

國立中山大學材料科學研究所

碩士論文

中国 eThesys

添加硼與矽對錯鋁銅鎳非晶質合金結晶之熱性質研究

Study of Thermal Properties in Zr-Al-Cu-Ni Amorphous Alloy

by Adding Boron and Silicon

研究生: 洪子翔 撰

指導教授:黄志青 博士

鄭憲清 博士

中華民國 九十三 年 七 月

錄I
目錄IV
目錄V
要VIII
一章前言1
1-1 研究簡介1
1-2 研究背景2
二章理論基礎4
2-1 非晶質合金之製造方法4
2-2 非晶質合金之種類與特性5
2-2-1 非晶質合金之種類5
2-2-2 非晶質合金之特性6
2-2-2-1 機械性質7
2-2-2-2 磁性質7
2-2-2-3 耐蝕性
2-2-2-4 其他性質
2-3 非晶質合金之形成條件9
2-3-1 實驗歸納法則
2-3-2 相關理論10
2-4 非晶質合金之熱力學性質14

2-4-1 非晶質之平衡	14
2-4-2 玻璃轉換溫度(Tg)	15
2-4-3 簡化玻璃轉換溫度(Trg)	16
2-5 熱力學分析	17
2-5-1 恆温分析法	17
2-5-2 非恆溫分析法	19
2-5-2-1 一般之非恆温分析法	.19
2-5-2-2 修正之非恆温分析法	22
第三章實驗方法	25
3-1 合金試片之準備	25
3-1-1 合金之配製	25
3-1-2 電弧熔煉(Arc-Melting)與墜落式鑄造(Drop-Casting)	25
3-1-3 合金薄带之製作	26
3-2 微觀組織分析	26
3-2-1 XRD 繞射分析	27
3-2-2 掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察與能譜元素(EDS)分析	27
3-2-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察與擇域繞射(SAD)分析	27
3-3 熱分析	28
3-3-1 熱分析儀(DTA)	28
3-3-2 微熱差分析儀(DSC)	28
第四章實驗結果	30
4-1 試片外觀觀察	30

4-2 X 光繞射分析	
4-3 非恆溫熱力學和動力學分析	31
4-4 恆溫熱力學和動力學分析	34
4-5 SEM 觀察與 EDS 分析	35
4-6 TEM 觀察與 EDS 分析	
第五章分析與討論	
5-1 熱力學和動力學分析	
5-1-1 非恆温分析法	
5-1-2 恆温分析法	
5-2 X 光繞射分析	40
5-3 TEM 觀察	41
第六章結論	42
參考文獻	44
表	50
圖	59

表目錄

表1-1	非晶質合金之特性	50
表2-1	最初非晶質合金之系統分類	51
表2-2	多元系塊狀非晶質合金種類與發展歷程	52
表2-3	多元系塊狀非晶質合金之成分分類	53
表2-4	非晶質合金之磁特性	54
表2-5	非晶質合金之決定因子	55
表3-1	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶各組成元素之比例	56
表4-1	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶各種溫度與指標	57
表4-2	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶各組成元素之分析比例	58

圖目錄

圖 1-1	結晶與非晶質之原子排列方式	59
圖 1-2	Zr55Cu30Al10Ni5之室温機械行為 (a)完全非晶質 (b)部分結晶	59
圖1-3	撞擊激冷法示意圖	60
圖 1-4	雙輪連續急冷示意圖	60
圖1-5	激冷融液旋噴法示意圖	61
圖1-6	平面流鑄法示意圖	61
圖2-1	合金系統之分類圖	62
圖 2-2	結晶與非結晶之x光繞射結果	62
圖2-3	施加外力於非晶質材料,原子對力之傳導方式	63
圖2-4	非晶質合金之形成法則	63
圖2-5	玻璃形成時,焓與比容之關係圖	64
圖2-6	Zr ₅₉ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5} B ₆ 非晶質合金之DSC曲線	64
圖2-7	非晶質比熱與溫度之關係圖	65
圖2-8	臨界冷卻速率與玻璃形成能力關係圖	65
圖 2-9	三種空間成長機制	66
圖3-1	實驗流程圖	67
圖 3-2	實驗流程圖 (a)真空熔煉爐 (b)冰水冷卻機之外觀圖	68
圖 3-3	真空電弧熔煉爐之構造圖	69
圖 3-4	墬落式鑄造爐之構造圖	70
圖 3-5	激冷旋噴熔煉爐之外圖	71

圖 3-6	升温方式示意圖 (a)非恆溫過程 (b)恆溫過程	72
圖 4-1	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶之外觀圖與製作示意圖	73
圖 4-2	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶X光繞射分析	74
圖 4-3	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶不同升溫速率之DSC結果	75
圖 4-4	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶真實玻璃轉換溫度與結晶溫	78
圖 4-5	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _x Si _γ 合金薄帶之T _x 與γ值	78
圖4-6	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 與Zr ₆₂ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₂ Si ₁ 合金薄帶之結晶度與	
	恆溫時間關係圖	79
圖 4-7	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 合金薄帶之結晶度與恆溫時間關係圖	80
圖 4-8	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 與Zr ₆₂ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₂ Si ₁ 合金薄帶之	
	BEI影像	81
圖 4-9	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 與Zr ₆₂ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₂ Si ₁ 合金薄帶之	
	Mapping結果	82
圖 4-10	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 合金薄帶之TEM分析	
	(a)明視野影像 (b)暗視野影像 (c)擇域繞射圖	84
圖4-11	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₂ Si ₁ 合金薄帶之TEM分析	
	(a)明視野影像 (b)暗視野影像 (c)擇域繞射圖	85
圖 5-1	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶	
	ln[-ln(1-x)]對lno作圖	86
圖 5-2	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶	
	ln[-ln(1-x)]對1/T作圖	89
圖 5-3	Zr _{65-X-Y} Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B _X Si _Y 合金薄帶成核飽和點之結晶度	92

圖 5-4	$Zr_{60}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_{1}Si_{4}與Zr_{62}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_{2}Si_{1}$ 合金薄帶之	
	DSC結果	93
圖 5-5	$Zr_{60}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_1Si_4與Zr_{62}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_2Si_1$ 合金薄帶之	
	n值對溫度作圖	94
圖 5-6	$Zr_{60}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_1Si_4與Zr_{62}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_2Si_1合金薄帶之$	
	ln[-ln(1-x)]對1/T作圖	.95
圖 5-7	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 與Zr ₆₂ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₂ Si ₁ 合金薄帶成核與成長	
	活化能關係圖	96
圖 5-8	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 與Zr ₆₂ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₂ Si ₁ 合金薄帶	
	ln[-ln(1-x)]對1/T作圖	.97
圖 5-9	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 與Zr ₆₂ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₂ Si ₁ 合金薄帶	
	lnt對1/T做圖	98
圖 5-10	Zr ₆₀ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀ B ₁ Si ₄ 合金薄帶lnt對1/T做圖	
	(a)低温 (b)高温	99
圖 5-11	$Zr_{60}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_1Si_4與Zr_{62}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_2Si_1合金薄帶$	
	恆温之X光繞射分析	100
圖 5-12	$Zr_{60}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_{1}Si_{4} \underline{a}Zr_{62}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_{2}Si_{1}$	
	恆溫之結晶X光繞射分析	101
圖 5-13	熱處理後Zr60Al7.5Cu17.5Ni10B2Si1合金薄帶之TEM影像	
	(a) 明視野影像 (b)擇域繞射圖	102

論文題目:添加硼與矽對錯鋁銅鎳非晶質合金結晶之熱性質研究 頁數:102 校所組別:國立中山大學 材料科學研究所

畢業時間及提要別:九十二學年度 第二學期 碩士學位論文摘要

研究生:洪子翔

指導教授:黄志青 博士

關鍵字:非晶質合金、金屬玻璃、過冷液體、結晶動力學

論文摘要

鋯基非晶質合金具有耐腐蝕特性與良好之機械性質,且有較佳的熱穩定性與 玻璃形成能力。又因前人之研究中指出,添加硼元素或矽元素對 Zr-Al-Cu-Ni 多 元塊狀非晶質合金之熱性質有明顯之影響;所以本實驗選擇 Zr-Al-Cu-Ni 多元塊 狀非晶質合金為研究材料,並且同時添加硼元素或矽元素以探討其熱性質之影響。

由實驗之結果顯示,玻璃形成能力指標γ值以同時添加硼元素含量1 at%與 矽元素含量4 at%時為最佳,其值約為0.42;熱穩定性之ΔT_x則以同時添加硼元素 含量2 at%與矽元素含量1 at%時最佳,其範圍約在85 K。不論是非恆溫分析法 或恆溫分析法,Avrami 指數n值範圍皆不具固定值,且活化能都以同時添加硼 元素含量1 at%與矽元素含量4 at%時有最高之活化能,其值都大於300 kJ/mol。 將 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 試片於721 K 以及 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 試片於724 K 恆溫熱處理4000 秒,使得這兩組試片完全結晶,其中 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 試 片之結晶相為斜方結構的 ZrO₂ 相以及正方結構的 Zr₂Ni 相,而 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 試片其結晶相除了為斜方結構的 ZrO₂ 相以及正方結構的 Zr₂Ni 相外,還有具有立方結構的 Zr₂Ni 相。由 TEM 觀察中發現,將 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁試片於 694 K 恆溫熱處理 4000 秒後,其非晶質基材中分佈 有大小約 20~40 nm 之間的晶粒。



第一章 前言

1-1 研究簡介

非晶質金屬(Amorphous metals)是指金屬中原子之排列方式缺乏長程有序 (long-range order)的規則,而僅是以短程有序(short-range order)之方式排列,此種 原子排列形式和具有長程有序排列之金屬明顯不同,如圖 1-1 所示[1]。通常原子 以長程有序排列所形成之狀態稱之為固態(結晶),如果原子以短程有序排列所形 成之狀態則稱之為液態(非結晶),所以非晶質金屬又稱液態金屬(liquid metals)或 非結晶金屬(non-crystalline metals);然而此種缺乏對稱性的短程有序結構和玻璃 之結構相似,故又被稱為玻璃化金屬(glassy metals)或金屬玻璃(metallic glass)。

