

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

Processes Mechanisms and Analysis for Amorphous-Nano-Crystalline Materials

計畫編號：NSC 89-2216-E-034 -016-

執行期限：89年8月1日至90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

共同計畫主持人：陳鶴壽 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 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ 合金非晶薄帶進行機械性質測試及熱分析。結果顯示所取得之 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ 合金非晶薄帶的邊緣並不完整，這種缺陷在室溫機械性質測試時產生非常大的影響，使得非晶薄帶的斷裂伸長量很小。因為理論上 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ 非晶薄帶在室溫時應該具有原子流動的現象，而這種邊緣的缺陷卻加速裂隙的成長，並使得原子流動的現象並沒有發生。另外，DSC 結果則顯示 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ 非晶合金在 $40^\circ C/min$ 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、機械性質、玻璃轉換溫度、結晶溫度

Abstract

In present study, amorphous ribbon of $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ alloy was used to investigate the mechanical properties and thermal stability. The edge of $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ ribbon was not smooth enough, and this defect had strongly effect on the mechanical properties. The crack nucleated and propagated fast due to these defects, so that flow of atom at room temperature was not found. Additionally, the result of DSC scans showed that the glass forming and recrystallization temperatures were $484 K$ and $554 K$, respectively.

Keywords: amorphous, mechanical properties, glass forming temperature, recrystallization temperature

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 (σ) 增加並達到最大值，隨後應力降低並達到一穩定值 (σ_f)，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 η_f / η_N 或鬆弛時間 τ_f / τ_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 (σ_f)，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 σ^*)及 $\tau_N \dot{\epsilon}$ 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，Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ 及 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 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 μ m 厚 x 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目值(order)。另外，在很大的應力作用下($\sigma > \sigma^*$)，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 σ^* 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 $\sigma_f \geq \sigma^*/4$ 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 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 合金進行此一研究。

三、實驗步驟

在本計劃中之 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶合金材料的實驗，目前所測試的薄帶(ribbons)是由計劃主持人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拉伸行為及以 DSC 研究其熱穩定性。

四、實驗結果

這些 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 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 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 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 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 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。

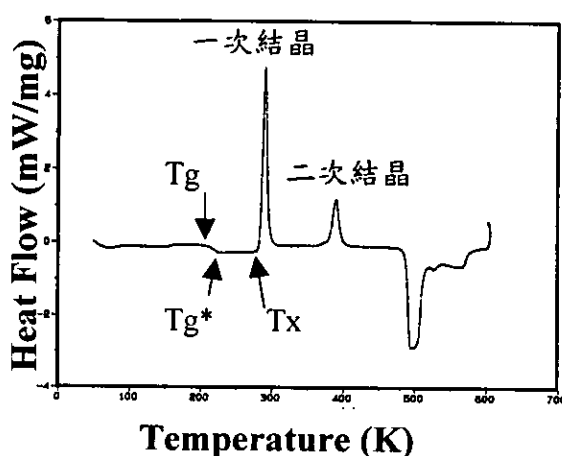


圖 1、Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶之 DSC 分析，加熱速率為 40 °C/min。

表 1、Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶在不同升溫速率下之 DSC 實驗結果

升溫速率	T _g (K)	T _g * (K)	T _x (K)
20°C/min	482	490	545
30°C/min	483	493	550
40°C/min	484	497	554

從 DSC 分析中，Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 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 α 、R、 τ_0 及 Q 分別為加熱速率、氣體常數、特定常數及活化能。

Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 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/sec 或 10⁻⁵/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，根據這些應力應變曲線，可以得知 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 合金之楊氏模數 E 為 50GPa。本實驗所測試得到 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 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，如圖 3 所示。

從圖中可以看到 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶除了邊緣不平整及裂縫等的缺陷之外，表面上也有許多的氣孔。這些氣孔是由於在薄帶製作過程中，合金熔液噴在銅輪上時，將氣體包住的現象。這些缺陷相對於 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶而言，其相對尺寸均不小，在拉伸試驗時都會成為裂隙的起源。這也就是在本實驗中，所測得之拉伸性質不良的原因。

圖 4 為室溫拉伸破斷面的照片，顯現劈裂的斷裂模式。由於這些試片已經存放 1 年多，已經有些微之時效(aging)效應；另外，這些薄帶試片的邊緣不平滑，對於非晶合金而言，這些有缺陷的邊緣影響機械性質甚鉅，也使得前述之機械性質並不理想，與塊狀非晶合金相差甚遠，本計劃將自行噴製 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶進行測試，並與這些日本東北大學之試片做比較。

根據這些結果，本計劃現正規劃設計一套油浴爐 (oil base) 的高溫拉伸測試裝置，設計如圖 5 所示，參考 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 合金之 DSC 數據。再配合原有之拉伸機進行高溫拉伸測試，預計測試之最高溫度為 250°C，以避免發生結晶現象，由實驗中觀察在何溫度下及何應變速率下會產生應力震盪之現象，並歸納溫度、應力及應變速率之關係。

