

國立中山大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

指導教授：黃志青 博士

以累積式滾壓加工製作奈米或非晶質二元合金之研究

研究生：洪英博 撰

中華民國九十一年八月



目錄

目錄.....	i
表索引.....	iii
圖索引.....	iv
謝誌.....	viii
論文提要.....	ix
第一章 研究背景與方向.....	1
1.1 簡介.....	1
1.2 晶粒細化與玻璃化.....	2
1.3 加工方式.....	5
1.3.1 快速冷卻法.....	5
1.3.2 固態擴散法.....	7
1.3.3 其他製程方法.....	9
1.4 非晶質合金的特性.....	10
1.5 含有奈米二次結晶相之非晶質合金.....	12
1.6 本研究之動機與規劃.....	12
第二章 實驗方法.....	14
2.1 實驗材料與合金系統.....	14
2.2 累積式壓延製程.....	14
2.3 結構分析.....	15
2.4 晶粒估算.....	16
2.5 成分分析.....	16
2.6 微硬度測試.....	17
2.7 熱分析.....	17

第三章 實驗結果.....	18
3.1 累積式壓延試片外觀與加工後的應變.....	18
3.2 微觀組織觀察.....	18
3.2.1 X-Ray 繞射結果.....	19
3.2.2 SEM 結果.....	20
3.3 晶粒大小評估.....	23
3.4 成分分析.....	24
3.4 硬度測試.....	25
3.6 熱分析.....	26
第四章 討論.....	28
4.1 累積壓延加工後儲存之應變.....	28
4.2 累積壓延加工後產生的晶粒細化與玻璃化.....	29
4.2.1 晶粒細化.....	29
4.2.2 玻璃化與非晶質化.....	31
4.3 以室溫累積壓延及電弧熔煉法製備非晶質材料之動力與熱力差異比較...31	
4.4 常溫下經累積壓延加工後的擴散行為.....	33
4.5 奈米級或非晶質合金於硬質材之應用.....	34
第五章 結論.....	35
第六章 參考文獻.....	38
表.....	41-48
圖.....	49-102

表索引

表 1.1 傳統金屬與非晶質合金性質之比較.....	41
表 1.2 鋯基非晶質合金與鑄造不銹鋼以及鈦合金之一般機械性質比較.....	41
表 2.1 鋁、鎳、及鋯的主要規格.....	42
表 2.2 本實驗預計進行的合金元素成分及其相對比例.....	42
表 3.1 經過累積壓延加工後各元素的理論單層厚度及試片中的真實應變量.....	43
表 3.2 鎳-鋁五組試片在經過不同加工過程後所得到鎳元素層之厚度與錯列因子 k 值的關係.....	44
表 3.3 鋯-鋁五組試片在經過不同加工過程後所得到鋯元素層之厚度與錯列因子 k 值的關係.....	45
表 3.4 鎳-鋁五組試片在經過不同加工次數後所估算出之晶粒大小以及應變因 子.....	46
表 3.5 鋯-鋁五組試片在經過不同加工次數後所估算出之晶粒大小以及應變因 子.....	47
表 3.6 鋯-鎳五組試片在經過不同加工次數後所估算出之晶粒大小以及應變因 子.....	48

圖索引

圖 1.1 臨界冷卻速率 最大成品厚度及正規化玻璃轉換溫度間的關係.....	49
圖 1.2 撞擊激冷法示意圖.....	50
圖 1.3 雙輪連續急冷法示意圖.....	50
圖 1.4 平面流鑄法示意圖.....	51
圖 1.5 蒸鍍法以及濺射法示意圖.....	52
圖 1.6 反覆壓延示意圖.....	53
圖 1.7 非晶質材料拉伸強度與楊氏模數的關係圖.....	54
圖 2.1 實驗流程圖.....	55
圖 3.1 Ni ₇₅ Al ₂₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	56
圖 3.2 Ni ₆₇ Al ₃₃ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	56
圖 3.3 Ni ₅₀ Al ₅₀ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	57
圖 3.4 Ni ₃₃ Al ₆₇ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	57
圖 3.5 Ni ₂₅ Al ₇₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	58
圖 3.6 Zr ₇₅ Al ₂₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	59
圖 3.7 Zr ₆₇ Al ₃₃ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	59
圖 3.8 Zr ₅₀ Al ₅₀ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	60
圖 3.9 Zr ₃₃ Al ₆₇ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	60
圖 3.10 Zr ₂₅ Al ₇₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	61
圖 3.11 Zr ₇₅ Ni ₂₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	62

圖 3.12 $Zr_{67}Ni_{33}$ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	62
圖 3.13 $Zr_{50}Ni_{50}$ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	63
圖 3.14 $Zr_{33}Ni_{67}$ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	63
圖 3.15 $Zr_{25}Ni_{75}$ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖.....	64
圖 3.16 鋯-鎳合金試片經過 160 道壓延加工後的 X 光繞射圖.....	65
圖 3.17 $Ni_{75}Al_{25}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照.....	66
圖 3.18 $Ni_{67}Al_{33}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	67
圖 3.19 $Ni_{50}Al_{50}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	68
圖 3.20 $Ni_{33}Al_{67}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	69
圖 3.21 $Ni_{25}Al_{75}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	70
圖 3.22 $Zr_{75}Al_{25}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	71
圖 3.23 $Zr_{67}Al_{33}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	72
圖 3.24 $Zr_{50}Al_{50}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	73
圖 3.25 $Zr_{33}Al_{67}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	74
圖 3.26 $Zr_{25}Al_{75}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片....	75
圖 3.27 $Zr_{75}Ni_{25}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM 照片.....	76
圖 3.28 $Zr_{67}Ni_{33}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM 照片.....	77
圖 3.29 $Zr_{50}Ni_{50}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM 照片.....	78
圖 3.30 $Zr_{33}Ni_{67}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM	

照片.....	79
圖 3.31 Zr ₂₅ Ni ₇₅ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM 照片.....	80
圖 3.32 Ni ₅₀ Al ₅₀ 試片經 (a)40 , (b)100 道累積壓延加工後所得之 EDS 定性線掃描 圖.....	81
圖 3.33 Ni ₅₀ Al ₅₀ 試片經 100 次累積壓延加工後 , 分別於 (a)鎳相、(b)邊界、(c)鋁 相中,利用 EDS 單點或多點定量所得的結果.....	82
圖 3.34 Zr ₅₀ Al ₅₀ 試片經 (a)40 , (b)100 道累積壓延加工後所得之 EDS 定性線掃描 圖.....	83
圖 3.35 Zr ₅₀ Al ₅₀ 試片經 100 次累積壓延加工後 , 分別於 (a)鋁相、(b)邊界、(c)鋁 相中,利用 EDS 單點定量所得的結果.....	84
圖 3.36 Zr ₅₀ Ni ₅₀ 試片經 (a)40 , (b)120 道累積壓延加工後所得之 EDS 定性線掃描 圖.....	85
圖 3.37 Zr ₅₀ Ni ₅₀ 試片經 100 次累積壓延加工後 , 分別於 (a)鋁相、(b)邊界、(c)鎳 相中,利用 EDS 單點定量所得的結果.....	86
圖 3.38 Ni ₇₅ Al ₂₅ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	87
圖 3.39 Ni ₆₇ Al ₃₃ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	87
圖 3.40 Ni ₅₀ Al ₅₀ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	88
圖 3.41 Ni ₃₃ Al ₆₇ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	88
圖 3.42 Ni ₂₅ Al ₇₅ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	89
圖 3.43 Zr ₇₅ Al ₂₅ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	90
圖 3.44 Zr ₆₇ Al ₃₃ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	90

圖 3.45 $Zr_{50}Al_{50}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	91
圖 3.46 $Zr_{33}Al_{67}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	91
圖 3.47 $Zr_{25}Al_{75}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	92
圖 3.48 $Zr_{75}Ni_{25}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	93
圖 3.49 $Zr_{67}Ni_{33}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	93
圖 3.50 $Zr_{50}Ni_{50}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	94
圖 3.51 $Zr_{33}Ni_{67}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	94
圖 3.52 $Zr_{25}Ni_{75}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖.....	95
圖 3.53 鎳-鋁系列合金試片經 100 次累積壓延加工所測得之硬度值與成分比例的關係圖.....	96
圖 3.54 鋯-鋁系列合金試片經 100 次累積壓延加工所測得之硬度值與成分比例的關係圖.....	97
圖 3.55 鋯-鎳系列合金試片經 100 次累積壓延加工所測得之硬度值與成分比例的關係圖.....	98
圖 3.56 (a) $Zr_{75}Ni_{25}$ 、(b) $Zr_{67}Ni_{33}$ 、(c) $Zr_{50}Ni_{50}$, 三組試片在經過 160 道累積壓延加工後經 DSC 分析的結果.....	99
圖 4.1 鎳-鋁系的二元平衡相圖.....	100
圖 4.2 鋯-鋁系的二元平衡相圖.....	101
圖 4.3 鋯-鎳系的二元平衡相圖.....	102

謝誌

經過一連串的驚濤駭浪連續的衝擊下，本論文終得以順利完成。在碩士班的研究過程中，首先感謝吾師 黃志青博士的耐心指導與諄諄教誨，尤以寬容無私的態度，令我能夠在短短兩年內，不僅在為學研究方面，更在做人處世上，蛻變成與以往完全不同的嶄新局面，在此致上我最從高的敬意。此外也要感謝審查委員何扭今博士及鄭憲清博士，於本論文口試時，不吝給予指正，更點出了未來尚可努力的研究方針，使作者獲益良多，於此由衷感謝。

同時感謝在實驗期間，陳貴香小姐於 SEM 顯微鏡操作上的協助，以及李秀月小姐在 X 光繞射儀上的指導，還有古錦松學長在滾壓加工進行時，給予儀器維護上的協助，得以讓實驗順利進行。另外還有所辦朱小姐及顏小姐在業務上的協助，以及華大哥在事務上的協助以及精神上的鼓勵，同時也是令我難以忘懷的。

回想起兩年前初踏入中山材料所之門時，對於各項領域的研究，充滿了期待與不安，所幸有賴當時由宗鼎、一清學長所領導的研究風氣，為我樹立了最完美的榜樣；以及儒瑛、勢方還有鉉凱學長、凱琳學姊、王軼農博士在實驗上與課業上提供諸多寶貴的意見；尤其更感謝佩汝學姊引領我進入非晶質材料的研究領域，讓我從全然無知的情況下，漸漸了解了它的有趣。另外還有敬仁、薰毅、信輝以及健民四位學弟，為研究室帶來了蓬勃的朝氣與希望，在此同時也致上我的謝意。

最後要感謝我的家人給我最有力的支持，使我能夠從每一次的挫折中重新再站起來，不只是父母的用心栽培，還有兩位妹妹始終將我作為她們學習的榜樣，有這麼溫馨的家庭做後盾，使我能無後顧之憂的朝我的方向前進。

還有所有鼓勵我，支持我的朋友以及同學們，謝謝你們，也希望你們在各方面發展也都能一切順利，身體健康。

論文名稱：以累積式滾壓加工製作奈米或非晶質二元合金之研究

頁數：102

校所組別：國立中山大學材料科學與工程研究所

畢業時間與提要：九十學年度第二學期碩士學位論文提要

研究生：洪英博

指導教授：黃志青 博士

論文提要

本研究針對以使用鋇、鎳、鋁三種純元素薄片，設計出不同成分比例的合金，經過一套簡單之累積壓延加工處理方式在常溫下鍍合，並使其內部由於經過大量應變而產生晶粒細化或非晶質化，以期為未來學術研究領域或工業界的應用上，提供一套基本的參考與整理。實驗中，分別嘗試三種成分以及五組比例，設計出總共 15 組不同成分以及比例的合金，相互比較下，以期討論出其中的差異。經過適量的加工處理後，從 X 光繞射圖可以明顯的觀察到合金的結晶性有逐漸減弱的趨勢，亦即晶粒細化與非晶質化在材料內部，隨著加工次數的增加，也跟著持續進行中。尤其是在鋇-鎳二元合金的繞射圖中，除了相對強度明顯減弱外，繞射波峰寬化的現象也相當明顯，表示其內部已經有一定份量的非晶質合金產生了。同時也利用繞射圖的結果估算晶粒大小，於本文中有詳細的整理。

在各組試片的 SEM 觀察中，可以清楚地看出相異成分的分布。而且隨著加工量的增加，各層的厚度也逐漸減小，在引入錯列因子的影響後，更可用來討論存在於試片內部的應變量。在鋇鎳合金的觀察中，影像已經逐漸沒有明顯的對比，似乎已形成一接近均質之板材。同時搭配 EDS 系統的分析，不同元素層之間元素相對比例也在本文中一併討論。在硬度量測方面，材料硬度也有隨著加工量增加而上升的趨勢。至於熱分析方面，由於材料內部仍有不少奈米結晶物，只有部分非晶質，因此在 100 ~ 400 °C 之間，仍有一些微小的吸放熱峰，可能在

加熱的過程中，有一些奈米結晶體成長的或相變化現象產生。由於本實驗用之 DSC 尚未針對這些元素或材料，作準確基線校正，故所示 DSC 曲線整體仍非水平，是否存在 T_g ，仍有待進一步校正 DSC 後方可確認。

第一章 研究背景與方向

1.1 簡介

傳統結構用合金之晶粒大小一般均是在數十到數百微米的範圍之間，經過熱機處理或粉末冶金製程等，可以降低到數微米，甚至到次微米(約 $0.2\ \mu\text{m}\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之間)，其性質有很大的提升。近年來，隨著新進製程的開發，逐漸朝向將晶粒細化到奈米，甚至非晶質的領域，在性質上有各種有別於傳統觀念的表現，包括機械性質與物理性質等多種層面，是很有趣的研發課題。

自從奈米級材料方面的研究出現後，科學家們期望著能將該類技術應用到結構系統上。奈米材料有相當優異的機械性質，包括了高強度、高韌性，以及優異的低溫高速超塑性等。而該類材料在結構方面的應用上遭遇到的主要問題，乃在於難以製造塊狀材料。很多奈米及材料均是以薄膜或粉粒形式存在，所以在應用層面，還有賴於更進一步的研究分析與討論。針對製成塊狀奈米材料，目前有相當多的研究著重在於合成與固化奈米細晶粉末，然而，在高溫高壓中將粉末凝結成團時，經常會導致晶粒成長以及某些特殊優異性質相對的跟著消失。其他與奈米粉體燒結相關的問題尚有如污染物的影響、內部的空孔以及製程昂貴等；如何改善這方面的問題，也是目前學術界研究的重點之一。

另一項伴隨著奈米材料的發展而開始引起學術界廣泛研究興趣的主題，在於合金的非晶質化。當材料的晶界細化到奈米級以下後，如再繼續細化下去，整個結構的晶界將會更小而趨近於消失；最後將會形成一種原子任意排列而缺乏長程規則性的結構，而僅有類似液態的短程規則性排列，一般又稱液態金屬、非結晶金屬、玻璃化金屬或金屬玻璃等。

非晶質材料有廣泛的應用範圍，不但是新興的學術研究領域，更提供了許多可在工業上實際應用的新方法；若可找出更好的合成方式及成分組合，相對地在合金的玻璃化能力也同時獲得改善，這已是世界各地步論學術界或工業界一同致力的目標。因此非晶質合金的研究仍是具有高度發展潛力的。

1.2 晶粒細化與玻璃化

細晶粒結構展現出相當多的特殊性質，尤其是在韌性方面並無減少的趨勢，但卻增加了強度。

金屬材料的性質通常由晶粒尺寸所影響，當晶粒尺寸越小所對應的機械性質越好。由(1.1)式中著名的 Hall-Petch^[1,2]方程式

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}, \quad (1.1)$$

其中 σ 為材料的降伏強度， d 為晶粒大小， σ_0 為與晶粒大小無關之材料應力，而 k 為比例常數，即說明：材料的晶粒越細，其強度會增加。此外，目前學術界感興趣的研究議題是，除了使用合金方式使來控制細晶粒材料的機械性質外，同時還可以使用機械加工方式使合金獲得細化。因此只需少量且簡單的加工量便可得到符合經濟效益的功效。

同時一併討論的議題是金屬的玻璃化。金屬玻璃化形成能力的定義是金屬玻璃對抗結晶傾向的能力。金屬產生玻璃化乃是指其內部的長程規則性被破壞，而僅有類似液態的短程規則性排列。金屬的玻璃化形成能力越高，表示內部各元素原子愈不容易找到最佳的排列組合，因而呈現一種介穩態的現象。因此，凡是能抑制結晶相成核與成長的方法，皆能增加金屬形成非晶質的能力，因為結晶與非

結晶乃是一種平行且互相競爭的過程；而增加合金的玻璃化能力，換言之，就是增加金屬內成核現象及結晶化的困難度。除了在高冷卻速率下可讓金屬來不及結晶產生非晶質外，還可利用調配出不同成份的合金來增加玻璃化形成的能力。

另外由 Hume Rothery 法則^[3]得知，要產生合金相，各元素間的原子尺寸不可大於 15 % 以上。由這樣的觀點逆向思考，若選擇多元合金系來形成非晶質合金，各元素原子半徑最好相差 12-15 % 以上，使其堆疊可以有雜亂無章的表現，進而妨礙合金的結晶化能力。另外以熱力學中異質原子混合能的觀點來看，當多種原子混合，原子大小差異大，且喜好與異質原子相結合時，當面臨急速冷卻速率，卻無法迅速找到穩定晶體結構相的正確位置，整個合金系便會傾向混亂排列緊密結合在一起，無法如結晶相般規則排列^[4-8]。另外考慮到平衡相圖，合金欲得到非晶質結構需具有特定之組成，因此成分組成通常是在很低的共晶點附近^[9]，在此狀況下，降溫冷卻時不易造成大量過冷，因此結晶相便難以相對地成核析出，也有利於非晶質的形成。

根據過去針對多元非晶質合金的研究^[4-8]發現，非晶質合金具有結構緊密但原子排列十分混亂的性質，且形成的排列方式與原先相對原子所該有的結晶相完全不同，但各種成分卻是均勻地在合金內分布。而為何多元合金系的玻璃化能力有較優異的表現的原因，也與以上所列之原則相符並解釋如下：

1. 由於多元合金的非晶質系統是由多種元素組合而成，相對的其固液相介面能 (interfacial energy) 比一般二元合金高，所以當液相溫度較低時，若在快速急冷的狀態下，可以有效降低發生結晶成核的機率；藉此可有效的抑制結晶相的產生。針對這種關係可以如下解釋，就相變化的理論來說，結晶的成核機率 $N = K \exp(-Q/RT)$ ，K 為常數，Q 為突破該能障之活化能，T 為絕對溫度；由於活化能 Q 正比於 $\gamma^3/\Delta T$ ， γ 為兩相間的介面能， ΔT 為兩相間之溫差，所

以當固液相間的介面能高，且該材料之液相溫度低時，即 ΔT 降低，均是造成該材料結晶析出活化能升高的因素，若活化能越高，結晶成核就相對變得困難許多，而使該材料的玻璃化形成能力提高。

2. 由於組成原子大小不同且差異甚大，再加上緊密排列的緣故，使得原子運動的阻礙增加，原子間難以藉由空孔或互相置換的方式進行擴散，因此黏滯性也相對地增高。原子若要進行結晶化而重新組合，必須克服介面能及擴散能的重重阻礙；換言之便是該合金的玻璃轉換溫度會升高。
3. 多元合金系各相異元素間都有很大的負混合熱，因此會傾向於打斷同種元素的鍵結而與異種元素互相結合；所以結晶過程中所需的大範圍原子重組就無法獲得了，同樣也能抑制結晶相的成長。

從以上列舉出的幾點原則中不難發現，將液相溫度降低以及玻璃轉換溫度升高後，其正規化玻璃轉換溫度 T_g/T_m (T_g ：玻璃轉換溫度； T_m ：液相溫度)也隨之提高，換句話說，也就是縮短玻璃轉換溫度與液相溫度的間距，因此便降低了成核結晶發生的機率。在另一方面也同時降低兩者本身的溫度；如此一來，將該合金從液相快速冷卻便可輕易通過成核的區間，使其來不及成核產生結晶相，而直接固化成保有原先在液態雜亂無章的狀況；並且由於內部元素傾向於與異種原子混合的關係，更加使得內部無法得到大範圍的原子重組，而僅有短程上的接近有序排列，有如液體或玻璃的排列一般。

以上三個原則在整個非晶質合金的研究領域中扮演著相當重要的角色，如能有效地將其發揮在製程的改良上，同時也能符合經濟效益方面的考量，相信絕對是值得學術研究關注的課題。

1.3 加工方式

從液態以快速冷卻方式合成的非晶質合金，通常需要很高的冷卻速率(每秒 10^5 K 以上)才能避免結晶相的生成，所以利用這個方法生成的非晶質合金多為細長的薄片狀(厚度小於 $50\ \mu\text{m}$)，或是細小的粉末^[10]，如此才能有效的將冷卻速率提高。但是如此低的玻璃化能力同時也妨礙了非晶質合金在應用上的發展性。至於固態反應法生成的非晶質合金，則沒有冷卻速率上的限制並且有機會形成塊狀的合金^[11]，以致直至今日，以固態反應法製備出的非晶質合金開始受到各界的重視。自 1988 年以來，需要較低臨界冷卻速率的多元合金系統被成功地發展出來後^[8]，該研究領域又有更新型態的發展。由圖 1.1 可看出文獻上陸續記載之臨界冷卻速率、最大成品厚度、及正規化玻璃轉換溫度 T_g/T_m 間的關係^[4-8]，其中同時也包括了一般玻璃化過程中需要較高的冷卻速率的非晶質合金，列舉其上以方便比較。

在本節中我們將分別討論使用合金方式與加工製程而得到細晶粒材料的方法。

1.3.1 快速冷卻法

在過去通常應用自液態或氣態快速冷卻法獲得細晶粒材料。當冷卻速率越高時，晶粒尺寸便大幅地減小；在如此劇烈的狀況下便可得到細晶粒材料或者甚至非晶質材料。歷年來有許多依據這項觀念所研發出來的合成方法；主要的精神在於利用快速凝固的方式，使液態合金來不及產生結晶相而固化。首先於 1960 年由 Klement 等人^[12]發展撞擊激冷法(splat quenching method)，如圖 1.2 所示，開發出厚度約 $50\ \mu\text{m}$ 的薄帶，冷卻速率約在 10^6 - 10^8 K/s 之間，雖尚未考慮其實用性，但首先使用液態金屬的急冷製程已為後續的研究開創了新機；接著又有科學家以

雙輪連續急冷法(twin roller quenching)^[13]製造規則薄帶，如圖 1.3 所示，也引起了世界各研究單位廣泛的興趣與大量的投入，自此連續性之液態急冷法迅速成為製造各種非晶質金屬的主要趨勢；其他尚有利用惰性氣體的氣壓，將金屬熔融液噴擊在高速旋轉的金屬輪表面急速冷卻的激冷溶液旋噴法(chill block melt-spinning process)^[13]技術；進一步還有平面流鑄法(planar flow casting process)^[13]緊跟著發展出來，如圖 1.4 所示，不僅可以解決激冷溶液旋噴法溶液流形狀不穩之問題，同時可製造出更寬之連續薄帶。

另一種相似的方式是自氣態快速冷卻。此方法與液態凝固法相異的地方在於此時合金是由氣態沉澱下來。雖然同樣是將合金合成在一個冷的基材上，但所獲得的冷卻速率卻能高達 10^8 K/s 以上。歷年來開發出較著名的方式有蒸鍍法(thermal evaporation)^[14]以及濺射法(sputtering)^[15]，可從圖 1.5 得知其概略狀況。前者是將合金於高度真空的密室中，將之蒸發接著沉積在冷的基材上形成合金的薄膜；後者將合金外加一低電壓而至於一充滿 Ar 氣體的低壓室中使之充當陰極，隨著氣體被離子化，帶正電的氣體離子被陰極吸引後便把合金表面原子激發出來，接著合金表面原子就附著在已通電而變成陽極的冷基板上，在基板上形成一層合金的薄膜。兩者雖然過程類似，不過在成分控制的比較上，以濺射法製備的薄膜較蒸鍍法來得精準^[16]。

蒸鍍法與濺射法雖然在理論上就如以上所描述，但在實際應用上其所需花費的時間與成本，相對地也比較高昂。若在時間及成本等經濟問題允許的話，除了多元素合金之外，其實連純元素金屬的非晶質相甚至也可利用這兩種方式所得；同時也可以利用該方法，長時間慢慢堆疊出接近塊狀的非晶質材料。

雖然數十年來急冷凝固法的研究以有相當規模，不過所製得的玻璃化金屬多是厚度 20-50 μm 的薄帶或薄片、直徑 50-100 μm 的線材，或者是直徑為 20-100 μm

的粉末；這是為了加速成品與基材的熱交換因此才維持如此小的尺寸。在符合快速冷卻速率條件的前提下，於製作過程中只好在尺寸、形狀、及合金成份上下工夫。雖然該方法已在商業上廣泛應用，但倘若能再研究出更符合需求的製程，或藉由合金的組成成分來改變冷卻速率，開發出新的合金系統，相信必能使上述缺陷獲得改善。

1.3.2 固態擴散法

該方法主要的精神在於使用特殊的成分安排，與各元素間獨特的堆疊方式，配合適當的合成方式在低溫迫使其相互擴散，一方面使內部晶粒細化，一方面使原子間失去長程規則性，進而成玻璃化的狀態。選擇使用在低溫合成的原因，是因為其產生的反應有助於介穩態的非晶質相存在，當各元素原子鍵結的能量被完全地釋放，固溶擴散也相對地變得均勻時，非晶質相便容易形成了。這種方法是近十年來引起熱烈關切的研究領域之一，相繼有氫化非晶質法(hydrogen-induced amorphization)^[17]、機械合金法(mechanical alloying)^[18]以及多層薄膜相互擴散法(multilayer interdiffusion)^[19]等利用此原理而開發的製程發展出來。

以氫化非晶質法的合成方式，重點在於氫元素必須快速擴散到化合物之中。此方法最常應用到二元的金屬化合物(如 $ZrAl$ 等)；該化合物必須包含一個容易形成氫化物的元素，才能使氫原子輕易地在化合物中擴散。在 1983 年首次有研究使 Zr_3Rh 吸收氫元素，進而產生玻璃化的非晶質合金被發展出來^[17]；這種合成方式可視為一種引入擴散而達成的非晶質化(diffusion-induced amorphization)。

接著要提到的機械合金法以及多層薄膜相互擴散法；兩者都是利用機械方式使合金達到非晶質化，而且且都在低溫進行，其玻璃化的過程與前述的急冷法中最大的差異，就是完全不受冷卻速率的影響。

機械合金法在 1983 年由 Koch^[18]提出，該方式乃使用球磨撞擊，使 Ni₆₀Nb₄₀ 非晶質合金粉末，在其被緊密地壓實之後，以燒結的方式或者經過擠製後得到塊狀的材料。該非晶質粉末是藉由混合元素或化合物粉末所發生的反應，例如重複產生破裂或冷鐸等，來得到非晶質相。後續著名的發展有 1988 年 Schultz 使用機械合金法得到 Fe-Zr-B 的非晶質合金粉末^[20]，以及 Eckert 提出了鋳基(Zr-based)非晶質粉末^[21]，均為該研究領域上的重大發展。從一連串上述的研究中，同時提到在球磨過程中所混入的氧氣，是造成結晶溫度(T_x)降低的原因之一，意即該合金的過冷區間(supercooled liquid region, $\Delta T = T_x - T_g$)也同時縮減變窄；雖然機械合金法可以很容易地製備出非晶質粉末，但在球磨的過程中若不慎混入雜質，則粉末會因此容易成核而變成結晶相，失去非晶質材料原來該有的特質。所以實際進行該合成方式時，要將其緊密壓實並不容易；同時在燒結處理成塊狀材料時，升溫為必須的過程，但卻由於溫度升高反而會使非晶質粉末重新排列產生再結晶，失去其非晶質結構。由於該方法可以很容易地製備出非晶質粉末，倘若考量必須顧慮到的因素並加以改善，相信在未來的研究仍有相當大的發揮空間。

最後提到的固態擴散反應法為多層薄片相互擴散法，這個方法同時也是近十年來引起廣泛研究討論的方法之一。圖 1.6 為基本的示意圖^[19]，該方法是將各元素薄膜堆疊至一定厚度後，再以累積壓延(accumulative roll-bonding, ARB)的方式鐸合；合金經過壓延後，或截成兩半，或直接再折合，將其堆疊後再進行壓延，如此應變量可無限制地累積。最早在 1983 年首先有研究利用 Au 與 La 元素薄片^[22]，利用其混合熱極大，相對擴散速率快以及介面能極低的關係，經過處理後容易形成固溶體。由於在常溫時幾乎沒有原子運動產生的，所以必須藉由合金在承受嚴重的變形量時所產生的晶格缺陷，來使相異原子在其中擴散；接著再繼續使其應變量增加，讓擴散更加均勻。同時，這種方法也有助於合金的微結構細化。此外要注意的是，為了使非晶質化反應進行順利，必須採用低應變速率來幫助各

元素原子均勻擴散，同時也避免在壓延的過程中造成試片斷裂。從 Sagel 等人^[23]在研究 Zr-Al-Ni-Cu 合金經累積壓延的實驗研究指出，試片完全不需經過熱處理便可達到非晶質的狀態，而必須考量的重點是各薄片間的元素擴散狀態。由於污染物的存在也會妨礙元素的擴散；而利用累積壓延的獨特優點就是能夠使各薄片間減少污染物(如氧化層..等)出現的機會，而改善合金形成非晶質的能力。

1.3.3 其他製程方法

除了前述的兩大類方法外，在過去的研究文獻中還有一些未歸納入前述方法的製程發展出來，本節也將逐一介紹。

首先要提到的是撞擊法，由於以該方式產生的非晶質化過程，是藉由晶體膨脹所完成的^[24]，所以以這種方式來合成非晶質合金，將受到該合金必須具備很低的缺陷密度與缺陷移動性才能達成^[25]。概念上大致是由於某些合金可以藉由受到高能量電子、重離子(例如 N^+)、或是小碎片衝擊而出現非晶質化的現象。如 Neutron and ion bombardment irradiation、Electron beam irradiation、Ion implantation 以及 Ion beam mixing 等方式，都是利用這個觀念發展出來，開發出如 U_6Fe ^[26]等之非晶質材料。後續的研究中同時也指出，在低溫時須以高速率添加高劑量的高能電子或重離子，才能得到金屬的玻璃化，甚至有機會形成塊狀非晶質；唯一要考慮到的就是該合金中所包含的缺陷密度及其缺陷移動性，是否能夠抑制晶體內所產生的晶體膨脹。

另外還有一種方法稱為多元合金熔煉法；利用熔煉法來合成合金的方式相當簡單，只需將選定的純元素放入真空或通保護氣體的加熱容器中，再將之多次反覆熔融，使各元素均勻混合即可。注意在熔融進行時爐內的含氧量必須非常的低，以避免產生氧化物的產生或發生成核。以往利用鑄造法形成非晶質合金時，

若所需的尺寸越大，相對的需要更高的冷卻速率，而且也會因為冷卻速率不一致，而影響到整體的非晶質化；目前可以藉著調配特定成分比例的多元系合金，利用各元素混合時的一些特性(例如很大的負混合熱等)，使其不需太高的冷卻速率便可達到非晶質化的目的。

1.4 非晶質合金的特性

在近年來的研究中，非晶質金屬材料製造尺寸的難題已逐漸克服，同時又具有耐腐蝕、高強度、耐衝擊、耐磨耗性、軟磁性、及一次鑄造成形等特性，可創造出低成本、高性能、高附加價值及多樣化的新材料。一般而言，非晶質金屬具有相當高的硬度及拉伸強度，而含鐵的非晶質合金更具有良好的導電導熱度(電阻係數約為 Fe 或 Fe-Ni 合金的三至四倍)以及優秀的抗蝕能力，並且具有等向性。在表 1.1 中整理了一些傳統金屬與非晶質合金性質之比較^[27, 28]。不過在熱穩定性方面，由於非晶質結構很容易在製造過程中因受熱而結晶化，進而失去其原有的特性，所以在改善熱穩定性的研究在學術界也是相當熱門的研究課題。除了以上特性外，還有一項研究議題是，在非晶質母相中若有奈米析出物的均勻分散時，該合金在特定的性質上，如硬度或拉伸強度等，也會獲得改善^[29]。

在本節中筆者針對多元素非晶質合金的各項特性，在以下作了部份的整理。

(1) 機械性質

圖 1.7^[30]為非晶質材料拉伸強度與楊氏模數的關係圖，同時也附上了一般常見的金屬一起做了簡單的比較。非晶質合金擁有高拉伸強度與較低楊氏模數之特殊機械性質，不同於一般合金；例如，以 Zr-Al-Ni-Cu 以及 Zr-Al-Ni-Cu-Ti 塊狀非晶質合金做衝擊破壞試驗後，所測得的破裂能大約在 100 到 135 kJ/m² 之間，

破裂韌性約為 $12-14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [8]，均較一般合金優異。表 1.2 為文獻 [31] 上記載鈳基非晶質合金與鑄造不銹鋼和鈦合金一般機械性質的比較。從表 1.2 以及過去的文獻 [32-34] 研究顯示，非晶質合金具有很高的拉伸強度、硬度、破壞韌性、衝擊破壞吸收能，疲勞強度、彎曲強度、及良好的加工性。甚至有些非晶質合金的熱膨脹係數為零，像此類的合金便可應用在高精密度的儀器中。而另一項較獨特的性質是非晶質合金的鍵結不具方向性，也就是不管縱向或橫相，強度都是相當的。

另外在文獻紀錄中 [35] 指出，非晶質合金在溫度處於過冷液體區 (supercooled liquid region, $\Delta T = T_x - T_g$ ， T_x ：結晶溫度； T_g ：玻璃轉換溫度) 時有絕佳的延展性，並且也優於目前所有金屬陶瓷材料。這種變形會呈現應變速率敏感係數 (strain rate sensitivity, m) 達 1.0 [36]，表示處於完美 Newtonian flow 狀況。綜合許多優異的性質，若能大量生產及廣泛應用，或許能取代目前使用之一些金屬與陶瓷合金材料。