雖然非晶質金屬被稱為玻璃,但卻沒有陶瓷玻璃所具有之脆性,且外觀和大 部分金屬一樣具有金屬光澤,並不像陶瓷玻璃具有透明性;又因為其原子排列方 式的獨特性,所以性質和一般金屬大不相同。而非晶質金屬最初開始被研究,就 是因為它具有許多獨特的特性,例如和同成分之結晶金屬相比,具有較高的抗拉 強度、楊氏係數,且彈性伸長極限約為 2%,所以有較大的彈性能,其衝擊破裂 能可以高達 120 至 135 kJ/m²[2-6],並且有極佳的抗腐蝕性 [7-13]和鐵磁特性 [14-22]等,其他相關性質與應用範圍如表 1-1 所示[23]。

對於鋯基非晶質合金而言,除了具有耐腐蝕特性[24]與上述機械性質的優點 外,如圖 1-2 所示[25],還有較高的彎曲撓曲強度與彎曲疲勞強度[26]。此外,對 於 Zr-Al-Cu-Pb 與 Zr-Al-Cu-Ni-Ti 系列多元非晶質合金而言,假使母材中含有大量 的 Zr₂(Cu,Pb)或(Zr,Ti)₂Al 奈米結晶相,則可再改善延性與抗拉強度[27-28]。而且 其結晶溫度(crystallization temperature, T_x)很高,過冷液相(supercooled liquid)區間可以高達 100 K 以上;這表示鋯基非晶質合金具有較佳的熱穩定性(thermal stability)與玻璃形成能力(Glass Forming Ability, GFA) [34],因此合金容易於玻璃轉化過冷區間進行精密淨形加工(precision net-shape forming)。

因為錯基非晶質合金具有相當多樣的性質,故本實驗選擇錯基非晶質合金為 研究材料。根據前人之研究,添加原子半徑較小之元素對於錯基塊狀非晶質合金 之熱性質有明顯影響[30-31],所以 Chang[32]和 Chen[33]分別在其研究中指出, 當硼元素添加量為2at%或矽原素添加量為4at%時,Zr-Al-Cu-Ni多元塊狀非晶質 合金可以獲得較佳的熱性質;而且製作急冷薄帶試片時,銅輪之轉動速度對於非 晶質合金之熱性質也有顯著的影響[34]。因此本研究以 Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀ 合金為 基礎,討論同時添加硼(B)元素與矽(Si)元素,對塊狀非晶質合金的熱性質與結晶 行為之影響。

1-2 研究背景

在1950年期間,Brenner 利用化學沉積法(chemical decomposition)製作出Ni-P 系非晶質合金薄膜,此為最早的非晶質合金製作。直至1960年,Klement 等人[35] 發展出撞擊激冷法(splat quenching method),如圖1-3所示[1],才首先利用高速冷 卻合金液的方法來獲得不規則狀之 Au₇₅Si₂₅ 非晶質合金薄片;此種方法為將熔融 狀之合金液以高壓氣體噴向滑道式的銅板上,利用銅金屬的良好導熱特性使得合 金液能快速冷卻凝固成非晶質合金,其冷卻速率可達10⁶~10¹⁰K/sec,而所得之合 金薄片厚度約為1~10 μm。之後於1970年,Chen 與 Miller[36]合作開發出以雙輪

連續急冷法(two roller quenching process) 製造出規則之非晶質合金薄帶,如圖 1-4 所示[1],薄帶之寬度約為2 mm、厚度約為50 µm,而長度卻可達數十公尺;此 為非晶質合金首次可以被大量生產,所以在當時引起世界各國之研究單位廣泛的 興趣,並且大量投入非晶質合金之研究。自此而後,連續性液態急冷法(continuous liquid quenching)成為各類非晶質合金的主要製作方法。

1976年 Liebermann與 Graham[1]利用連續性液態急冷之原理,研發出激冷融 液旋噴法(chill block melt-spinning process, CMBS),如圖 1-5 所示[1],利用惰性氣 體將熔融狀之合金液噴在快速轉動的金屬輪表面上急速冷卻,此種技術明顯改善 了非晶質合金薄帶之品質與穩定性,所以後來的非晶質合金薄帶噴覆技術皆以此 為基礎。1980年 Narasimhan 等人[1]發展出平面流鑄法(planar flow casting Process, PFC),如圖 1-6 所示[1],此技術更進一步的改善了非晶質合金薄帶的品質,而且 更加寬了薄帶之寬度。

雖然非晶質合金曾引起熱烈的研究風潮,但因技術及應用方面的限制,所以 在 1970 年後期以後這股研究之風潮也漸漸降溫了;直到 1988 年,由日本東北大 學 Inoue 和其研究團隊發現了一系列具有較低的臨界冷卻速度之多元系非晶質合 金,研究非晶質合金之熱潮才又被加溫。1991 年,Inoue 等人[37]利用金屬模鑄 造法(metallic mold casting method)成功的製作出直徑 4 mm 之 Mg-Cu-Y 系非晶質 合金棒材;隔年,此研究團隊又利用高壓壓鑄法(high-pressure die casting method) 將 Mg-Cu-Y 系非晶質合金棒材之直徑增加至 7 mm[38],所以非晶質合金已成功 跳脫以往的尺寸限制,其應用範圍也更加之廣闊。

第二章 理論基礎

2-1 非晶質合金之製造方法

非晶質合金的製造方法,如以物質三態間之轉變來討論可分為下列三種基本 方式[39]:

(一) 氣態→固態:

此方法可用來製作非晶質合金薄膜,其冷卻速率為三者之冠,可達 10¹⁰~10¹² K/sec 以上。對於非晶質薄膜之製作有濺鍍法(Sputtering)[40-41]與真空蒸鍍法 (vacuum evaporation)[40]兩種方法。濺鍍法是利用兩極直流濺射,在兩電極上 外加一高壓直流電,因而在兩電極間產生一電場;從冷陰極所發射出之電子被 加速於此電場間,當加速電子具有足夠動能時,則可將氣體分子電離產生大量 正離子與低速電子,這些大量的正離子衝擊陰極靶材產生濺鍍效應,因而在基 材上形成非晶質薄膜。而真空蒸鍍法是在真空中,將固態材料加熱至高溫使其 汽化成汽態,這些被汽化的蒸氣會凝結於低溫基材上形成非晶質薄膜。

(二) 液態→固態:

此為目前應用最廣闊之方法,通常被稱之為液態急冷法(liquid quenching method),其冷卻速率為10³~10⁸ K/sec。使用此種原理所得之非金質合金可具有各種形式,如粉末、細線、薄帶或塊材等;而所利用之方式又有單、雙輪連續急冷法、激冷溶液旋噴法、平面流鑄法、金屬模鑄造法、高壓壓鑄法與噴覆成形法(spray forming)[42-45]。上述之各種方式其原理是將合金原料加熱至熔融狀態後,再將合金液以液狀或霧狀之形態和低溫模具或基材接觸,待冷卻後可獲得非晶質合金。

(三) 固態→固態:

利用此方法來製作非晶質合金並不需要任何的冷卻速率,其主要之原理有三 種,分別為固態反應法(solid-state reaction)、撞擊法(particle bombardment method) 與擴散法(solid state interdiffusion)。固態反應法之原理是利用讓材料產生嚴重的塑 性變形,使其具有較高之塑性變形能而將材料之晶粒細化,當晶粒被細化至某一 程度則可獲得非晶質合金;一般被利用來產生大量塑性變形之方法有往復式擠型 (cyclic extrusion or compression)、高壓扭轉(torsion straining under high pressure)、 等徑轉角擠型(equal channel angular pressing, ECAP)、機械合金(mechanically alloying, MA), 和累積式滾壓法(accumulative roll bonding, ARB)[46-51]等。撞擊法 是藉由在低溫環境下,以高速添加高劑量之高能量電子或重離子(如 N⁺)來衝擊材 料表面,以破壞材料表面之原子排列得到非晶質狀態,利用此種原理所發展出來 之方法有中子、離子衝擊照射(neutron and ion bombardment irradiation)、電子束放 射(electron beam radiation)、離子佈植(ion implantation)與離子束混合(ion beam mixing)等。而擴散法是利用熱處理之方法在將兩金屬層間,藉由原子的擴散產生 非晶質合金,但因為此種方法耗費時間較長且形成之非晶質合金厚度非常薄,所 以尚處於研發階段。

2-2 非晶質合金之種類與特性

2-2-1 非晶質合金之種類

早期之非晶質合金其是以二元系為主,是由金屬元素與非金屬元素所組成,

其成份上可以分為五類,如表 2-1 所示[39]。之後因塊狀多元系非晶質合金的發展,所以有學者將其為非鐵系非晶質合金系統與鐵系非晶質合金系統兩類,其種類與發展歷程如表 2-2 所示[52];假使將上述合金系統依照成分來分類,則可分成區分成五類,如圖 2-1 與表 2-3 所示[52]。第一類系統(I)包含 ETM(或鑭) 元素、 鋁元素和 LTM 元素三種成分,如 Zr-Al-Ni 與 Ln-Al-Ni 等,其中 ETM 元素為 IVB 族~VIB 族之過渡性金屬元素,而 LTM 元素則為 VIIB 族~VIIIB 族之過渡性金屬 元素;第二類系統(II)包含 LTM 元素、ETM 元素和非金屬元素三種成分,如 Fe-Zr-B 與 Co-Nb-B 等;第三類系統(III)包含 LTM(鐵)元素、鋁或鎵元素和非金屬元素三 種成分,如 Fe-Al-B 與 Fe-Ga-B;第四類系統(IV)包含鎂元素、鑭元素和 LTM 元 素三種成分與包含 ETM(錯或鈦)、鈹元素和 LTM 元素三種成分這兩種,如 Mg-Ln-Ni 與 Zr-Ti-Be-Ni-Cu;而最後一類系統(V)只有包含 LTM 元素和非金屬元 素雨種成分,如 Pd-Cu-Ni-P 與 Pd-Ni-P 等。

