

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

非奈晶三合一材料之製程與應用
子計畫二：非奈晶材料之機電性質探討
Mechanical and Electrical Properties of ANC Materials

計畫編號：NSC 89-2216-E-034-015

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：曾文甲 (wenjea@faculty.pccu.edu.tw) 文化大學材料科學與製造研究所

共同主持人：陳文璟 中國文化大學機械系

一、中文摘要

本研究的方向有二：第一、研究非晶與奈米複合材料的機械與抗蝕性質(由陳文璟教授主導)；第二、研究非晶型高分子與奈米金屬超微粉末所組成之複合懸浮體的機械流變與電氣特性(由曾文甲主導)。在第一個研究方向方面，本年度計畫重點在於測試 NiCrFe 系非晶與晶質合金薄片之腐蝕、張力腐蝕破裂、與凹坑腐蝕耐性。在第二個研究方向，本年度選用兩種超微鎳粉(平均粒徑約 90 及 300 nm)，研究其高溫氧化及形成懸浮體的流變行為。在氧化方面，吾人發現 90 nm 奈米鎳粉的氧化增量於低溫(300 °C 以下)範圍時，與持溫時間呈線性關係；當溫度提升至 500 °C 以上，氧化增量與持溫時間呈明顯的非線性依存性。研究顯示 As-received 狀態的奈米鎳粉中所含的雜質對其氧化行為有相當影響。另外，將 300nm 鎳粉分散於帖萆醇(α -terpineol)溶液中，量測在不同種類的市販聚合物分散劑分別添加下之流變行為發現，懸浮體在 1-1000 s^{-1} 的剪切速率範圍都呈現擬塑性流變行為，表示懸浮體在結構上是屬於凝聚的狀態。理論最大固含量(ϕ_m)計算是 $\phi_m = 0.113 \pm 0.014$ 。粉體於懸浮體中的微結構與由凡得瓦吸引力所支配的碎形(Fractal)結構相關。

關鍵詞：非晶、奈米晶、機械性質、流變學、微結構

Abstract

The research direction is twofold. First, investigation of the mechanical and corrosive properties of amorphous and nanocrystalline composite materials. Second, examination of amorphous polymeric suspensions consisting of nano-

particles in the carrier medium. In the first research direction, stress corrosion cracking of NiCrFe amorphous metal and a comparative crystalline ribbon have been examined. In the second direction, two types of fine Ni powder (average size ca. 90 and 300 nm) have been used to examine the oxidation behavior and the rheological property of the formed suspensions. In the oxidation aspect, the isothermal weight gain of the 90 nm Ni nanoparticle appears to increase linearly with time at temperatures below 300°C. As temperature was raised above 500°C, a nonlinear weight gain exists. The impurity of the nanoparticle at the as-received state is critical to the oxidation. In addition, the 300 nm particle has been mixed with α -terpineol to form suspensions and their rheological properties examined. The suspensions show pseudoplasticity over the shear-rate range examined (1-1000 s^{-1}), indicating the flocculated nature of the suspensions. The calculated maximum fraction is $\phi_m = 0.113 \pm 0.014$ and this is related to the fractal structure of the suspensions.

Keywords: Amorphous, Nanocrystal, Mechanical Property, Rheology, Structure

二、緣由與目的

奈米科技與材料是政府重點發展的五大科技產業之一。於總計畫中，吾人提出將奈米結晶與非晶在微觀上作有效混合，期望所獲得之奈米非晶複合材料(ANC 材料)，能具有改善材料機械性質與提供功能性電氣與磁性特性的效益。

三、研究結果與討論

3.1. 在第一個研究方向(機械抗蝕性能)方面：

本年度計畫重點在於測試 NiCrFe 非晶與晶質合金薄片之腐蝕、張力腐蝕破裂、與凹坑腐蝕耐性。目前已針對 $\text{Ni}_{69}\text{Cr}_6\text{Fe}_2\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 非晶薄片材料與 $\text{Ni}_{72}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_7\text{NbTa}$ (Inconel 600) 晶質薄片材料, 使用 ASTM G36 – Standard Practice for Evaluating Stress Corrosion Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution 標準加速試驗, 進行為期四週之測試。試驗裝置如圖一所示, 試驗結果列在表一。試片則依 ASTM G30 – Standard Practice for Making and Using U-bend Stress-Corrosion Test Specimen 製作, 並依此標準分別對一系列試片施以非晶薄片材料強度 90%、80%、70% 之張應力, 然後置於沸騰之氯化鎂溶液進行張力腐蝕破裂試驗。

