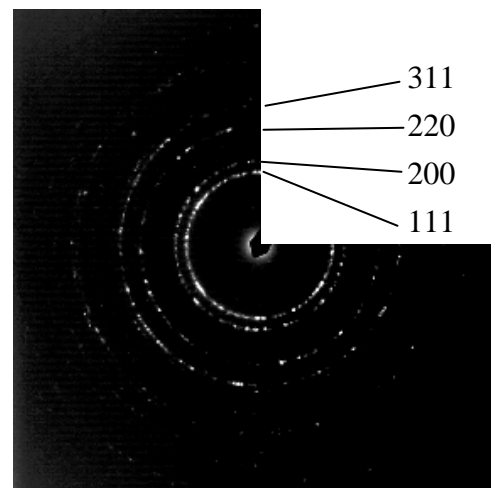
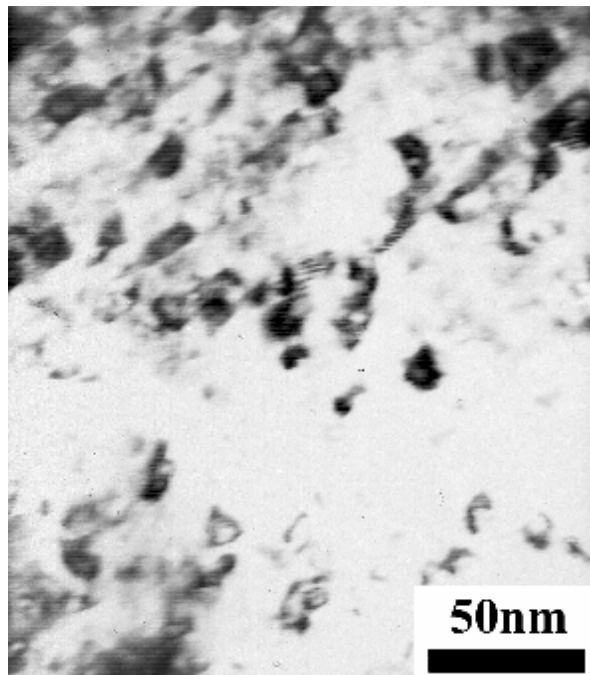


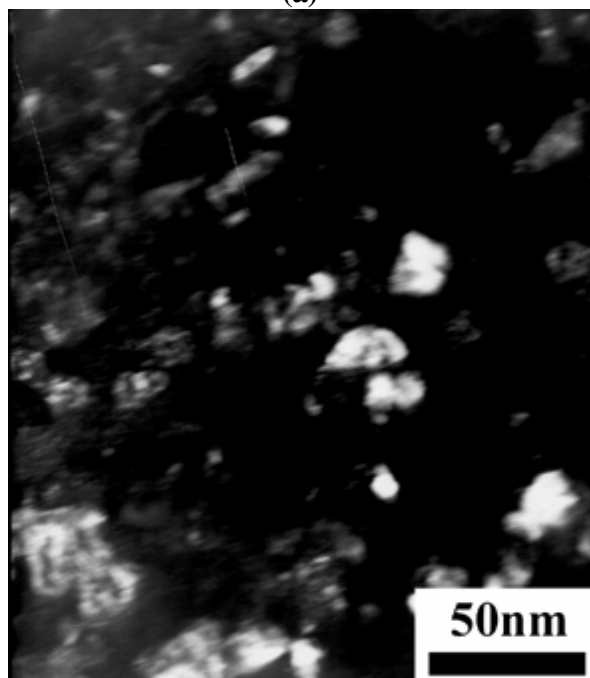
圖 4、 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金薄帶再結晶後之 TEM 環狀繞射圖形

$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$  合金薄帶再結晶後之微結構

則如圖 5 所示，其再結晶之晶粒尺寸分佈於 10 ~ 40 nm 之間，而其平均晶粒尺寸為 20 nm。



(a)



(b)

圖 5、Pt<sub>60</sub>Ni<sub>15</sub>P<sub>25</sub> 合金薄帶再結晶後之微結構：(a)明視野影像、及(b)暗視野影像。

另外，在國科會的經費支持下，本年內共計發表了 9 篇論文，其中四篇為國際 SCI 期刊論文均已刊登 [6-9]；另外五篇則為國內會議論文 [10-14]。

## 五、結論

本計劃是以 Pt<sub>60</sub>Ni<sub>15</sub>P<sub>25</sub> 合金非晶薄帶進行彈性模數測試、熱分析及再結晶後的微結構觀察。結果顯示 Pt<sub>60</sub>Ni<sub>15</sub>P<sub>25</sub> 合金非晶薄帶的彈性模數隨著溫度之升高而降低，但是當溫度升高到 T<sub>x</sub> 點後，彈性模數及明顯升高。而結晶後之 Pt<sub>60</sub>Ni<sub>15</sub>P<sub>25</sub> 合金薄帶經過 TEM 觀察分析後，顯示其結晶相為 fcc 結構，其晶格常數為 0.394 nm，平均晶粒尺寸為 20 nm。另外，DSC 結果則顯示 Pt<sub>60</sub>Ni<sub>15</sub>P<sub>25</sub> 非晶合金在 40 °C/min 的掃描速度下之 T<sub>g</sub> 點為 484K，而 T<sub>x</sub> 點為 554K。

## 六、參考文獻

- [1] H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue and H. S. Chen, Appl. Phys. Lett., 73(1998)3665.
- [2] H. S. Chen, H. Kato and A. Inoue, submitted to Japan J. Appl. Phys.
- [3] H. Kato, A. Inoue and H. S. Chen, submitted to Trans. JIM.
- [4] Hidemi Kato, Ph.D. Thesis, Tohoku Univ. 1999.
- [5] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto, Appl. Phys. Lett., 69(1996)1208.
- [6] Chun-Huei Tsau, Special Issue: Journal of Materials Processing Technology, Eds. T.Chandra, K Higashi, C.Suryanarayana & C.Tome, Elsevier Science, UK, October 2001, 117 (2001) CDROM Section E4, Vol. 117/3.
- [7] Chun-Huei Tsau, Intermetallics, 9 (2001) 1085.
- [8] Chun-Huei Tsau and Yen-Cheng Chen, Mater. Chem. and Phys., 73 (2002) 111.
- [9] Chun-Huei Tsau, Mater. Chem. and Phys., 75 (2002) 296.
- [10] 葉均蔚、林樹均、甘迴耀、徐統、陳瑞凱、孫道中、曹春暉，"奈米結構多元高熵合金之開發"，國科會主辦「2002 奈米科技學術研討會暨國科會成果發表會」，91 年 6 月 27-28 日於台灣大學舉行，R-8-1~6.
- [11] 陳開羽、吳志強、林明憲、曹春暉，"Ni-Al-Fe 介金屬合金薄膜之微結構研究"，中國材料科學學會 91 年年會，已被接受。
- [12] 陳禹佑、林明憲、吳志強、曹春暉，"Cr-Fe-Co-Ni-Cu-Al 六元高熵合金薄膜微結構研究"，中國材料科學學會 91 年年會，已被接受。
- [13] 連淑萍、吳志強、曹春暉，"鐵-鎳-鋁之單層薄膜及三元多層薄膜的微結構研究"，中國材料科學學會 91 年年會，已被接受。
- [14] 林明憲、曹春暉，"Cr-Fe-Co-Ni-Cu-Alx 六元高熵合金腐蝕行為之研究"，中國材料科學學會 91 年年會，已被接受。