2-2-2 非晶質合金之特性

非晶質合金之原子是以短程有序或無序之方式排列,所以原子間的距離並不為定值;而且非晶質合金整體可視為均質之材料並具等向性(isotropic),所以其物 理性質與化學性質不受方向性之影響。從X光繞射之圖形中可以發現,非晶質材 料於 30°~40° 低角度有一寬化之繞射現象,此項特徵明顯和具有許多的特性繞射 峰之結晶材料不同,如圖 2-2 所示[1]。

因為非晶質材料所具有的特殊結構,所以其性質較結晶材料不同,有時甚至優於結晶材料,以下將分別說明。

2-2-2-1 機械性質

非晶質合金之結構與結晶合金不同,其原子排列不具規則性,如圖 2-3 所示 [65];因此當施加一外力時,原子間將互相碰撞並相互牽制使得原子移動困難, 所以非晶質合金不易變形且具有較高之應變強度。雖然和完美結晶之金屬材料或 介金屬化合物相比非晶質合金之強度較低,但其強度仍然比目前廣泛使用之鋼材 高出許多。除了高強度外,非晶質合金亦具有高楊氏係數、彈性能、與衝擊破裂 能等優良之機械性質[66]。

2-2-2-2 磁性質

導磁率(Permeability)與抗磁力(coercive force)是材料基本的磁性質,而對於某些成分之非晶質合金而言,其具有較優越之磁特性,如表 2-4 所示[65],這是因為合金內相鄰原子間之交互作用與任意分布原子之磁異向性所產生之效果。

導磁率是指當材料靠近磁場時可被磁化,而當材料離開磁場時其磁性消失之 敏感性質,即使磁很弱仍可易於磁化,此項性質又可稱微軟磁性(soft magnetic)。 鐵 基 與 鈷 基 等 非 晶 質 合 金 即 具 有 此 方 面 之 優 良 特 性 , 其 中 如 Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) 、 Co-Cr-(Al,Ga)-(P,B,C) 、 Fe-(Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)-B 與 Co-Fe-Nb-B 等具優良軟磁特性之非晶質合金系統,已經成功的被應用於變壓器之 鐵心材料上,又因為其可以減少磁損,所以可以節省能源。

此外,非晶質合金薄帶之厚度對磁性質也有明顯關聯,此關聯可由合金內部 之結構來說明。當合金薄帶之厚度變厚時,其具有較佳之硬磁性質,這是因為材 料內部的結構較鬆散;當合金薄帶之厚度過薄時,其具有較佳之軟磁性質,但可 以利用熱處理之方式來改善其硬磁特性。硬磁特性是指材料可以被永久磁化之能力,目前較為廣泛使用的為 Nd-Fe 基材料。

2-2-2-3 耐蝕性

對一般結晶材料而言,其晶界處為化學活性較強的地方,因此較易發生腐蝕 現象;而且結晶材料大多具有許多種類之缺陷,即使是某些會在表面氧化形成保 護層之金屬(如鋁、鉻和不銹鋼),也會因為缺陷的存在而不易形成均勻之鈍化保 護層,所以腐蝕現象也會從缺陷處開始發生。

因為非晶質合金只具有單相並無不均勻之成分,也沒有晶界、差排、二次顆 粒等晶體缺陷;而且在腐蝕環境中,其表面較結晶材料易產生化學反應形成均勻 之鈍化保護層,以保護非晶質合金不受腐蝕。基於此項原因,非晶質合金可成為 耐腐蝕性極佳之優異材料,例如在 Zr-Al-Ni-Cu 非晶質合金中加入鈮、鉭、鈦或 鉻等金屬元素,可以使得非晶質合金的抗腐蝕性增加,甚至還優於不銹鋼之耐蝕 性[66-68]。

2-2-2-4 其他性質

非晶質合金亦為耐輻射性(radiant resistant)極佳之材料,因為非晶質合金本身 原子現混亂狀,所以即使受到中子撞擊也不至於造成其結構與性質上的改變。而 非晶質合金之超導特性也受到矚目,因此早在 1954 年 Buckel[68]就利用真空鍍膜 的技術製作了 Bi-Ga 系超導薄膜。除此之外,非晶質合金也可拿來做儲氫材料(鎂 基塊狀非晶質合金之氫氣分解率幾乎可達 100 %[68])、電極材料(鈀基塊狀非晶質 合金具有極佳之氯氣產生效率,即使使用了 500 次以後其工作效率仍可達 90%以

上[66])、氧化還原觸媒和有機合成觸媒等。

2-3 非晶質合金之形成條件

2-3-1 實驗歸納法則

增加塊狀非晶質合金之非晶質形成能力,是指抑制合金中的結晶相出現,利 用選擇合金材料之成分來限制結晶的發生,為增加非晶質形成能力的方式之一, 此一方式需考慮三個基本準則[3,16,69-71]:

(一) 主要成分需要三種以上:

假使合金中含有三種以上之原子,當凝固時會因各種原子半徑不同之差異而 使得原子之移動不易,並增加原子內部之堆積密度,所以原子容易形成短程有序 或無序的排列方式。故當合金中之成分越多,則非晶質形成能力也會因此而增加。 (二) 主要成分之原子半徑差比例大於 12%:

根據 Hume-Rothery 法則[72],形成固溶體之條件為其組成之溶質原子與溶劑 原子半徑差小於 12%~15%; 假使將此觀念反推,則欲得非晶質相其原子半徑差比 例需大於某一限制值,如此原子間之移動阻礙增加,其黏滯性也會相對增加。所 以結晶時所需之原子重新排列便不易發生,而玻璃轉換溫度(Glass Transition Temperature, Tg)也會因而升高。故原子半徑差比例增加,非晶質形成能力也會增 加。

(三) 主要成分間需具有負的混合熱(ΔH_{mix}):

根據熱力學之理論,原子間之混合熱為決定合金中原子是以同種或異種原子

相互鍵結的重要指標;當負的混合熱很大時,合金內之原子傾向於和異種原子相結合,而同種原子之結合會傾向分離。因此當合金液冷卻凝固時,異種原子會傾向相吸引而以混亂之方式緊密的排列在一起而形成非晶質合金。所以當個成分原子間的具有很大的負的混合熱,則非晶質形成能力會增加。

2-3-2 相關理論

雖然非晶質形成能力可以藉由上述之三項基本準則來決定,而此三項準則可 由熱力學、動力學、與結構觀點三方面來解釋[73],其內容如下所示: (一)熱力學:

通常具有高的非晶質形成能力之合金,其非晶質之自由能(ΔG)必須低於結晶 狀態之自由能;如此一來,合金才可在冷卻凝固過程中直接從液態轉變成非晶質 狀態(玻璃狀態),而不會形成結晶狀態。從熱力學公式 $\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$ 可知,如 需自由能越低,熔化所需之焓(ΔH_f)需越低、熔化所產生之熵(ΔS_f)也要越大,則非 晶質形成能力越好。因為熵與系統中與成分種類成正比的關係,所以在多元系統 中有較大之熵與較低之自由能。在定溫狀態下,假使材料有較低之焓(ΔH),與較 高之液/固相介面能(σ),或較高之簡化玻璃轉換溫度(Reduced Glass Transition Temperature, $T_{rg} = T_g/T_m$ 或 T_g/T_I),則非晶質材料之自由能降低,較易形成非晶質 材料。

(二) 動力學:

1969 年 Turnbull 在研究低黏度液體之結晶行為時,以成核的方向去探討玻璃 之形成能力[74],其研究中指出只要液體中出現一個晶核將會導致全部液體迅速 結晶。因此對於非晶質形成條件而言,其系統的成核速率必須非常小且不能形成 任何穩定之晶核。

假設冷卻過程中之均匀成核率為 I,則形成之晶核數(N)應為

$$N = V \int_{0}^{t} I dt , \qquad (2-1)$$

而形成非晶質之條件為

$$V \int_{0}^{1} I dt < 1.$$
 (2-2)

已知均匀成核之穩定狀態成核率(I)為

$$I = \frac{nD}{a_0^2} \exp\left[\frac{-16\pi\sigma^3}{3kT(\Delta g_v)^2}\right],$$
(2-3)

n 為單位體積中之原子數,D 為原子穿過液固介面之擴散係數,a₀ 為原子間之距 離,σ為液/固相介面能,k 為波茲曼常數,Δg_v為單位體積之液/固相之自由度差, V 為系統體積,而t 為熔點 Tm 冷卻至某一溫度 T 所需時間。根據式 2-2 可知,當 成核速率不隨時間變化而變化,則形成非晶質的條件即為 VIt <1。所以金屬液冷 卻時是否有非晶質形成,除了與穩定狀態成核有關外,還與金屬液的體積及冷卻 時間(冷卻速率)有關。

而在 Fulcher 公式中,流動性(φ)和黏滯係數(η)與溫度(T)之關係式為[75]

$$\phi = \frac{1}{\eta} = \phi_0 \exp\left[\frac{-A}{T - T_0}\right]. \tag{2-4}$$

一般情形下 $\eta = 10^{-3.3} \exp(3.34/T_r - T_{rg})$,過冷度之高低可由此一無單位的指標來做決定。而 ϕ_0 、A與T₀、為與物質有關之常數,對於非晶質物質,其 ϕ 與D之關係式為

$$D = BT\phi, \qquad (2-5)$$

其中 B = k/3πa₀ =常數,而 k 為波茲曼常數。將式 2-4 與式 2-5 代入式 2-3 中,可 以得知過冷度小之均匀成核的穩定成核率為

$$I = \frac{nkT}{3\pi a_0^3 \eta} \exp\left[\frac{-16\pi \alpha^3 \beta}{3T_r (\Delta T_r)^2}\right],$$
(2-6)