試驗結果顯示 $\text{Ni}_{69}\text{Cr}_6\text{Fe}_2\text{B}_{14}\text{Si}_8$ 非晶薄片材料與 $\text{Ni}_{72}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_7\text{NbTa}$ (Inconel 600) 晶質薄片材料皆有極優之抗張力腐蝕破裂耐性。同時也量得其腐蝕速率分別為 0.927 mpy 與 0.253 mpy, 證實此材料皆俱有極優 (Outstanding) 之耐腐蝕性能。不過實驗數據也顯示 Inconel 600 晶質材料因擁有較多之鉻 (16%) 而有較佳之抗凹坑腐蝕耐性, 似乎與是非晶或晶質較無直接關連。

3.2. 在第二個研究方向(機械流變性質)方面:

本年度的研究重點係依據構想書當初所規畫之方向, 鎖定奈米級尺寸鎳粉之熱特性、奈米-有機複合懸浮體之組成想定、有機界面活性劑的選擇、有機載體的物性與選別等項目, 進行基礎研究分析。已完成之具體項目總結摘要如下:

3.2.1. 奈米鎳粉之氧化行為

為預防奈米鎳金屬於後續製程(例如: 有機載體熱移除製程)中發生氧化反應, 影響奈米金屬薄層之電氣特性。本研究先行就奈米鎳粉的氧化行為及其氧化後之微結構進行實驗分析。As-received 90nm

奈米鎳粉的粉體粒徑與外形近似球

形(圖二), 粒徑分布約在 60 至 150 nm 之間。X 光繞射顯示立方晶純鎳的繞射波峰, EDS 分析則發現, 除了鎳元素之外, 亦出現 Cr、O 與 Si 的元素峰出現, 估計應為鎳粉所含之雜質所致。由 TGA 與 DTA 等熱分析得知, 奈米鎳粉的氧化初始溫度起至約 300°C, 隨溫度上升氧化增量亦增加, 在約 1000°C 左右起, 斜率變化明顯趨緩, 顯示多數鎳粉已由純鎳轉換成氧化鎳。鎳由純鎳轉換成氧化鎳(NiO) 理論上將伴隨 27.3% 的重量增加, 由 TGA 結果, 氧化增量約在 30% 左右, 較理論值為高, 其可能原因將於後述 [1]。

將定量的 As-received 奈米鎳粉置入定溫(溫度區間由 300 至 1100 °C), 量測不同持溫時間(5 分至 4 小時)的氧化增量。圖三示奈米鎳粉在不同溫度情況下, 氧化增量隨持溫時間增加的變化。在低溫(300°C)範圍, 氧化增量與持溫時間呈線性關係。當溫度提升至 500°C 以上, 氧化增量與持溫時間呈明顯的非線性依存。

將不同溫度氧化 4 小時後的奈米鎳粉做 X 光繞射分析, 圖四顯示在 500°C 有明顯的氧化鎳(NiO, JCPDS 04-0835)繞射峰出現, 且其繞射峰強度隨氧化溫度上升而增加。在 700°C 時, 有一新的物質生成(2θ 在約 36°), 此物質在高溫($\geq 900^\circ\text{C}$)愈趨明顯, 分析結果顯示此生成物為 NiCr_2O_4 , 此生成物的生成因與前述 As-received 奈米鎳粉內所含的 Cr 雜質(EDS 結果)有關。與前述熱重分析結果比較, 導致奈米鎳粉的氧化增量較理論值為高的原因, 估計應為 90nm 奈米鎳粉中所含的雜質於高溫生成 NiCr_2O_4 的氧化物所致 [1]。

3.2.2. 鎳粉-帖萘醇懸浮體之流變行為

有關奈米複合懸浮體之組成, 本研究以帖萘醇(α -Terpineol)為懸浮體之溶劑載體,

複合懸浮體之基本組成爲：奈米鎳粉、帖萃醇與適量有機界面活性劑。本年度因 90nm 鎳粉之採購較預期延遲，先行以 300nm 鎳粉與帖萃醇組成之懸浮體進行預備實驗，作為 FY90 延續性計畫之 90nm 奈米懸浮體流變與電性評估之準備。