(2) 化學性質

抗腐蝕性優越為非晶質材料的另一項特質 [37]。因為非晶質合金是一個均勻的單相，所以合金中沒有晶界、差排、二次相顆粒等晶體缺陷。若在非晶質合金中加入某些特定的元素也可增加合金的抗腐能力。例如將 Nb、Ta、Ti 或 Cr 加入 Zr-Al-Ni-Cu 合金中，將會使其抗腐蝕性大增 [38]。另外有如鈀基 (Pd-based) 塊狀非晶材料也同樣具有相當好的抗腐蝕性 [8]，當其充當為氯氣產生器的電極時，甚至經過了超過 500 次的循環作用後，其工作效率仍保持在原先的 90% 以上，顯示出其本身很少遭受到腐蝕的侵害，仍然能維持極佳的工作效率。因此該類非晶質材料仍可應在抗腐蝕性需求較高的應用範圍上。

(3) 磁性

某些非晶質材料具有很好的軟磁性(soft magnetic)，這點也受到多方重視^[38]。而比較主要的磁性非晶質合金材料通常是由 TM-M (TM：Fe、Co、Ni、Zr、Hf；M：B、C、Si、P、Ge 等)系統合成出來的，其中 M 含量約 15-30 的原子百分比即可。這些材料可以應用的範圍相當廣泛，包括了磁頭、高頻變壓器、磁濾波器、各種感測器等。

1.5 含有奈米二次結晶相之非晶質合金

含有細小奈米尺寸結晶顆粒的非晶質合金，其機械性質的變化也是一個受到熱切關注的研究主題。在非晶質相中析出的細小結晶顆粒，具有很高的機械強度，且在高溫時也有相當好的熱穩定性^[39]；所以若能在非晶質相中有適當含量與尺寸的微小結晶顆粒析出，必能增加非晶質相在高溫時的熱穩定性，及對抗塑性變形的抵抗能力。例如包含了部分奈米二次結晶相的鑄造塊狀非晶質合金 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ ，當內部細微的二次結晶相析出越多時，其硬度值(Vicker's hardness)也隨著增加^[40]。另一項特質是，析出的二次相將相對地使合金的韌性降低，即使在強度被提昇的同時，仍要考慮到是否其韌性仍有一定的水準。要同時使合金保有非晶質相與二次細微的析出物並不是那麼容易，不過可以確定的是，若按照實用上所需求的性質，而以簡便的方式使合金析出二次相，相信同樣也是一種能用來控制合金性質的方法。

1.6 本研究之動機與規劃

目前學術界熱門的研究議題均在於將材料晶粒細化至次微米甚至奈米以下的狀態；另一方面，若細化加工仍持續進行，使晶粒尺寸降低至一定程度以下，致使晶界幾乎完全消失，則該材料很有可能將成為非晶質材料；這乃是由於晶粒

已細化至只剩幾個奈米單位後，一個晶粒中約略僅存數十到數千個原子，致使材料之表面能大量提高；如此一來，結晶的長程規則性將被破壞，而僅剩下些微的短程規則性。如再利用 X 光繞射儀以及掃描式電子顯微鏡的觀察，可看出原子間距、不同元素的分布、晶粒尺寸的大小，或是否有非晶質相的產生。若材料中出現了完整的非晶質相，則可進一步利用穿透式電子顯微鏡，配合選區電子繞射儀，看出其中的特性。

本實驗採用累積式機械加工方式來合成及細化合金，目的在於使兩種以上的元素可藉著這種方式混合在一起，搭配著劇烈的應變量，同時達到晶粒細化的目的。在加工過程中不再進行回火的過程，目的是為了抑制中間相的產生而使合金中產生結晶相。此種加工方式乃是目前學術界熱門研究的話題，搭配本實驗的規劃，希望能有特殊的性質表現出來。

第二章 實驗方法

2.1 實驗材料與合金系統

本實驗所使用的材料為純鋁(Al)、純鎳(Ni)及純鋯(Zr)的薄板，材料來源主要購自台灣偉斯(Gredmann)公司；純度均大於 99.00%，主要的規格如表 2.1 所示，同時也將該純元素之基本性質一併整理。選用這些元素的原因，乃在於配合實驗方式來搭配出相異的原子大小尺寸差異；鋁的原子半徑約為 1.43 Å、鎳的原子半徑為 1.24 Å，而鋯的原子半徑則是 1.60 Å；因此就原子半徑大小差異而言，Al-Ni 二元合金中兩元素的原子半徑差異約為 15.32 %，Al-Zr 為 11.89 %，而 Zr-Ni 為 29.03 %。

而根據前一章節所述，本實驗主要使用的合成方式為將多層薄片利用累積式壓延(accumulative roll-bonding, ARB)的方式來合成合金。搭配不同成分比例的二元合金，試著找出適當的成分與比例搭配使得成品能有較特殊的性質。另外再根據前一章節中所提到的三項合成非晶質合金的經驗法則，搭配目前的系統設定，結果也將再一併討論。

本實驗的進行方式如圖 2.1 的流程圖所示，簡單地表現出本研究的基本架構

2.2 累積式壓延製程 (Accumulative roll-bonding, ARB)

在此一製程中，使用不同的純元素薄片來形成合金。將不同的元素疊合起來的薄片在室溫下，進行一次又一次反覆的折合以及壓延。首先將不同的純元素薄片依所需比例疊合起來，目前實驗的規劃乃是以兩不同元素之原子數由 1:1、1:2

至 1:3 的比例，或逆推回來成為 2:1 以及 3:1 的比率來考量，試著找出最適當的比例來進行加工；成分分配如表 2.2 所示。而在數量上，則考慮其是否足夠作為後續分析之用。在實驗進行前以及每一次的滾壓後，均使用丙酮擦拭表面以抑制不純的污染物或污垢堆積在試片內部。本次實驗所使用的滾壓機為 HF200×200 冷熱作滾壓機，滾輪直徑為 140 mm，滾輪長度為 220 mm，實驗中所做的滾壓均在室溫下進行，在進行當中不做回火處理，即為冷作滾壓；而滾輪的轉速控制在 0.1~0.2 m/s 之間。每次滾壓進行時，預計將試片厚度縮減至原先的一半，之後再將試片清潔擦拭後對半摺疊後進行下一次的滾壓。如此一來應變量將可反覆累積；不過在實驗進行的同時，由於試片漸漸地變得更脆，而導致部分試片的剝落與損失；因此為了在滾壓過 40、60、80 甚至更多道後，均能取下部分試片以供後續分析之用，而試片的尺寸大約是 4 cm²，且在每經過 10 次滾壓後，均將剝落的試片收集起來包覆在鐵片中進行滾壓，再與原本之試片一同進行加工；如此一來試片便足夠在每次加工量到達一定程度後供應分析使用。

2.3 結構分析

在進行分析前，先將經 ARB 加工後的試片分別以 600、800、1000、1200、1500 號的砂紙研磨，再用 1 μm、0.3 μm 以及 0.05 μm 的氧化鋁粉(Al₂O₃)拋光，使研磨的痕跡消失。

為了找出合金結構的晶體狀態，在合金壓延完成後首先將使用 Siemens Diano 5000 X 光繞射儀，選擇 Cu Kα 放射波，其入射波長 $\lambda = 0.15406$ nm，以及石墨單頻濾波器吸收所得到的訊號，繞射角從 $2\theta=20^\circ$ ，每分鐘增加 1.5° ，一直打到 $2\theta=90^\circ$ 。

在微結構特性與多層型態的合金金結構分析上，使用 JEOL JSM-6400 掃描

式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)。

2.4 晶粒估算

晶粒細化為本論文的重點之一，故針對該部份的估算，在沒有經過穿透式電子顯微鏡(TEM, transmission electron microscopy)的驗證下，於本文中提出一套合理的估算方式。首先利用著名的 Scherrer equation^[41]：

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D_{hkl} \cos \theta}, \quad (2.1)$$

其中 B_{hkl} 為在(hkl)面上繞射峰之半高寬； D_{hkl} 為晶粒沿[hkl]方向的厚度； θ 為該繞射峰之布拉格繞射角； λ 為入射波波長，本實驗採用 Cu $K\alpha$ 放射波作為入射波， $\lambda=0.15406$ nm；至於 k 為常數，一般定義在 0.89 到 0.94 之間。筆者採用 $k=0.90$ 進行估算，再對照加入應變因子的(2.2)式做比對修正。

一般而言，布拉格繞射波峰的寬化，乃是由於晶粒細化以及微應變(microstrain)兩者同時存在的緣故而產生。故筆者引入了以下方程式^[42]：

$$B \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + \eta \sin \theta, \quad (2.2)$$

B 、 k 、 θ 、 D 以及 λ 的定義已於前段說明；而 η 為材料中的應變量。藉著使用最小平方方法使所有同元素繞射波峰的 $B \cos \theta$ 與 $\sin \theta$ 值合理化，並將以上兩個值作為變數，該方程式就形成了一個簡單的二元一次方程式；再將不同方位的繞射波峰聯立求解，則所解出的截距 $k\lambda/D$ 以及斜率 η 即為所求。

2.5 成分分析

在元素成分的定性與定量上，使用 JSM-6400 掃描式電子顯微鏡上配備的能量分佈光譜儀(energy-dispersive spectrometry, EDS)，操作電壓為 20 kV 來進行所

需的分析。該項成分分析主要是針對等莫耳數比之三組試片，亦即 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 、 $\text{Zr}_{50}\text{Al}_{50}$ 以及 $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50}$ 三組試片進行定性以及定量的分析。在定性上採用線掃描 (line scan) 的方式進行成分分析，分析部位至少包含兩個以上的不同元素層，用以測得各元素在試片內部分散的情形；另外在定量上採用單點分析，分析的部位包括兩相異元素層內部以及其邊界，如此可得知其相對成分比例。結合以上兩種方式，可試圖找出在室溫累積壓延中，是否有擴散行為在試片內部產生。

2.6 微硬度測試

在微硬度方面的測試是採用壓痕硬度 (indentation hardness) 之維式 (Vickers) 表面硬度的量測。該項試驗所採用的儀器是 SHIMADZU HMV-2000 微硬度試驗機，該儀器乃是使用一鑽石錐施以一定荷重壓入試片表面，使表面產生方錐形壓痕，並且將所施加荷重除以所得的壓痕之錐形面積，便可得到所量測的硬度值。在本次測試所使用的下壓力為 1000 g，施壓時間為 15 秒，在單一組試片均進行 10 次測試，扣除所測得之最大以及最小的硬度值後，再進行平均。

2.7 熱分析

對於已有非晶質化現象產生的試片，在本規劃中亦將進行熱分析實驗。實驗中所採用的是 Setaram 131 熱分析儀 (differential scanning calorimeter, DSC)，以氬氣 (Ar) 作為保護氣體，升溫速度為 10 K/min，以求出試片在不同的溫度範圍下合金的熱穩定性，並且找出是否有明顯玻璃轉換溫度 (T_g) 及結晶溫度 (T_x)。

第三章 實驗結果

3.1 累積式壓延試片外觀與加工後的應變

嘗試室溫累積式壓延實驗的成果，大致上共同的缺點均在於試片在反覆滾壓的過程中會有剝落的現象，造成最後試片有時僅剩下一小部分可供分析之用。本研究為了免除如此的狀況，便將剝落的試片收集起來包覆鐵片後再進行加工，如此的情況已獲得相當的改善；在數量上也足夠用於後續的分析之中。在本實驗其他系統之累積壓延過程中，有發現如在剛開始時採大應變壓延，材料很快細化後，在後期時反而韌性增加，不易再剝落。

如同在 1.3 節所提到，利用反覆累積式壓延的方式進行加工，利用其加工量可以持續累積的原理，使材料晶粒可細化到極微小的現象。若每次加工後造成厚度減小為原來的一半，那麼在經過 n 次加工後，該一單層的厚度應該變為原來的 $(1/2)^n$ ；因此，加工後該層的厚度便減少了 $t_0(1 - 1/2^n)$ ， t_0 為原始的厚度。假設若該試片在加工進行時，材料沒有往側向溢出的現象，亦即在符合 von Mises 降伏狀態以及平面應變的條件下，最後平衡的塑性應變量可以用下式^[43]來表示

$$\varepsilon = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{h_n}{h_{n-1}} \right) \right) \times n = \frac{2n}{\sqrt{3}} \ln 2 \approx 0.80n, \quad (3.1)$$

其中 h_n 為試片經過 n 次加工後所得的厚度。因此反覆累積壓延加工進行後，應變量累積的情形應呈一線性增加的現象。針對這樣的情形，在此列了一張簡單的表格於表 3.1，可看出簡單的趨勢，至於其真實性與否，將於本章後續幾節以及第四章中將再討論。

3.2 微觀組織觀察

3.2.1 X-Ray 繞射結果

圖 3.1 ~ 圖 3.15 為 X 光繞射分析後的結果，其中鋁元素面的表示法為 (hkl)，即為 HCP 座標(hkil)簡略 i 後之表示。首先可以很清楚的看到，所有繞射圖的波峰全部都是純元素所提供，完全沒有二次相或中間產物的波峰出現；同時也沒有由於包覆鐵片而造成有鐵元素混入其中。除此之外，將同種組成與成分的合金在經過不同加工次數後所得的繞射分析結果，逐一地疊起來比較，以便於觀察其中各特定元素面波峰的消長情形；大致上而言，加工次數越多，波峰的相對強度就明顯得跟著減弱了。

在圖 3.1~圖 3.5 中觀察鎳-鋁合金在不同的滾壓次數以及不同成分比例的 X 光繞射圖，首先可以發現雖然加工次數越多，繞射波峰強度有減弱的趨勢，但是卻有某特定波峰卻仍保持著一定的強度，如鎳(111)，在經過多次的滾壓加工後仍然保持著較高的繞射強度；比較圖 3.11~圖 3.15 的鋁-鎳合金，由於也含有鎳元素的存在，所以也有類似的狀況，鎳(111)面在繞射圖中仍然保有一定的相對強度。如此的結果意味著由於加工採用反覆累積滾壓的方式進行，而滾壓的過程中剛好有利於鎳{111}面平行於滾壓面，所以隨著加工次數的增加，非但沒有使其排列方向消散，卻持續的保留了該一面的方向性；另一個原因可能是鎳乃 FCC 結構，特別穩定，因此試片內部總保有一些純鎳並未與其他元素均勻混合，因此造成了該純元素的波峰仍保有較其他繞射波峰還要強的現象產生。此外，由於鎳遠比鋁來的堅硬，故在累積滾壓中，到後期均是鋁在變形，較軟的鋁無法使較硬的鎳再細薄化，故其元素波峰不再降低。

而圖 3.6~圖 3.10 中，各組鋁-鋁合金的繞射結果大致上也是隨著加工次數越多，繞射波峰的相對強度有明顯減弱；雖然如此，但是在經過滾壓加工到 80 道

以上後，繞射波峰強度有逐漸穩定的趨勢，意即繞射強度減弱的量不如在加工前期來的多。如此的結果代表著在這之後要使其結晶性降低的話，必須再進行更多次的加工方能使其完成；在經濟效益的考量上，並不是相當理想的做法。與鎳-鋁系統類似，鋯也是比鋁硬很多，故後期鋯層不易再細薄化，也不易與鋁混合形成非晶質。但由於鋯乃 HCP 結構，有如鎳會呈現{111}峰一般，在結果顯示亦有殘餘之{0002}或{10 $\bar{1}$ 1}之較小波峰。

接著討論到圖 3.11~圖 3.15 中鋯-鎳合金的繞射圖 該五組試片為本次實驗規劃中，隨著加工次數的增加，繞射強度減弱最明顯的一系列試片。除前述由於本組試片含鎳，造成鎳(111)繞射波峰仍較明顯外，其餘繞射波峰均有明顯消散的狀況。圖 3.16 為鋯-鎳合金一系列試片經過 160 道滾壓加工後得到的 X 光繞射圖，從該圖可以很清楚的觀察到各繞射波峰的相對強度已減弱許多，但尚未完全消失；此外，在 2θ 值 $30^\circ \sim 40^\circ$ 時，繞射波峰有明顯寬化現象，非晶質曲線正逐漸成型中，意味著非晶質化已在加工過程中有部分產生。

3.2.2 SEM 結果

圖 3.17 ~圖 3.31 為 SEM 之背向式電子影像(BEI)照片，總共整理出 15 組經過不同加工次數後，在微觀上兩種不同元素分布的演進。由於本實驗中均是利用 BEI 所得到的影像，所以在此可以很簡單依原子序大小辨別出照片中不同對比強度所代表的相，進而了解到相對分佈的情形以及其所代表的意義，因原子序較高的元素在照片中會呈現較亮之 BEI 強度。

由一系列的 SEM 照片的觀察中，大致上可以把所得到的結果分成兩大部分來做解釋，第一是鎳-鋁以及鋯-鋁試片，第二是鋯-鎳試片。

在鎳-鋁以及鋯-鋁試片的觀察中：這兩個系列的 SEM 照片所得的結果相當類似。首先從不同的加工量來觀察，在經過 40 次以上的壓延過後，可以很清楚的看出鎳與鋯均被包覆在鋁之中。而經過更多次的加工後，試片內部較大塊的鎳或鋯漸漸變得更細且分布在鋁之中。這樣的現象乃是由於兩種元素的相對硬度差異較大所造成，為了使較硬的鎳與鋯受力而逐漸變得細長，主要施力來自於另一層的鎳或鋯，在滾壓加工的過程中互相擠壓，便得到如此的結果；例如觀察圖 3.17 所整理出之 SEM 照片， $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ 試片經過 40、60、80 以及 100 次滾壓後，均呈現一個層狀的結構，其中較硬的鎳逐漸被壓成細長狀，在原始試片中，鎳的厚度約為 $90\ \mu\text{m}$ 而鋁約為 $100\ \mu\text{m}$ ，經過 40 次的滾壓之後，鎳的厚度大約減少到只剩 $5\ \mu\text{m}$ ，而加工持續進行到 100 次以後，鎳的厚度甚至細到 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下。另一方面，再從不同成分比例的試片做比較，不難發現若較硬的鋯與鎳含量較多時，各層厚度的減少較鋯或鎳含量少的試片來的明顯；例如比較圖 3.17 以及圖 3.21 的結果，圖 3.17(a)中的鎳厚度大約只有 $5\ \mu\text{m}$ ，而圖 3.21(a)中的鎳厚度仍保持在 $30\ \mu\text{m}$ 以上。

過去的文獻^[44]中也有類似的討論，同時提出兩點結論：第一，造成較硬的相呈現細層狀的分布，原因乃歸咎於該相互相擠壓後多重頸縮(necking)在試片內部出現的緣故；第二，若較硬的相不易變形，則若要形成層狀結構就會相對的困難許多。另一方面，在每次的反覆累積壓延中，試片的厚度均減少為原來的一半，之後再重疊後進行下一道加工，理論上在經過 n 次加工後，每一層的厚度應為原先的 $(1/2)^n$ ；舉例來說，如鋁薄片厚度原為 $100\ \mu\text{m}$ ，經 40 次滾壓，理論鋁層厚度應為原先的 $(1/2)^{40}$ 。然而，在照片中所觀察到的結果並不是如此理想的狀態，亦即並非是 $1 \times 10^{-10}\ \mu\text{m}$ ，事實上鋁層厚度仍保持在 $1\ \mu\text{m}$ 以上。這種現象早在 1984 年便有學者提出^[45]，在該項計算方面引入了一個錯列因子 k (misaligned factor)，故在計算上變成了

$$t_n = t_0[(1+k)/2]^n, \quad (3.2)$$

其中 t_0 為原始厚度, t_n 為經過 n 次滾壓加工後該元素層的厚度。由實驗結果得知, 在經過 100 次反覆加工後, 所得到最終的單層厚度已減小到 $0.1 \mu\text{m}$ 以下, 因此可得到該 k 值約為 0.87 上下; 如此高的 k 值意味著除了接觸排列上的問題外, 仍有其他的因素在內。較高的 k 值通常歸因於組成元素的相對硬度差距較大的緣故^[44]。在加工進行時, 雖然較硬的鎳、鋯與較軟的鋁一同產生塑性變形, 但其變形的結果並不一致; 而鎳、鋯層狀的分布在其頸縮甚至斷裂後, 隨著加工次數增多, 便逐漸變成了較原先均勻的層狀結構。再這裡我們將實驗所得到的結果作了一個整理, 並將較硬之鎳與鋯的厚度薄化量測列在表 3.2 以及表 3.3 中, 可以很清楚的看見一個明顯的趨勢。除了不同成分比例的試片其厚度的縮減量有顯著的不同外, 錯列因子 k 的值幾乎是固定的; 至於較軟之鋁層, 其薄化情況更甚於鎳與鋯, 很快便到達小於 $0.1 \mu\text{m}$ 之程度, 故不易用 SEM 量測。

第二個部分是針對鋯-鎳試片的觀察, 圖 3.27~圖 3.31 為五組鋯-鎳試片經過不同加工次數後所得到的 SEM 照片, 由於硬度較高, 故有時研磨刮痕不易磨去, 造成影像中仍有部分刮痕存在。不同於鎳-鋁與鋯-鋁試片, 鋯-鎳一系列試片雖然也是有著層狀的分布, 但是由於兩者原子序較接近, 影像對比就不如前兩系列的試片來得明顯, 此外, 針對這樣的狀況, 我們也提出了以下的想法。考慮兩者相對硬度的關係, 由於鋯與鎳兩者的硬度相當接近, 故在加工進行時, 可互相擠壓對方, 造成在厚度上的減少比鎳-鋁以及鋯-鋁兩系列的試片來得有效率, 甚至已逐漸達到一個均質的狀態。至於相對元素層的厚度卻因為已縮減到相當微小的程度, 因此礙於分析儀器解析度的問題, 所以無法像前兩個系統的試片可以明顯地看的出來。但是同樣可以理解到的是, 由於兩者硬度相當, 所以該種組合所產生的 k 值相對於前述兩個系統的試片必定要小很多; 如此的結果我們可以聯想到的是, 若 k 值較小, 那麼在每次加工後所得到純元素層厚度應該就更趨向於原先的一半, 經過多次的壓延加工後, 該層的厚度早已減小到小於 0.1 nm 的狀況了。

3.3 晶粒大小評估

表 3.4~表 3.6 為本次實驗中，利用 X 光繞射所得到的結果，逐一量出各繞射波峰的半高寬後所估算出之晶粒大小。如同第二章所述，由於在沒有穿透式電子顯微鏡的輔證下，僅能得到此一利用統計的方式所整理出之數據；至於其合理性可能還有待未來進一步利用穿透式電子顯微鏡的照片佐證。

在表 3.4~表 3.6 中，該欄內第一個值為利用(2.1)式之 Scherrer equation 所估算出之晶粒大小，小括弧內的值為利用(2.2)式，引入應變因子後經過統計估算所得之晶粒大小，中括弧內的值為經過統計後得到的應變因子 η 。首先觀察到第一個利用 Scherrer equation 所估算出來的晶粒大小，該項數據所顯現出來的情況在各組試片中幾乎都是一致的，在加工量持續上升的情況下，晶粒尺寸有明顯細化的現象；比較鎳-鋁與鋇-鋁兩個系列的試片，在反覆累積壓延進行到 40 道以後，其所估算出之晶粒尺寸已細化到 20~40 nm 的範圍內，若反覆累積壓延加工再持續進行下去，其晶粒要再細化下去的現象就趨於平緩了。另外看到由鋇-鎳合金一系列試片所估算出的結果，雖然在經過了 40 道的反覆累積壓延後所得到的晶粒尺寸，幾乎接近於其他兩個系列的試片，但若加工量持續下去，所估算出來的數據有明顯下降的趨勢，甚至到加工量累積到 120 道以上後，所估算出的晶粒尺寸甚至有小於 10 nm 的現象產生。但由於以上數據僅是利用估算的方式得來的，單純考慮晶粒細化對繞射波峰寬化的影響，未考慮內應力之因素，其可靠性還有待進一步應證。不過在其中同時顯現出來的一個明顯的趨勢是，相對於鋇、鎳兩種元素，由鋁元素繞射波峰所估算出來的晶粒尺寸，其細化的幅度最為劇烈，而鋇、鎳幾乎是同步的。

另一項提供參考的數據也同時列於表 3.4~表 3.6 中，由於考慮到布拉格繞射

波峰的寬化，乃是由於晶粒細化以及微應變兩者同時存在的緣故而產生，所以再將 X 光繞射後所得到的結果代入(2.2)式後，利用迴歸統計的方式，亦可估算出一套統計的數據；但由於該項結果是利用單純數學統計的方式所得到的，因此在估算的過程中必定有誤差產生，但仔細觀察亦不難發現，該項數據亦有逐漸降低的趨勢。在表 3.3~表 3.5 中最後一個數據乃是經由(2.2)式統計所得到的應變因子(η)，大致上其數量在 1% 上下，是屬於合理的彈性範圍內，該項結果所提供的資訊也是經由統計所得到的結果，其可靠度仍與測量波峰寬化的精準度有關，不過在整體看來， η 有顯現出一個逐漸增加的趨勢，也就是說，在加工量越大後，由於微應變所造成 X 光繞射波峰寬化的影響也跟著變大了，在理論上來說，這點是很合理的。

3.4 成分分析

圖 3.32~圖 3.37 為經由 EDS 進行定性以及定量分析的結果。從圖 3.32(a)中可看出，在經過 40 道壓延加工後，由定性線掃描所得到的結果呈現一個對比相當明顯的狀況，也就是說在該純元素層，幾乎沒有另一相異元素滲入；另外看到圖中接近兩相異層邊界的地方，由 EDS 所接收到的訊號有急遽改變的狀況，表示在邊界處，兩者亦尚未有明顯相互擴散產生。接著再觀察圖 3.32(b)，該組試片經過 100 道壓延加工處理後，由於各層的厚度已縮減到相當小的程度，所以進行線掃描時便一次掃過較多層的邊界，再觀察由 EDS 所接收到的訊號；除了鎳元素的分佈仍有急劇的變化外，鋁元素的分佈已有平緩的趨勢。

以上雖是由定性分析後觀察所得的結果，但是由於在進行定性測量時，量測的時間較短，且 SEM 電子束也未縮小，故造成在空間上的不準確度變高。雖然成分分布顯示在相異面左右約 0.1 mm 寬度內有彼此擴散的現象，但這種定性測量只有提供作為初步參考，真實性應在以下的定量測量中在作比較，將較為準確。

利用定量分析進行觀察時，乃是在兩相異的相中各取一點，以及在邊界的地方取單點或多點平均；圖 3.33 為經過 100 次壓延加工後的 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 試片，做成分定量分析的結果，該項數據透露出來的結果顯示，在純元素層的相中，如同在線掃描所得到的結果一樣，該種純元素的比例仍相當高，例如在圖 3.33 中，在鎳元素層，鎳所佔的比例高達 96.87 %，而在鋁元素層中，鋁所佔的比例也高達 96.45 %，不過在邊界處做多點分析的結果，兩者比例卻趨近於 1:1；關於這點可能是電子束直徑包含了相異兩邊的元素，且由於 SEM 的 beam broadening，而測到了異面兩邊更寬廣的範圍了。如此看來，兩相異元素在室溫的相互混合，仍應相當有限。有關兩元素在滾壓過程中，似有擴散或相互混合的現象，在第四章中會有進一步的討論。

圖 3.34 以及圖 3.35 為 $\text{Zr}_{50}\text{Al}_{50}$ 試片之線掃描定性以及單點定量的結果，很明顯的可以看到該結果與 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 試片進行定性定量分析的結果相當類似，除了在定性上，接近邊界的部位成分變化相當劇烈外，在定量上，經過 100 次壓延加工後的試片中，純元素層母相內也鮮少有相異元素滲入；但值得注意的是在邊界處的單點定量，該成分比例顯示，兩相異元素已有部分相混合的情況出現。

最後觀察到圖 3.36 以及圖 3.37 的 $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50}$ ，該組試片在 SEM 中的影像對比相當模糊，不易看出兩個明顯相異的相，但比較圖 3.36(a)以及圖 3.36(b)的結果，亦不難發現，雖然在經過 40 道加工後，邊界處的成分變化相當明顯，但在經過 120 道壓延加工後，所得到的結果已經趨於平緩了，漸漸的形成一個趨近於均質的材料。

3.4 硬度測試

圖 3.38~圖 3.52 為經過加工後所測得的維氏硬度值與壓延次數的關係圖。在圖中可以很清楚的見到大部份的試片其硬度值隨著加工次數增加而增強；但部份試片其硬度值卻有強弱震盪的趨勢，猜測可能是由於試片內部由於經過加工後，雖然由於緊密排列的緣故而使強度增高，但因為同時也造成試片內部由於加工量過大而產生太多破裂，使得所測得的硬度值呈現強弱震盪的走勢。

由表 2.1 得知，本次實驗中所採用的材料，在未進行加工前，鎳薄片的硬度值為 163.3 HV，鋯薄片為 173.8 HV，而鋁僅有 21.6 HV。在鎳-鋁合金的系統中，於 $\text{Ni}_{67}\text{Al}_{33}$ 經過 100 次壓延加工後，所得到的硬度值 290 HV 為該系列中測得最大。其他如鋯-鋁合金系統，該組試片硬度的折線圖走勢震盪相當劇烈，且所測得之最大值亦不如鎳-鋁合金來的高，最高約為 240 HV；最後觀察到鋯-鎳合金系統，該組試片硬化的現象相當明顯，試片的硬度值相對於原先純元素薄片的硬度值高出許多，最高約為 480 HV，表示壓延加工對材料已有加工硬化的現象產生，且內部已含有堅硬之部分非晶質材料，故提高了硬度。

同時在圖 3.53~圖 3.55 中也整理出，在經過 100 次累積壓延加工後，各組試片的硬度值，相對於不同的成分比例之圖表。從圖中可清楚看見，雖然經過同樣道數的累積壓延加工，其同一系列試片硬度值仍有所差異，但一般而言，除鋯-鋁試片(圖 3.54)外，其餘兩組的硬度均比原始未經滾壓，僅含純元素的薄片要高。

3.6 熱分析

圖 3.56 為 $\text{Zr}_{75}\text{Ni}_{25}$ 、 $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ 、以及 $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50}$ 三組試片在 DSC 熱分析中所得到的結果。由於在 X 光繞射圖的觀察中，該三組試片有部分明顯的非晶質化產生，故進行熱分析的試驗，以試圖找出是否有明顯玻璃轉換溫度(T_g)出現。

從實驗的結果看出，由於材料內部仍有不少奈米結晶物，只有部分非晶質，因此在 100 ~ 400 °C 之間，仍有一些微小的吸放熱峰，可能在加熱的過程中，有一些奈米結晶體成長的或相變化現象產生。由於本實驗用之 DSC 尚未針對這些元素或材料，作準確基線校正，故所示 DSC 曲線整體仍非水平，是否存在 T_g ，仍有待進一步校正 DSC 後方可確認。

第四章 討論

4.1 累積壓延加工後儲存之應變

按照(3.1)式的計算，由於本實驗中所進行的壓延加工量均達 100 道以上，甚至鋳-鎳試片亦累積其加工量到 160 道，理論上試片內部的應變量應已達到 80，而鋳-鎳試片的應變量已累積到 128。擁有如此高的應變量，不禁令人懷疑該項結果的可靠性。首先我們討論(3.1)式的適用條件；由於該式是在符合 von Mises 降伏狀態以及平面應變的假設下推導出來的，但是在本實驗的進行當中，無法避免在加工進行時，材料並無完全在厚度上均勻縮減，卻有部分材料在推入滾輪後，產生往側面溢出的情形出現；尤其以延展性最好的鋁所溢出的狀況最明顯，至於剛性較強的鋳與鎳，其材料往側面溢出的情形就不如鋁來的明顯，頂多只有少量從側面突出而已。所以，我們只能判定其應變量在理論上最多達到由該式中計算出來的結果，但是在實際上，內部所累積的應變量應該是遠小於該式所計算出來的結果。

由上述看來，若聯想到 3.2.2 節中所提到的錯列因子 k 所造成的影響，這種現象的解釋就更明白了。由於硬度上的差異，所以必須引入錯列因子來解釋單一元素層，在經由加工後，其厚度薄化的程度將不如原先預期一般，所以在討論該試片內所儲存的應變量，同理也將該因子一起考慮進去。例如，於前一章節所整理出之 k 值約為 0.87，在考慮計算應變量時，如採用一般工程計算真實應變的方式來計算的話， ε_n 應等於 $\ln(t_n/t_0)$ ，在 t_n 中考慮錯列因子的影響，即(3.2)式， $t_n = t_0[(1+k)/2]^n$ ，則該式應為

$$\varepsilon_n = \ln\left(\frac{1+k}{2}\right)^n, \quad (4.1)$$

因此將 k 等於 0.87 代入該式，在經過 40 次加工後內部所累積的應變應為 2.69，

而在該試片加工達 100 道時，所儲存的應變僅達到 6.72，與(3.1)式所提及的估算事實上差異甚大。

在另一方面，由於在累積壓延加工到一定的程度後，材料內部的晶粒尺寸已細化到一定的程度，參考表 3.3~表 3.5 中所整理出的結果，經過 40 次的反覆加工後，晶粒尺寸已達到小於 50 nm 的範圍，雖然該項數據只是經由估算出來的結果，並無 TEM 影像來加以佐證，但是相信該晶粒尺寸至少已達到小於 1 μm ，即是已達到奈米的程度了。利用塑性加工造成的晶粒細化，必然的結果即是內部的缺陷會急遽地增加。根據差排理論，若材料內部的差排數量到達一定的程度以上，可能會造成差排牆(dislocation walls)與差排堆疊(dislocation pile-up)的狀況產生，亦即加工再持續進行的話，差排的應力場中所能再儲存的應變能會變得相當有限，造成在加工後期，應變量並無有效累積，而試片內部的晶粒只是沿著該堆疊滑移過去，或是正在進行晶界滑移，因此所能造成的應變就不如預期的大了。但是在該加工的前期，相信該式所計算出的結果，應該是接近實際產生的狀況，但是在後期時，便不如原先那麼有效率了。