其中 $T_r = T/T_m$, $\Delta T_r = 1 - T_r$, $\alpha = (N_0 V^2)^{1/3} \sigma / \Delta H^g_m$, $\beta = \Delta S^g_m / R$, R 為氣體常數。而 過冷度大之均勻成核的穩定成核率為[74]

$$I = \frac{nkT}{3\pi a_0^3 \eta} \exp\left[\frac{-16\pi\sigma^3\beta}{3T_r^3(\Delta T_r)^2}\right],$$
(2-7)

因此α、β為影響結晶過程的兩個重要因子。根據式 2-4 中與式 2-7 之關係可以了 解,當 T_{rg}越大時成核速率會下降,此將有利於非晶質之形成。 從式 2-7 可以推得過冷液體中球形晶核的均匀成核與成長速率(U)分別為

$$I = \frac{10^{27}}{\eta} \exp\left[\frac{-b\alpha^{3}\beta}{T_{r}^{3}(\Delta T_{r})^{2}}\right] \qquad [mm^{-3}s^{-1}],$$
(2-8)

$$U = \frac{10^3 f}{\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{-\beta \Delta T_r}{T_r}\right) \right] \quad [mm \ s^{-1}],$$
(2-9)

其中 b 為形狀因子其值為 16π/3, f 為成長界面上成核數目之分率。在式 2-8 與式 2-9 中,η、α與β為三個重要之參數,因為當此三項參數增加時,U和I值會減少 而使得非晶質形成能力上升。α與β之增加暗示著液/固相介面能(σ)和熵(ΔS^gm)增加 而焓(ΔH^gm)卻會減少,此結果與上述熱力學之結果相同。另一項值得注意的參數 為α³β,因為此參數與過冷液體之熱穩定性有密且之關係;舉例來說,當α³β之值 大於 0.9 時,表示在任何冷卻速率下,無晶核之金屬液不會形成結晶狀態,而當α³β 之值小於 0.3 時,此一金屬液將無法阻止結晶相之形成。

(三) 結構觀點:

假設將原子半徑差異大與負的混合熱兩個觀念結合在一起,則可知道過冷液 體中原子之隨機緊密堆積率會導致液/固相介面能改變,當堆積率越高則介面能越 大,原子發生重新排列越不易,所以非晶質材料會具有較低之原子擴散係數與較 高之黏度。

综合上述三點可知,具有較高非晶質形成能力之合金是因為形成了一種新型 態之過冷液體,此過冷液體之結構具有高的液/固相介面能(阻止結晶相之成核發 生)、高黏度(增加Trg)、與低原子擴散係數(阻止結晶相之成長發生),如圖 2-4 所 示[52]。

2-4 非晶質合金之熱力學性質

2-4-1 非晶質之平衡[76]

溫度高於熔點或等於熔點之金屬液,其內部會處於一熱力學的平衡狀態。對於在熔點溫度 T_m(或液相線溫度 T_i)以上之金屬液,其內部原子與分子以布朗運動為主要運動方式,所以此金屬液又稱布朗液體,且原子團的運動很小,並且黏滯係數低於 10⁻¹ poise。

假使將液態之金屬液在還未結晶的情況下將其快速冷卻下來,使其形成過冷 液體,在液態時其結構鬆弛所需時間(7)或原子重新排列所需時間皆短於實驗上所 量測之時間(t´),所以內在液態部仍然保持著平衡之狀態。而溫度介於玻璃轉換溫 度(Tg)與液相線溫度(T_i)之間的過冷金屬液通常被稱為牛頓液體;其被稱為牛頓液 體是因為在此溫度範圍內之金屬液,其原子或分子是以原子簇運動為主要運動方 式,且黏滯係數介於 10⁻¹~10⁻¹³ poise 之間。過冷液體之自由能高於結晶狀態之自 由能,雖然液體內部仍保持平衡狀態,但實際上卻為一介穩定平衡狀態(metastable equilibrium)。

隨著金屬液之冷卻,結構鬆弛所時間(原子重新排列時間)與黏滯係數會迅速 的增加,當冷卻至某一程度時,結構鬆弛所時間將會變的非常大,而在有限之時 間內整個系統無法將無法迅速的達到平衡狀態,而會保持於介穩定狀態。

從熱力學的角度可知,介穩定狀態中過冷液體與金屬玻璃之自由能高於結晶

狀態之自由能,而平衡狀態是否發生指的是系統內部之狀態是否相互對應;換言 之,金屬液之自由能(或體積)與其溫度相互對應,然而非晶質合金(金屬玻璃)之自 由能與溫度並不是相互對應的。金屬液與非晶質狀態之體積與焓對溫度變化之關 係如圖 2-5 所示[72],當冷卻速率較快時,材料會於高溫偏離其平衡狀態,如圖 中之 G1線所示;而冷卻速率較慢時,材料會於低溫偏離其平衡狀態,如圖中之 G2線所示。所以同一能量可分別對應不同狀態,也就是說非晶質處於一能量之介 穩定狀態;不同之冷卻速率可定不同之狀態(或原子排列方式),所以非晶質內部 之原子排列方式與其形成之處理過程有關,包含形成過程、形成後受熱過程、以 及其他外界條件之作用過程等。

2-4-2 玻璃轉換溫度(Tg)

合金液體冷卻時,當溫度低於熔點(Tm或T₁)會發生兩種基本狀況,一為結晶 現象,另一為過冷現象;隨溫度之降低過冷液體會變成黏稠狀,假使冷卻速度夠 快則最後會形成玻璃狀態。圖 2-5[72]為結晶狀態與非晶質狀態之體積(或單位重 量體積對密度的倒數)與溫度之關係圖,從圖中可發現在降溫之冷卻凝固過程中, 當溫度低於T₁時,結晶狀態之體積減少為一不連續性的變化過程,而非晶質狀態 則有連續性之體積變化過程;因為這兩種狀態的體積變化過程具有明顯之差異, 所以當溫度降低至T₁以下時體積的改變過程可視為判斷結晶與非晶質狀態之依 據。假使從溫度對體積之斜率關係來討論,則可發現結晶狀態之斜率於T₁溫度開 始減小,此時材料從液態轉變成結晶固態;而非晶質狀態開始發生斜率減小之溫 度卻低於T₁溫度,此時材料從過冷液態轉變成玻璃狀態,所以此溫度被稱為玻璃

轉換溫度(Tg)。

當非晶質材料被加熱使其溫度升高至玻璃轉換溫度時,材料會發生吸熱反應,此現象可在微熱差分析儀(differential scanning calorimetetry, DSC)升溫曲線中 被觀察到,如圖 2-6 所示[32],因為玻璃狀態之轉變為連續的,所以利用延伸玻 璃態曲線與液態曲線所得之交點可以獲得玻璃轉換溫度。

材料之玻璃轉換溫度也可利用比熱的變化來決定,在升溫過程中比熱(Cp 即 dΔH/dT)的突然上升為玻璃轉換之指標,如圖 2-7 所示[77],由圖中可知 Au_{76.89}Si_{9.45}Ge_{13.66}其結晶狀態之 Cp^c為 6 cal/mol-K,而非晶質狀態之 Cp^a在玻璃轉 換溫度時有 5 cal/mol-K 之增加,此一增加是因為液態平移的自由度產生的,因此 可以將加熱過程中之比熱曲線的上升溫度視為玻璃轉換溫度。

玻璃轉換溫度對普通玻璃材料而言,當其接近玻璃轉換溫度時,玻璃會開始 軟化;對一般高分子材料而言,此時為高分子鏈中的碳原子開始產生震動;而對 非晶質材料而言,此時材料產生類似牛頓黏性流動之行為。除此之外,因為過冷 液體為平衡之介穩定狀態,而非晶質為非平衡之介穩定狀態,所以玻璃轉換溫度 也可視為此兩種介穩定狀態之間的轉換溫度。

2-4-3 簡化玻璃轉換溫度(Trg)

在 2-3-2 節中曾經提及到簡化玻璃轉換溫度為決定在過冷液體中晶體成核之 最大冷卻速率,所以 T_{rg}之值可視為玻璃形成能力之重要指標;T_{rg}之值越高,則 非晶質化所需要的臨界冷卻速率越小,而該合金之玻璃形成能力就越好,如圖 2-8(a)所示[52]。此外, ΔT_x(T_x-T_g)也為決定玻璃形成能力的指標之一,當ΔT_x 值越大,則非晶質化所需要的臨界冷卻速率越小,且所形成之非晶質合金尺寸越大,如圖 2-8(b)所示[52]。

然而根據 Waniuk 等人之研究指出[78],在 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 系統中 T_{rg} 較 ΔT_x 更適合用於判斷玻璃形成能力,而根據 Inoue 等人之研究[79-80],在 Cu-Zr-Ti 與 Cu-Hf-Ti 的系統中也有相似之結果;但是在其他研究中[81-83]卻指出對於某些系 統而言, ΔT_x 用於判斷玻璃形成能力較 T_{rg} 優秀。所以 Lu 和 Liu 二人[84]提出一 項更適用於決定玻璃形成能力的新指標 γ ,如表 2-5 所示[84], $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$;此 外此一指標和臨界冷卻速率(R_c)與臨界截面厚度(Z_c)有關,其關係式如下

$$R_{c} = 2 \times 10^{21} \exp(-114.8\gamma), \qquad (2-10)$$

$$Z_{c} = 2.8 \times 10^{-7} \exp(41.7\gamma).$$
 (2-11)

2-5 熱力學分析

2-5-1 恆溫分析法

恆溫之相變化動力學理論最早是由 Johnson、Mehl[85]和 Avrami[86-88]所推 導出來的,此一理論需做下列三項假設[89]:

1. 相變化過程必須維持在恆溫狀態。

2. 結晶之成核為隨機分布。

3. 新生相之成核速率與溫度有關但和時間無關。

因此推得材料之結晶率(x)隨時間變化而變化,且可以單位體積之成核頻率(Iv)與

結晶成長速率(U)表示之[90-91]

$$\mathbf{x} = 1 - \exp\left[-g\int_{0}^{t} \mathbf{I}_{v}\left(\int_{t'}^{t} \mathbf{U}d\tau\right)^{m} dt'\right], \qquad (2-12)$$

g 為與結晶成長形狀相關之形狀幾何因子, m 為與成長機制和結晶尺寸相關之參 數,通常可為整數或分數。

舉例來說,對於界面控制成長機制或擴散控制成長機制而言,假使 u 和時間 無關則 m 值可為 1、2 和 3,分別對應於一度、二度和三度空間之成長;對於擴 散控制成長機制而言,假使 u 值隨 t^{-1/2}減少而減少,則 m 值可為 1/2、1 和 3/2 分別對應於三種空間成長,此三種空間成長如圖 2-9 所示[92]。而當材料之成長 具有非等項性時,式 2-12 中(∫Udτ)^m 需被Π_i∫U_i取代,其中 U_i為 i 方向之成長速 率。

然而在恆溫結晶過程中成核與成長速率和時間無關,所以2-12 可改寫成

$$x = 1 - \exp(-g'I_v U^m t^n),$$
 (2-13)

其中g`為新的形狀幾何因子,n為Avrami指數,其與結晶之成長機制和結晶尺寸 有關。在Iv≠0之情形下,材料內部在相變化過程中已先具有足夠之核,則n=m; 反之如果沒有足夠之核,則n=m+1。

利用 Johnson-Mehl-Avrami 關係可將式 3-12 表示成

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^{n}],$$
 (2-14)

其中 K 為反應速率常數,且通常可以利用 Arrhenius 溫度方程式表示之

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \qquad (2-15)$$

Q 為完整結晶過程之活化能,K₀為頻率因子。比較式 2-13 與式 2-14 可發現,Kⁿ 與 I_vu^m 有一比例關係;因此,當 I_v與 u 具有 Arrhenius 溫度關係時,利用 Arrhenius 溫度方程式來表示 K 是適當的。但是當所研究之溫度範圍較大時,則 I_v與 u 皆不 具有單純之 Arrhenius 溫度關係,只有在適當的溫度範圍內(如 DSC 實驗之結晶溫 度範圍)I_v與 u 才具有此溫度關係。

將式 2-14 做兩次自然對數處理可得

$$\ln[-\ln(1-x)] = n\ln K + n\ln t, \qquad (2-16)$$

將 ln[-ln(1-x)]對 lnt 作圖可得一斜率,可推算出 n 值與 K 值,以便了解結晶控制 過程之機制。

2-5-2 非恆温分析法

2-5-2-1 一般之非恆温分析法

當相變化過程中,成核現象發生於早期之相變化且之後的成核速率為0時, 式 2-14 可以被應用於非恆溫結晶動力學之分析[89-91]。將式 2-14 對時間微分可 得結晶速率(dx/dt)為

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = n\left(\mathrm{Kt}\right)^{n-1} \left[t \frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}t} + \mathrm{K} \right] (1-x), \qquad (2-17)$$

當 d²x/dt²=0 時可獲得最大結晶速率,其關係式如下

$$\left(n-1\right)\left[t\frac{dK}{dt}+K\right]^{2}+Kt\left[2\frac{dK}{dt}+t\frac{d^{2}K}{dt^{2}}\right]-n\left(Kt\right)^{n}\left[t\frac{dK}{dt}+K\right]^{2}=0,\qquad(2-18)$$

將升溫速率 $\phi = dT/dt$ 代式 2-18 中,並將 $K_p = K_0 exp(-Q/RT_p)$ 對時間做一次與二次 微分取代 dK/dt 和 d^2K/dt^2 ,則可推得

$$\left(\frac{K_{p}T_{p}}{\phi}\right)^{n} = \frac{n-1+\left(\frac{Q}{RT_{p}}\right)^{2} / \left(1+\frac{Q}{RT_{p}}\right)^{-2}}{n}.$$
(2-19)

其中式 2-19 可藉由下列兩種關係來詳細說明:

1. 當 $RT_p >> Q$ 時, 令 $y_p = -\ln(1-x_p)$, 則式 3-19 可推得

$$y_{p} = -\ln(1 - x_{p}) = \left(\frac{K_{p}T_{p}}{\phi}\right)^{n} \cong \frac{n-1}{n}, \qquad (2-20)$$

以自然對數處理式 2-20,則可獲得

$$\ln \frac{T_{p}}{\phi y_{p}^{1/n}} = \frac{Q}{R} \frac{1}{T_{p}} - \ln K_{0}, \qquad (2-21)$$

將 $ln(T_p/\phi y_p^{1/n})$ 對 $1/T_p$ 作圖可得一斜率,可推算出 Q 值與 K₀ 值。

2. 當 Q>>RTp 時,可獲得

$$y_{p} = -\ln(1 - x_{p}) = \left(\frac{K_{p}T_{p}}{\phi}\right)^{n} \cong 1, \qquad (2-22)$$

由 y_p-ln(1-x_p)=1 可推得最大結晶率為 x_p=0.63。將式 2-22 以自然對數處理可 推得

$$\ln\frac{T_{p}}{\phi} = \frac{Q}{R}\frac{1}{T_{p}} - \ln K_{0}, \qquad (2-23)$$

同上述所示,將 ln(T_p/φ)對 1/T_p 作圖可得一斜率,可推算出 Q 值與 K₀ 值。再將 K_pT_p/φ=1 帶入式 2-17 中,則可得 n 值為

$$n = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{p} RT_{p}}{0.37QK_{p}} = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{p} RT_{p}^{2}}{0.37Q\phi}.$$
(2-24)

對於大部分之結晶反應過程 Q/RT>>1(通常 Q/RT≧25),所以上述推導是合理的 [90,93]。 當 n=1 時,式 2-24 則為[93-94]

$$(1 - x_p)Q\phi = \left(\frac{dx}{dt}\right)_p RT_p^2,$$
 (2-25)

其化簡後微分可得 Kissinger 方程式的基本形式

$$\frac{d\left(\ln\frac{T_{p}^{2}}{\phi}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{p}}\right)} = \frac{Q}{R},$$
(2-26)

式 2-26 積分可得

$$\ln\left(\frac{T_{p}^{2}}{\phi}\right) = \frac{Q}{R}\frac{1}{T_{p}} + \text{constant}, \qquad (2-27)$$

將 $\ln(T_p^2/\phi)$ 對 $1/T_p$ 作圖可得一斜率,可依推算出 Q 值。

2-5-2-2 修正之非恆温分析法[92]

目前許多材料結晶動力學之研究都沒有詳盡的考慮結晶機制,因此 Matusita 和其研究團隊[92]提出一修正之非恆溫分析法,其細節如下:

假使結晶顆粒之半徑(r)為

$$r = \int u(T)dt = \frac{u_0}{\phi} \int_{T_0}^{T} exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) dT, \qquad (2-28)$$

 T_0 為室溫,此一積分可以利用 Doyle 之p函數來表示。

$$p(y) = \int_{y}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^{2}} dy, \qquad (2-29)$$

當 y 值大於 20 時,式 2-29 可表示成另一方程式,

$$\log p(y) = -2.315 - 0.4567y.$$
 (2-30)

令 y=Q/RT,則式 2-29 為

$$p\left(\frac{Q}{RT}\right) = \frac{R}{Q} \int_{0}^{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT.$$
 (2-31)

根據式 2-29、式 2-30 和式 2-31 可推得

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{C}}{\phi} \left(-10.52 \frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{RT}} \right),\tag{2-32}$$

C為常數。當結晶顆粒以三度空間成長時,結晶分率為

$$\frac{\mathrm{dx}}{\mathrm{dt}} = (1 - \mathrm{x})\mathrm{N}4\pi\mathrm{r}^2 \frac{\mathrm{dr}}{\mathrm{dt}},\qquad(2-33)$$

N 為最初材料內部所包含之核,將式 2-33 積分後可得-ln(1-x)=(4π/3)Nr³,將 其帶入式 2-32 後,可得

$$-\ln(1-x) = C_0 N\phi^{-3} \exp\left(-1.052 \times 3\frac{Q}{RT}\right).$$
 (2-34)

又因為N和昇溫速率成反比,所以N=N₀/φ,式2-34則為

$$-\ln(1-x) = C_0 N_0 \phi^{-4} \exp\left(-1.052 \times 3\frac{Q}{RT}\right), \qquad (2-35)$$

一般都將式 2-35 表示成

$$-\ln(1-x) = C_1 \phi^{-n} \exp\left(-1.052m \frac{Q}{RT}\right), \qquad (2-36)$$

式 2-36 以自然對數處理,則可獲得

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n\ln\phi - 1.052m\frac{Q}{RT} + \text{constant}, \qquad (2-37)$$

此即為修正之非恆溫分析方程式。

第三章 實驗方法

在本研究中,以各種純元素原料經熔煉後加工製成所需之非晶質合金試片, 並研究探討非晶質合金之熱性質與結晶動力學。實驗流程包含:(1)合金試片之準 備、(2) 微觀組織分析、(3)熱分析;流程圖如圖 3-1 所示。

3-1 合金試片之準備

3-1-1 合金之配製

本研究之合金其成分為 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_xSi_Y, 硼元素之添加範圍為 1 at%~2 at%(間距為 1 at%),而矽元素之添加範圍為 1 at%~4 at% (間距為 1 at%), 如表 3-1 所示。合金配製所使用之原料為純度 99.8%的鋯、純度 99%的鋁、純度 99.5%的鎳、純度 99.9%的銅、純度 99.5%的硼,以及純度 99.999%的矽。

3-1-2 電弧熔煉(Arc-Melting)與墬落式鑄造(Drop-Casting)

本研究使用之合金需先將純元素原料利用電弧熔煉的方法,在防氧化的氫氣 氣氛下將其熔煉成合金鑄錠;而所使用之真空電弧熔煉爐(vacuum arc-melting furnace)為臻龍實業股份有限公司所設計製造,其電源供應器為 Lincoln DC-400, 操作電流約在 200 A~300 A 之間,圖 3-2 為真空熔煉爐、冰水冷卻機之外觀圖。