3.2.2.1. 分散劑選別實驗

固含量維持不變($\phi=0.05$)，表二示加入不同市售分散劑對 Ni-帖萃醇在剪切速率分別為 10 和 100s⁻¹ 下之黏度。少量添加弱陽離子屬性的界面活性劑(例如 KD-1, KD-2 和 PS-2)，對懸浮體的黏度產生混合的效果。當懸浮系統體中有陰離子特性的界面活性劑(例, KD-4 和 KD-5)時，黏度降低~30%。存在非離子性界面活性劑的系統(KD-6 和 KD-7)，黏度大約降低了約 40%。另外，所有懸浮體系統都呈現剪切變薄的流變行為在(1-1000s⁻¹)，這表示在懸浮體中添加上述的分散劑，懸浮體仍呈凝聚狀態，剪切速率提升所伴隨的剪切應力造成凝聚體破裂，使黏度下降。

3.2.2.2. 固含量對懸浮體流變性質的影響與 ϕ_m 的計算

圖五為不同固含量($\phi=0.03-0.1$)的懸浮體黏度與剪切速率的關係。KD-6 分散劑的濃度維持在固體的 2wt%。低剪切速率時(<~100s⁻¹)，剪切變薄的特性明顯，當剪切速率增加，懸浮體接近 Bingham 的塑性流體。黏度隨固含量而增加，如圖六示，懸浮體的相對黏度 η_r ，在 ϕ 超過~0.07 時， η_r 有顯著的增加($\gamma=10s^{-1}$)。懸浮體的理論最大固含量值預測為 $\phi_m=0.113$ ，此計算值與圖六之 $\eta_r-\phi$ 關係相當吻合[2-5]。

3.2.2.3. 懸浮體的降伏應力與碎形結構

在懸浮體系統中，當吸引的凡得瓦力作用支配粒子間位能時，粉粒將形成多孔的凝塊結構。自身相似(Self-similar)結構和

凝塊的幾何成型可用碎形學的碎形次元(D_f)來描述[6]。Shih 等人[7]指出，懸浮體凝聚態之碎形結構與固含量(ϕ)及懸浮降伏強度(τ_y)有關：

$$\tau_y \sim (1 - 1.5\alpha\zeta^2)(A/24s_0^{3/2})(1/R^{d-3/2})\phi^m$$

其中 α 是一常數，有關 Debye 厚度(κ^{-1})和粒子間界面分離(s_0)； ζ 是 zeta 電位；A 是 Hamaker 常數；R 是粒子半徑；d 是歐幾里德(Euclidean)次元； $m = (d + X) / (d - D_f)$ ，而 D_f 和 X 分別為凝塊和凝塊主幹的碎形次元。假設凝塊的主幹(X)， $X=1$ [7]。考慮到三度空間之碎形結構，歐幾里德次元(d)值為 $d=3$ 。由 $\log(\tau_y) - \log(\phi)$ 之關係，由此計算斜率 m 值為 $m=4.6123$ (關連因子 $R^2=0.996$)，獲得 $D_f=2.13$ 。此 D_f 值高於典型 RCLA (Reaction Limited Cluster Aggregation) 模式($D_f=2.0$)，暗示本研究之懸浮體，存在有相當程度的粉粒重排(Rearrangement)現象，致使粉粒結構較 RCLA 為緻密所致[2]。

四、結論

本年度之研究成果，包括 Ni-Cr-Fe 系非晶與結晶薄片之應力腐蝕比較與奈米金屬鎳粉之氧化行為及懸浮體組成之預備實驗，皆可作為 FY90 延續性相關計畫，有關非晶奈米複合(ANC)材料之機械抗蝕與流變及電性評估之準備。

五、參考文獻

- [1] W. J. Tseng, C.-K. Hsu, C.-C. Chi and K.-H. Teng, Mater. Lett., in print.
- [2] W. J. Tseng and C.-N. Chen, Mater. Sci. Eng. A, in review.
- [3] W. J. Tseng and C.-N. Chen, J. Mater. Sci. Lett., in review.
- [4] 陳俊男、曾文甲，2001 年材料年會會議論文(paper no.: P03-69)。
- [5] *idem*, *ibid* (paper no.: P03-93)。
- [6] C. Allain, M. Cloitre and M. Wafra, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 1478.
- [7] W. Y. Shih, W.-H. Shih and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 616.