4.2 累積壓延加工後產生的晶粒細化與玻璃化

4.2.1 晶粒細化

由於加以大量塑性加工的原因，材料內部的晶粒細化現象是可以預期的。例如現今各界所研發之等徑轉角擠型(ECAE)或在高壓力下扭曲變形加工等，皆是以高應變量來細化晶粒，這些製程的應變量一般是 $\varepsilon = 4 \sim 8$ 之間，而晶粒可以細化到 100~200 nm 的程度。由於本實驗均在常溫下進行，即在沒有進行回火處理的狀況下，進行所謂的冷作加工，因此無法提供足夠的活化能促使晶粒再結晶而成核而成長；如此反覆進行，應變量持續累積，便可將晶粒細化到極微小的狀

態。但是當晶粒尺寸細化到某一定的程度以下後，該方式是否能有效促使晶粒再細化呢？再次觀察表 3.3~表 3.5 整理出來的數據，經過 40 次的累積加工後，材料內部的晶粒尺寸已達到相當微小的狀態，而加工若再持續下去，可以發現在表 3.3 以及表 3.4 中所列的鎳-鋁以及鋯-鋁兩組試片，其晶粒細化的程度並不如表 3.5 中所列鋯-鎳試片來的大，似乎在 15~20 nm 的範圍就無法細化下去了，反觀鋯-鎳試片，晶粒尺寸估算的結果甚至有細化到 10 nm 以下的狀況出現。針對這種現象，可以與在 3.2 節中所討論到，從單一元素層厚度的縮減量，一併作一個討論。

由表 3.1 及表 3.2 所提到，鎳-鋁以及鋯-鋁兩組試片在經過加工後，其鎳元素層以及鋯元素層厚度縮減的狀況，兩者呈現類似的狀況，其中再從圖 3.17~圖 3.26 的 SEM 照片中看出，各層的厚度到最後亦有漸漸趨於穩定平衡的趨勢，且厚度的減少漸漸趨於緩和，厚度的縮減量也變的相當有限；反觀鋯-鎳合金試片，其厚度的縮減相當有效率，元素層的厚度在圖 3.27~圖 3.31 的照片中已很難看出明顯的對比，表示該元素層的厚度已減小到很薄的程度了。造成此一現象的原因已在 3.2 節中討論過，那麼比較晶粒細化的趨勢，是否也因為相對硬度的關係而造成兩相異元素能否有效施加應力在對方身上呢？這點其實也是可以肯定的，由於要施加應力於該單一元素層，使其產生塑性變形，其施力的一方本身的硬度應該與受力的一方相當，才能有效使兩者產生塑性變形並且儲存應變能於其中，進而使內部缺陷增加造成晶粒細化；但是相對於鎳、鋯元素，鋁的硬度比該兩種元素要小很多，而且延展性亦佳，故若要鎳-鋁以及鋯-鋁試片中的鎳、鋯元素層變薄，施力的來源便來自於另一層的鎳及鋯。

同時從圖 3.17~圖 3.21 鎳-鋁試片的 SEM 照片中，不難發現當鎳的成分較多時，鎳的元素層變薄的情況較含鎳少的試片來的劇烈且有效率；同理，圖 3.22~圖 3.26 中鋯-鋁試片的 SEM 照片，也顯現同樣的趨勢。但是到最後，該元素層

厚度無法有效再減小後，其晶粒尺寸所能細化的程度也變的相當有限了；這點的原因乃在於，該元素層的厚度已達到極為細薄的程度，而已無法有效的去壓迫另一層同樣的元素層了。反觀圖 3.27~圖 3.31 鋳-鎳試片的 SEM 照片，一方面由於兩種元素的硬度相當接近的原因，所以能夠有效率的去壓迫另一層元素，造成單一元素層厚度急遽下降，甚至到無法分辨出該單一元素層厚度的程度；因此也是可以有效率地使缺陷在該薄層中產生，因而造成了晶粒持續細化下去的現象。

4.2.2 玻璃化與非晶質化

非晶質金屬為非結晶狀態的金屬，其原子排列缺乏長程的規則性，但一般認為仍存在短程規則性，其範圍約在 15 Å 以下。在 X 光繞射圖中，非晶質結構組織僅在低角度呈現一寬廣繞射波峰，然後隨著角度增加而消失，相異於一般結晶體因結晶相之週期性原子結構排列所呈現的許多特性繞射尖峰。

從本實驗結果中所的到的 X 光繞射圖，僅有圖 3.11~圖 3.15 中，鋳-鎳合金試片在低角度區有出現寬廣繞射波峰的現象，但是仍有部份的繞射波峰保有一定的繞射強度。針對這種現象，暗示著非晶質化已在試片內部產生，但是對於某些結晶相的週期性原子排列，仍然存在少部分於試片當中。在本實驗室的另一組研究中，從事以鋳-鈦系統之類似的滾壓製程，在加工達到 83 道以後，也呈現相當完整之非晶質 X 光繞射圖，但由於該研究成果尚未發表，故在此僅以敘述說明及比較；由於鋳、鈦兩元素皆為硬質材料，且非最穩定之 FCC 結構，故在加工 83 道後已達非晶質狀況，較本研究之鋳-鎳系統更有效地細化和非晶質化。

4.3 以室溫累積壓延及電弧熔煉法製備非晶質材料之動力與熱力差異比較

在 1.2 節所提及，在傳統上製備非晶質合金，除了在設備上需具備高程度的

過冷能力以及高冷卻速率外，通常還有 (1) 負的混合熱 (2) 原子半徑差異大、(3) 易形成複雜的介金屬化合物、(4) 在相圖中具有較深的共晶點，以上幾項特性。但是這些原則均是適用於從液相降溫凝固時的規則，現採用在室溫下以累積壓延加工的方式合成非晶質合金，其條件或有所不同。

從圖 4.1~圖 4.3^[46]中鎳-鋁、鋯-鋁、以及鋯-鎳，三個系統的相圖所示，三個系統中均含有多種中間介金屬化合物存在，如鎳-鋁系統中的 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 $AlNi$ 、 Al_3Ni_5 、 $AlNi_3$ ，鋯-鋁系列中的 Al_3Zr 、 Al_2Zr 、 Al_3Zr_2 、 AZr 、 Al_3Zr_4 、 Al_2Zr_3 、 $AlZr_2$ 、 $AlZr_3$ ，以及鋯-鎳中的 Ni_5Zr 、 Ni_7Zr_2 、 Ni_3Zr 、 $Ni_{21}Zr_8$ 、 $Ni_{10}Zr_7$ 、 $Ni_{11}Zr_9$ 、 $NiZr$ 、 $NiZr_2$ 等，顯示出該三組搭配中，相異兩元素間有異質元素相吸的特性，然而在鎳-鋁系統(圖 4.1)中其中間相的熔點多大於鋁，而略小於鎳，沒有低熔點的共晶點成分，針對上述的原則來說顯得相當不利；而鋯鋁系統約類似(圖 4.2)，中間相及共晶點的溫度均在 1350 °C 以上，在熱力學來看，也不是容易形成非晶質的系統。

反觀鋯-鎳系統(圖 4.3)，純鋯與純鎳的熔點分別為 1855 °C 及 1455 °C，但其中間相溫度多半較低，且有幾個低溫共晶點成分，如 $Zr_{76}Ni_{24}$ (900 °C)、 $Zr_{64}Ni_{36}$ (1010 °C)、 $Zr_{36}Ni_{64}$ (1070 °C)等，顯示在這些成分附近，本身便容易形成非晶質相，這在電弧熔煉以及累積壓延實驗中均可看見。在電弧熔煉製作非晶質合金時，最佳的鋯基成分，多為 $Zr_{40-80}(CuNiAlTiBe)_{60-20}$ 附近，乃是充分運用這些較低溫的共晶點與中間相成分區間，乃與本實驗結果相合的。

此外，從原子大小差異看來，鎳-鋁差異為 15.32 %，鋯-鋁為 11.89 %，而鋯-鎳差異最大，為 29.03 %，故在熔煉冷卻時，以及在壓延累積原子擴散時，均對鋯-鎳系統最為有利；加上在室溫壓延時還牽涉到兩層元素間相對硬度的問題，以便於互相擠壓變形，如(3.2)式中之錯列因子 k 等因素，均造成鋯-鎳系統為本

實驗規劃中最有利於晶粒細化及非晶質化的系統。

4.4 常溫下經累積壓延加工後的擴散行為

在 1.3.2 節中曾提及，由於在常溫時幾乎沒有原子運動產生的，我們可以從表 2.1 中所列出的擴散係數來做一個討論；在各組元素中，擴散係數最高的為鋁，若考慮擴散是採晶格擴散的方式進行，在常溫下鋁的晶格擴散係數為 $2.18 \times 10^{-29} \text{ m}^2/\text{s}$ ，假設每次滾壓加工及隨後之鬆弛行為所進行的總時間為 2 秒，則在常溫下鋁原子擴散的最高距離為 $1 \times 10^{-5} \text{ nm}$ ；另外若考慮擴散方式是採晶界擴散的方式進行，在常溫下鋁的晶界擴散係數為 $9.43 \times 10^{-29} \text{ m}^3/\text{s}$ ，假設晶界的寬度約為 10 Å，每次加工進行的時間約為 2 秒時，則在室溫下鋁原子藉由晶界擴散的距離為 0.60 nm。由此得知，在常溫下理論上並無顯著的擴散行為發生，所以必須藉由合金在承受嚴重的變形量時所產生的晶格缺陷，來使相異原子在其中擴散；接著再繼續使其應變量增加，讓擴散更加均勻。圖 3.17~圖 3.21 的鎳-鋁試片以及圖 3.22~圖 3.26 的鋯-鋁試片的 SEM 照片均顯示，在加工持續進行後，內部相異元素層的分布漸漸趨於均勻，不像在加工前期為任意分布的狀況；接著搭配圖 3.32~圖 3.34 所得之 EDS 分析結果，如同先前討論的一樣，在相異元素層的邊界處的成分變化仍相當急遽，且由於在常溫下幾乎沒有原子運動產生，原子運動所能移動的距離亦相當微小，在鎳-鋁以及鋯-鋁兩組試片中幾乎是沒有顯著的擴散現象產生。但是反觀鋯-鎳試片，在 3.2 節中所提到，由於該組試片在經過加工後單一元素層的厚度可以有效率的減小，甚至小到肉眼難以分辨的程度，亦即該組試片的錯列因子 k 所佔的比例不大，而可以有效率在每次加工後把各單一元素層的厚度減小到趨近於原來的一半，直到加工量越來越大以後，各元素層的厚度也已經減小到極為細薄的程度了，甚至其細微的程度，剛好可以讓常溫下原本可以被忽略的原子運動有貢獻的空間。

我們先考慮鎳在常溫下進行晶界擴散的現象，從表 2.1 中得知，相對於鋯，鎳在常溫下的晶界擴散係數為 $2.43 \times 10^{-35} \text{ m}^3/\text{s}$ ，略大於鋯。假設該晶界的寬度若為 10 Å，每次加工進行的時間為 2 秒，則在室溫下鎳原子有效擴散的距離為 $3.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$ ；雖然仍是無效的擴散距離，但是鋯-鎳系統兩元素皆屬較硬的材料，因此在變形中互相壓迫對方，在滾壓過程中累積不少動能，進而使試片的溫度會局部升高，同時使內部已產生的大量差排，產生差排擴散的現象。在溫度升高為 50 °C 時，有效擴散距離有可能提升到 1 nm 之程度，由於累積滾壓加工次數多達上百次，這些累積擴散的距離，可能便達到 10 nm 以上，使試片內部兩成分的混合越來越均勻。

4.5 奈米級或非晶質合金於硬質材之應用

本實驗中，原本純鎳與純鋯之硬度大約為 170 HV 上下，經過晶粒細化，其中產生非晶質合金後，最大硬度可以趨近 500 HV，對單純之二元合金而言，經過這種處理後，即可呈現極高的硬度，似乎可以對未來開發表面硬質保護層，提供一項途徑。或是以多種純元素粉粒塗在金屬表面上，然後以電弧或雷射溶解該粉末層，下表面以水冷快速冷卻，可以形成表面非晶質之硬層，這是未來可以研究的方向。

第五章 結論

由於本論文在實驗的進行上曾經遭遇相當大的瓶頸，在反覆加工的情況下試片由於不斷剝落，以致初期嘗試本實驗時，經常在壓延加工次數大約到達 40 次左右時，試片已嚴重破碎或損失殆盡；之後筆者決定將剝落之試片收集起來，重新擬定壓延方式。在壓延過程中，試片均沒有外加包裝即使用滾輪進行加工，且滾輪上也沒有再加潤滑油，原因是為了保持試片的清潔；另外在壓延的過程中，每次都將剝落的試片收集起來，大約每經過 10 次滾壓後，將收集的碎片用純鐵片包裝，再送入滾輪銲合，一切過程均在常溫下進行。之後再將由碎片冷銲合出之試片與原先的試片一同進行壓延加工，如此一來試片損失的缺點便大幅改善；而且從 X 光繞射圖看來，每一張圖均未出現有含鐵的波峰存在，亦即試片均無遭受到不明雜質的污染；如此一來，本實驗有了突破後，便加緊進行所有的加工與分析動作。

而根據實驗所得的結果以及討論，在此可以得到以下幾項結論：

- (1) 利用壓延方式進行加工，其優點在於試片鮮有污染物滲入；在未來的應用上，若以合金純度為使用訴求的話，相信必定是一項可提供參考的選擇。然而，由於在常溫下擴散不易進行，故仍需要大量的加工次數方能使其完整非晶質化。
- (2) 由 X 光繞射圖的結果看出，在經過加工後，內部無中間相產生，且相異元素層間的厚度以及晶粒大小也有明顯的減少；另外材料的結晶性也有降低的趨勢，意即非晶質化已隨著加工的進行而漸漸產生。尤其是從鋳-鎳合金的繞射圖更可看出非晶質波峰在繞射角 30~40 的範圍內產生。
- (3) 同時從 X 光繞射圖看出，某些特定繞射波峰在經過大量加工後，其繞射強度

未有明顯減緩的趨勢，主要原因有三：第一乃是由於該材料兩相硬度差異太大，以至於無法有效壓迫對方，使其產生塑性變形，故仍保有相當強的結晶性；第二個原因乃該元素為穩定的 FCC 結構，不易破壞其結晶性；第三個原因乃是由於加工沿著滾壓面的進行，剛好有利於該特性元素面的形成，於是該波峰仍在 X 光繞射後的結果保持一定水準的強度。

- (4) 在累積壓延加工持續進行到一定的程度後，內部相異元素的漸漸呈現均勻分佈的狀況，而相異元素層的厚度也有減小的趨勢。若該系統的兩元素硬度相差不大時，同時必定能有效率的使其各層細薄化。
- (5) 在 EDS 成分分析上看出，在接近兩層相交的邊界處成分變化極巨，也說明了在室溫下的原子運動及擴散行為相當有限。但是當加工量累積越大，且由於加工時試片溫度升高的緣故，仍使原子運動及擴散行為有發生的空間。
- (6) 在晶粒細化上，已有相當程度的成果；各組中以鋁元素反映出來的繞射波峰估算出的晶粒大小，隨著加工的進行，細化的幅度最大。但鋅-鎳系列試片，卻是將晶粒細化到最小的一組試片，並且有部分非晶質在試片內部產生。
- (7) 在硬度測試方面，雖然大部份試片其硬度值隨著加工次數增加而增強；但部份試片其硬度值卻有強弱震盪的趨勢，猜測可能是由於試片內部由於經過加工後，雖然由於緊密排列的緣故而使強度增高，但因為同時也造成試片內部由於加工量過大而產生太多破裂，使得所測得的硬度值呈現強弱震盪的走勢。故本數據在使用上仍有美中不足之處，只能當做一套參考用之數據，並不絕對是正確的數值。若往後的研究者有興趣，可參考採用更精密的微硬度探測系統，相信絕對可以從硬度增長或減弱的情情，歸納出一套更合理的解釋。
- (8) 至於熱分析部份，由於經驗方面的不足，僅提出如圖 3.56 的結果，可能由於儀器校正問題，而無法有效使該曲線呈穩定的走勢。但是從其中的一些微小吸放熱峰，至少可以了解到，試片內部應含有不少奈米結晶物，而只有部分的非晶質產生。

- (9) 從本實驗的硬度測試中，所得的硬度質有高於原始母材的現象出現，在未來的應用上，應可在未來開發表面硬質材，提供一項途徑。

第六章 參考文獻

1. E. O. Hall, *Pro. Phys. Soc. London*, **B64** (1951) p. 747.
2. N. J. Petch, *Iron and Steel Inst.*, **174** (1953) p. 25.
3. R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles (PWS, Boston, 1994).
4. A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995) p. 866.
5. A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, **A226-228** (1997) p. 357.
6. A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, *Mater. Sci. Forum*, **269-272** (1998) p. 855.
7. A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, *Metall. Mater. Trans.*, **A29** (1998) p. 1779.
8. A. Inoue, Bulk Amorphous Alloys (Trans. Tech. Publications, Zurich, 1998-1999).
9. M. H. Cohen and D. Turnbull, *Nature*, **189** (1961) p. 131.
10. R. W. Cahn and H. H. Liebermann (ed), Rapidly solidified alloys (Marcel Dekker Inc ,New York ,1993)
11. A. Sagel, N. Wanderka, R. K. Wunderlich, P. Schubert-Bischoff and H. J. Fecht, *Scripta Mater*, **38** (1998) p. 163.
12. W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez, *Nature*, **187** (1960) p. 869.
13. R.W. Cahn, P. Hassen and E. J. Kramer (ed.), Materials Science and Technology, vol. 9 (VCH, New York, 1991).
14. L. B. Davies and P. J. Grundy, *J. Non-Cryst. Solids*, **11** (1972) p. 747.
15. L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films (Chapman, London, 1966).
16. P. Chardhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino, *IBN J. Res. Dev.*, **17** (1973) p. 66.
17. X. L. Yeh, K. Samwer and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **42** (1983) p. 242.
18. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983) p. 1071.
19. Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R.G. Hong, *Scripta Mater.*, **39**

- (1998) p. 1221.
20. N. Schultz, *Mater. Sci. Eng.* **97** (1988) p. 15.
21. J. Eckert, *Mater. Sci. Eng.* **A226-A228** (1997) p. 364.
22. R. B. Schwartz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) p. 415.
23. A. Sagel, H. Sieber, H. J. Fecht and J. H. Perepko, *Acta Mater.*, **46** (1998) p. 4233.
24. S. Veprek, Z. Iqbal and F. A. Sarott, *Phil. Mag.* **B45** (1982) p. 137.
25. J. L. Brimhall and E. P. Simonen, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res.*, **B16** (1986) p. 187.
26. J. Bloch, *J. Nucl. Mater.*, **6** (1962) p. 203.
27. F. E. Luborsky (ed.), Amorphous Metallic Alloys (Butterworths, London, 1983).
28. J. J. Gilman and H.J. Leamy (ed.), Metallic Glasses (ASM, 1979).
29. Y. H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **31** (1990) p. 747.
30. A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, *Metall. Mater. Trans.* **A29** (1998) p. 1779.
31. 吳學陞, *工業材料*, **149 期** (1999) p. 154.
32. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48** (2000) p. 279.
33. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995) p. 391.
34. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai, *Acta Mater.*, **47** (1999) p. 579.
35. T. Zhang, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, *Boundary*, **7** (1991) p. 39.
36. A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.* **A267** (1999) p. 171.
37. Y. Kawamura, H. Kato, A. Inoue and T. Masumoto, *Scripta Mater.*, **39** (1998) p. 301.
38. H. J. Guntherodt and H. Beck (ed.), Glassy Metals I (Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, 1981).
39. T. K. Han, T. Zhang, A. Inoue, Y. S. Yang, I. B. Kim and Y. H. Kim, *Mater. Sci. Eng.*, **A304-306** (2001) p. 892.
40. J. Eckert, A. Reiger-Leonhard, B. Weiß, M. Heilmaier, *Materials Science and*

Engineering, **A301** (2001) p. 1

41. B. D. Cullity (ed), Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Indiana, 1978).
42. C. Suryanaraya, M. Norton, X-ray Diffraction: A Practical Approach (Plenum Press, New York, 1998)
43. Y. Saito, H. Utsunomia, N. Tsuji and T. Sakai, *Acta Mater.*, **47** (1999) p. 579.
44. H. Sieber, J. S. Parker, J. Weissmuler and J. H. Perepezko, *Acta Mater.*, **49** (2001) p. 1139.
45. M. Atzmon, J. D. Verhoeven, E. D. Gibson and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) p. 1052.
46. P. Nash (ed.), Phase Diagrams of Binary Alloys (Materials Park, ASM International, Ohio, 1991).

表 1.1 傳統金屬與非晶質合金性質之比較^[27, 28]

性質	傳統金屬、合金	非晶質合金
結構	結晶相	非結晶相(非晶質相)
鍵結	金屬鍵	金屬鍵
降伏強度	非理想狀態	幾乎達到理想狀態
工作性	韌性材料	韌性材料
硬度	高低硬度依材料而定	高硬度
抗拉強度	高低硬度依材料而定	高強度
熱傳導性	佳	佳
電阻	小	小
抗腐蝕性	優劣不一，依材料而定	優
磁性	種類不一	種類不一

表 1.2 鋯基非晶質合金與鑄造不銹鋼以及鈦合金之一般機械性質比較^[31]

合金種類	拉伸強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)	硬度 (HRC)
Zr-12Cu-12Ti-11Ni-3Be	1900	6.1	50
Ti-6Al-4V	800	4.5	30
鑄造不鏽鋼	850	7.8	30

表 2.1 鋁、鎳、及鋯的主要規格

	鎳(Ni)	鋯(Zr)	鋁(Al)
原子序	28	40	13
密度 (g/cm ³)	8.9	6.5	2.7
晶體結構	FCC	HCP	FCC
原子半徑 (Å)	1.24	1.60	1.43
熔點 ()	1453	1852	660
Lattice diffusion frequency factor (m ² /s) at RT	3.14x10 ⁻⁵⁴	1.48x10 ⁻³⁸	2.18x10 ⁻²⁹
Boundary diffusion frequency factor (m ³ /s) at RT	2.43x10 ⁻³⁵	1.47x10 ⁻³⁵	9.43x10 ⁻²⁹
厚度 (µm)	91.4	76.2	101.6
硬度 (HV)	163.4	173.8	21.6
純度 (%)	99.00	99.80	99.00

表 2.2 本實驗預計進行的合金元素成分及其相對比例

	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
(1) Ni-Al	Ni ₇₅ Al ₂₅	Ni ₆₇ Al ₃₃	Ni ₅₀ Al ₅₀	Ni ₃₃ Al ₆₇	Ni ₂₅ Al ₇₅
(2) Zr-Al	Zr ₇₅ Al ₂₅	Zr ₆₇ Al ₃₃	Zr ₅₀ Al ₅₀	Zr ₃₃ Al ₆₇	Zr ₂₅ Al ₇₅
(3) Zr-Ni	Zr ₇₅ Ni ₂₅	Zr ₆₇ Ni ₃₃	Zr ₅₀ Ni ₅₀	Zr ₃₃ Ni ₆₇	Zr ₂₅ Ni ₇₅

表 3.1 經過累積壓延加工後各元素的理論單層厚度(nm)及試片中的真實應變量

	40x F&R	60x F&R	80x F&R	100x F&R	120x F&R	160x F&R
t_n (Al)	9.24×10^{-8}	8.81×10^{-14}	8.40×10^{-20}	8.01×10^{-26}	7.64×10^{-32}	6.95×10^{-44}
t_n (Ni)	8.31×10^{-8}	7.93×10^{-14}	7.56×10^{-20}	7.21×10^{-26}	6.88×10^{-32}	6.25×10^{-44}
t_n (Zr)	6.93×10^{-8}	6.61×10^{-14}	6.30×10^{-20}	6.01×10^{-24}	5.73×10^{-32}	5.21×10^{-44}
ϵ_n	32	48	64	80	96	128

表 3.2 鎳-鋁五組試片在經過不同加工過程後所得到鎳元素層之厚度(μm)與錯列因子 k 值的關係(括弧內為 k 值)

	40x F&R	60x F&R	80x F&R	100x F&R
Ni ₇₅ Al ₂₅	6.2 (0.87)	2.0 (0.88)	0.5 (0.7)	<0.1 (0.87)
Ni ₆₇ Al ₃₃	7.0 (0.88)	1.9 (0.88)	0.6 (0.89)	<0.1 (0.87)
Ni ₅₀ Al ₅₀	6.8 (0.87)	1.7 (0.87)	0.8 (0.89)	<0.1 (0.87)
Ni ₃₃ Al ₆₇	45.0 (0.97)	1.9 (0.88)	1.1 (0.89)	<0.1 (0.87)
Ni ₂₅ Al ₇₅	40.0 (0.96)	7.1 (0.92)	1.4 (0.90)	0.8 (0.91)

表 3.3 鋯-鋁五組試片在經過不同加工過程後所得到鋯元素層之厚度(μm)與錯列因子 k 值的關係(括弧內為 k 值)

	40x F&R	60x F&R	80x F&R	100x F&R
Zr ₇₅ Al ₂₅	7.0 (0.88)	6.7 (0.92)	1.1 (0.90)	<0.1 (0.87)
Zr ₆₇ Al ₃₃	7.3 (0.89)	2.0 (0.88)	1.0 (0.89)	<0.1 (0.87)
Zr ₅₀ Al ₅₀	34 (0.96)	2.1 (0.88)	1.2 (0.90)	<0.1 (0.87)
Zr ₃₃ Al ₆₇	36 (0.96)	5.2 (0.91)	0.9 (0.89)	<0.1 (0.87)
Zr ₂₅ Al ₇₅	40 (0.97)	6.3 (0.92)	1.3 (0.90)	<0.1 (0.87)

表 3.4 鎳-鋁五組試片在經過不同加工次數後所估算出之晶粒大小(nm)以及應變因子(該欄內第一個值為利用 Scherrer equation 所估算出之晶粒大小,小括弧內的值為引入應變因子後經過統計估算所得到之晶粒大小,中括弧內的值為經過統計後得到的應變因子)

		40x F&R	60x F&R	80x F&R	100x F&R
Ni ₇₅ Al ₂₅	Ni	21.98 (45.22) [0.70%]	21.63 (113.57) [1.14%]	18.65 (58.85) [1.10%]	17.97 (47.57) [1.04%]
	Al	25.78 (103.87) [0.86%]	20.12 (508.44) [1.42%]	16.76 (-) [1.80%]	16.08 (95.81) [1.73%]
Ni ₆₇ Al ₃₃	Ni	23.91 (56.41) [0.72%]	22.05 (47.41) [0.73%]	22.89 (21.66) [-0.05%]	20.51 (21.95) [0.10%]
	Al	28.61 (61.58) [0.54%]	22.93 (48.65) [0.67%]	18.82 (-) [1.75%]	16.68 (40.16) [1.16%]
Ni ₅₀ Al ₅₀	Ni	27.15 (188.04) [1.00%]	21.20 (43.27) [0.71%]	19.81 (29.79) [0.51%]	17.55 (47.25) [1.08%]
	Al	44.65 (39.72) [-0.05]	21.97 (77.84) [0.96%]	18.09 (78.84) [1.25%]	15.58 (-) [2.34%]
Ni ₃₃ Al ₆₇	Ni	19.91 (14.97) [-0.46%]	19.66 (25.56) [0.35%]	17.77 (28.47) [0.63%]	16.51 (28.82) [0.77%]
	Al	27.17 (68.74) [0.65%]	20.51 (103.71) [1.15%]	16.17 (113.72) [1.57%]	14.56 (193.00) [1.89%]
Ni ₂₅ Al ₇₅	Ni	21.64 (19.11) [-0.17%]	19.98 (13.97) [-0.59%]	19.18 (14.85) [-0.41%]	19.78 (22.71) [0.19%]
	Al	27.67 (75.72) [0.67%]	25.71 (57.49) [0.62%]	23.81 (87.10) [0.89%]	20.03 (169.66) [1.31%]

表 3.5 鋯-鋁五組試片在經過不同加工次數後所估算出之晶粒大小(nm)以及應變因子(該欄內第一個值為利用 Scherrer equation 所估算出之晶粒大小,小括弧內的值為引入應變因子後經過統計估算所得到之晶粒大小,中括弧內的值為經過統計後得到的應變因子)

		40x F&R	60x F&R	80x F&R	100x F&R
Zr ₇₅ Al ₂₅	Zr	20.66 (38.37) [0.75%]	19.47 (61.37) [1.15%]	14.67 (3.92) [-2.86%]	15.84 (45.72) [1.37%]
	Al	21.54 (71.47) [0.99%]	18.01 (853.30) [1.69%]	11.29 (29.34) [1.80%]	11.87 (-) [5.12%]
Zr ₆₇ Al ₃₃	Zr	19.43 (113.98) [1.40%]	18.56 (51.50) [1.15%]	18.17 (58.23) [1.24%]	16.80 (48.08) [1.27%]
	Al	27.85 (-) [1.11%]	18.88 (59.40) [1.08%]	14.87 (73.48) [1.63%]	14.56 (20.02) [0.53%]
Zr ₅₀ Al ₅₀	Zr	19.93 (32.50) [0.64%]	17.31 (65.66) [1.40%]	17.44 (-) [1.97%]	16.35 (112.65) [1.73%]
	Al	35.46 (251.36) [0.71%]	21.21 (293.39) [1.29%]	17.09 (39.57) [0.97%]	13.58 (26.13) [1.04%]
Zr ₃₃ Al ₆₇	Zr	18.40 (-) [1.93%]	18.80 (206.83) [1.61%]	16.43 (-) [2.21%]	16.37 (53.92) [1.38%]
	Al	31.72 (133.30) [0.69%]	25.45 (-) [1.43%]	20.37 (98.24) [1.14%]	17.50 (54.07) [1.15%]
Zr ₂₅ Al ₇₅	Zr	18.63 (190.57) [1.60%]	17.63 (8933.94) [1.89%]	18.59 (115.81) [1.53%]	16.51 (161.28) [1.79%]
	Al	31.74 (134.43) [0.69%]	27.06 (148.40) [0.89%]	21.89 (129.13) [1.11%]	17.47 (37.84) [0.88%]

表 3.6 鋯-鎳五組試片在經過不同加工次數後所估算出之晶粒大小(nm)以及應變因子(該欄內第一個值為利用 Scherrer equation 所估算出之晶粒大小,小括弧內的值為引入應變因子後經過統計估算所得到之晶粒大小,中括弧內的值為經過統計後得到的應變因子)

		40x F&R	60x F&R	80x F&R	100x F&R	120x F&R
Zr ₇₅ Ni ₂₅	Zr	14.03 (13.25) [0.04%]	9.36 (8.68) [0.28%]	8.20 (9.93) [1.23%]	7.32 (14.75) [3.33%]	5.65 (14.35) [4.04%]
	Ni	18.61 (53.27) [1.16%]	11.65 (16.23) [0.79%]	9.64 (-) [3.58%]	10.17 (18.57) [1.33%]	8.80 (17.48) [1.67%]
Zr ₆₇ Ni ₃₃	Zr	13.98 (40.29) [1.41%]	10.15 (32.30) [2.24%]	7.64 (13.80) [2.25%]	7.47 (10.72) [2.34%]	4.40 (9.12) [4.61%]
	Ni	16.02 (-) [2.63%]	12.34 (16.85) [0.68%]	9.40 (9.70) [0.16%]	9.60 (-) [4.17%]	5.36 (-) [1.19%]
Zr ₅₀ Ni ₅₀	Zr	15.71 (33.87) [1.06%]	10.04 (371.94) [3.25%]	7.98 (-) [5.34%]	8.76 (10.60) [0.95%]	7.52 (8.41) [0.76%]
	Ni	18.75 (16.74) [-0.17%]	12.75 (42.14) [1.72%]	10.81 (24.82) [1.78%]	10.86 (22.90) [1.57%]	8.57 (19.26) [2.10%]
Zr ₃₃ Ni ₆₇	Zr	17.78 (72.47) [1.28%]	8.51 (11.76) [1.72%]	8.24 (9.40) [1.13%]	8.81 (177.59) [4.57%]	6.93 (65.29) [5.69%]
	Ni	22.31 (27.57) [0.27%]	13.06 (11.79) [-0.11%]	12.24 (12.25) [0.06%]	11.81 (10.32) [-0.10%]	9.49 (7.12) [-0.94%]
Zr ₂₅ Ni ₇₅	Zr	16.06 (50.68) [1.28%]	9.91 (64.57) [2.92%]	8.00 (9.80) [1.57%]	7.36 (-) [6.15%]	5.73 (-) [9.81%]
	Ni	20.45 (35.08) [0.66%]	13.41 (14.42) [0.36%]	11.50 (12.02) [0.26%]	9.52 (-) [7.73%]	7.62 (403.79) [4.10%]