在使用真空電弧熔煉爐之前,需先將熔點最高之元素放置於最接近負電極

處,此做法是為了避免熔點高之元素未均匀熔解,而被包覆在合金內部導致成分 不均匀。之後將整個熔煉爐抽真空,使爐內壓力到達 10⁻² torr 再以氫氣回填至 200 torr,重複此步驟五至六次以確保熔煉爐內之氧氣含量達到最低,避免熔煉過程中 合金被氧化;當開始熔煉時,需再將爐內壓力回填保護氣氛之氫氣至 200 torr。熔 煉後之合金需待其冷卻再反覆熔煉五至六次以確保合金成分均質;經電弧熔煉後 之合金鑄錠其重量損失非常小,約在 0.5%。

熔煉完成之合金鑄錠以噴砂機將表面之氧化層磨去,再用酒精擦拭其表面, 之後將其放入墜落式鑄造爐(drop-casting furnace)中,並在相同的氫氣保護氣氛中 進行墜落式鑄造。真空電弧熔煉爐與墜落式鑄造爐之構造如圖 3-3、圖 3-4 所示。

3-1-3 合金薄帶之製作

將鑄造完成之合金敲碎,並取 8 克至 10 克之碎料放入內徑為的石英管內, 再把此石英管裝置於激冷旋噴熔煉爐(rapid quenching melt-spinning furnace)內準 備噴製成形,其外觀如圖 3-5 所示。之後將整個熔煉爐抽真空,使爐內壓力到達 10⁻² torr 再以氫氣回填至 200 torr,重複此步驟五至六次以確保熔煉爐內之氧氣含 量達到最低,避免熔煉過程中合金被氧化。當合金碎料被高週波加熱器熔成液體 後,以壓力 2 atm~3 atm 之氫氣將熔融狀的合金液體噴向高速旋轉之銅輪,使得 金屬液能快速冷卻並凝固成非晶質薄帶。

3-2 微觀組織分析
本研究使用 X 光繞射儀(x-ray diffraction, XRD)以分析合金薄帶之結構,其型 號為 SIEMENS D5000,並使用 0.02 mm 之濾片,操作電壓與電流值分別為 40 kV 與 30 mA;而 X 光繞射之測試角度 2 θ 範圍從 20°~80°,並依照 Bragg 定律與 JCPDS 資料判別合金薄帶是否為非晶質結構,以及鑑定熱處理後之合金薄帶其結晶相為 何種結構。

3-2-2 掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察與能譜元素(EDS)分析

利用 JEOL JSM 6400 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM) 以觀察本研究中之非晶質合金薄帶的微觀組織,並使用電子顯微鏡上所附設之能 量分散質譜儀(energy dispersive spectrometry, EDS)來分析其成分。觀察前須先將 合金薄帶以 200 號至 1500 號之 SiC 砂紙研磨,之後以 1~0.3 µm 的氧化鋁粉水溶 液進行拋光;將拋光後之合金薄帶浸入腐蝕液(HF+HNO₃)中腐蝕,最後將完成腐 蝕之合金薄帶以超音波震盪機與酒精清洗後,至入乾燥箱中以待觀察分析。

3-2-3 穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察與擇域繞射(SAD)分析

穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)之高倍率通常被使用來觀察奈米級之晶粒,而擇域繞射圖(selected area diffraction, SAD)是用來分析 合金內各相之晶格常數的最有效方法之一,本研究使用之 TEM 型號為與 JEOL JEM-3010 °

而穿透式電子顯微鏡試片之製作,先將厚約 100 μm 之合金薄帶以衝壓成型 機(punch machine)將合金帶製成直徑 3 mm 之圓形試片,再將試片以 1000 號砂紙 研磨使其厚度達到 30 μm~50 μm 之間,之後以離子蝕薄機(ion millers)使試片中心 產生薄區以便觀察分析,而所使用的離子蝕薄機型號為。

3-3 熱分析

3-3-1 熱分析儀(DTA)

本研究使用熱分析儀(differential thermal analysis, DTA)為 Perkin-Elmer Differential Thermal Analysis DTA7 來量測合金薄帶之液相溫度(T_i)與固相溫度 (T_s),此時即獲得合金的第一個基本熱性質。其量測步驟為先在 DTA 加熱爐兩隻 熱電偶上分別放上兩個氧化鋁坩堝,其中一為裝有單純氧化鋁粉末之坩堝,另一 為放入氧化鋁粉末加上待測合金薄帶之坩堝,合金屑料之重量應維持在 25 mg 至 45 mg 之間。當待測坩堝放置妥當後以氧化鋁管封緊兩熱電偶,並填充氫氣半小 時;實驗過程中以升溫速率 20 K/min 加熱至 1573 K,而後再降溫至室溫並取出 試片。

3-3-2 微熱差分析儀(DSC)

本研究所使用之微熱差分析儀(differential scanning calorimetry, DSC)為,其量

測步驟先在 DSC 加熱爐雨加熱基座中分別放上兩個鋁坩堝,其中一為未放任和樣 品之空坩堝,另一為放入待測合金薄帶之坩堝,開啟風扇並通入氫氣作為保護性 氣氛,其流量控制在 1.5 bar (22 psi)。因為實驗量測目的的不同,所以有下列兩種 不同之升溫方式,如圖 3-6 所示;(1)非恆溫升溫過程:實驗過程中分別以升溫速 率 10、20 與 40 K/min 加熱至 873 K,待降溫至室溫後再取出試片;此一過程之 結果可以獲得合晶薄帶的玻璃轉換溫度(Tg)與結晶溫度(Tx)。(2)恆溫退火過程:在 上述步驟中所得到之玻璃轉換溫度與結晶溫度之間選取適當的溫度,並且以升溫 速率 30 K/min 加熱至所選取溫度,持溫 4 至 5 小時作恆溫退火熱處理;藉此結果 可以推算獲得再結晶時所需之活化能,並可推導出結晶動力學形態。

第四章 實驗結果

4-1 試片外觀觀察

Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_xSiy 合金薄帶之外觀圖與製作示意圖,如圖 4-1 所示。 先將各種合金成份元素熔鍊成重量約為25g,直徑為25mm之圓餅形鑄錠,將此 鑄錠利用墜落式鑄造形成楔形鑄片,最後將利用旋噴式鑄造形成實驗所用之非晶 質合金薄帶試片,此一非晶質合金薄帶試片其寬度約為5mm,厚度約為80~100 µm。一般來說,當冷卻金屬液之冷卻銅輪轉動速度越快時,所獲得之非晶質合金 薄帶試片其寬度越窄且其厚度越薄;反之,當冷卻金屬液之冷卻銅輪轉動速度越 慢時,所獲得之晶質合金薄帶試片其寬度則越寬且其厚度也越厚,所以本實驗之 冷卻銅輪轉動速度保持 25 m/s (1200 rpm)固定不變,以獲得尺寸較穩定且一致之 非晶質合金薄帶試片。針對初次鑄造成之圓形鑄錠與利用墜落式鑄造所獲得的楔 形鑄片之外觀觀察來說,在高溫熔融之金屬液與液冷卻銅模之接觸面上,合金之 表面光滑;反之,在高溫熔融之金屬液與保護氣體之接觸面上,合金之表面較為 粗糙且具有一層顏色較深之氧化金屬層,所以在進行墜落式鑄造與旋噴式鑄造前 領先將合金以噴砂機將其表面之氧化層除去,以確保所準備之非晶質合金薄帶試 片的純度保持一定。而針對非晶質合金薄帶試片之外觀觀察來說,在高溫熔融之 金屬液與冷卻銅輪之接觸面上,利用旋噴式鑄造所獲得之非晶質合金薄帶其表面 較平整且光滑;反之,在高溫熔融之金屬液與保護氣體之接觸面上,非晶質合金 薄帶卻具有較不平整但卻光滑之表面。

根據理論來說,利用墜落式鑄造所形成之楔形鑄片,其組織結構應該可以形 成非晶質狀態,所以利用可快速決定材料是否為非晶質狀態之 X 光绕射分析測試 此楔形鑄片,由結果可發現其材料內部存在許多具有特殊绕射角 20之結晶绕射 峰。因此,藉由此項結果可推斷利用墜落式鑄造所形成之楔形鑄片並非完全之非 晶質狀態,而是具有部分非晶質狀態部分結晶狀態之試片。因為其並非為完全之 非晶質狀態,所以在此並沒有將其結果圖放入本論文中。將利用旋噴式鑄造所製 備之 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y合金薄帶以 X 光绕射分析,其結果如圖 4-2 所示。 由圖中可發現不論利用旋噴式鑄造所獲得之合金薄帶成份為何,當绕射角 20角度 介於 20°~80° 時,材料內部並無明顯之結晶绕射峰,而且在绕射角 20角度介於 30°~50°之低角度時,材料具有绕射峰被寬化之現象,藉由此項 XRD 之結果可推 知此一绕射峰寬化現象可能為材料內部之完全非晶質狀態所貢獻,因此可以大膽 的推論利用旋噴式鑄造所製備之 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y 合金薄帶可能為完全 之非晶質狀態。

4-3 非恆溫熱力學和動力學分析

利用 DSC 測試利用旋噴式鑄造所獲得之 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_xSi_Y 合金薄帶,分別以升溫速率為 10、20 與 40 K/min 加熱至 873 K,其結果如圖 4-3 所示。 由 DSC 之曲線可發現在所有成份的非晶質合金薄帶試片中,隨著測試溫度的上升,試片會先表現出一個熱流量之微小減少的吸熱反應,此一吸熱反應為非晶質 合金薄中非晶質狀態轉換成過冷液狀態時,材料因結構改變造成熵變化所導致的 現象,此一現象稱之為玻璃轉換現象,而此相變化反應開始之溫度為玻璃轉換溫 度(Tg);隨著測試溫度的再次上升試片具有兩個熱流量之明顯增加的放熱反應, 第一個放熱反應為過冷液狀態轉變成結晶狀態之結晶反應,此結晶相變化反應開 始之溫度為結晶溫度(Tx),而對於第二個放熱反應,因為沒有足夠之實驗數據結 果,所以在此並無法判斷其為何種狀態之相變化反應。