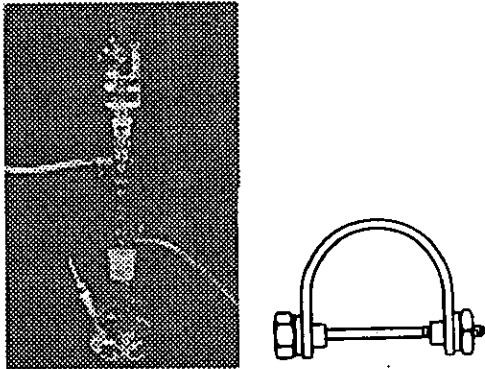


Fig. 1. Experimental setup, sample-testing geometry and jig configuration.

表一：非晶與晶質 NiCrFe 合金對張力腐蝕破裂與凹坑腐蝕耐性之比較

試片編號 \ 時間	應力 % 強度	非晶第一週				非晶第二週				非晶第三週				非晶第四週			
		第一週	第二週	第三週	第四週	第一週	第二週	第三週	第四週	第一週	第二週	第三週	第四週	第一週	第二週	第三週	第四週
非晶 1	90	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
		NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP
非晶 2	80	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
		NP	NP	Pitted	Pitted	NP	NP	Pitted	Pitted	NP	NP	Pitted	Pitted	NP	NP	Pitted	Pitted
非晶 3	70	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
		NP	NP	Pitted	Pitted	NP	NP	Pitted	Pitted	NP	NP	Pitted	Pitted	NP	NP	Pitted	Pitted
晶質 1	90	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
		NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP
晶質 2	80	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
		NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP
晶質 3	70	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
		NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP

NC = No Crack, NP = No Pit

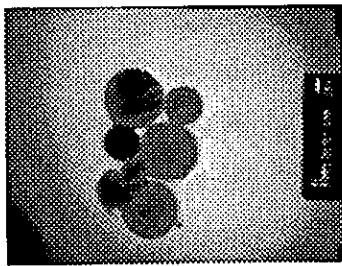


Fig. 2. Nickel nanoparticle morphology.

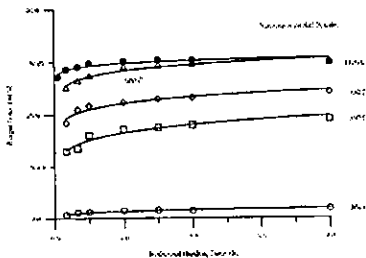


Fig. 3. The isothermal weight gain of Ni nanoparticle at elevated temperatures.

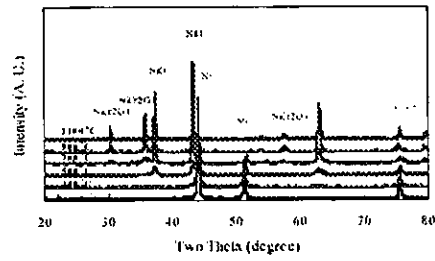


Fig. 4. The XRD patterns of oxidized Ni nanoparticle.

表二：不同分散劑對 Ni-帖萃醇之黏度影響

Dispersant type	η (mPa.s)	
	$\gamma = 10 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 1000 \text{ s}^{-1}$
No Dispersant	471.9	90.0
KD-1	396.3	71.6
KD-2	826.8	80.7
KD-4	342.7	62.3
KD-5	347.6	56.7
KD-6	329.3	51.3
KD-7	287.8	50.7
PS-2	471.9	90.0

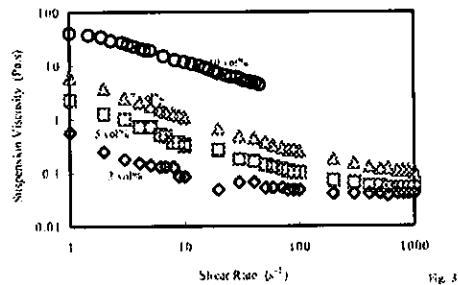


Fig. 5. Suspension viscosity at various solids concentrations.

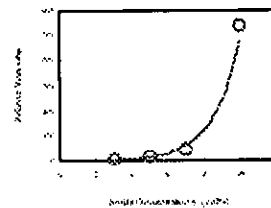


Fig. 6. The relative viscosity of the nanoparticle suspension ($\gamma = 10 \text{ s}^{-1}$).