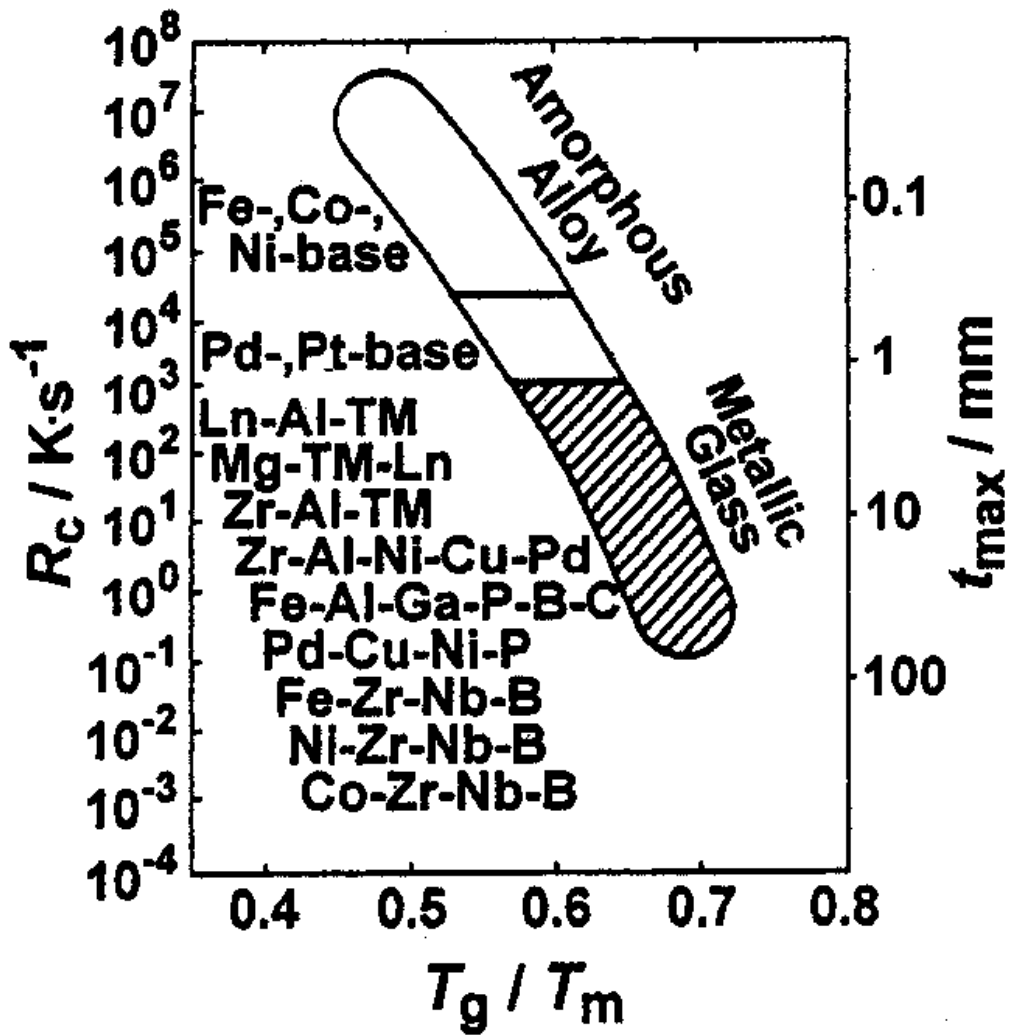


圖 1.1 臨界冷卻速率、最大成品厚度及正規化玻璃轉換溫度 T_g/T_m (T_g : 玻璃轉換溫度; T_m : 液相溫度) 間的關係^[4-8]

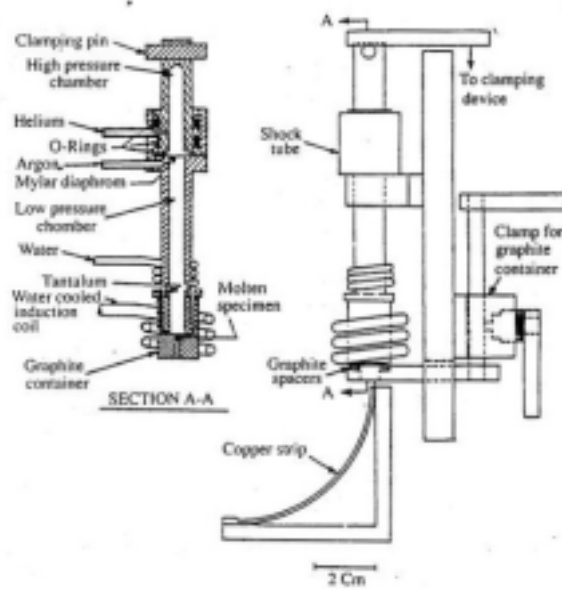


圖 1.2 撞擊激冷法(Splat quenching method)示意圖^[12]

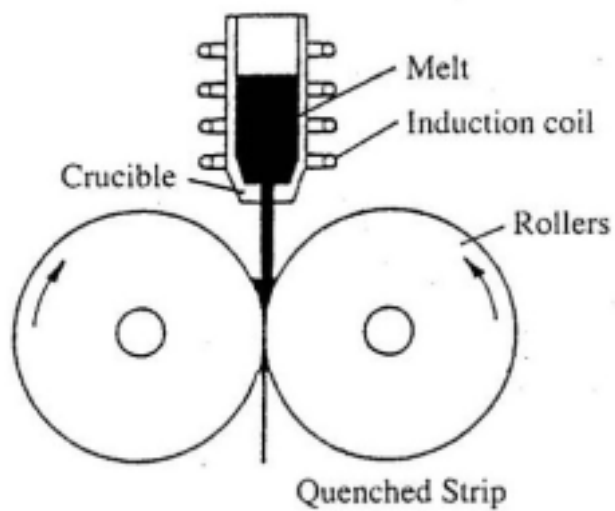


圖 1.3 雙輪連續急冷法(Twin roller quenching)示意圖^[13]

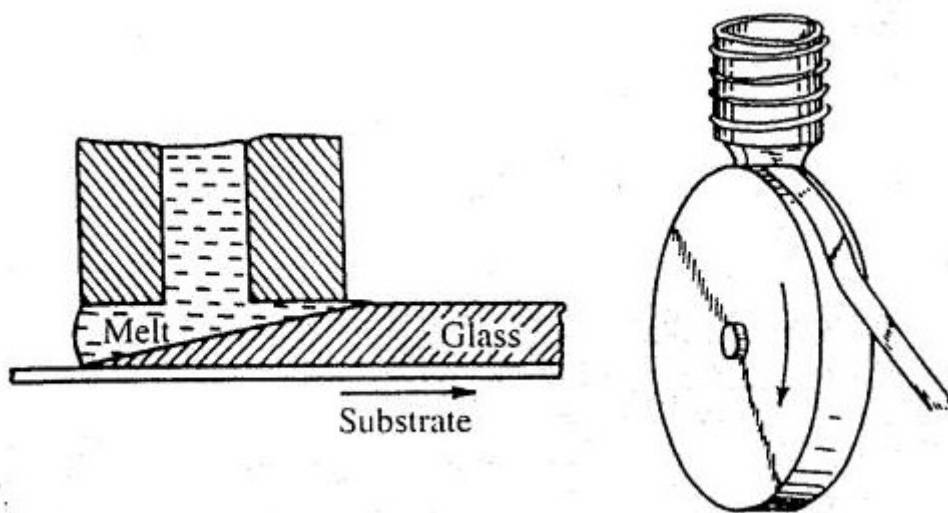


圖 1.4 平面流鑄法(Planar flow casting process)示意圖^[13]

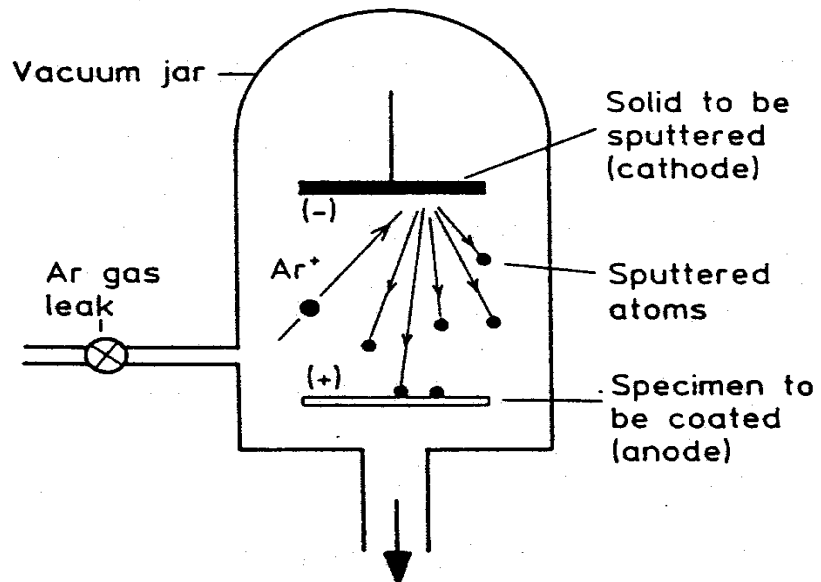
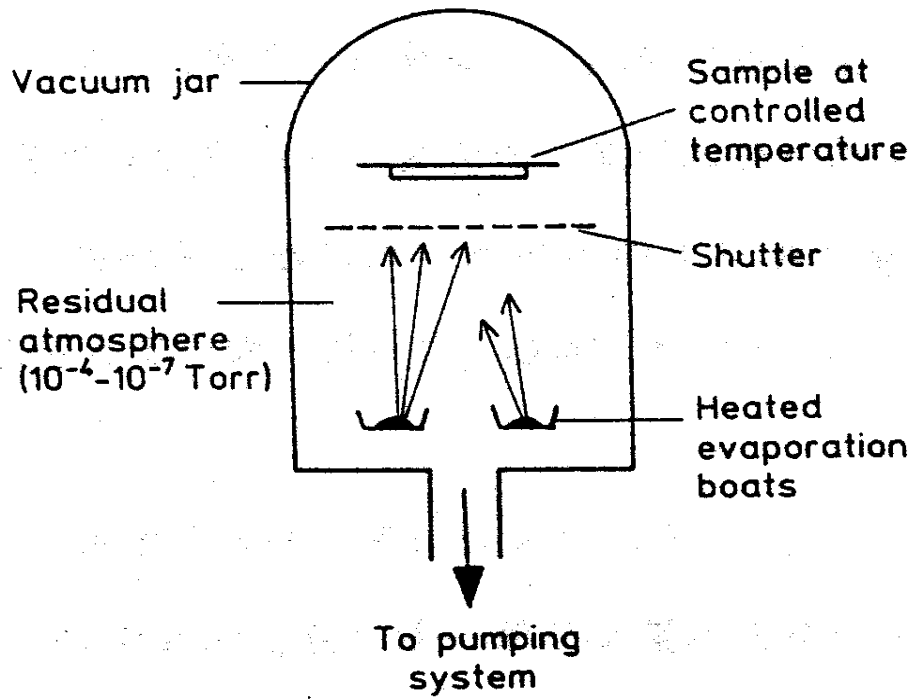


圖 1.5 蒸鍍法(Thermal evaporation)^[14]以及濺射法(Sputtering)^[15]示意圖

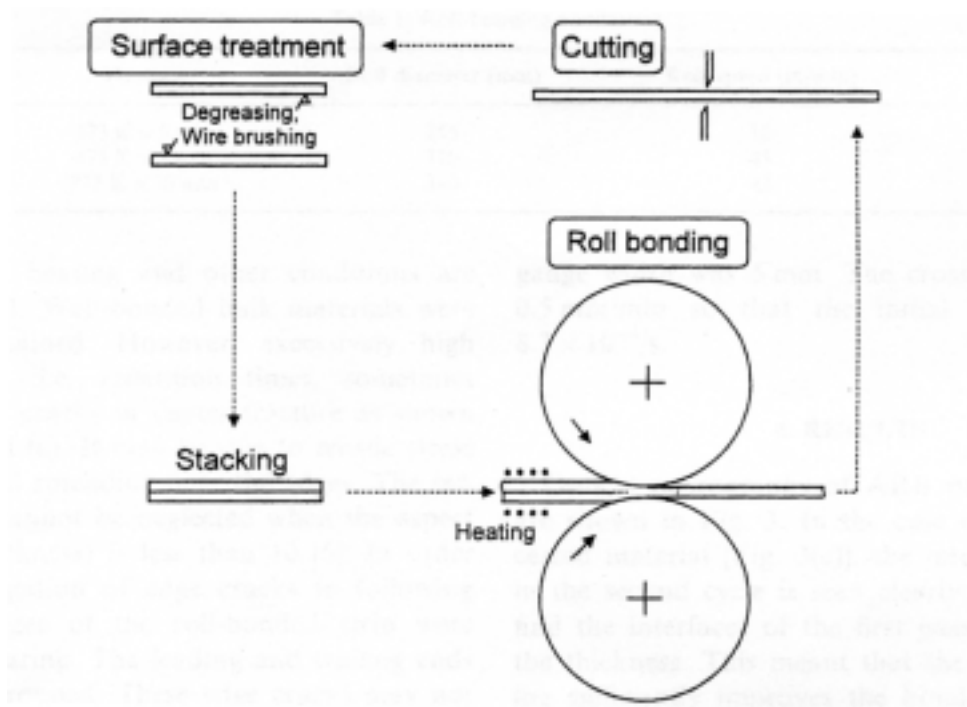


圖 1.6 反覆壓延(Accumulative roll-bonding, ARB)示意圖^[19]

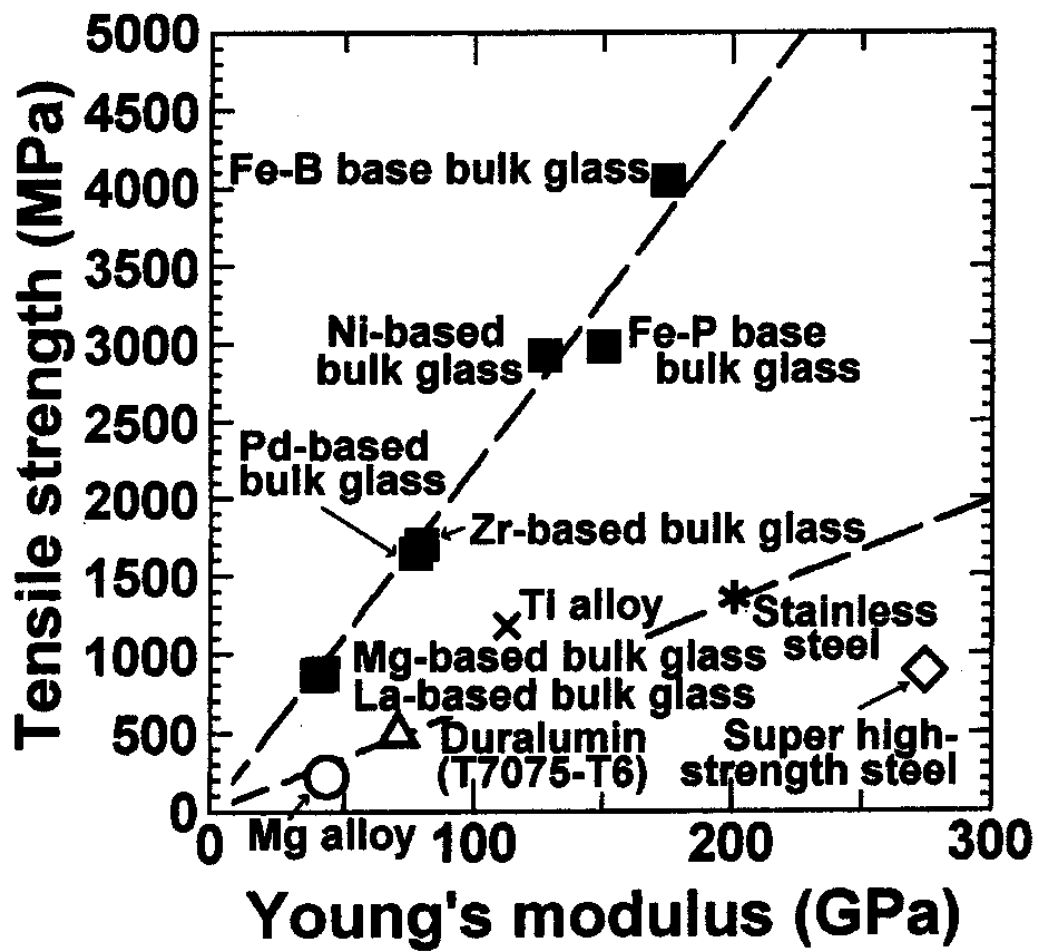


圖 1.7 非晶質材料拉伸強度與楊氏模數的關係圖^[30]

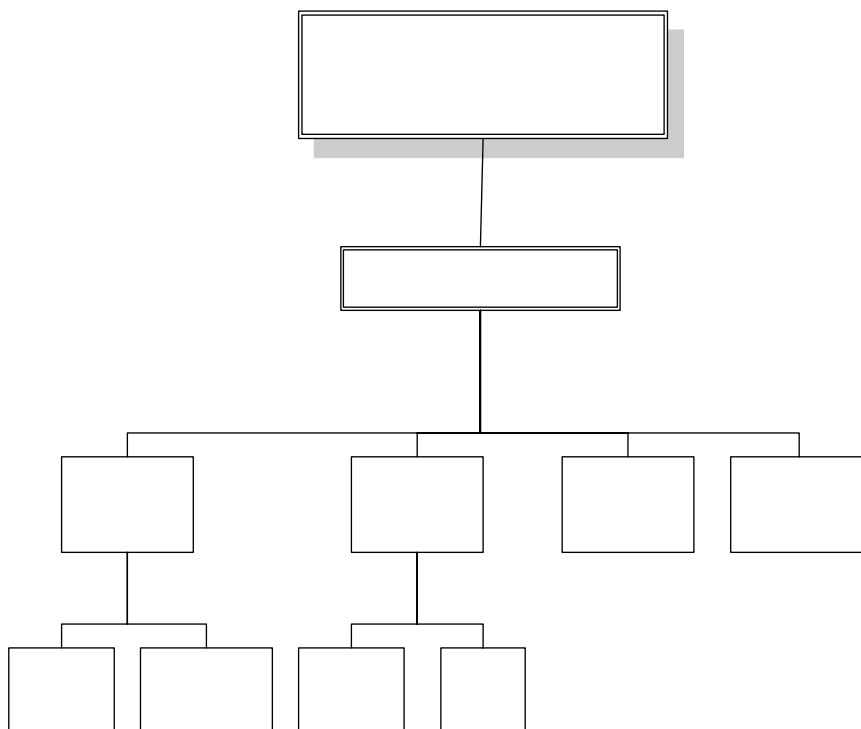


圖 2.1 實驗流程圖

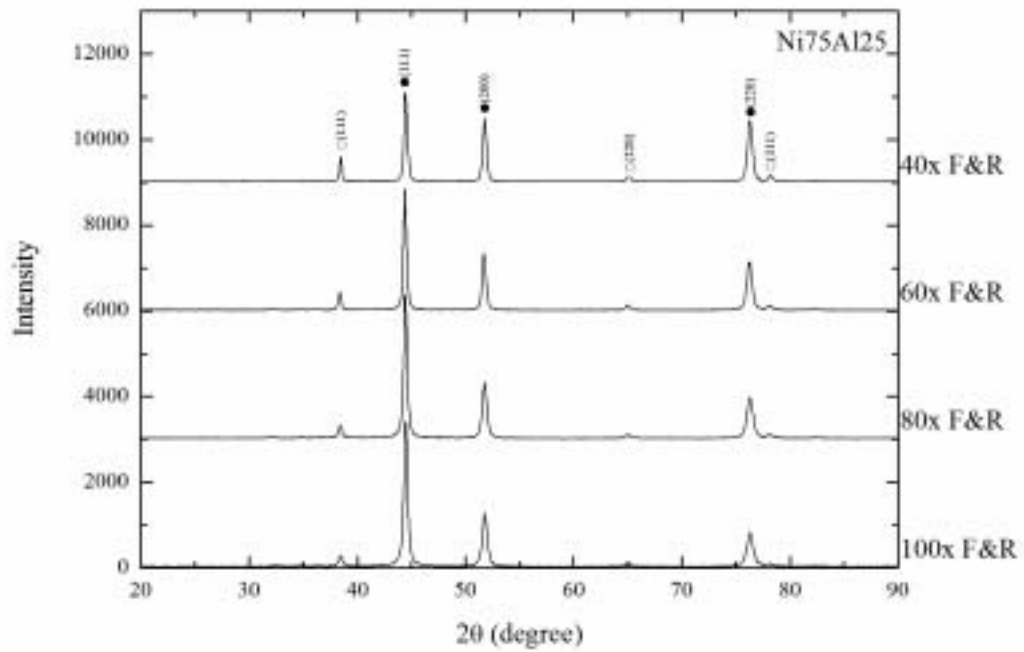


圖 3.1 Ni₇₅Al₂₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Al (FCC)， = Ni (FCC)

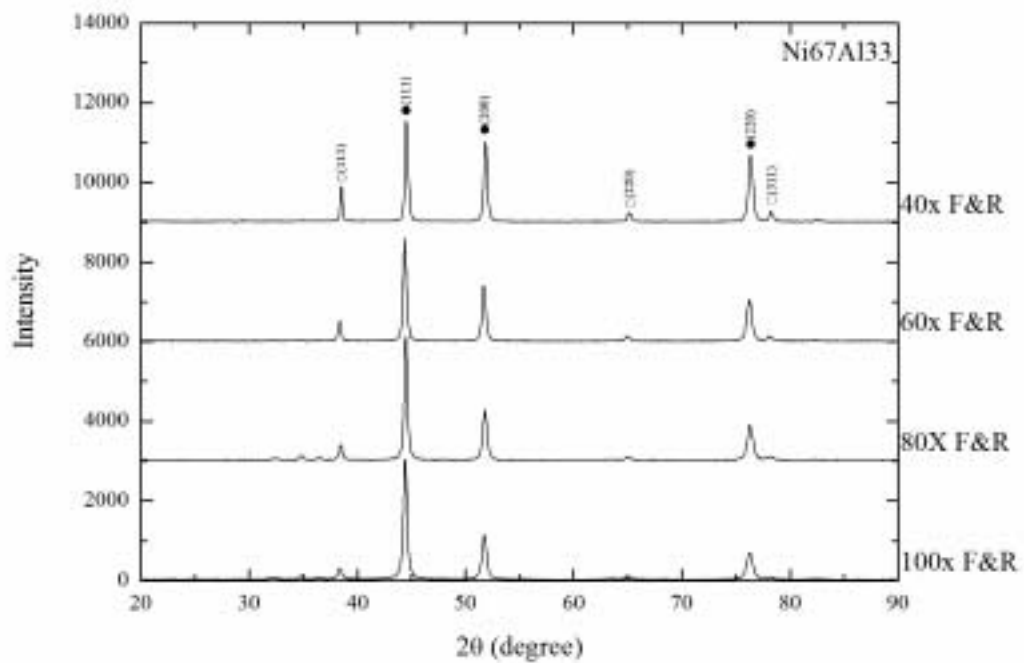


圖 3.2 Ni₆₇Al₃₃ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Al (FCC)， = Ni (FCC)

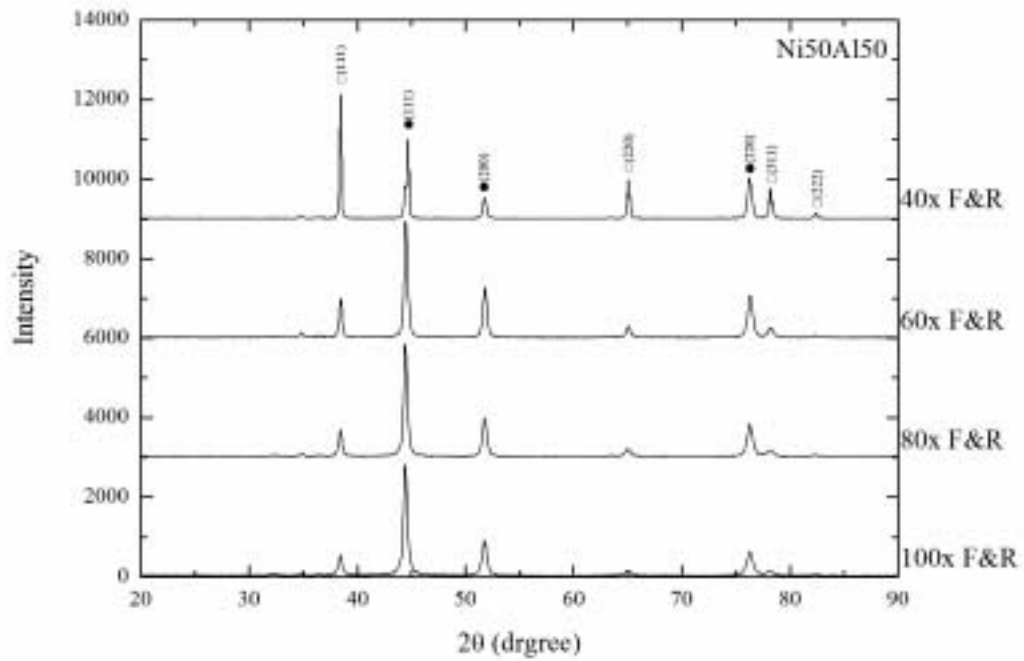


圖 3.3 Ni₅₀Al₅₀ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Al (FCC)， = Ni (FCC)

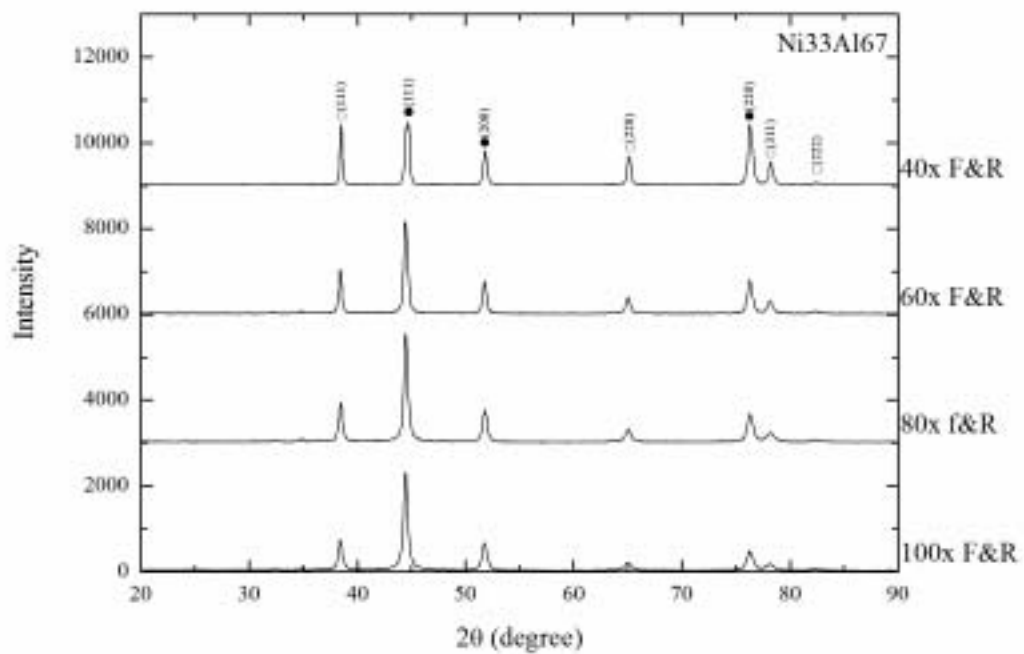


圖 3.4 Ni₃₃Al₆₇ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Al (FCC)， = Ni (FCC)

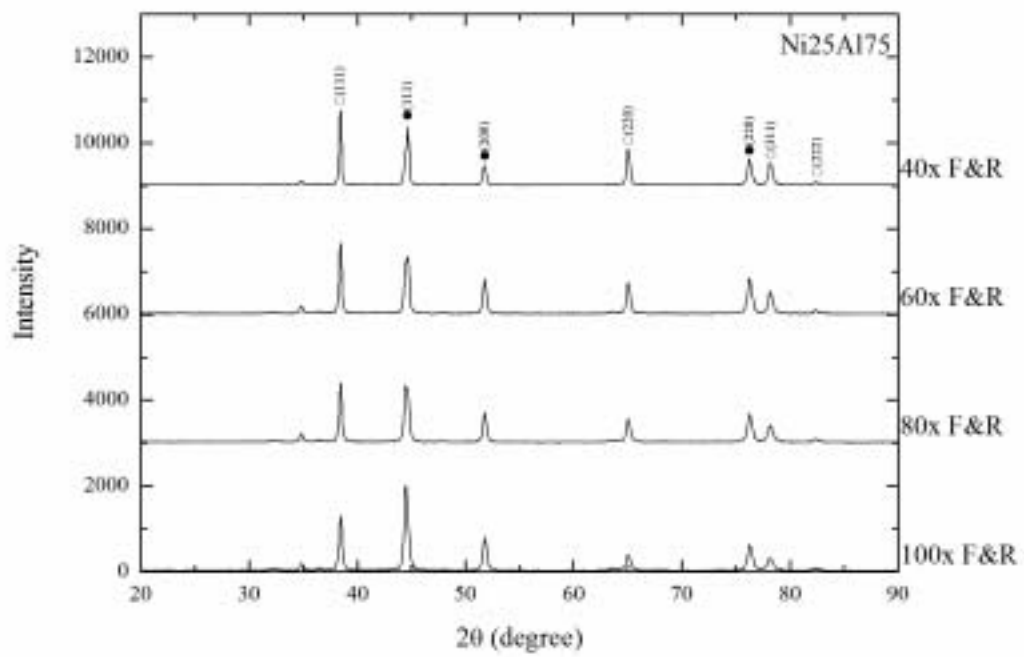


圖 3.5 Ni₂₅Al₇₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖，○ = Al (FCC)，● = Ni (FCC)

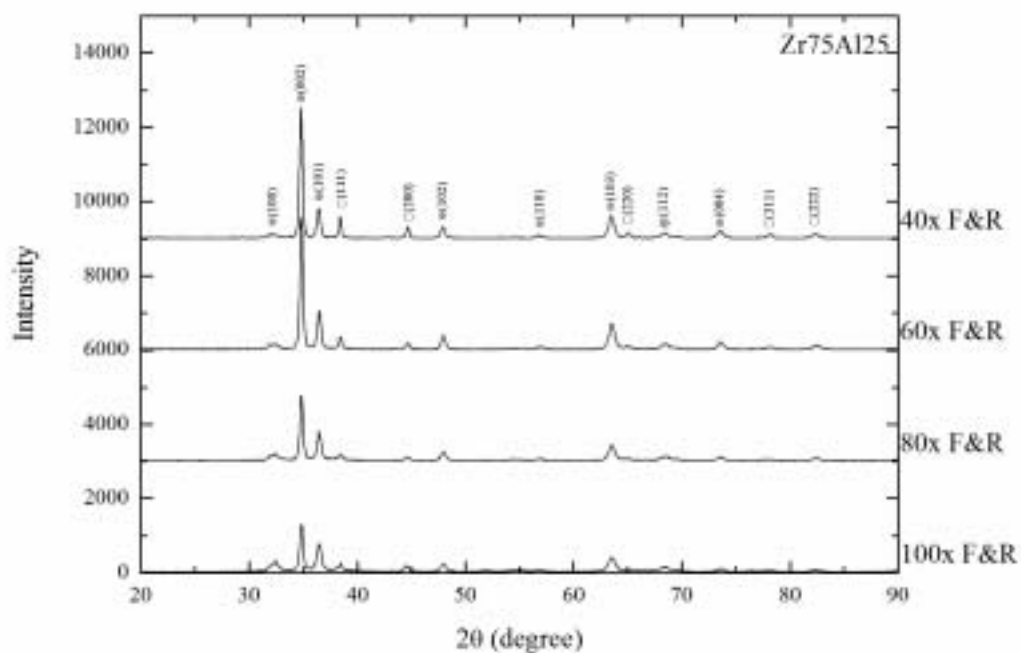


圖 3.6 Zr₇₅Al₂₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Zr (HCP)， = Al (FCC)，
其中 Zr 之(100)即為(10 $\bar{1}$ 0)之簡略縮寫。

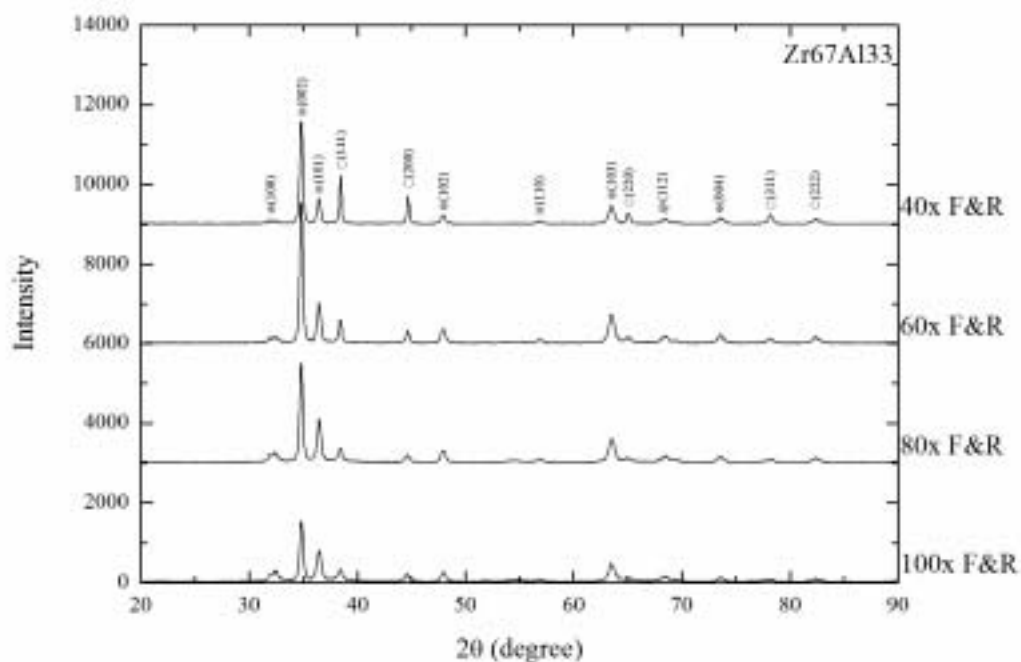


圖 3.7 Zr₆₇Al₃₃ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Zr (HCP)， = Al (FCC)