此外,升温速率對於相變化溫度有明顯之影響,一般來說隨著升溫速率的上升,非晶質合金薄帶試片之各種相變化反應溫度也會隨之上升。換句話說,當升 溫速度越快時,非晶質合金薄帶試片之玻璃轉換溫度與結晶溫度則會越高。因此 將各種升溫速率對各種相變化反應溫度作圖並以施以線性回歸處理後,將線性回 歸處理所獲得之斜線外插至0 K/min 便可獲得真實之各種相變化反應溫度,而非 晶質合金薄試片的真實之玻璃轉換溫度與真實之結晶溫度之結果如圖 4-4 所示。

由圖 4-4 可發現,對於真實之玻璃轉換溫度而言,當硼元素添加含量為 1 at% 時,隨著矽元素添加含量為之增加,真實之玻璃轉換溫度有向上升高的趨勢,以 同時添加硼元素含量 1 at%與矽元素含量 4 at%時為最高,約為 674 K;而當硼元 素添加含量為 2 at%時,隨著矽元素添加含量為之增加,真實之玻璃轉換溫度有 向下降低的趨勢,綜合看來真實之玻璃轉換溫度還是以同時添加硼元素含量 1 at% 與矽元素含量 4 at%時為最高。而對於真實之結晶溫度而言,當硼元素添加含量 為 1 at%時且矽元素添加含量為之 1~3 at%時,真實之結晶溫度並無明顯之上升或 下降,當矽元素添加含量為之 4 at%時有最高的真實之結晶溫度,約在 751 K;而 硼元素添加含量為 2 at%時,隨著矽元素添加含量為之增加,真實之結晶溫度溫 如同真實之玻璃轉換溫度一般有向下降低的趨勢,以同時添加硼元素含量 1 at%

32

與矽元素含量4at%時為最高。

藉由真實之玻璃轉換溫度與真實之結晶溫度就可推算出代表材料玻璃形成能 力與熱穩定性之 γ值和 ΔT_x ,其大小與範圍如圖 4-5 所示。從圖 4-5 可發現就玻璃 形成能力指標 γ值而言,當硼元素添加含量為 1 at%時且矽元素添加含量為之 1~3 at%時,玻璃形成能力指標 γ值有向下減少的現象,而矽元素添加含量為之 4 at% 時,玻璃形成能力指標 γ值反而上升並具有最高之值,約在 0.42;當硼元素添加 含量為 2 at%時,隨著矽元素添加含量為之增加,玻璃形成能力指標γ值有向下減 少的趨勢,相較之下玻璃形成能力指標 γ值還是以同時添加硼含量 1 at%與矽含 量 4 at%時為最高。對於熱穩定性之 ΔT_x 而言,當硼元素添加含量為 1 at%時,隨 著矽元素添加含量為之增加,熱穩定性之指標 ΔT_x 範圍有減小的趨勢,以同時添 加硼元素含量 1 at%與矽元素含量 1 at%時為最大,其範圍約在 83 K;當硼元素添 加含量為 2 at%時,隨著矽元素添加含量為之增加,熱穩定性之指標 ΔT_x 範圍也有 有減小的趨勢,以同時添加硼元素含量 2 at%與矽元素含量 1 at%時為最大,其範 圍約在 85 K,綜合比較下熟穩定性之 ΔT_x 範圍則以同時添加硼元素含量 2 at%時 矽元素含量 1 at%時為最大。

表 4-1 中列出 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_xSi_Y 非晶質合金薄帶試片之各種溫度與 指標,由表中可以發現沒有添加硼元素與矽元素之基本試片其真實之玻璃轉換溫 度、真實之結晶溫度、玻璃形成能力指標 γ 值與熱穩定性之ΔT_x 分別為 620 K、 699 K、0.39 與 79 K。這些溫度與指標低於同時添加硼元素與矽元素之非晶質合 金薄帶試片,所以可以大膽的推測同時添加微量的硼元素與矽元素可以改善非晶 質合金之熱性質。

33

在恆溫分析之研究中,本實驗所研究之試片分別為 γ 值和 ΔT_x 最佳的兩組非晶 質合金薄帶試片,其成份為 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si4 與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 這兩 種,而所選擇之恆溫溫度分別為687、689和691 K 以及690、692和694 K,將 其結晶率對時間做圖所得之結果如圖 4-6 所示。由圖中之曲線可發現,恆溫溫度 最低之曲線,其結晶反應完全完成所需之反應時間最長;反之,隨著恆溫溫度的 上升,結晶反應完全完成所需之反應時間明顯短於低恆溫溫度之曲線所顯示之時 間。以Zr60Al75Cu175Ni10B1Si4之非晶質合金薄帶試片而言,於687K恆溫時,其 達成完全結晶反應所需之時間高達 40000 秒;反之,當恆溫於 691 K 時,其達成 完全結晶反應所需之時間卻明顯短於 40000 秒,其所需之時間接近 30000 秒,此 一趨勢也可在 Zr62Al75Cu175Ni10B2Si1之非晶質合金薄帶試片得到。有一點是值得 注意,對於Zr60Al75Cu175Ni10B1Si4之非晶質合金薄帶試片而言,於此三種溫度恆 温時,其達成完全結晶反應所需之時間皆高於 30000 秒;但對於 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之非晶質合金薄帶試片,其所需之時間卻都小於 7000 秒。 此處所造成的明顯差異可能是由於選取溫度之不同所造成的,因為 Zr60Al7.5Cu17.5Ni10B1Si4 之試片其恆溫溫度只高於玻璃轉換溫約 20 K 而已。而 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之試片其恆溫溫度卻高於玻璃轉換溫度約 50 K。

為了證明此項推測,所以將 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄之非晶質合金薄帶試片恆 溫在高於玻璃轉換溫度約 50 K 的溫度,其溫度分別為 717、719 與 721 K。而所 得之結果和上述 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之非晶質合金薄帶試片的恆溫分析類似, 如圖 4-7 所示,其達到完全結晶所需之時間分別為 3200、2900 與 2700 秒。

4-5 SEM 觀察與 EDS 分析

圖 4-8 為 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之非晶質合金薄帶 試片的 SEM-BEI 影像,藉由觀察影像可以發現不論是 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄或 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之試片皆不具有明顯的對比,所以可知這兩組試片之成分 為均匀的。而且影像中並無觀察到明顯的晶粒,所以也可以大膽的推論 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之試片為非晶質狀態。

Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 之非晶質合金薄帶試片以 EDS 做成份分析後,其結果如表 4-2 所示,藉由此項分析結果可以發現這兩種合 金試片其組成與原先融煉時所配置之合金成份,不論在重量百分比或原子百分比 都存在著些許之差異。其中硼元素因為原子序過小而無法藉由 SEM 所附加之 EDS 系統獲得分析結果,所以硼元素之差異為最大,且其重量百分比或原子百分比之 成份顯示皆為 0;除此之外,其餘成份元素如鋯元素、鋁元素、銅元素、鎳元素 與矽元素之組成皆在合理的範圍之內。

雖然由觀察 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si4 與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之非晶質合金薄 帶試片的 SEM-BEI 影像可以知道合金為均匀的成份,但是藉由 EDS 系統所附加 之 Mapping 功能可以更清楚的了解合金成份元素之分佈情形,如圖 4-9 所示。觀 察圖中可以發現,這兩種非晶質合金薄帶試片中各種成分元素皆均匀的分佈於試 片中,並沒有聚集成特別的形狀或區域,此項結果和先前之 SEM-BEI 影像的觀察 相符合。

35

Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁非晶質合金薄帶試片之穿透 式電子顯微鏡觀察中,可獲得明視野影像、暗視野影像與擇域繞射圖,如圖 4-10 與圖 4-11 所示。觀察圖 4-10 後,可以發現 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄非晶質合金薄 帶試片之明視野與暗視野影像皆呈現一片模糊,並沒有明顯的對比產生,此為 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 試片沒有晶粒存在的證據。而且藉由擇域繞射分析的結果 也可發現,其繞射圖中並沒有結晶繞射點存在,再次證明 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 薄帶試片並不是結晶狀態而是具有非晶質狀態。圖 4-11 也表示出相同的結果, Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁薄帶試片為非晶質狀態而不是結晶狀態。

如同利用 SEM 所附加之 EDS 系統來做成份分析一般, TEM 也可利用其附加 之 EDS 系統來對 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之非晶質合金 薄帶試片進行成份分析,其結果如表 4-2 所示。此處所獲得的分析結果和利用 SEM 之 EDS 所得到之結果相似,皆量測不到硼元素之重量百分比或原子百分比,而其 餘成份元素之組成也為合理之數值。

第五章 分析與討論

5-1 熱力學和動力學分析

5-1-1 非恆温分析法

一般來說,結晶度和結晶峰下所積分之面積成正比關係,因此特定溫度之結 晶率可表示成特定溫度下結晶峰之面積除上完整結晶峰之面積,所以從圖 4-3 所 獲得不同升溫速率所獲得之 DSC 結果換算整理後便可帶入式 2-37。

將式 2-37 中 ln[-ln(1-x)]對 lnф作圖,並以線性回歸處理後便可得n值,如圖 5-1 所示。由圖可知不同成分之試片其n值範圍皆不同,且n值隨溫度上升而下 降。在本實驗中,n值範圍分布在4~2 之間;因為結晶開始時試片缺乏足夠之核, 所以n=m+1,當n值為4則m值為3,此時結晶是以三度空間方向之成長,當 n值為2則m值為1,此時結晶是以一度空間方向之成長。這是因為結晶開始時, 材料內部無足夠之核,因此核可以自由的在三度空間中成長;而隨著溫度的上升, 核也隨之長大,所以限制了核之三度空間成長,因此核會以二度或一度空間方向 來成長。