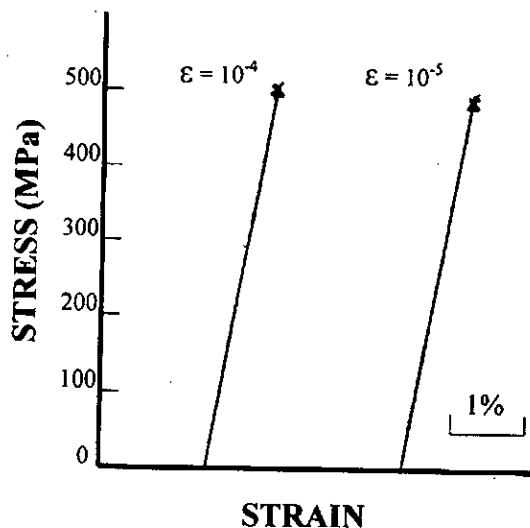


圖 2、Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶之室溫拉伸曲線。

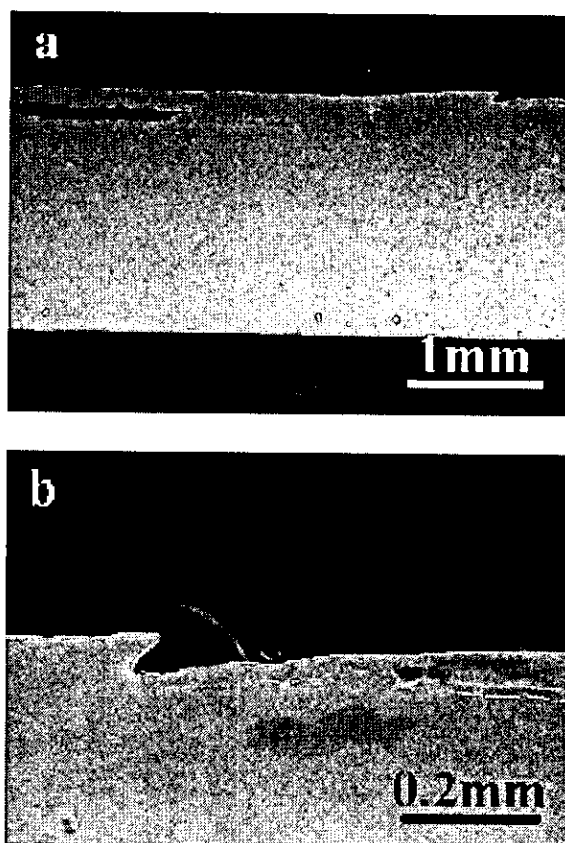


圖 3、Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶之外觀。

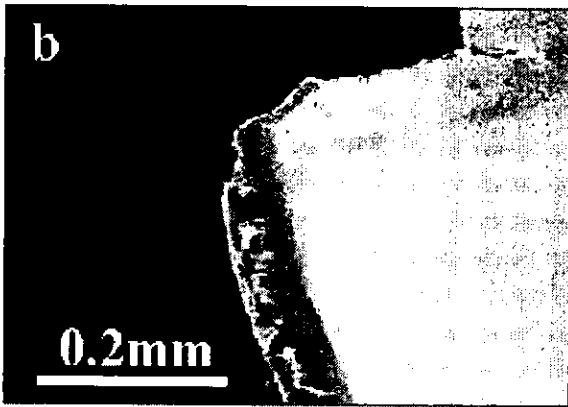
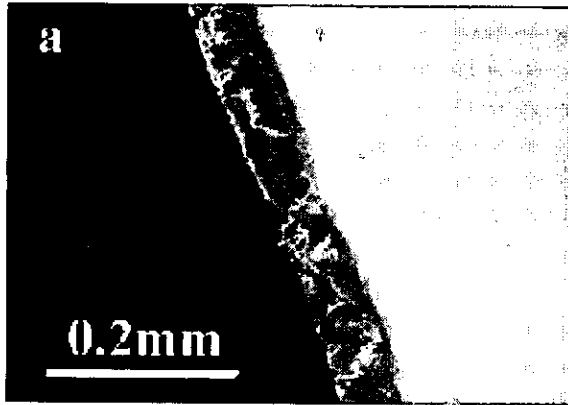


圖 4、Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 非晶薄帶之室溫拉伸破斷面。

另外，在國科會的經費支持下，本年內共計發表了 6 篇論文，其中四篇為國際 SCI 期刊論文 [6-9]，這四篇論文均已刊登或被接受；另外兩篇則為國內材料年會會議論文 [10] 及在新加坡舉辦之 International Conference on Materials for Advanced Technologies [11] 的會議論文。

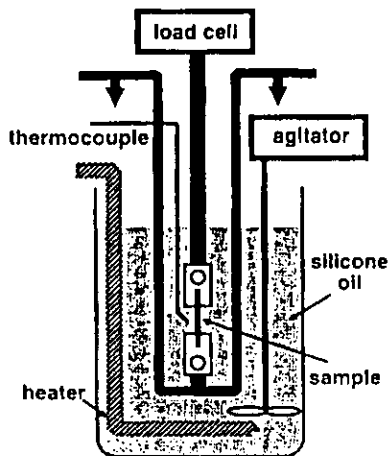


圖 5、油浴爐(oil base)的高溫拉伸測試裝置

示意圖。

五、結論

本計劃是以 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 合金非晶薄帶進行機械性質測試及熱分析。結果顯示所取得之 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 合金非晶薄帶的邊緣並不完整，這種缺陷在室溫機械性質測試時產生非常大的影響。另外，DSC 結果則顯示 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ 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。

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 and Jien-Wei Yeh, Mater. Chem. and Phys., 68 (2001) 142.
- [7] Chun-Huei Tsau, Journal of Materials Processing Technology, in press.
- [8] Chun-Huei Tsau, Intermetallics, in press.
- [9] Chun-Huei Tsau, Mater. Chem. and Phys., in press.
- [10] 曹春暉, "Ni-Al-Fe-X 介金屬合金之拉伸行為研究", 90 年材料年會會議論文, 已被接受。
- [11] Chun-Huei Tsau, "The Effects of Interfaces on the Mechanical Properties of Ni-Al-Fe Intermetallics", International Conference on Materials for Advanced Technologies, ed. B. V. R. Chowdari, July 1-6, 2001, Singapore, in press.