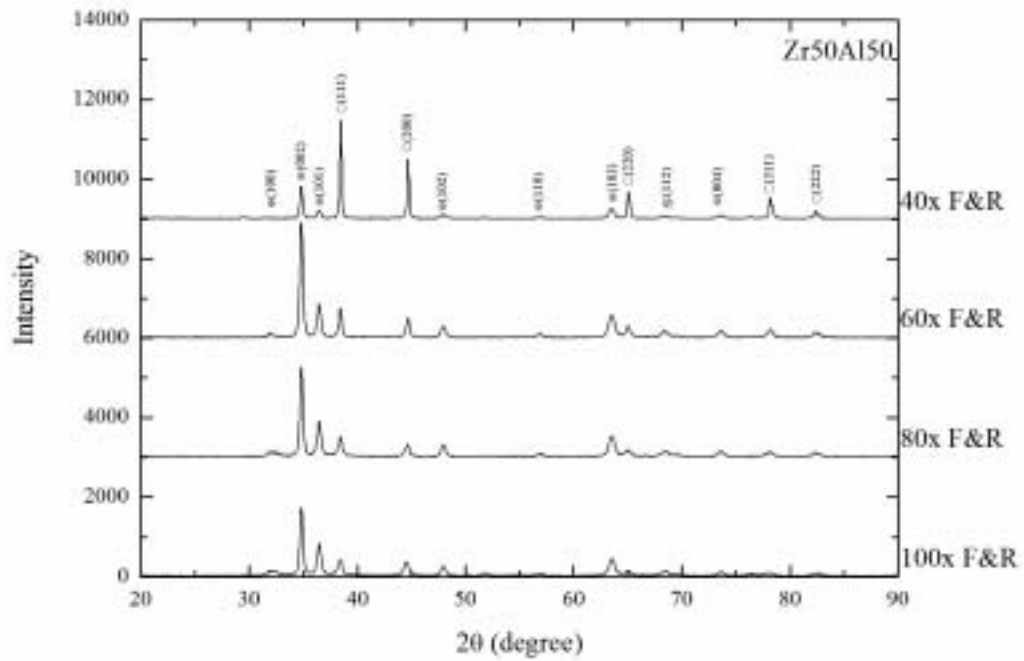


圖 3.8 Zr₅₀Al₅₀ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Zr (HCP)， = Al (FCC)

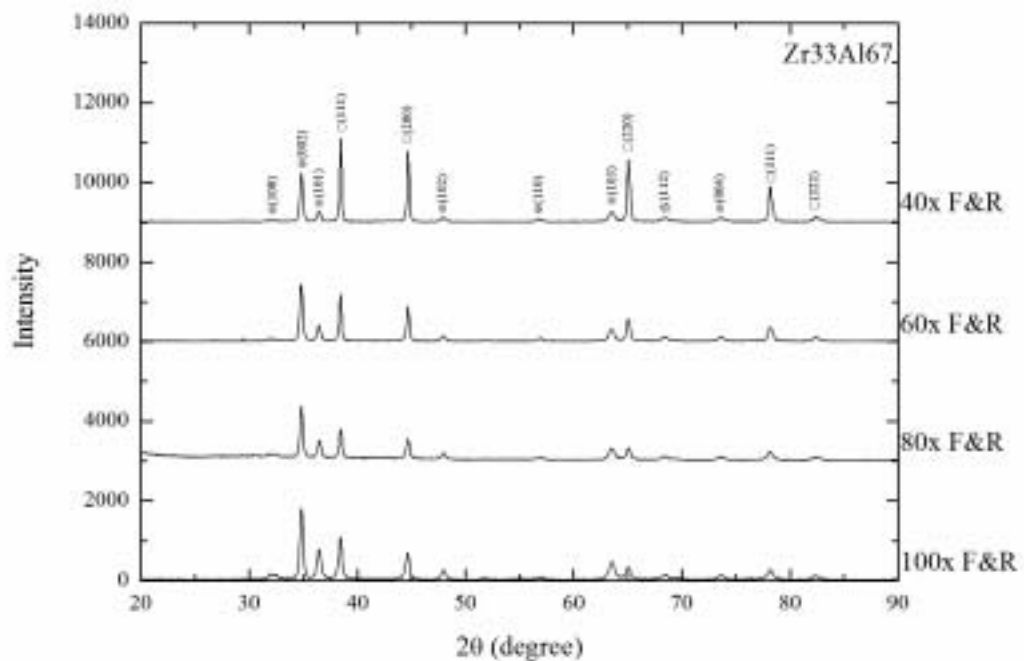


圖 3.9 Zr₃₃Al₆₇ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Zr (HCP)， = Al (FCC)

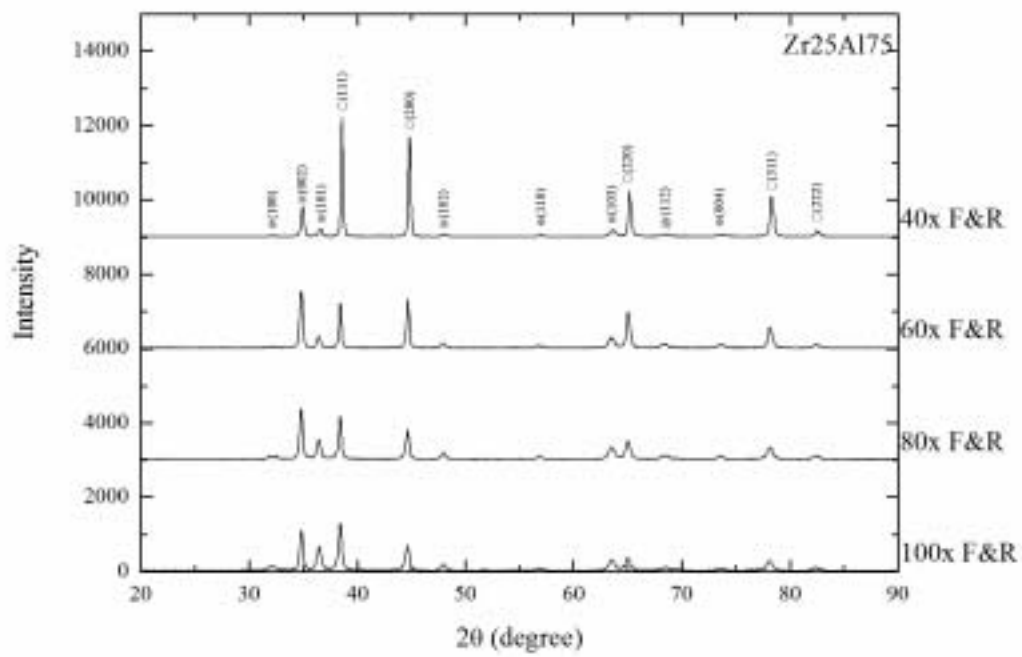


圖 3.10 $Zr_{25}Al_{75}$ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， = Zr (HCP), = Al (FCC)

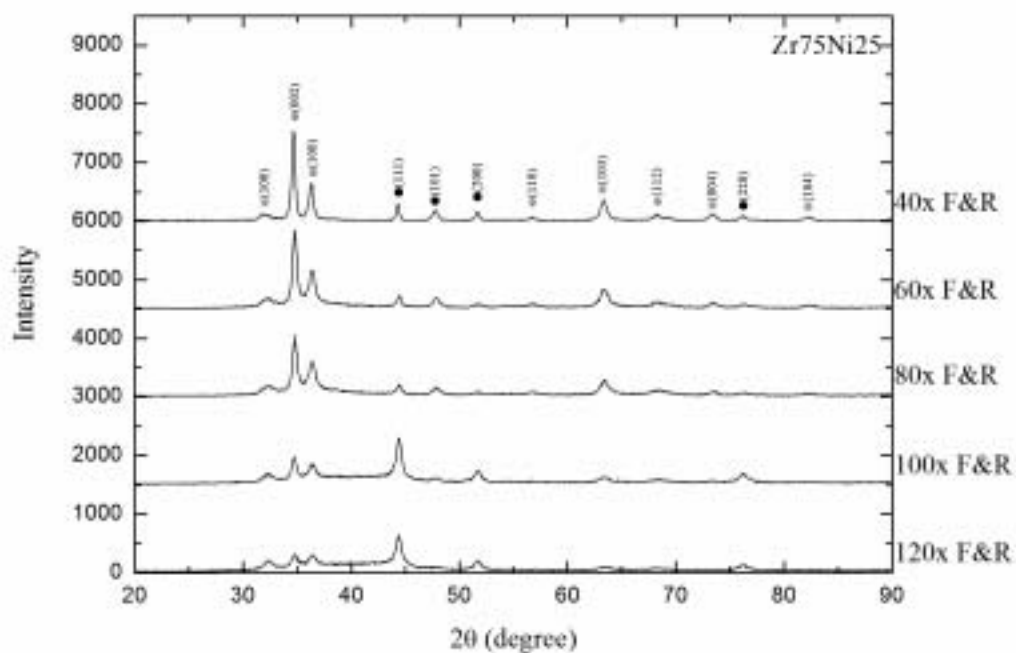


圖 3.11 Zr₇₅Ni₂₅ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， ω = Zr (HCP)， ω = Ni (FCC)

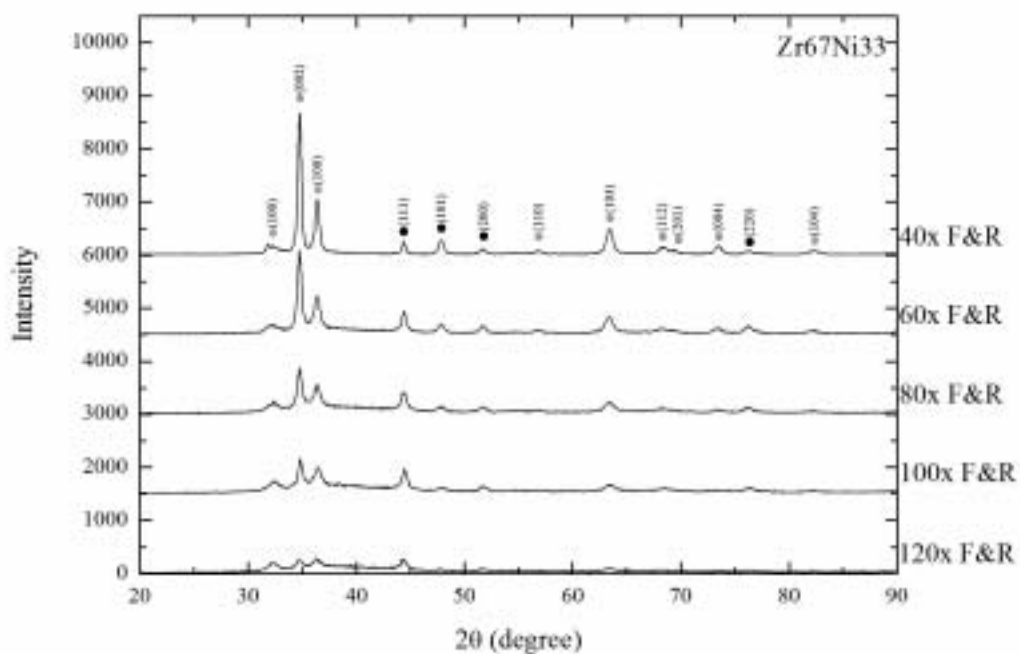


圖 3.12 Zr₆₇Ni₃₃ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， ω = Zr (HCP)， ω = Ni (FCC)

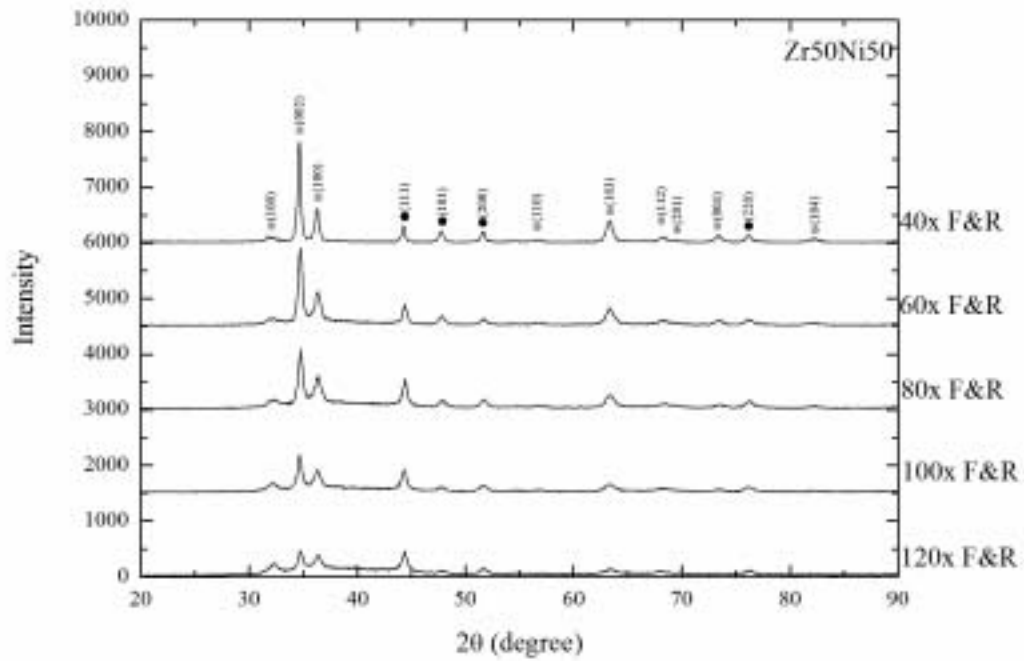


圖 3.13 Zr₅₀Ni₅₀ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， ● = Zr (HCP)， ■ = Ni (FCC)

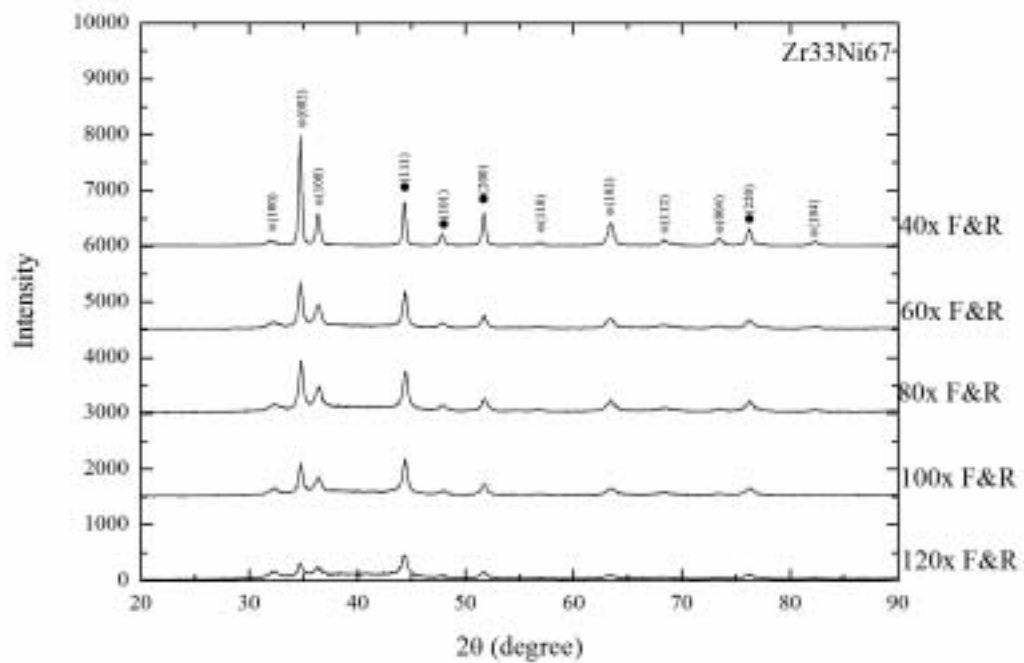


圖 3.14 Zr₃₃Ni₆₇ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖， ● = Zr (HCP)， ■ = Ni (FCC)

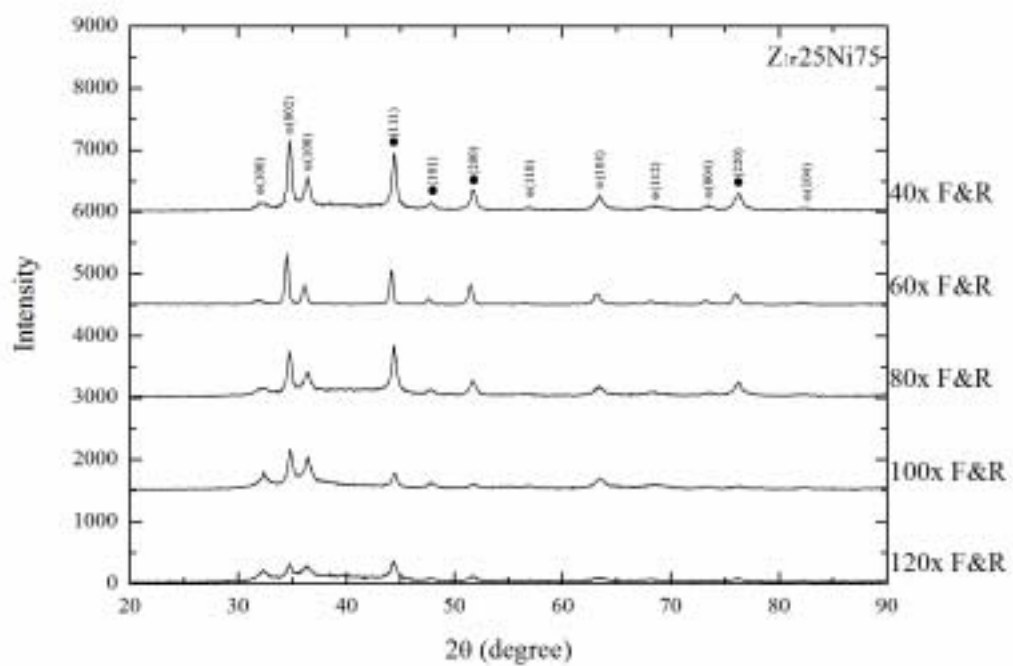


圖 3.15 $Zr_{25}Ni_{75}$ 試片在壓延加工後的 X 光繞射圖, α = Zr (HCP), β = Ni (FCC)

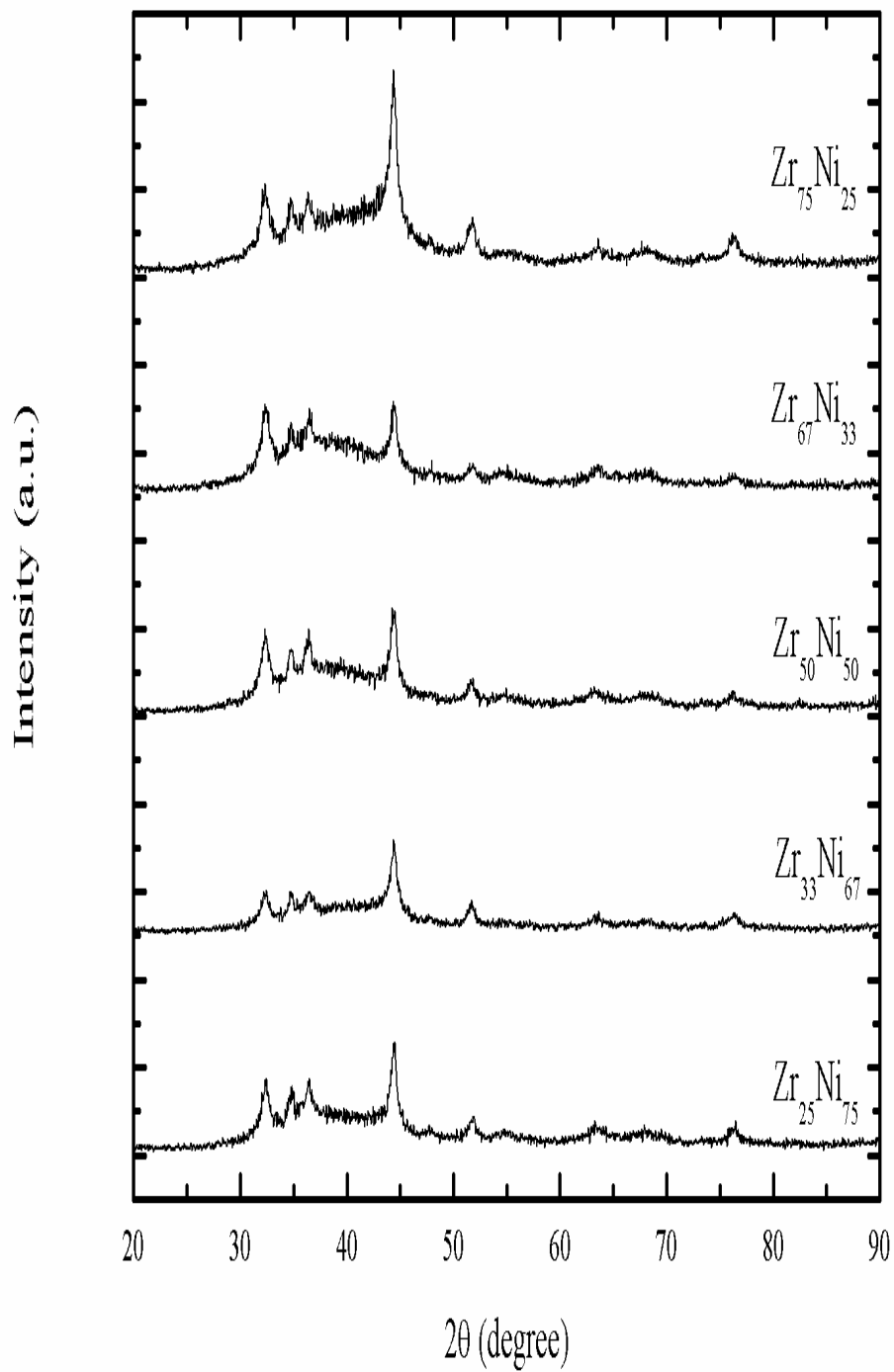


圖 3.16 鈳-鎳合金試片經過 160 道壓延加工後的 X 光繞射圖

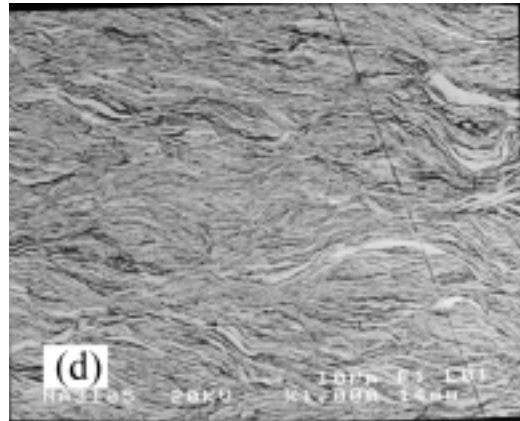
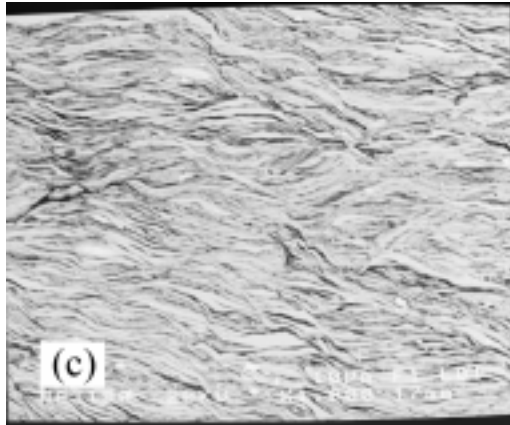
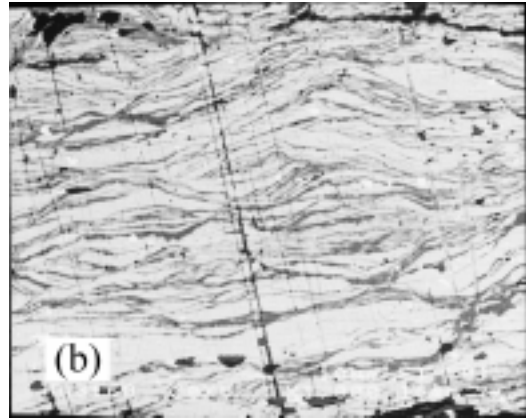
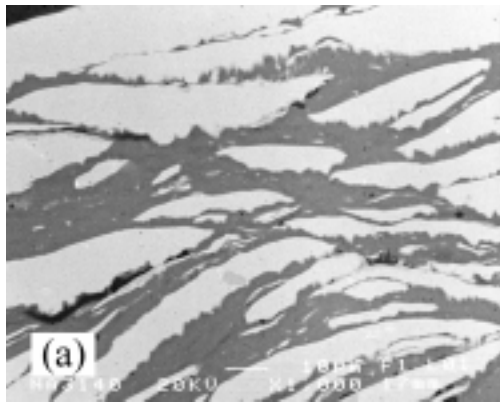


圖 3.17 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80, (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

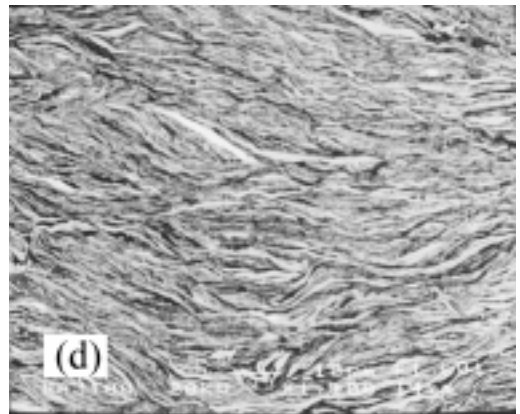
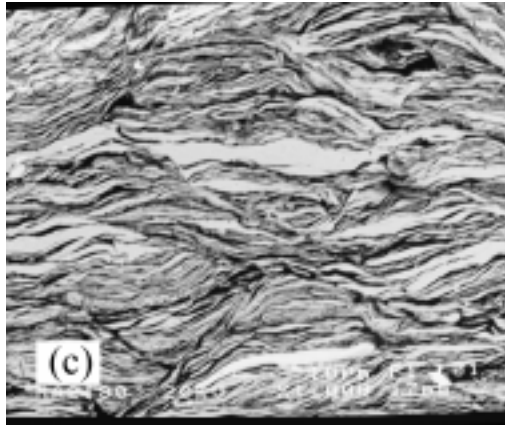
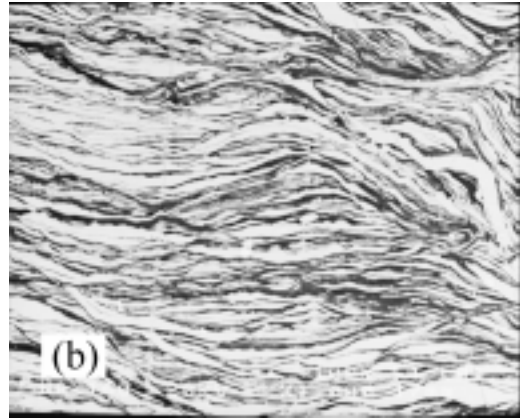
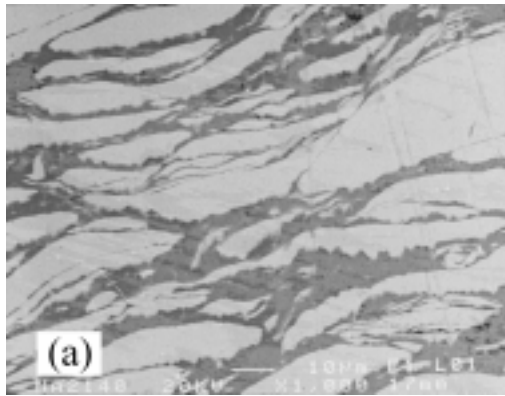


圖 3.18 $\text{Ni}_{67}\text{Al}_{33}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

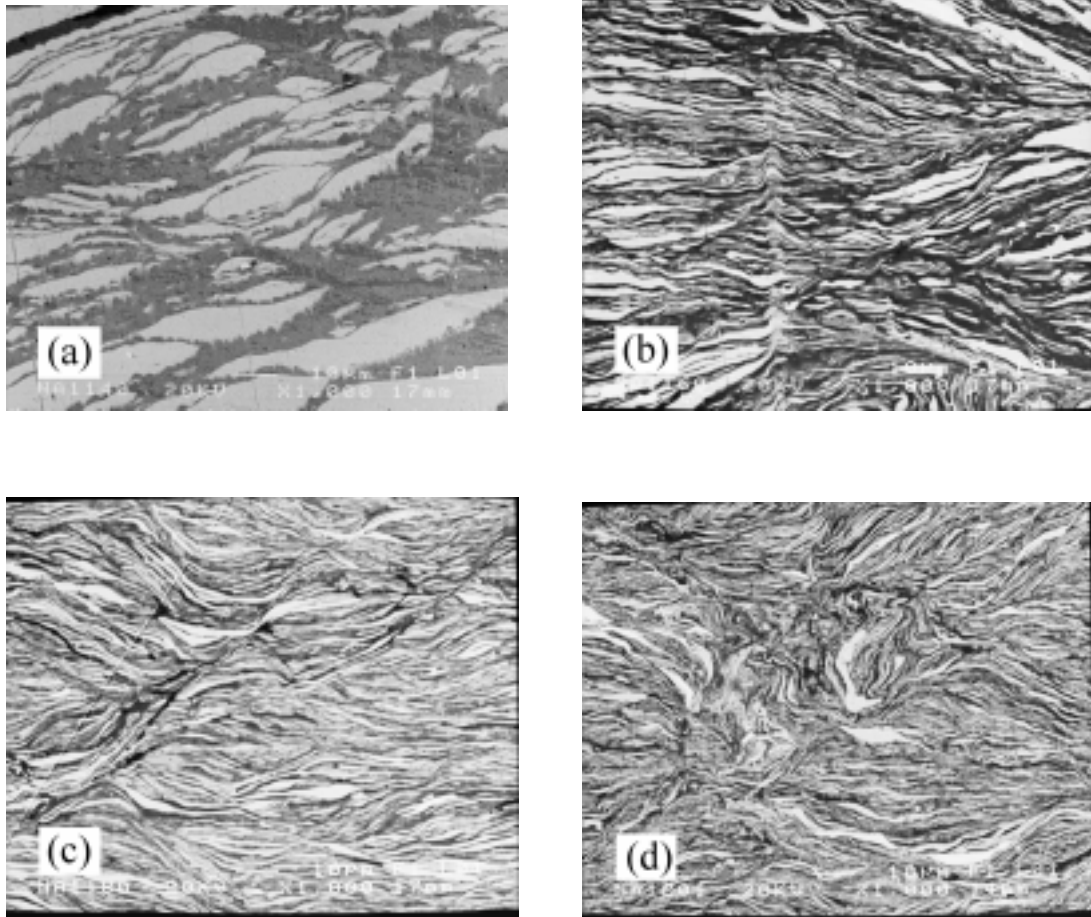


圖 3.19 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

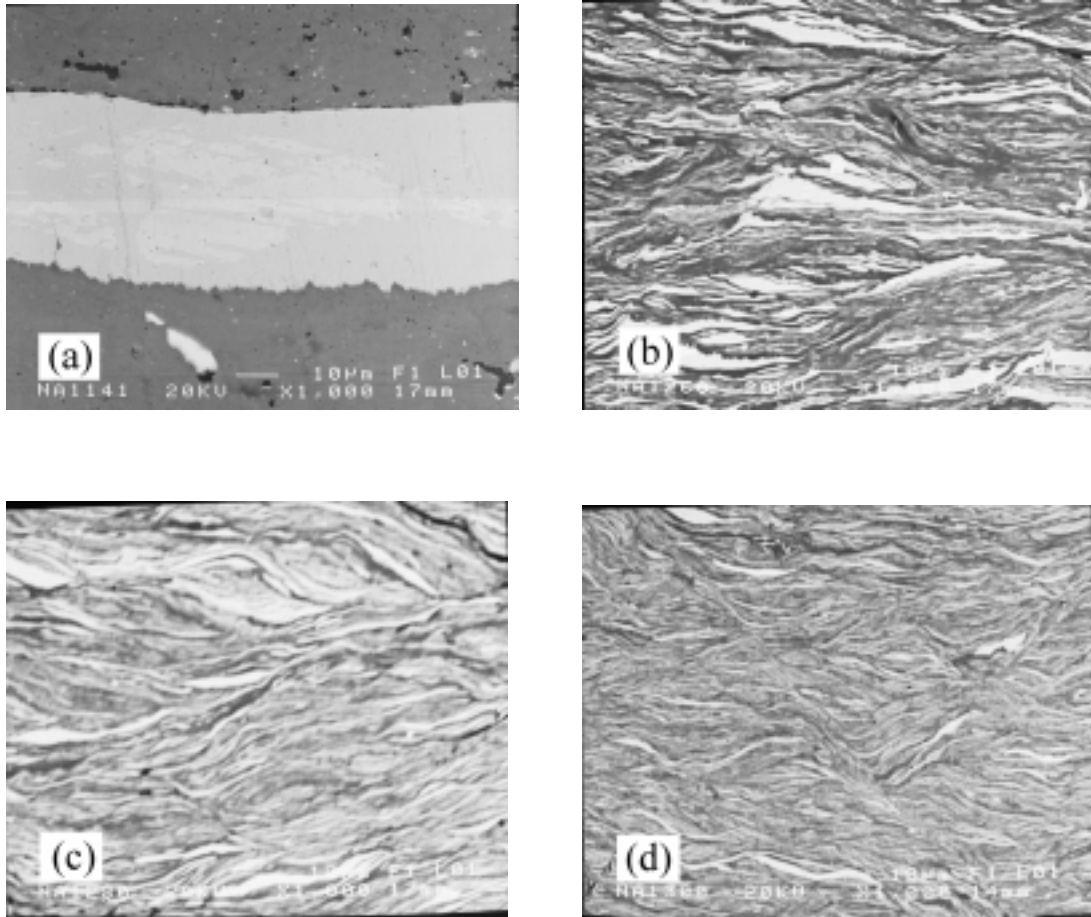


圖 3.20 $\text{Ni}_{33}\text{Al}_{67}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

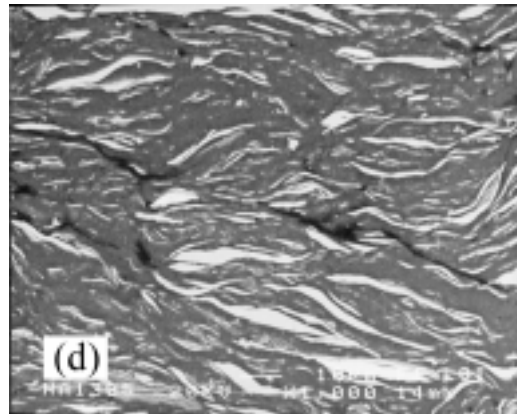
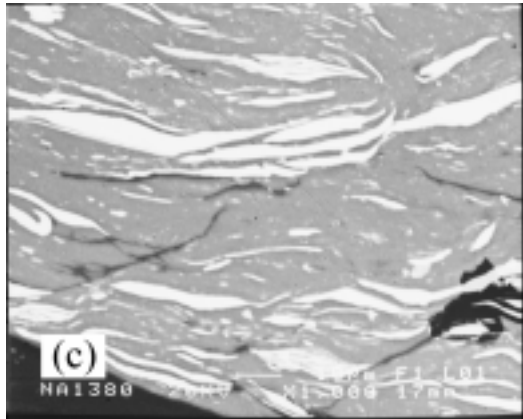
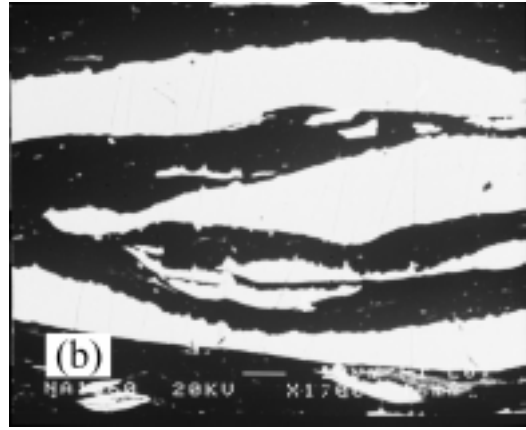
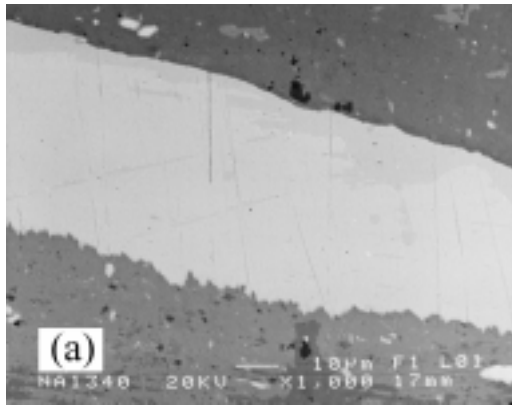


圖 3.21 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80, (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

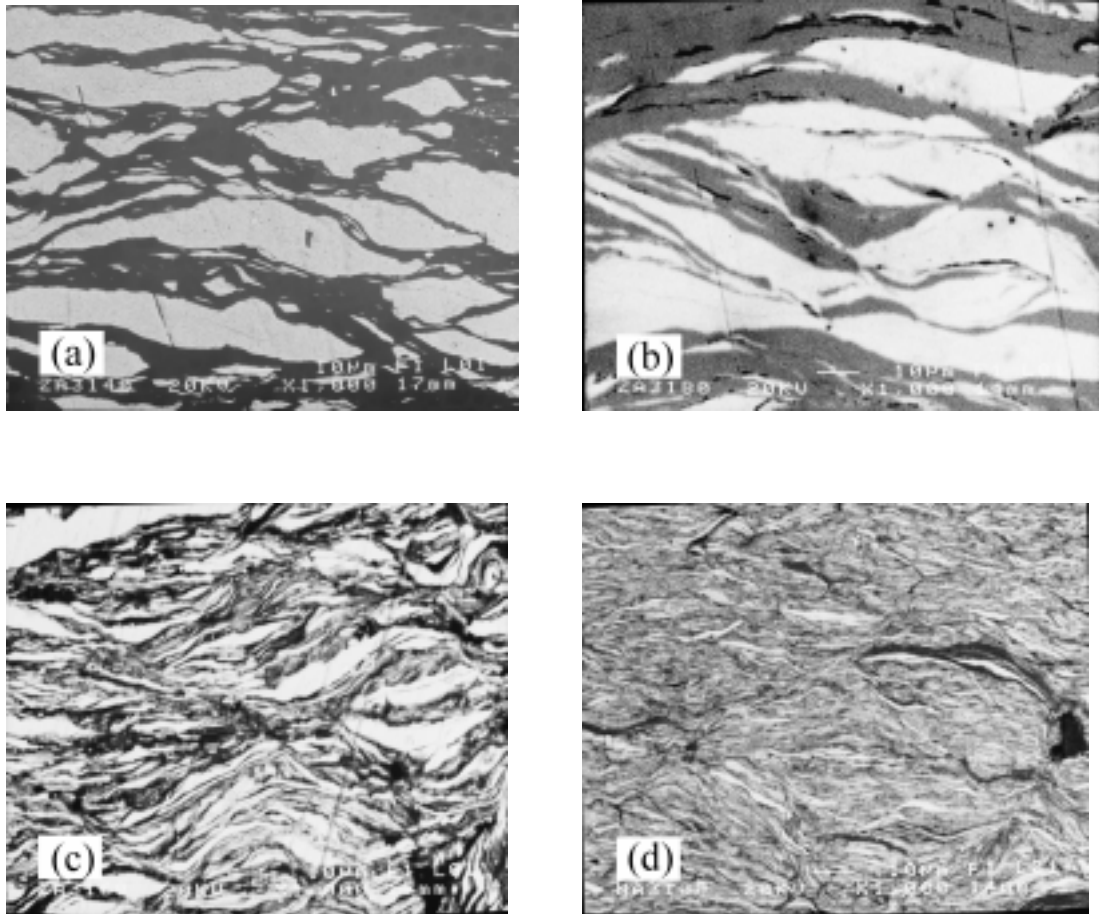


圖 3.22 $Zr_{75}Al_{25}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

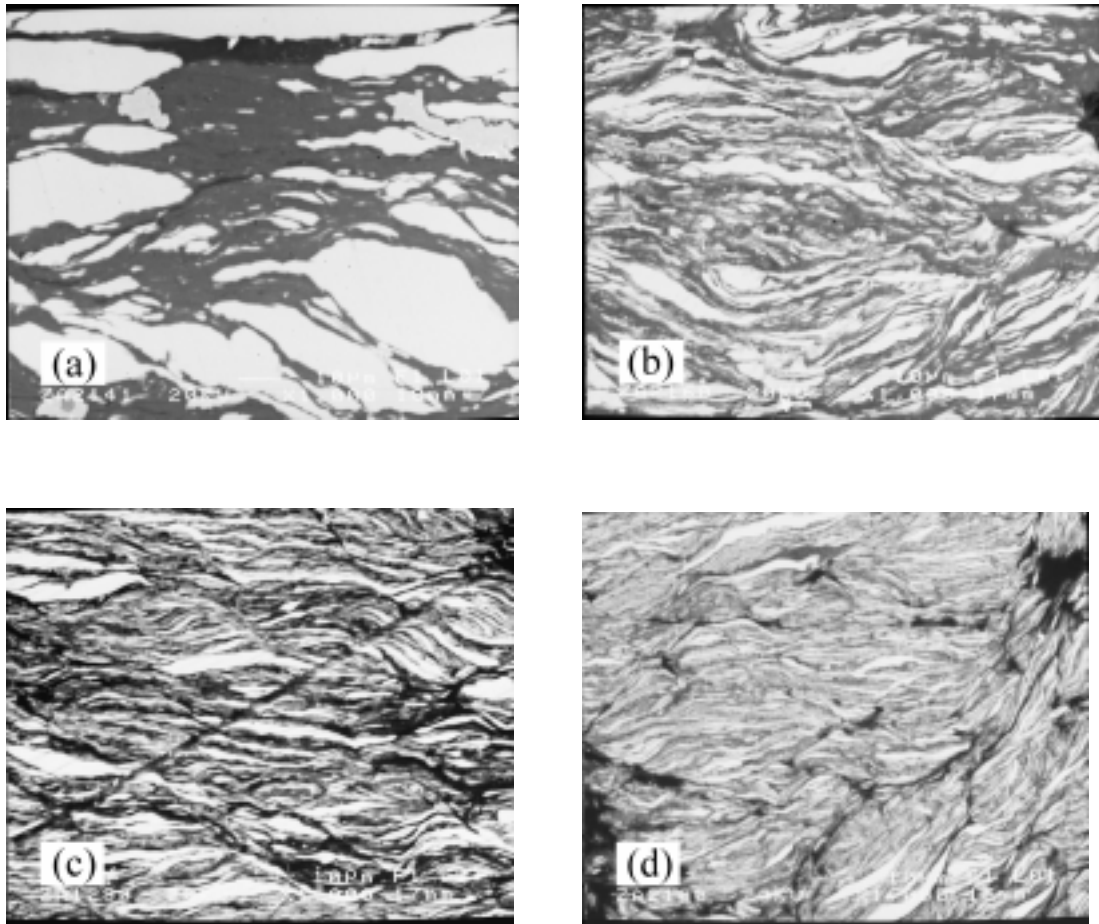


圖 3.23 Zr₆₇Al₃₃ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

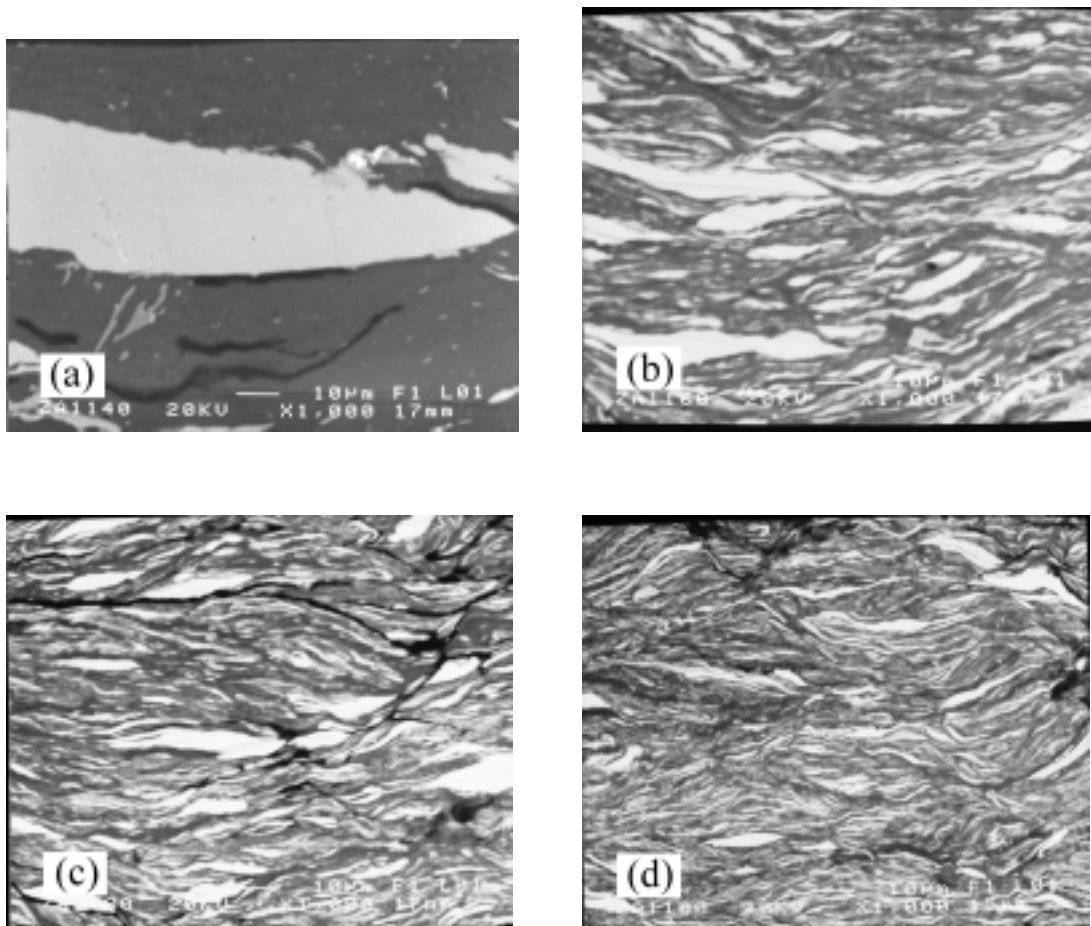


圖 3.24 Zr₅₀Al₅₀ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

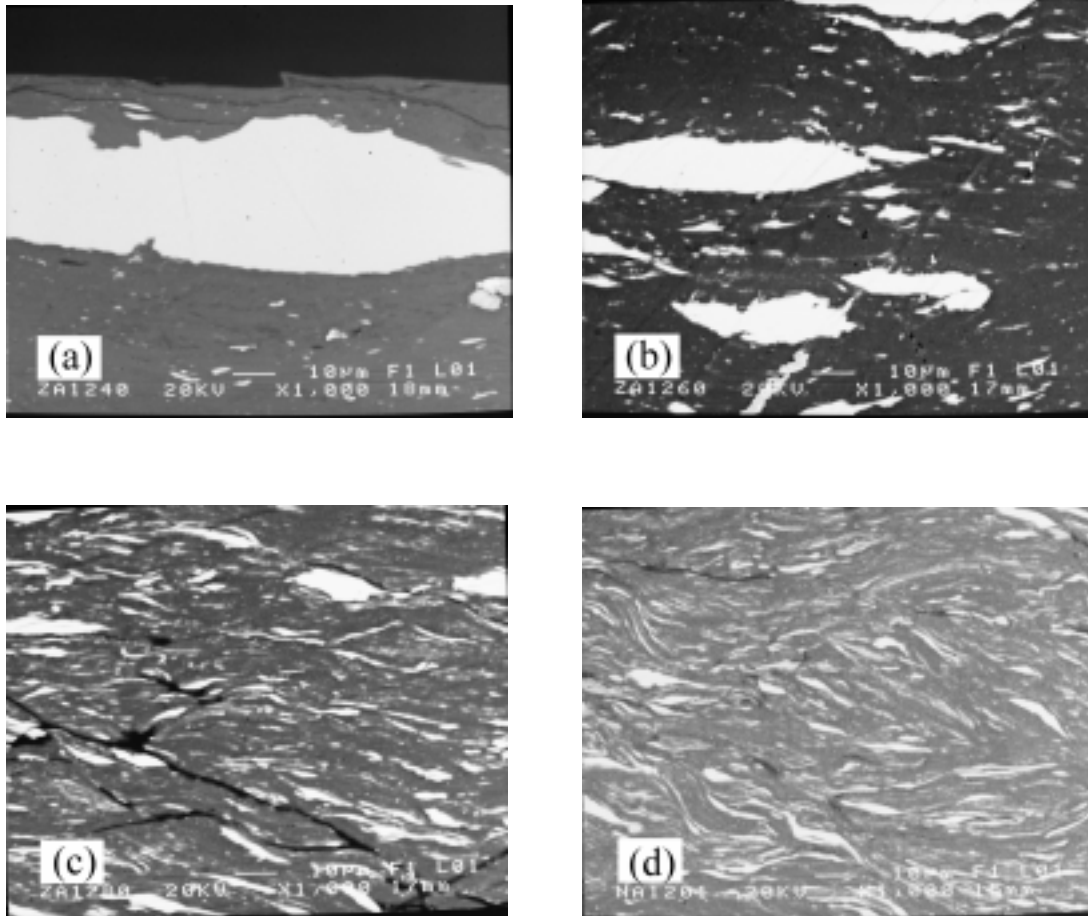


圖 3.25 $Zr_{33}Al_{67}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

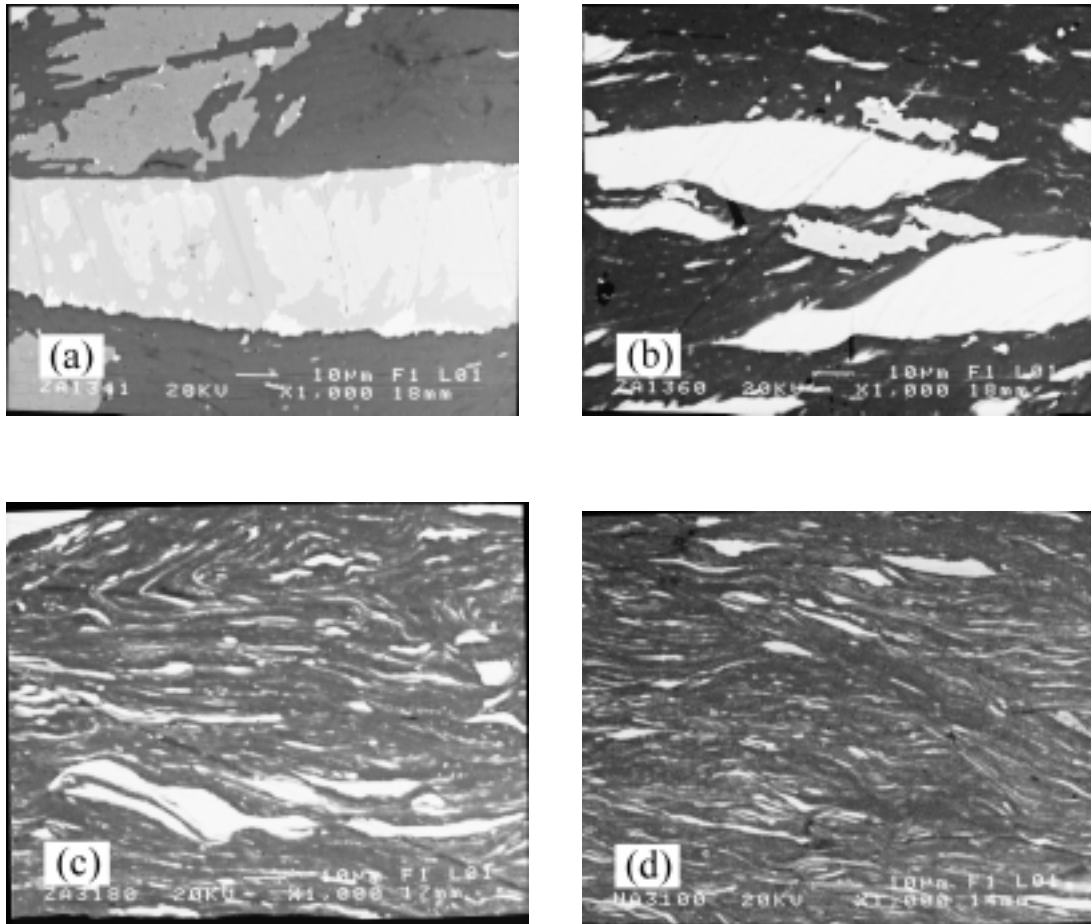


圖 3.26 $Zr_{25}Al_{75}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

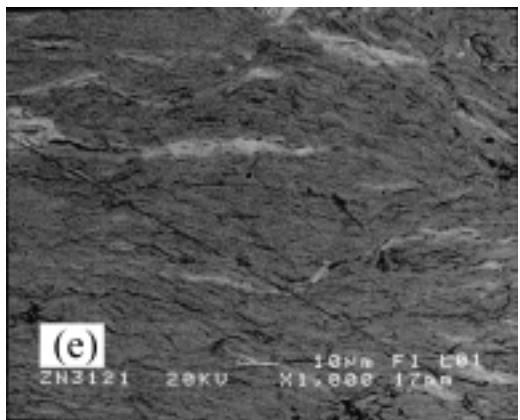
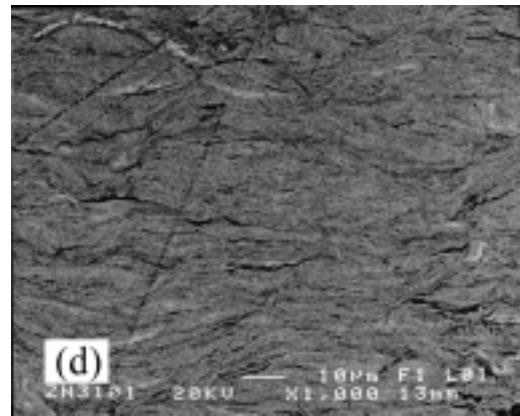
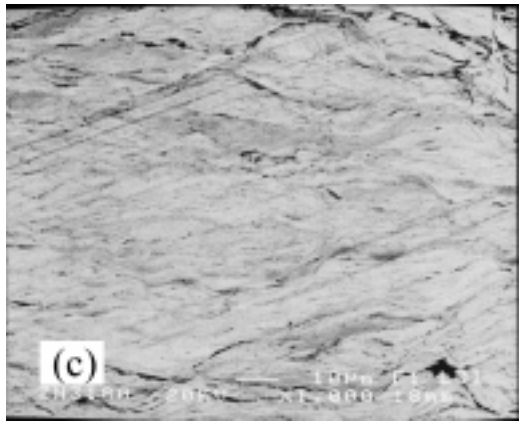
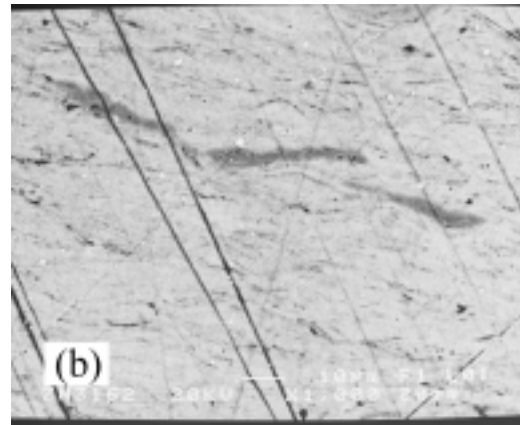
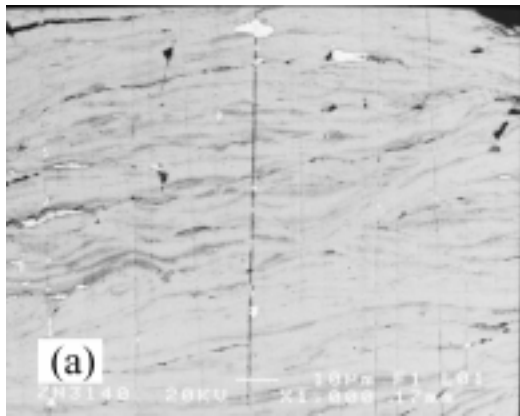


圖 3.27 $Zr_{75}Ni_{25}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80, (d) 100, (e) 120 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

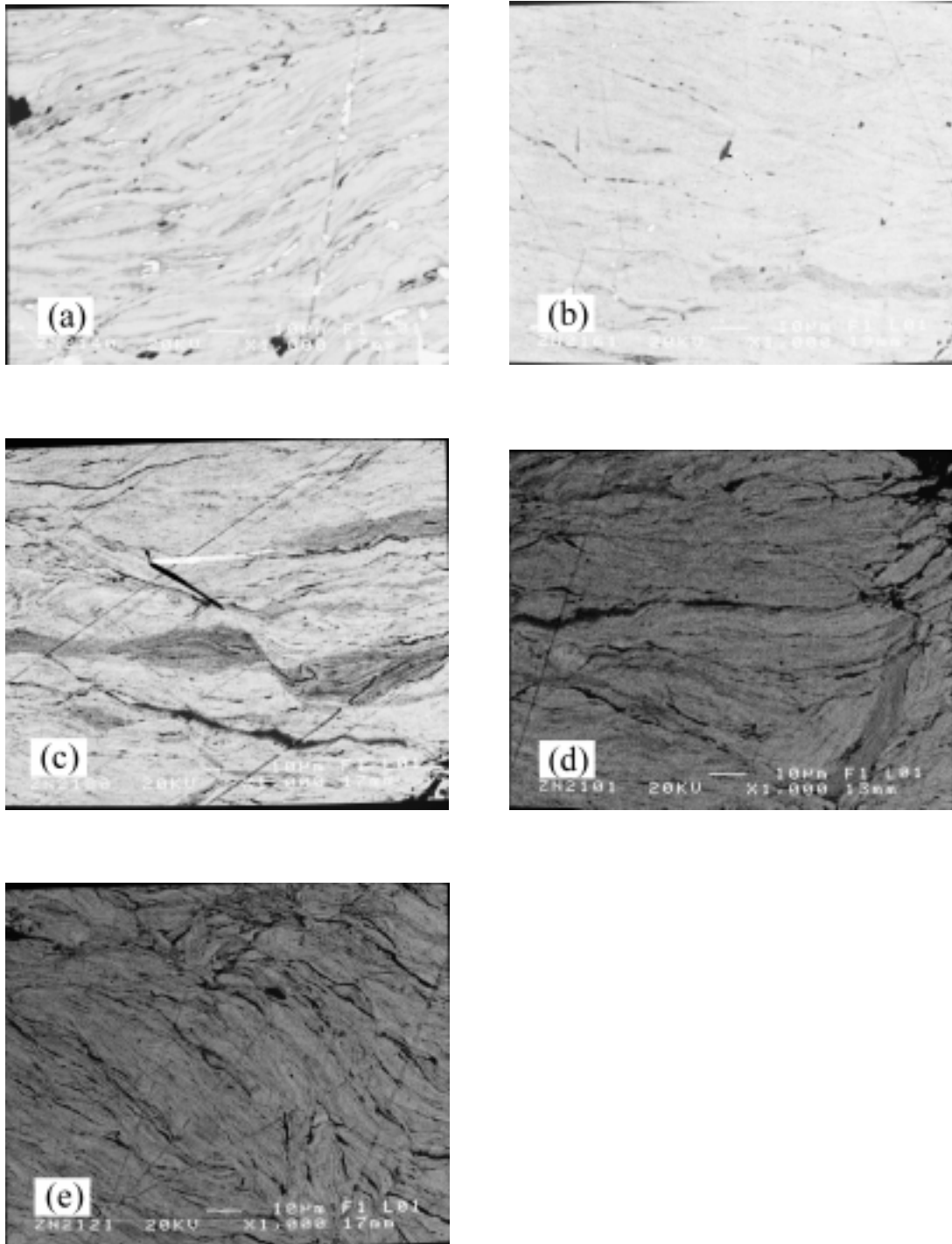


圖 3.28 Zr₆₇Ni₃₃ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80 , (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

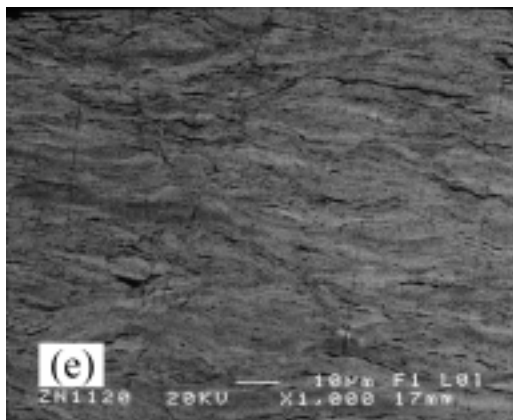
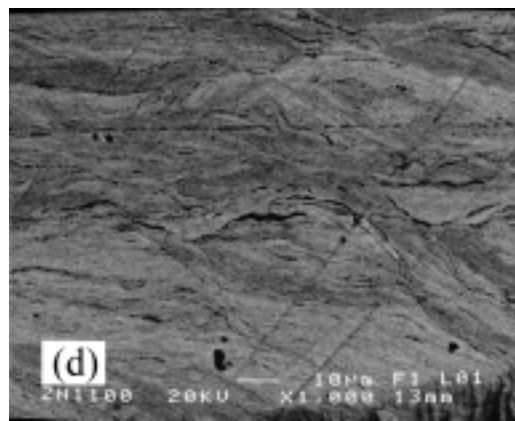
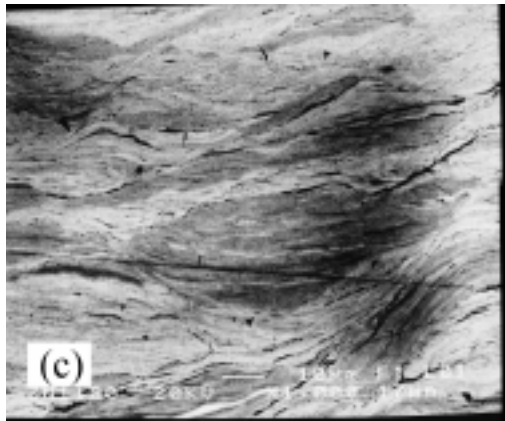
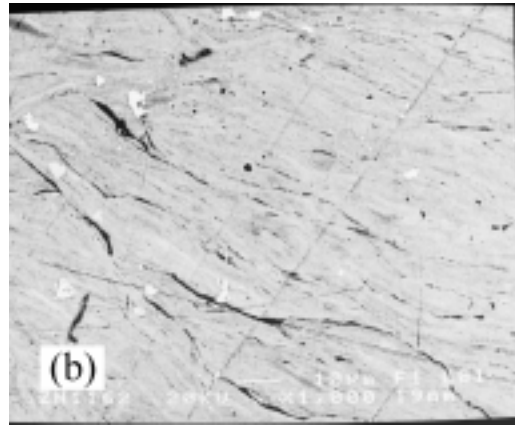
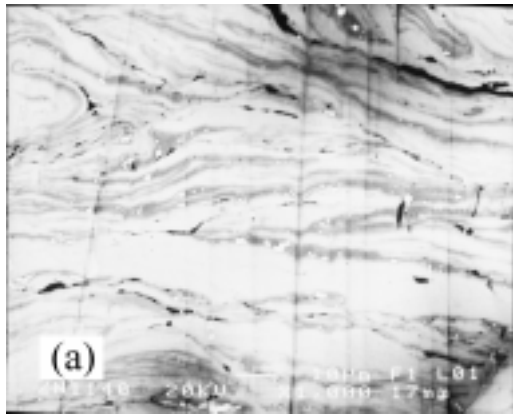


圖 3.29 $Zr_{50}Ni_{50}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80, (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

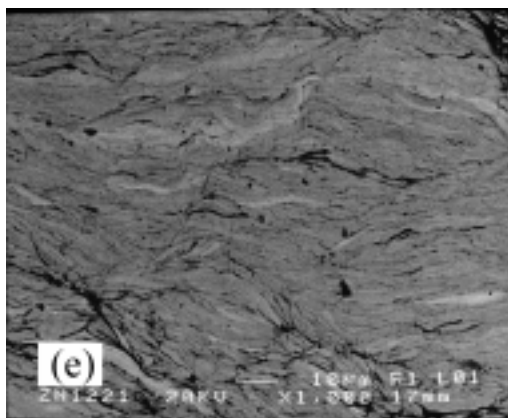
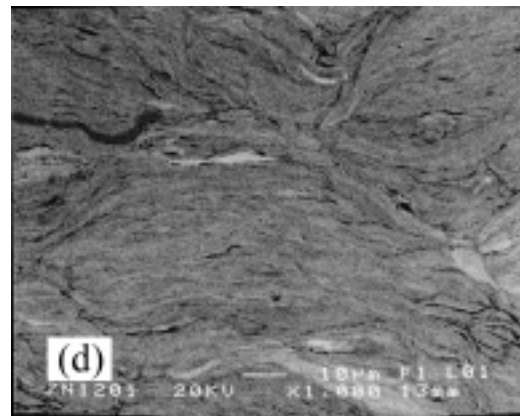
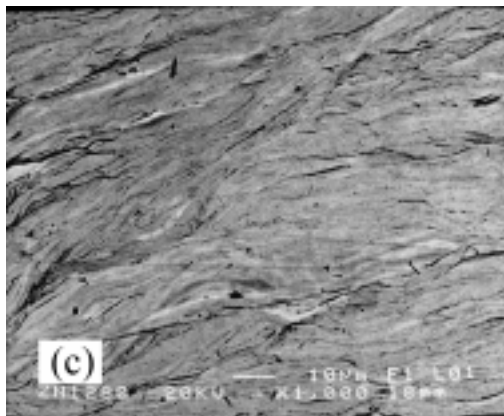
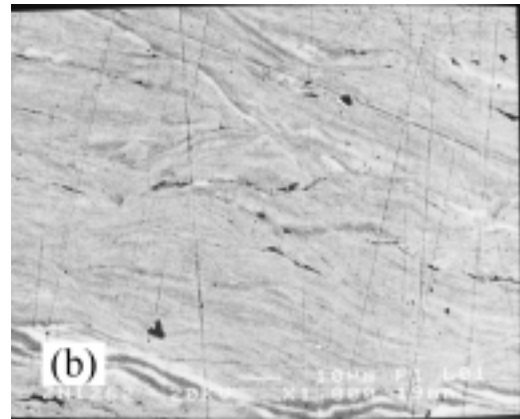
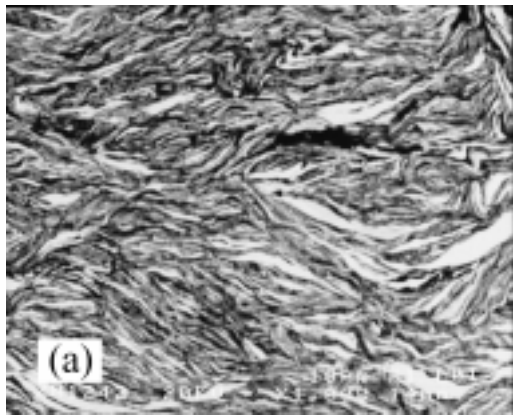


圖 3.30 $Zr_{33}Ni_{67}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80, (d) 100, (e)120 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

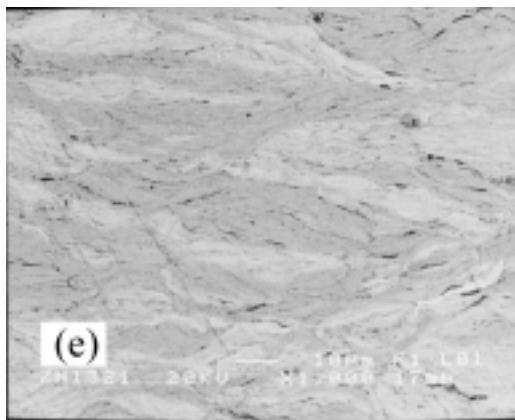
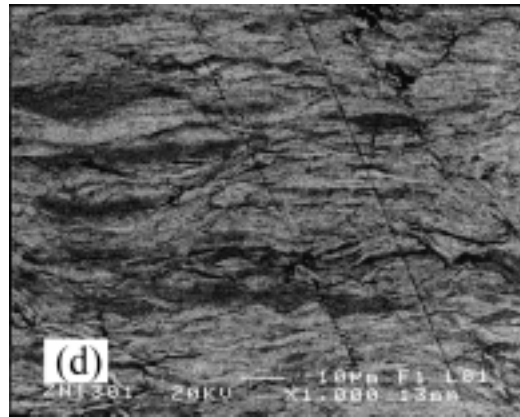
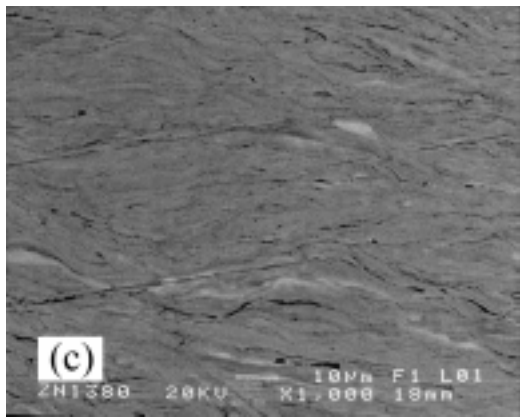
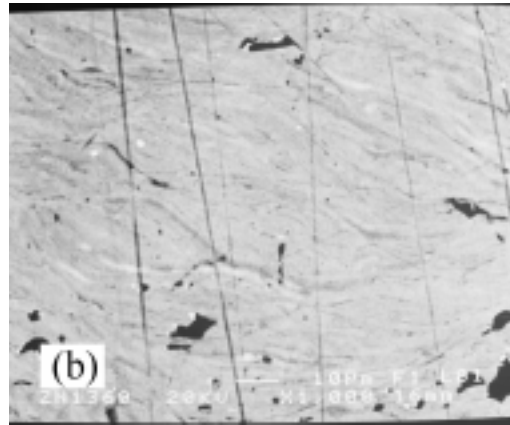
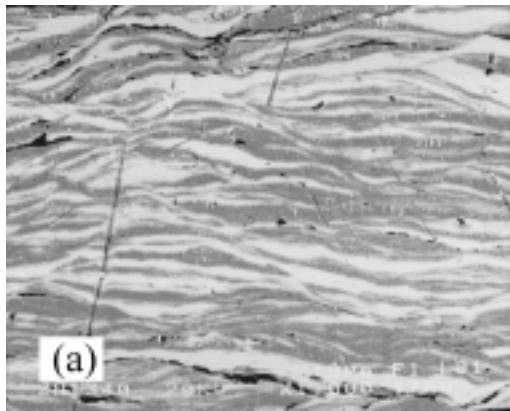
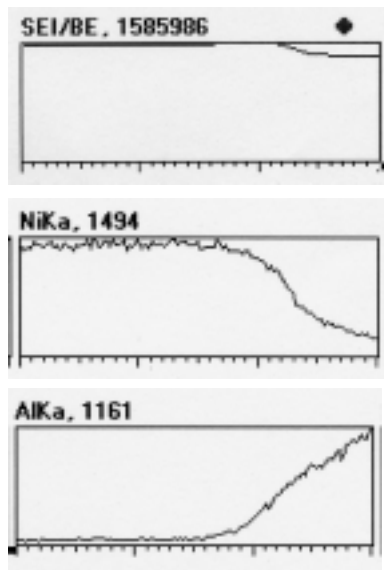
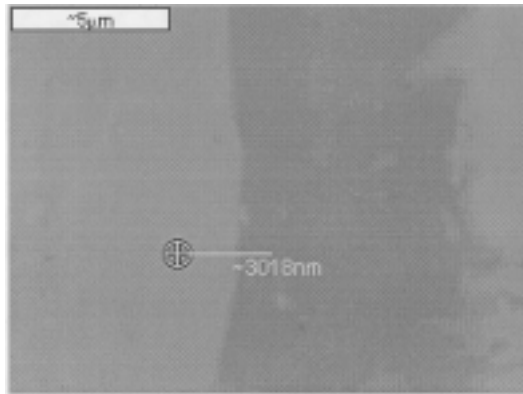


圖 3.31 $Zr_{25}Ni_{75}$ 試片經過 (a) 40, (b) 60, (c) 80, (d) 100, (e) 120 道滾壓後的 SEM 照片(BEI)

(a)



(b)

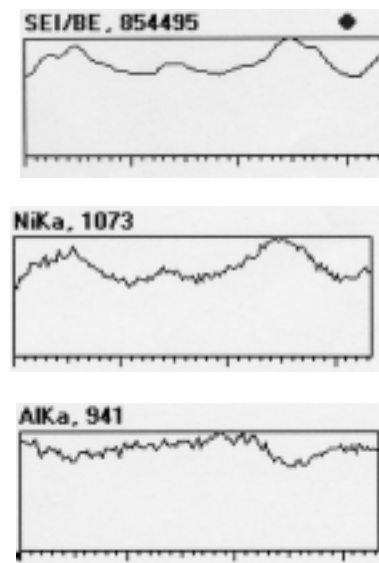
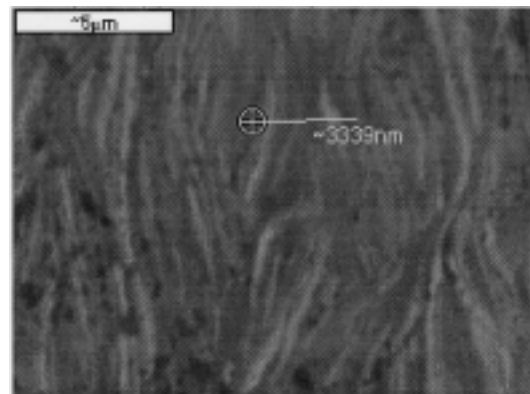
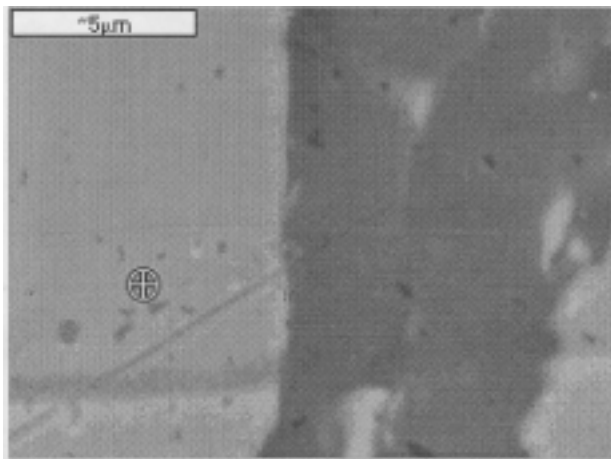


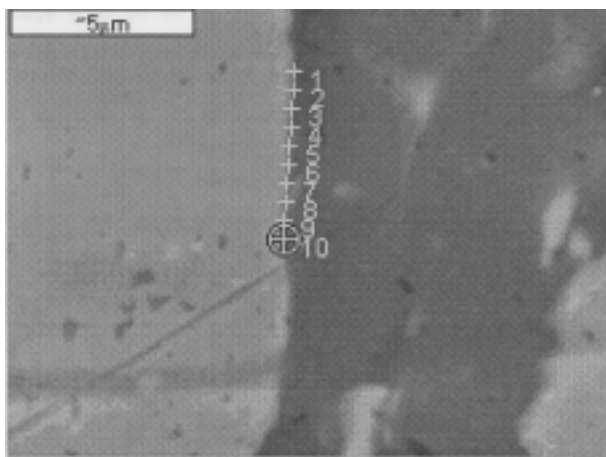
圖 3.32 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 試片經 (a)40 , (b)100 道累積壓延加工後所得之 EDS 定性線掃描圖

(a)



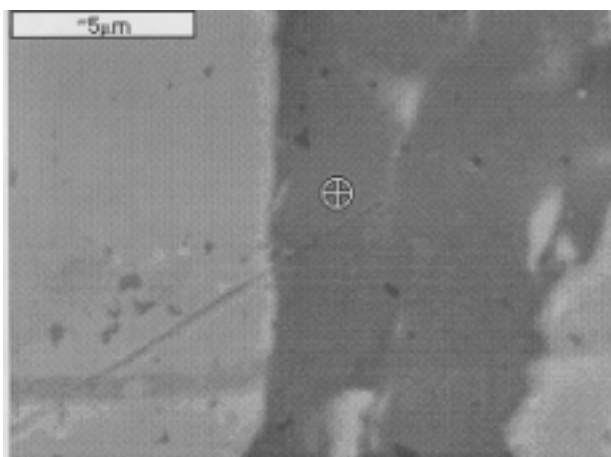
Ni:	96.87 %
Al:	3.13 %

(b)



Ni:	45.74 %
Al:	54.26 %

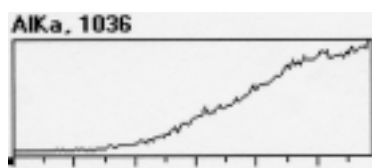
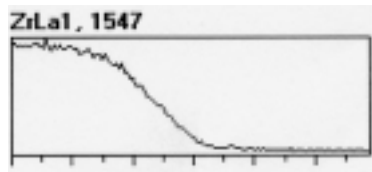
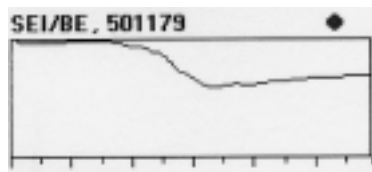
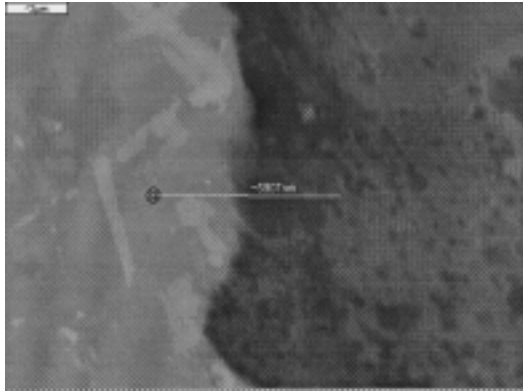
(c)



Ni:	3.55 %
Al:	96.45 %

圖 3.33 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 試片經 100 次累積壓延加工後，分別於 (a) 鎳相、(b) 邊界、(c) 鋁相中，利用 EDS 單點或多點定量所得的結果 (At %)

(a)



(b)

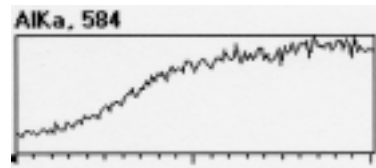
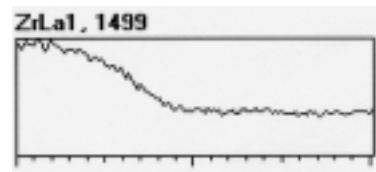
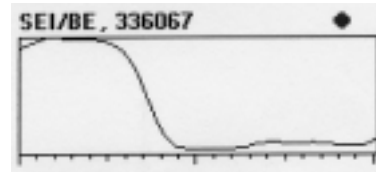
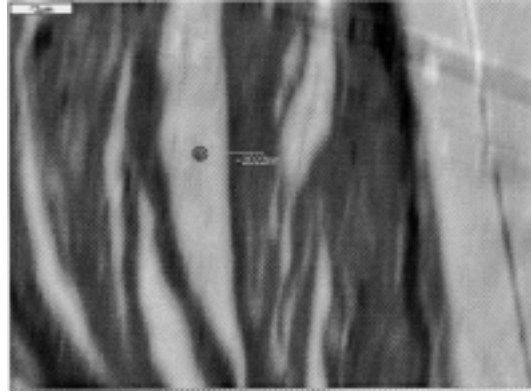
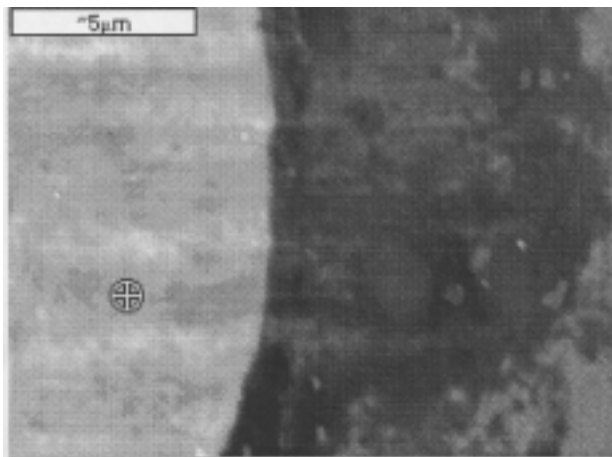


圖 3.34 $Zr_{50}Al_{50}$ 試片經 (a)40 , (b)100 道累積壓延加工後所得之 EDS 定性線掃描圖

(a)



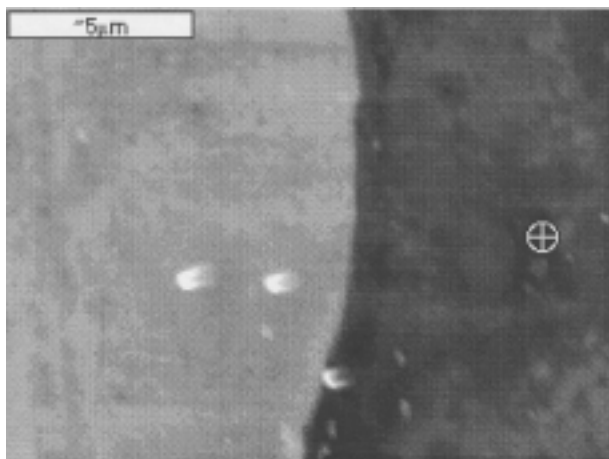
Zr:	100 %
Al:	0 %

(b)



Zr:	28.06 %
Al:	71.94 %

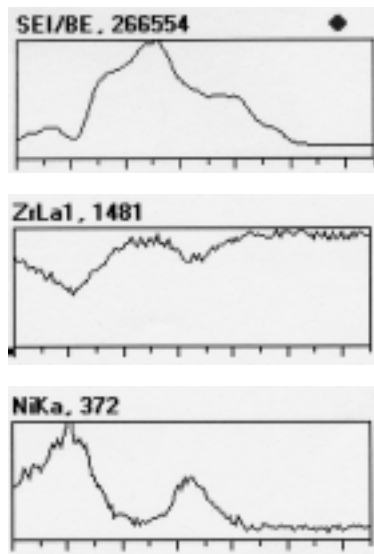
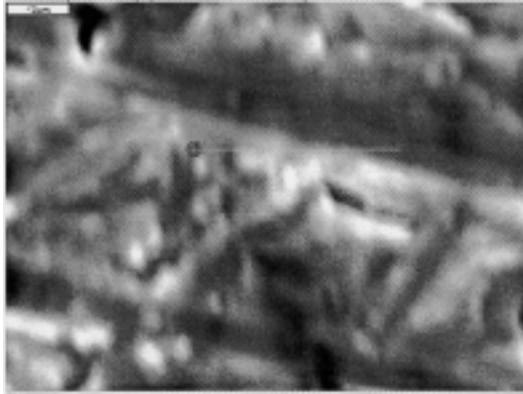
(c)



Zr:	0.58 %
Al:	99.42 %

圖 3.35 $Zr_{50}Al_{50}$ 試片經 100 次累積壓延加工後，分別於 (a) 鋯相、(b) 邊界、(c) 鋁相中，利用 EDS 單點定量所得的結果 (At %)

(a)



(b)

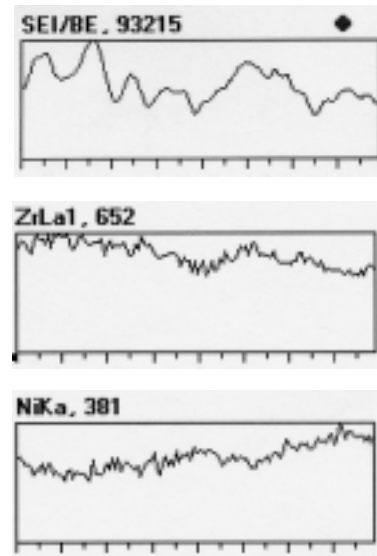
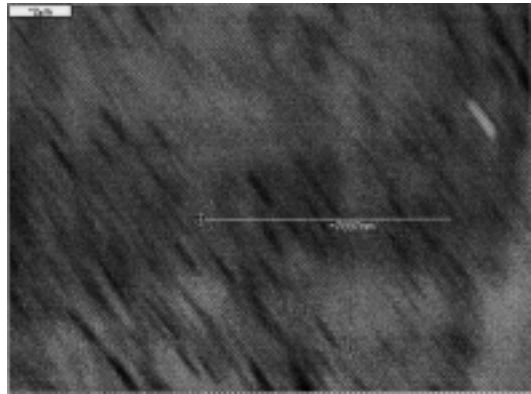
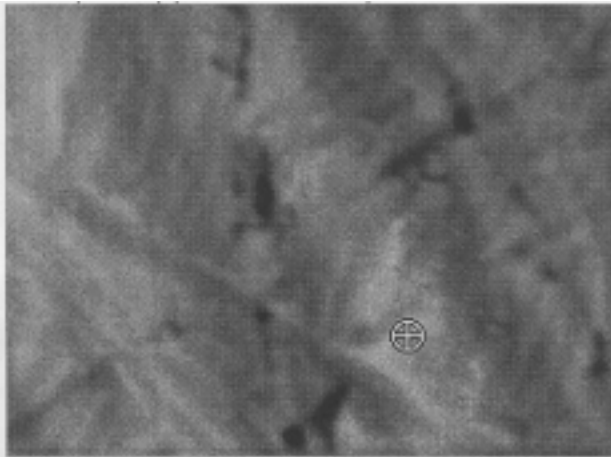


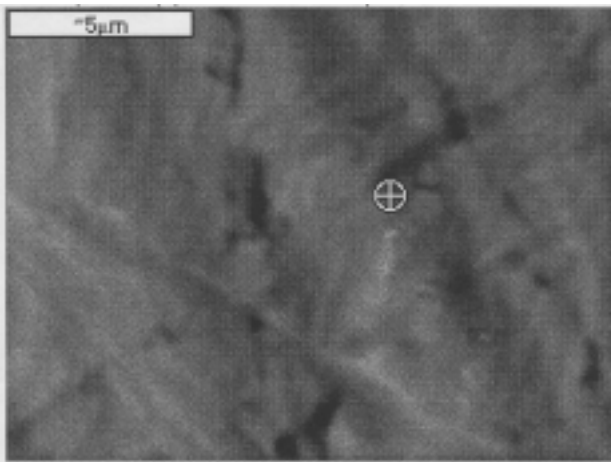
圖 3.36 $Zr_{50}Ni_{50}$ 試片經 (a)40 , (b)120 道累積壓延加工後所得之 EDS 定性線掃描圖

(a)



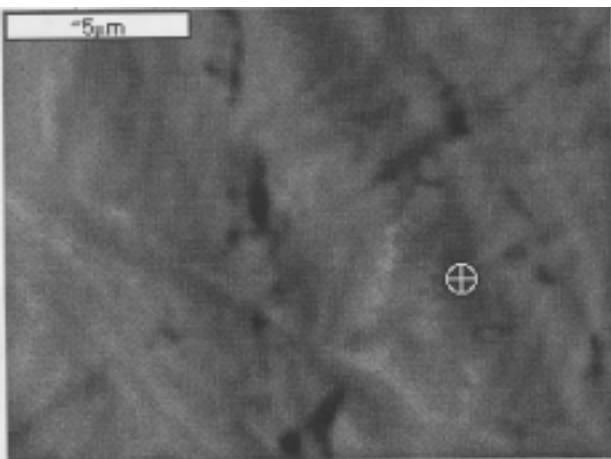
Zr:	91.5 %
Ni:	8.5 %

(b)



Zr:	25.63 %
Ni:	74.37 %

(c)



Zr:	3.66 %
Ni:	96.34 %

圖 3.37 Zr₅₀Ni₅₀ 試片經 100 次累積壓延加工後，分別於 (a) 鋯相、(b) 邊界、(c) 鎳相中，利用 EDS 單點定量所得的結果 (At %)

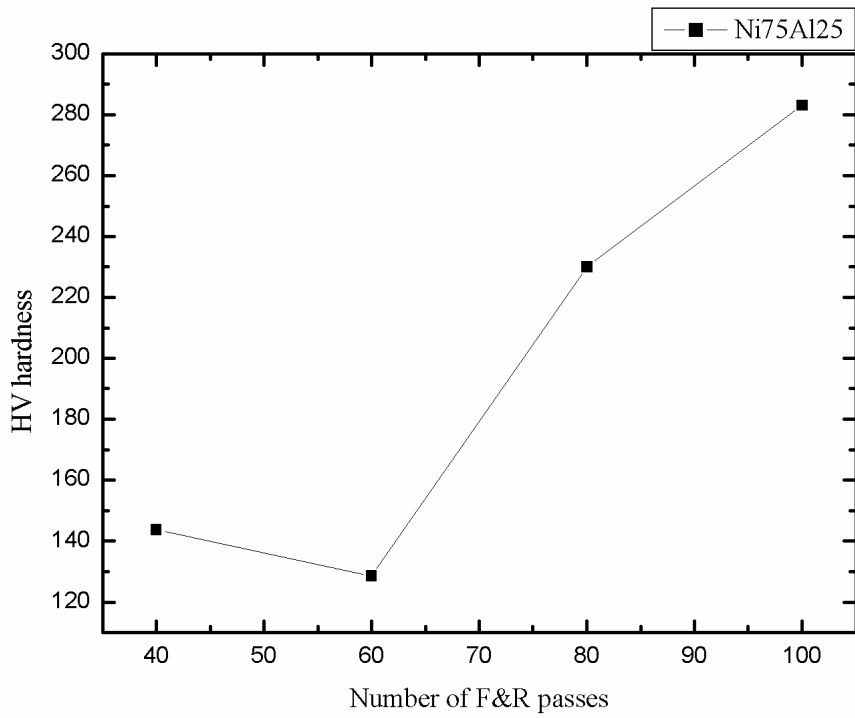


圖 3.38 Ni₇₅Al₂₅ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

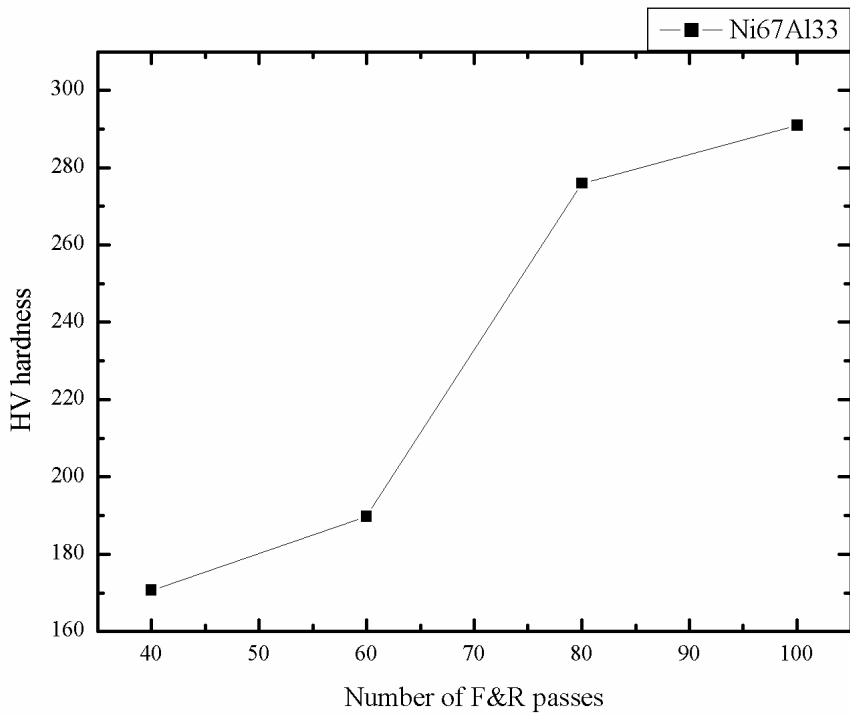


圖 3.39 Ni₆₇Al₃₃ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

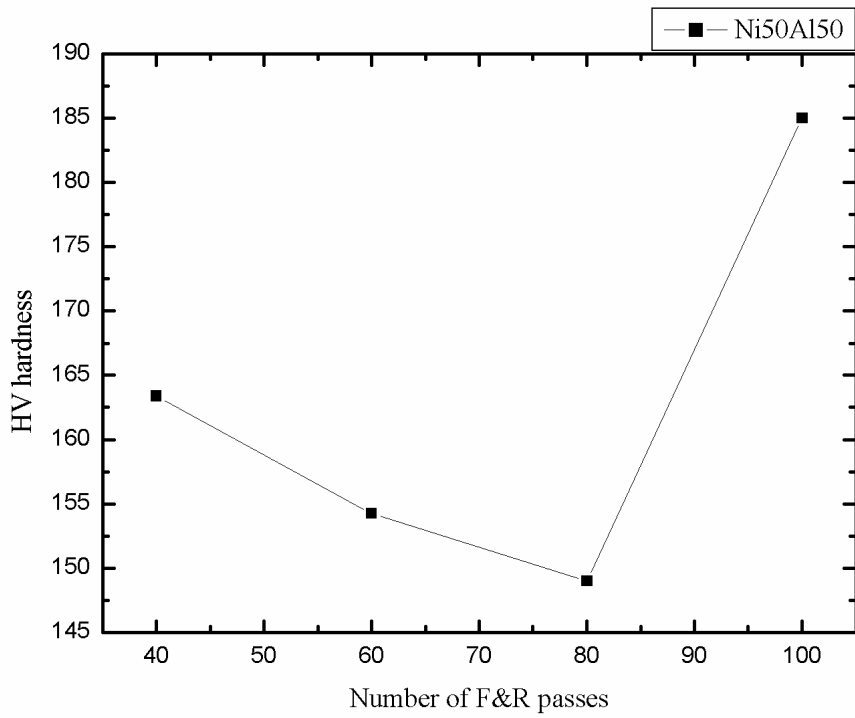


圖 3.40 Ni₅₀Al₅₀ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

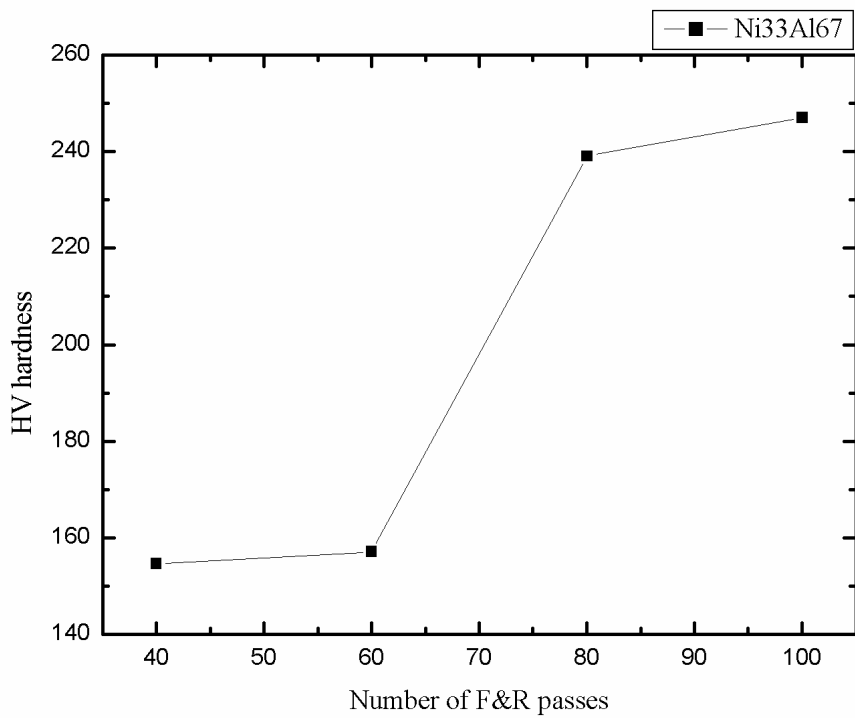


圖 3.41 Ni₃₃Al₆₇ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

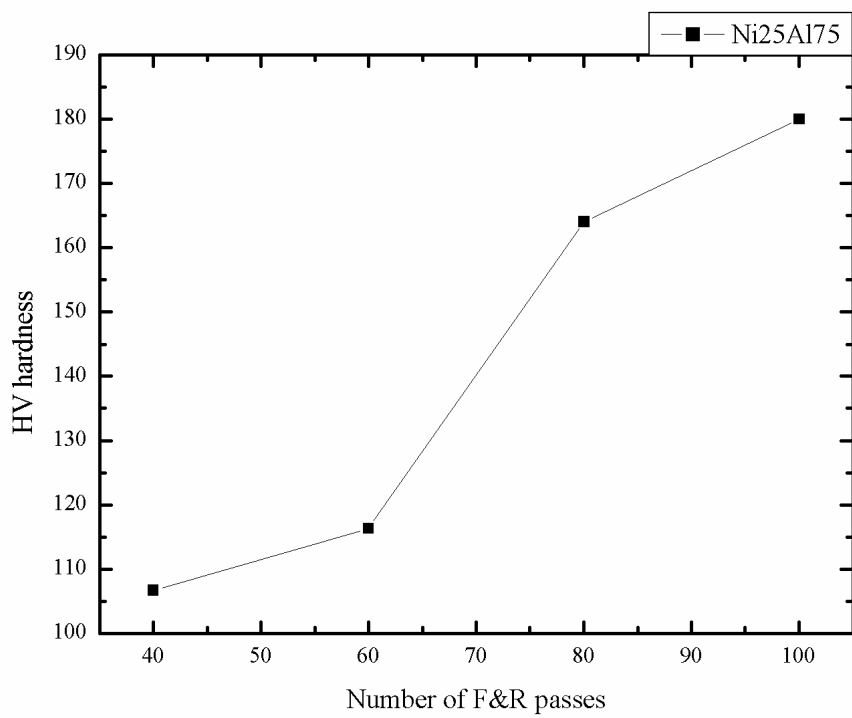


圖 3.42 Ni₂₅Al₇₅ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

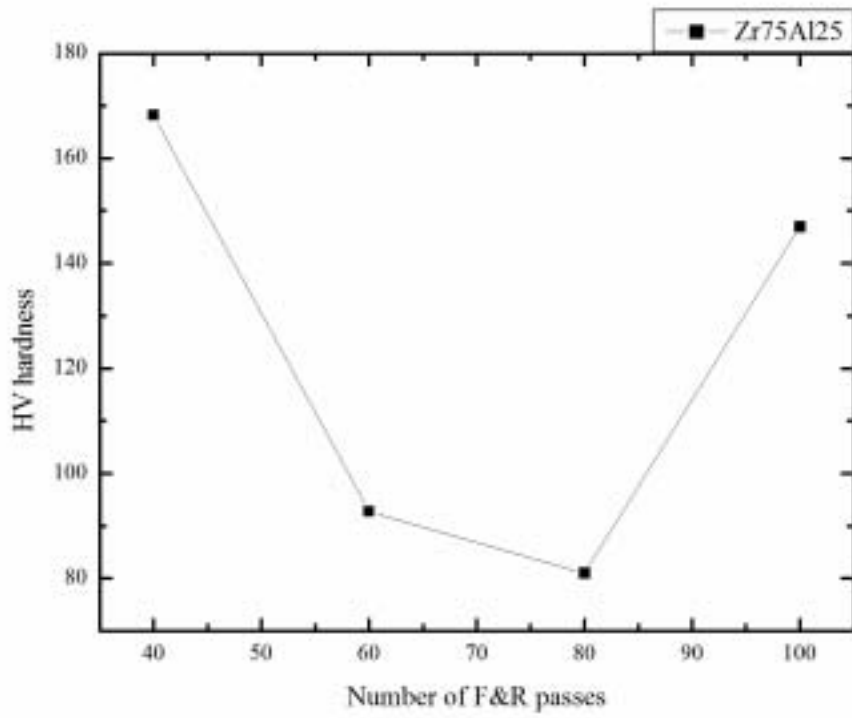


圖 3.43 $Zr_{75}Al_{25}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

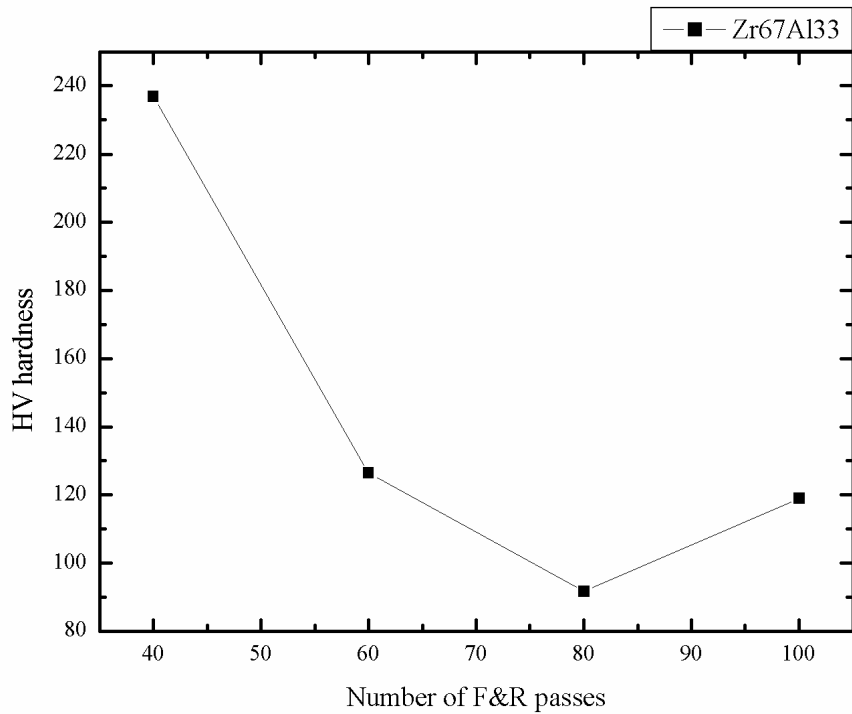


圖 3.44 $Zr_{67}Al_{33}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

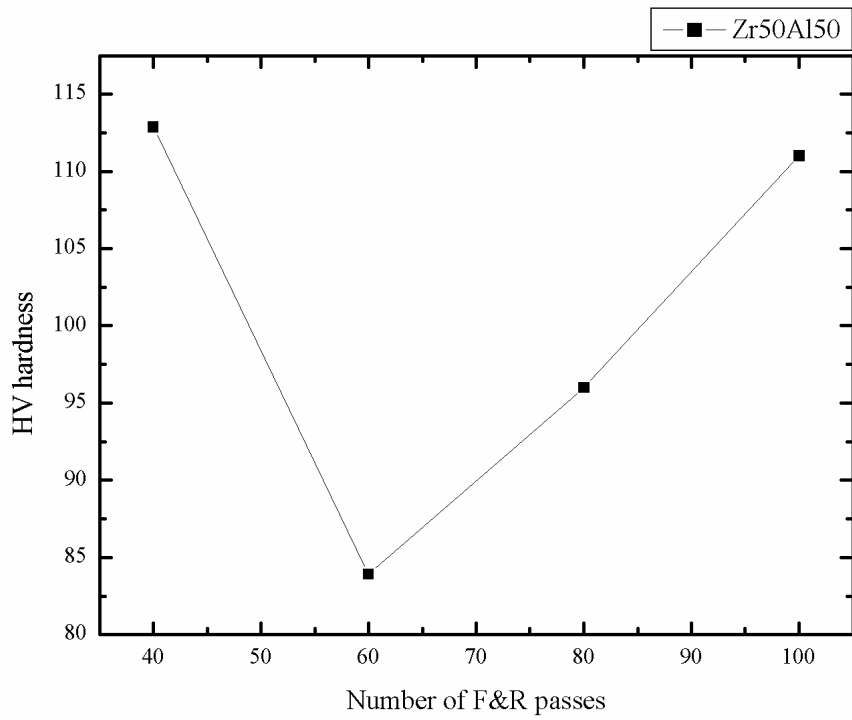


圖 3.45 Zr₅₀Al₅₀ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

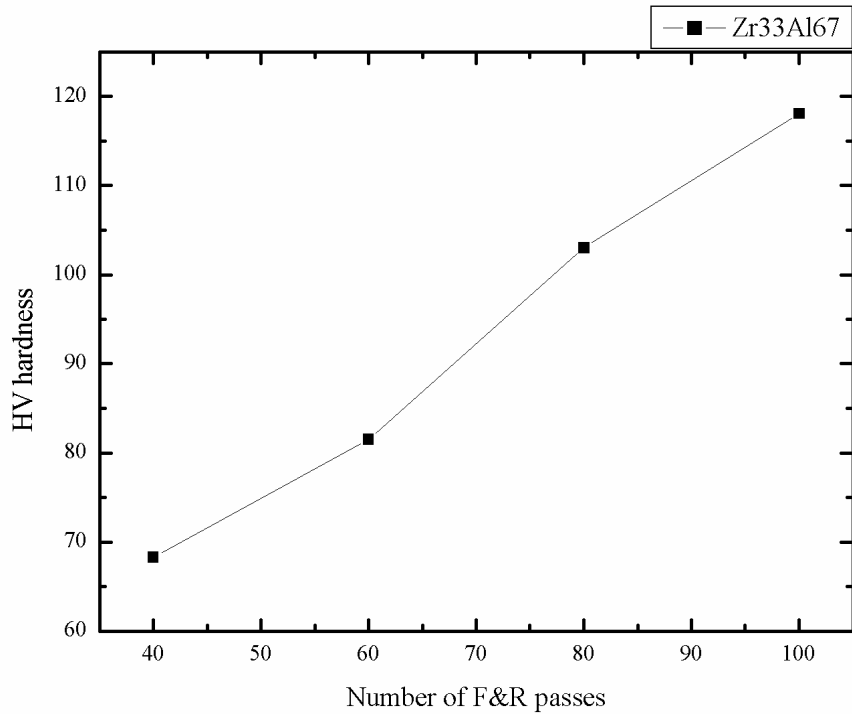


圖 3.46 Zr₃₃Al₆₇ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

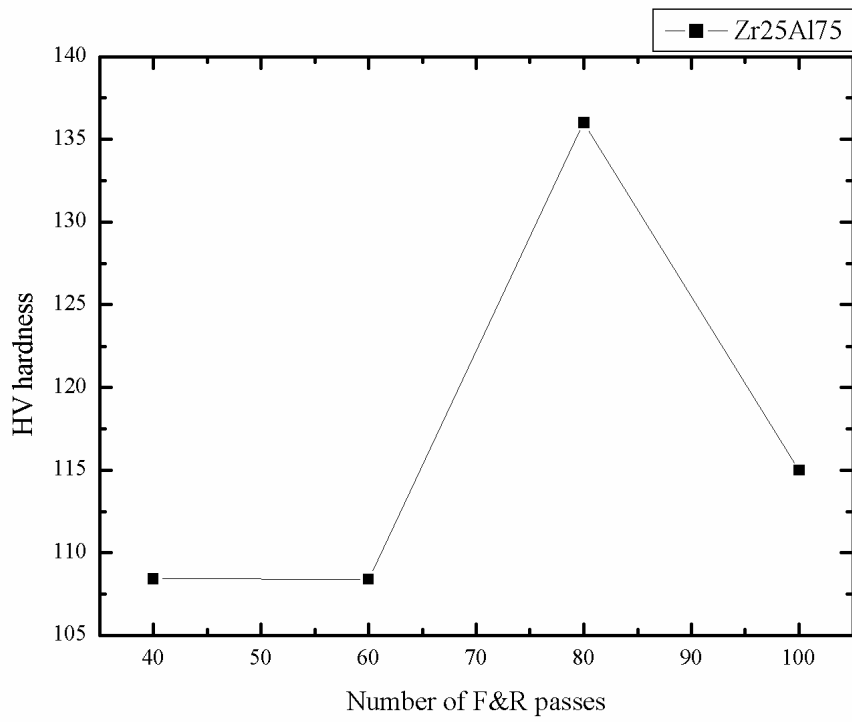


圖 3.47 Zr₂₅Al₇₅ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

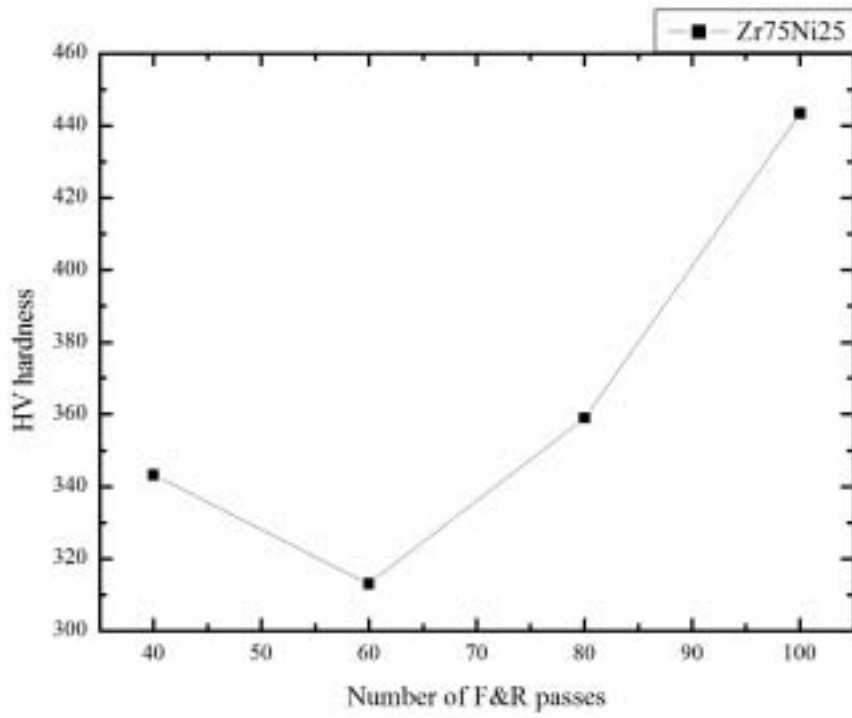


圖 3.48 $Zr_{75}Ni_{25}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

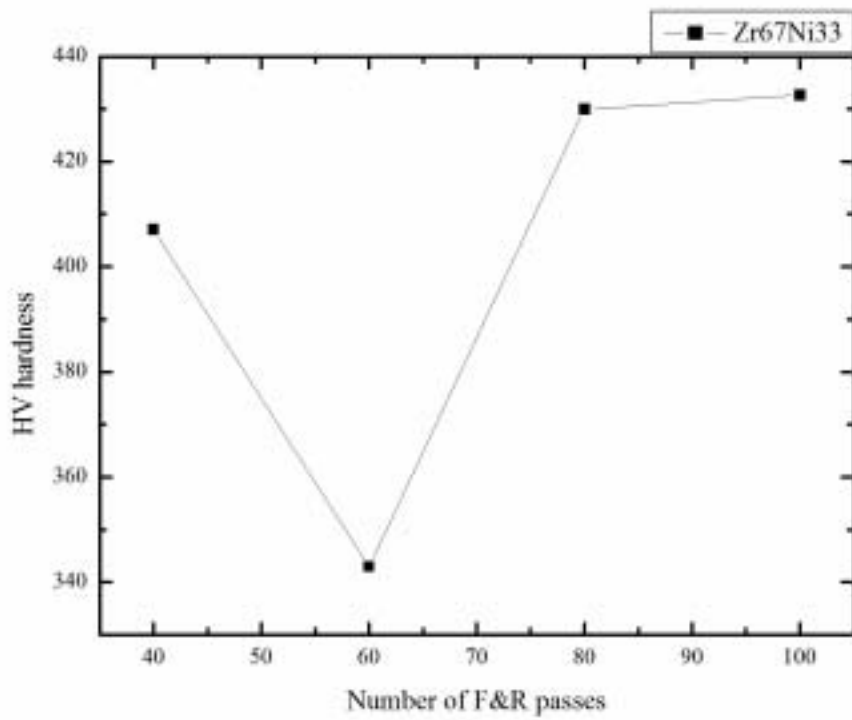


圖 3.49 $Zr_{67}Ni_{33}$ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

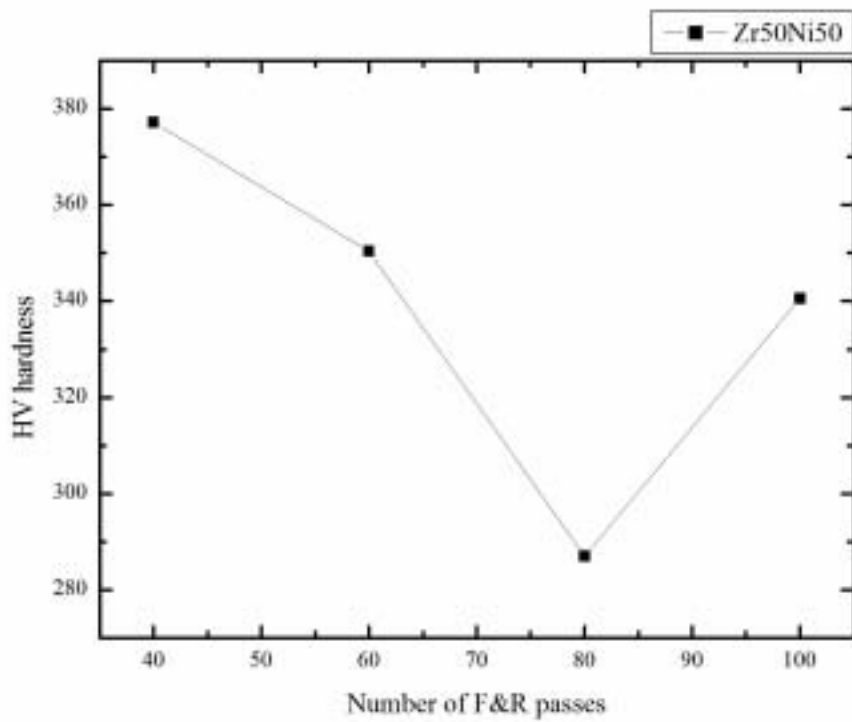


圖 3.50 Zr₅₀Ni₅₀ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

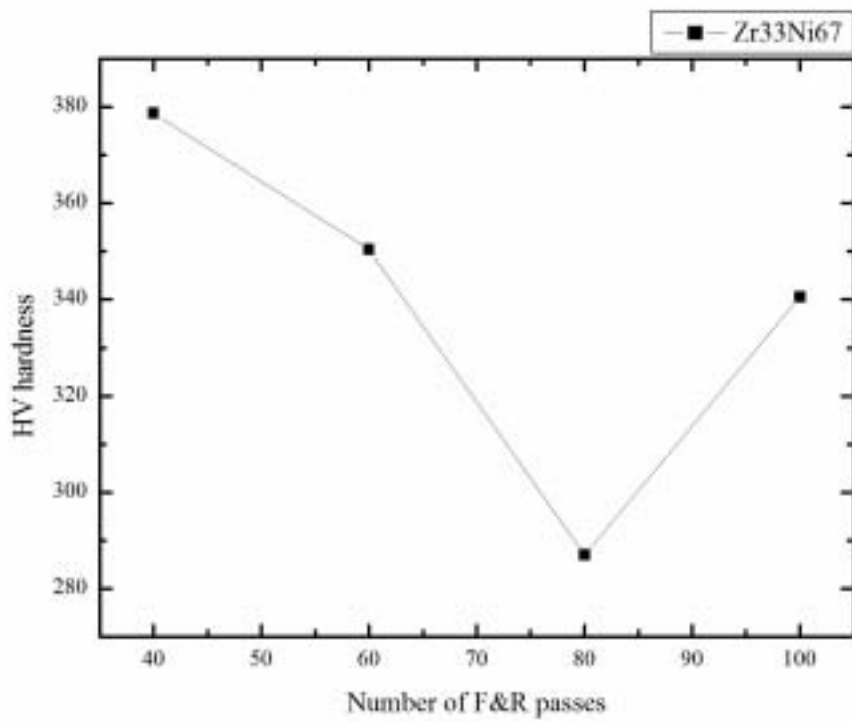


圖 3.51 Zr₃₃Ni₆₇ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

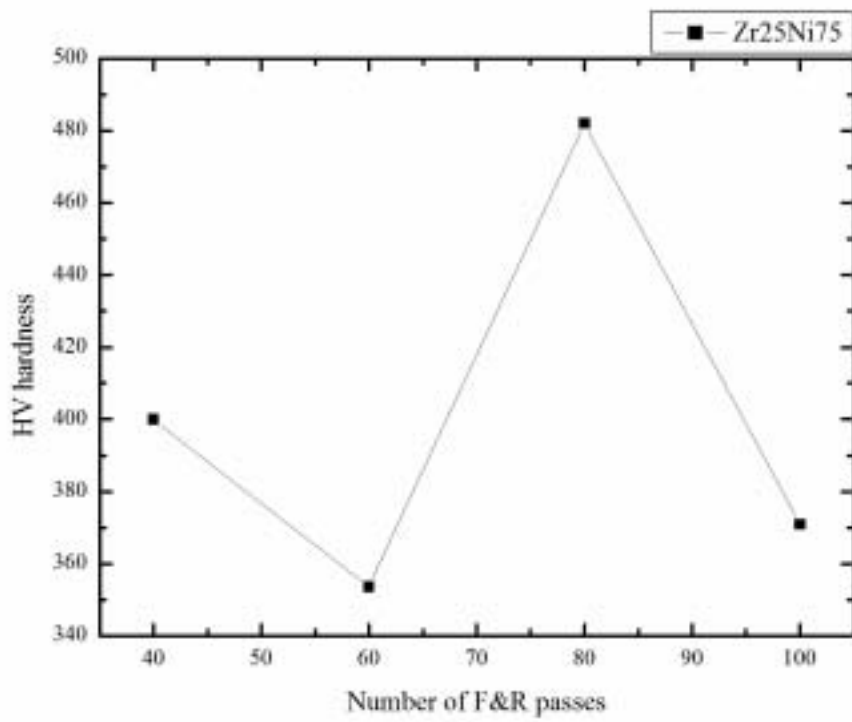


圖 3.52 Zr₂₅Ni₇₅ 試片之維氏硬度與壓延加工次數關係圖

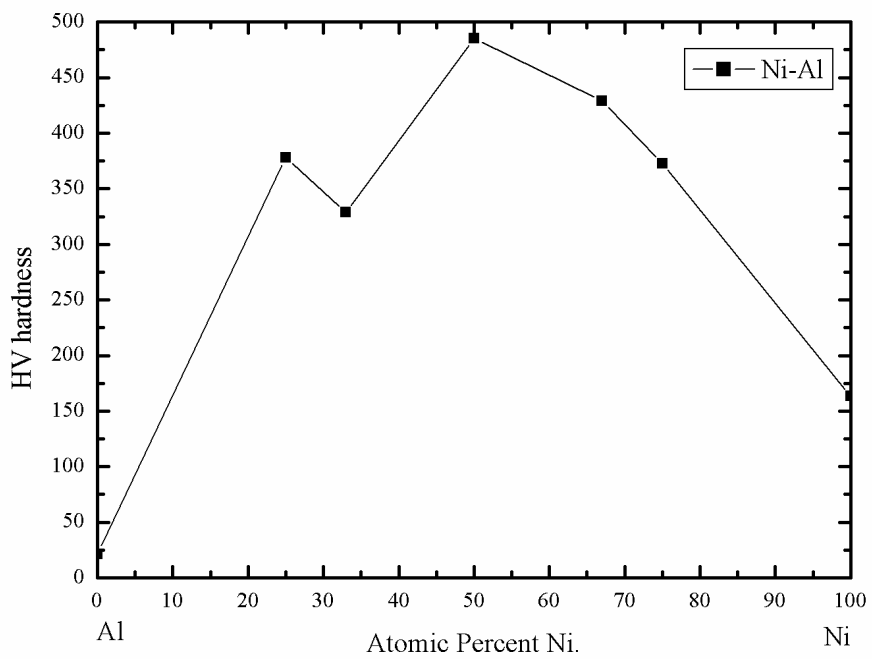


圖 3.53 鎳-鋁系列合金試片經 100 次累積壓延加工所測得之硬度值與成分比例的關係圖，其中純鋁與純鎳之硬度值為未經累積壓延之起始值。

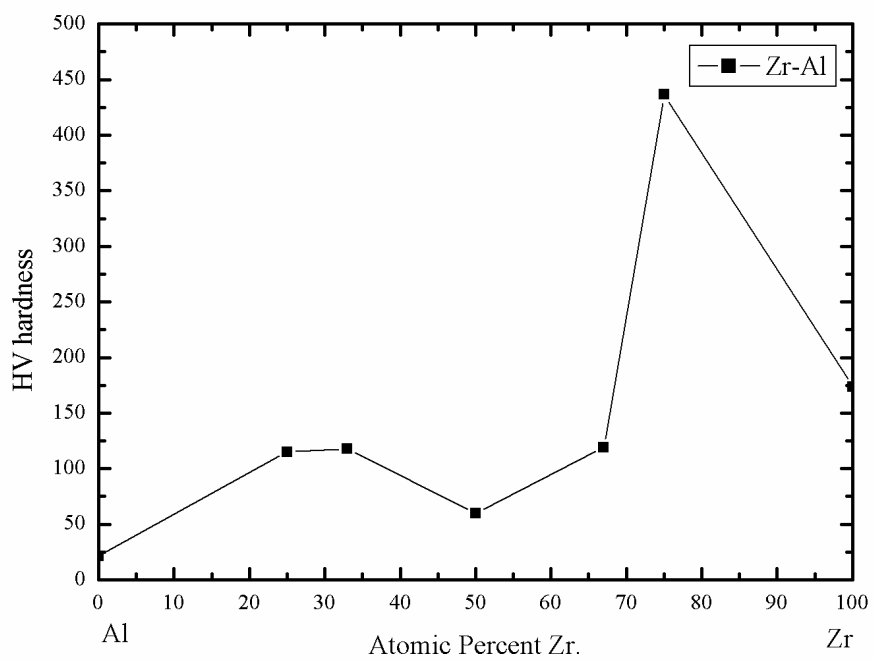


圖 3.54 鋯-鋁系列合金試片經 100 次累積壓延加工所測得之硬度值與成分比例的關係圖，其中純鋁與純鋯之硬度值為未經累積壓延之起始值。

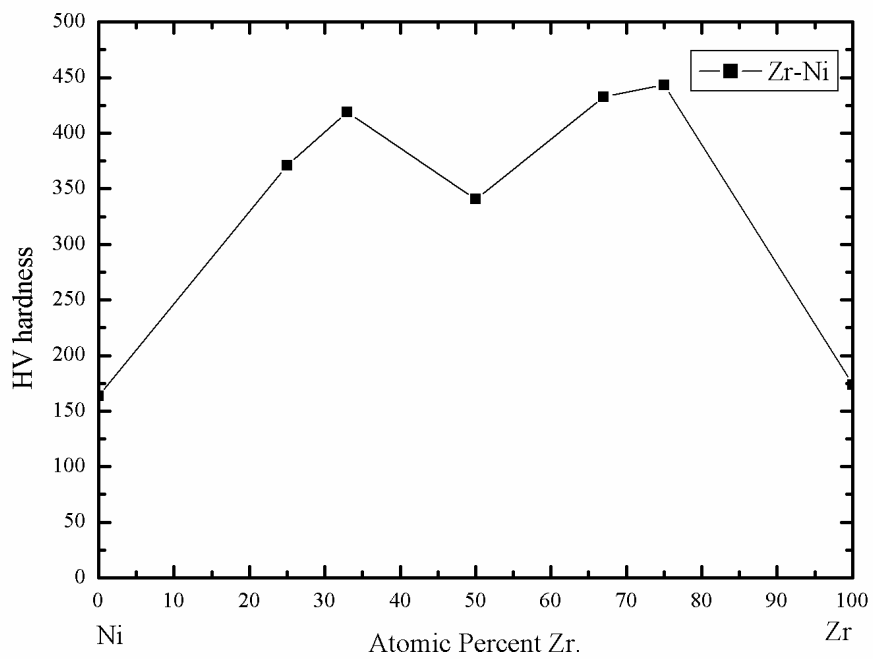


圖 3.55 鋯-鎳系列合金試片經 100 次累積壓延加工所測得之硬度值與成分比例的關係圖，其中純鎳與純鋯之硬度值為未經累積壓延之起始值。

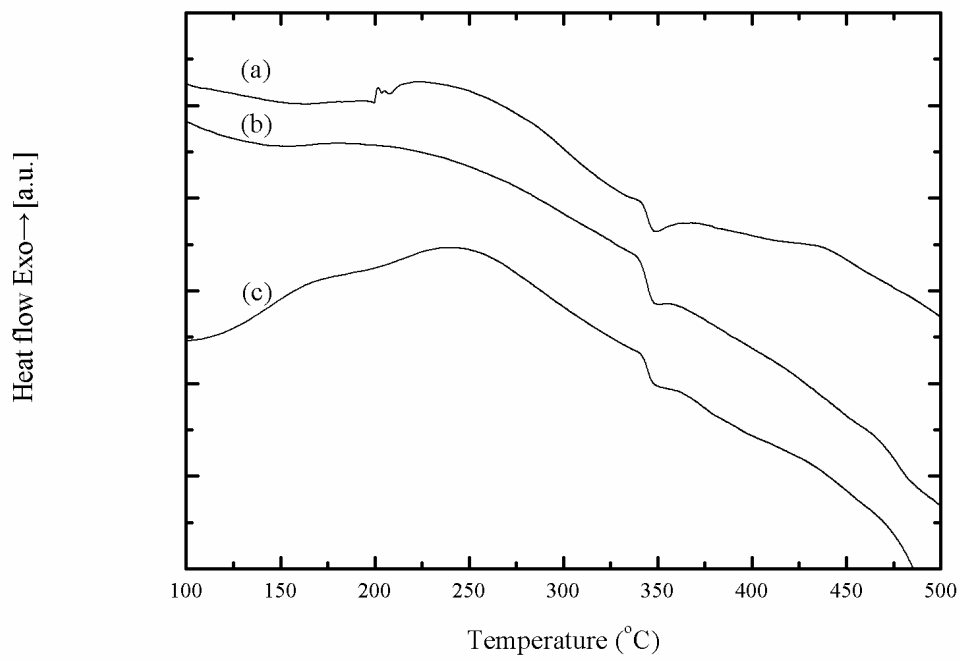


圖 3.56 (a) $Zr_{75}Ni_{25}$ 、(b) $Zr_{67}Ni_{33}$ 、(c) $Zr_{50}Ni_{50}$ ，三組試片在經過 160 道累積壓延加工後經 DSC 分析的結果

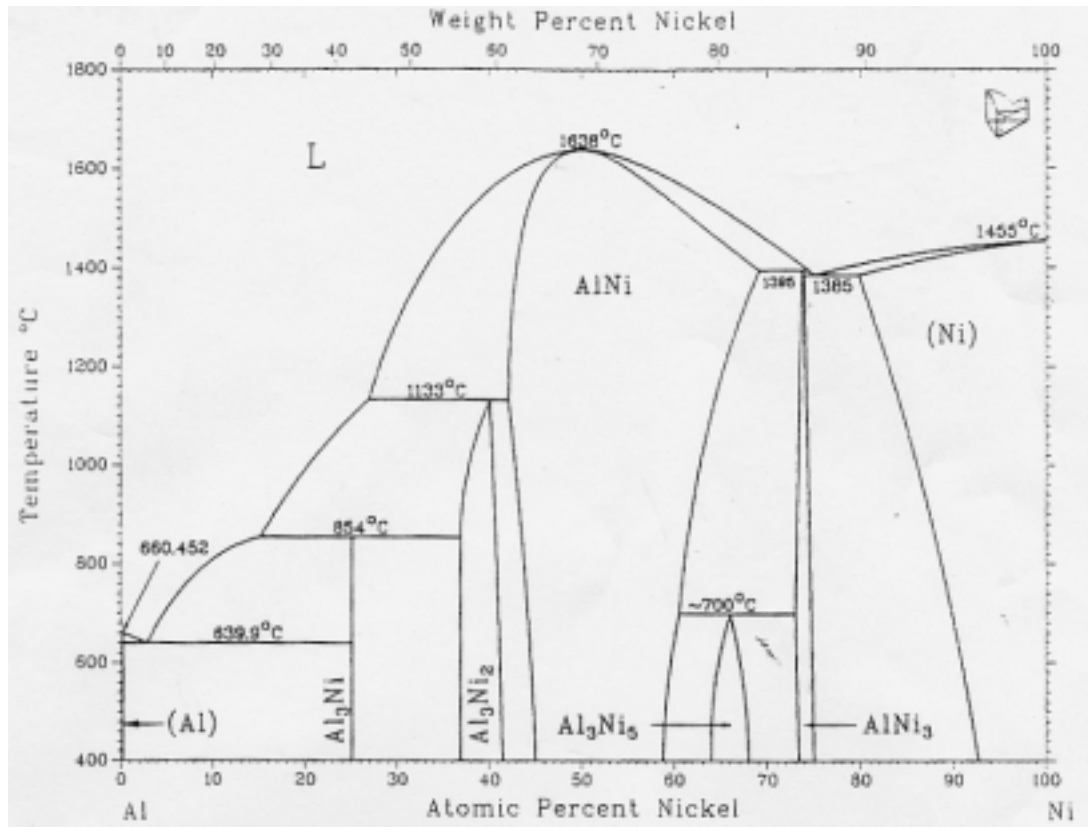


圖 4.1 鎳-鋁系的二元平衡相圖^[46]

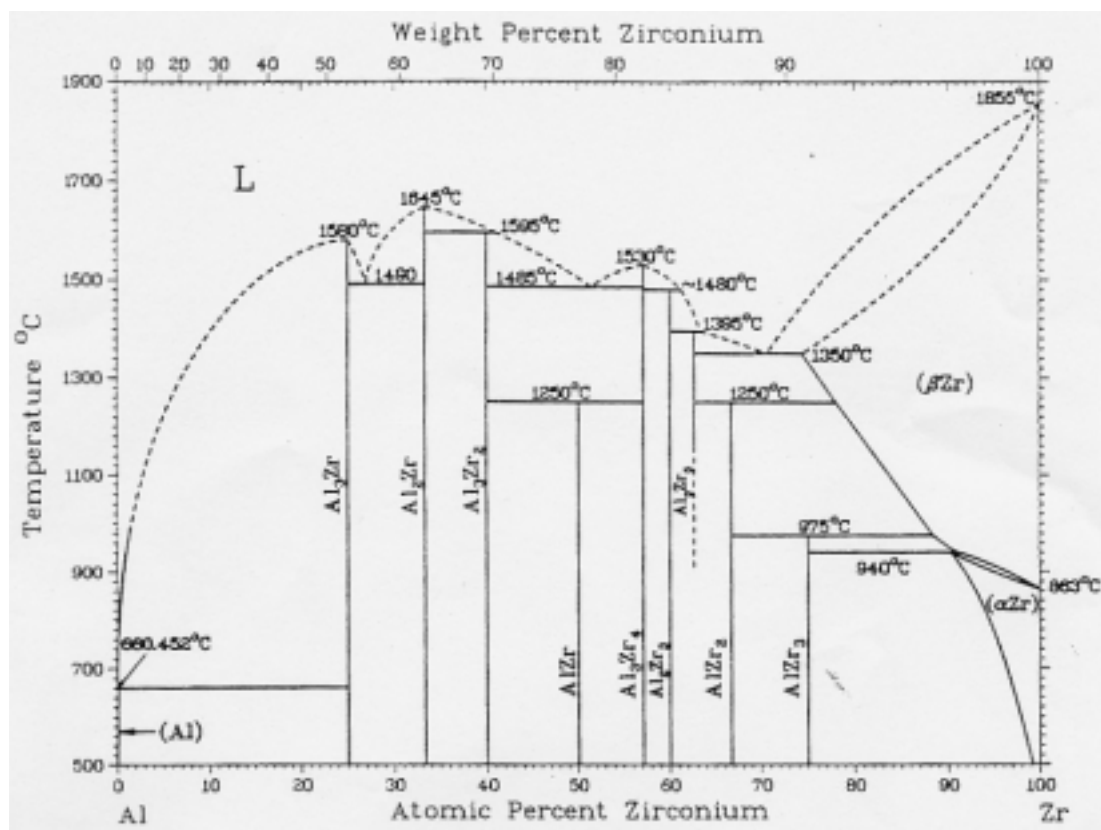


圖 4.2 鋁-鋯系的二元平衡相圖^[46]

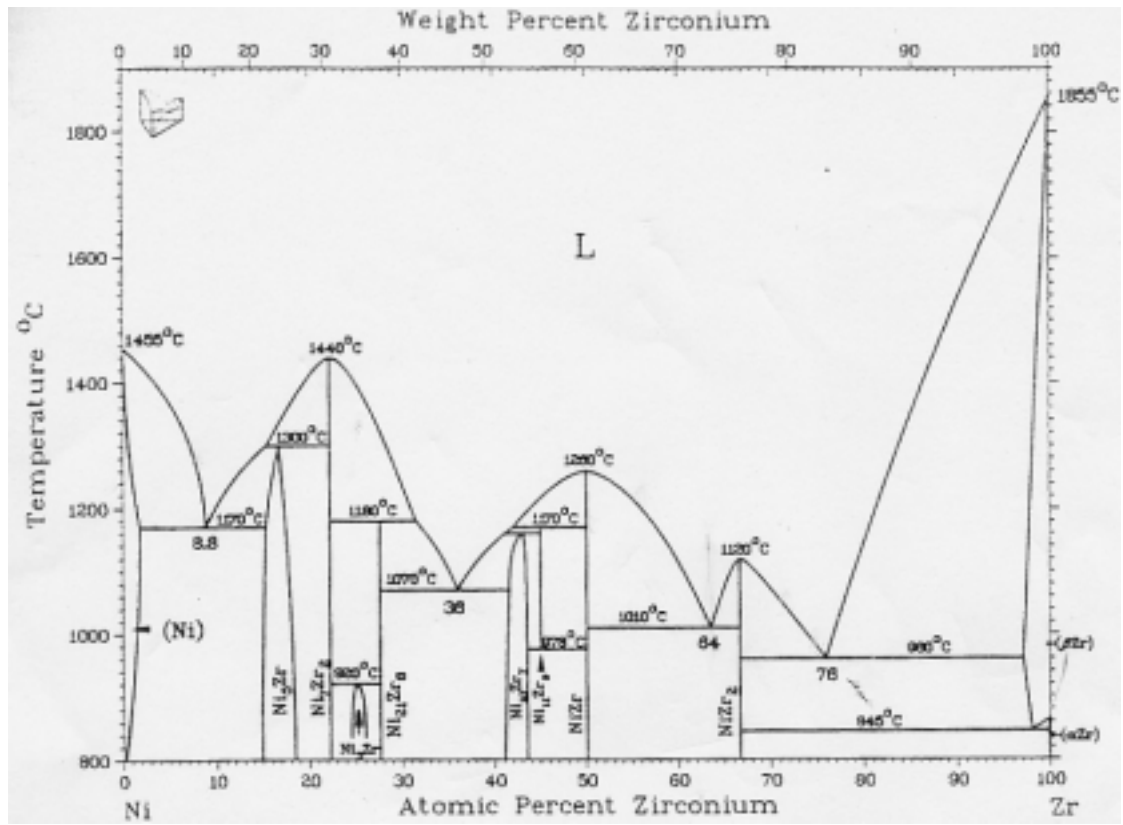


圖 4.3 鋯-鎳系的二元平衡相圖^[46]