將式 2-38 中 ln[-ln(1-x)]對 1/T 作圖,如圖 5-2 所示;由圖可發現經線性回歸 後其斜率具有一轉折點,根據 Lin 和 Shen 之研究[94]此一轉折為為晶核之飽和 點,換句話說,此點即為結晶過程中成核與成長的分界。推算出此轉折點所對應 之結晶度,如圖 5-3 所示,由圖可知飽和點的結晶度約在 40~60%之間,以添加硼 含量 1 at%與矽含量 4 at%時有最高之結晶度,其值約在 63%。 上述所使用之升温速率因為間格太大造成温度重疊之區域太小,為了深入探 討 n 值範圍以及活化能的大小,所以將 γ 值最大的 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄和 Δ T_x 最佳的 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 兩組非晶質合金薄帶試片以較小之間格的升温速率 重新實驗,其升温速率分別為 5、7.5 與 10 K/min,結果如圖 5-4 所示。將其結果 以 ln[-ln(1-x)]對 lnф作圖並計算 n 值後,可以知道結晶時 n 值對溫度的關係,如圖 5-5 所示。觀察此項結果可以發現,n 值如同前述一般並不是保持固定。針對 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 非晶質合金薄帶試片而言,結晶初期之 n 值會從 10 迅速下 降,此時因為是成核初期所以其數值並無任何意義;而當結晶至某一程度時 n 值 範圍會保持在 4-6 之間,隨後又有下降的趨勢,最後於 n 值在 1 時又保持固定, 對於 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 非晶質合金薄帶試片也有相同的結果。

圖 5-6 為 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶以較小之 間格的升溫速率所獲得的 ln[-ln(1-x)]對 1/T 作圖,將此結果和上述之 n 值變化相 結合後可以得到結晶時的活化能變化。觀察圖 5-6 發現以較小之間格的升溫速率 實驗所獲得之飽和點的結晶度明顯高於以較大間格的升溫速率實驗,對 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄而言其值約在 88%,對 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁而言其值約 在 89%。造成此項飽和點結晶度差異的主要原因為較小間格的升溫速率皆慢於較 大間格的升溫速率,所以大間格的升溫速率試片完全進入成長過程時,小間格的 升溫速率試片可能還在繼續成核以至於其飽和點結晶度較高。此兩試片活化能變 化關係如圖 5-7 所示,由圖中可以發現不論是 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄或是 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁非晶質合金薄帶試片,其成核過程所需要的活化能皆明顯 高於成長過程所需要的活化能;此外,針對 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄試片,其活化 能不論是成核過程或是成長過程皆高於 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁試片,此一現象和

38

Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄試片具有較高之 γ值相符,其表示其結晶能力較弱,而形成非晶值能力自然較強,以此點來看,使用 γ值比ΔT_x值較更能精確顯示材料之 非晶值能力。

5-1-2 恆溫分析法

把圖 4-6 與圖 4-7 所得之結果帶入式 2-15 中將 ln[-ln(1-x)]對 lnt 作圖,可得 曲線如圖 5-8 所示。對於此兩種不同合金成份之試片而言,其n值仍然並不為固 定值,而是會隨結晶率改變而改變;其中 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 非晶質合金薄帶 試片,其n值介於 1~5 之間,而 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 非晶質合金薄帶試片,其 n 值介於 2~5 之間。

假設將結晶反應時間以 Arrhenian 溫度關係式表示,則 t(x) = t₀exp(-Q/RT), 所以將 lnt 對 1/T 做圖即可獲得結晶反應之活化能,此時所選取之結晶率分別以 10%為間格,從結晶率 10%增加至 90%,其結果如圖 5-9 所示。由圖中可發現 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 之試片其活化能隨著結晶率上升而上升介於 293~352 kJ/mol 之間,平均為 328 kJ/mol,結晶率為 90 %時活化能有最大值 352 kJ/mol; 而 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之試片其活化能與結晶率之關係為一凹向上之拋物線趨 勢,介於 300~373 kJ/mol 之間,平均為 321 kJ/mol,結晶率為 10%時活化能有最 大值為 373 kJ/mol,隨著結晶率之上升活化能反而有下降的情形。當結晶率達到 30%時活化能有最小值為 300 kJ/mol,之後活化能又隨著結晶率上升而上升。

和先前所計算之活化能相較之下,Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 試片似乎不見得明 顯看出其是具有較高之 γ值的特性,這是因為此時所作之圖形包含兩組溫度差異 較大之實驗數據。假使將此兩組數據分開來分析,可以得到圖 5-10 的結果。由圖 中可發現,不論高溫或低溫的結果,其活化能皆和 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之結果 趨勢不同,低溫時介於 233~418 kJ/mol,平均為 303 kJ/mol,而高溫時介於 408~527 kJ/mol 之間,平均為 498 kJ/mol。唯一相同的是,活化能之最大值都是在結晶初 期之反應所獲得。此外,此時活化能結果符合 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 試片具有較 高γ值之特性的只有高溫試片,而低溫並不符合,這是因為低溫試片其溫度過低 所以不能和 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁之試片相比較。

5-2 X 光繞射分析

將具有發較佳玻璃形成能力之試片(Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄)與熱穩定性較好 之試片(Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁)分別以 691 K 與 694 K 恆溫處理 1000、2000 與 4000 秒後,以X光繞射分析試片,其結果如圖 5-11 所示。由圖中可以發現經過熱處 理之試片之繞射峰仍然呈現寬化現象,且並無明顯之結晶繞射峰,因此無法判斷 經熱處理後之試片其為結構是否依然保持非晶值狀態還是由奈米之晶粒所組成。

為了研究熱處理後 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁非晶質合 金薄帶試片之結晶相為何,所以將 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 試片於 721 K 以及 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁試片於 724 K 恆溫熱處理 4000 秒,使得這兩組試片完全結 晶,結果如圖 5-12 所示。鑑定此圖之繞射鋒後發現,Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄試片 其結晶相為斜方(orthorhombic, a=5.042 nm, b=5.092 nm, c=5.257 nm)結構的 ZrO₂ 以 及 正 方 (tetragonal, a=6.486 nm, c=5.279 nm) 結 構 的 Zr₂Ni, 而 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 試片其結晶相除了為斜方結構的 ZrO₂ 以及正方結構的 Zr₂Ni 外,還有具有立方(cubic, a=12.27 nm)結構的 Zr₂Ni。

5-3 TEM 觀察

雖然 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 非晶質合金薄帶試片於 694 K 恆溫熱處理 4000 秒後是否具有結晶相無法藉由 XRD 之結果來判別,但藉由穿透式電子顯微鏡之 明視野影像中可以清楚的觀察到熱處理過後之試片確實是具有結晶相。而其晶粒 為均勻的分佈於非晶質基材中,且晶粒大小約在 20~40 nm 之間。其明視野影像 與擇域繞射結果如圖 5-13 所示。此項觀察證據說明了先前 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 非晶質合金薄帶試片於 694 K 恆溫熱處理 4000 秒之 XRD 所得到的結晶繞射峰寬 化現象並不是全為非晶質相所貢獻的,而是還包含著許多奈米級之晶粒所提供的 寬化效果。

第六章 結論

藉由上述幾項分析方法,對於 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y 非晶質合金薄帶之 熱力學性質可做下列幾項歸納:

- 同時添加硼含量1at%與矽含量4at%時,玻璃形成能力指標γ值以為最佳,其 值約為0.42,熱穩定性之ΔTx範圍約在78K。
- 同時添加硼含量 2 at%與矽含量 1 at%時,熱穩定性之ΔT_x則為最佳,其範圍約 在 85 K,而玻璃形成能力指標 γ 值為 0.41。
- 同時添加硼元素與矽元素之非晶質合金薄帶試片的各種溫度與指標皆高於和 沒有添加硼元素與矽元素之基本試片,所以可以大膽的推測同時添加微量的硼 元素與矽元素可以改善非晶質合金之熱性質。
- 4. 非恆溫分析法中,Avrami 指數 n 之範圍並不固定,以結晶初期時具有最大之 n 值,但最後 n 值會維持在 1;此外比較 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶之活化能,以同時添加硼含量 1 at%與矽含量 4 at%時有最高之成長活化能,其範圍約在 400~500 kJ/mol 左右。,而且成核過 程所需之活化能皆高於成長過程所需之活化能。
- 5. 在恆溫分析法中,Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶之 Avrami 指數 n 之範圍分布在 1~5 之間,而且和非恆溫分析法所得之結果類似, 其值並不是保持固定不變;而當Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄合金薄帶恆溫區間較小 時,Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金試片之活化能具有類 似的趨勢,以Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄合金薄帶具有最高之活化能,其範圍約在 300~500 kJ/mol 左右。

- 6. Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶分別以 691 K 與 694 K 恆溫處理 1000 秒、2000 秒與 4000 秒後, XRD 結果顯示並無明顯之結晶繞射 峰。
- 7. 由 XRD 結果可發現,將 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 試片於 721 K 恆溫熱處理 4000 秒後,可以獲得完全的結晶試片,其結晶相為斜方結構的 ZrO₂ 相與正方結構的 Zr₂Ni 相。
- 8. 由 XRD 結果可發現,將 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 試片於 724 K 恆溫熱處理 4000 秒後,可以獲得完全的結晶試片,其結晶相為斜方結構的 ZrO₂ 相與正方結構的 Zr₂Ni 相以及立方結構的 Zr₂Ni 相。
- 9. 由 TEM 的觀察可以發現 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 合金薄帶於 694 K 恆溫處理 4000 秒後,於基材中可以發現大小約在 20~40 nm 之間的晶粒分佈其中。

參考文獻

- 1. 吴學陞,工業材料,149(1999)154.
- 2. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 36 (1995) 391.
- 3. A. Inoue, Mater. Trans., JIM, 36 (1995) 866.
- 4. A. Inoue, Materials Science Foundations, 6 (1999) 1.
- 5. A. Inoue and T. Zhang, Mater. Trans., JIM, 37 (1996) 1726.
- 6. A. Inoue, N. Nishiyama and T. Matsuda, Mater. Trans., JIM, 37 (1996) 181.
- 7. A. Inoue and K. Hashimoto, Amorphous and Nanocrystalline Materials, 2001.
- 8. M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto, J. Non-Cryst. Solids, 31 (1979) 355.
- 9. T. C. Chieh, J. Chu, C. T. Liu and J. K. Wu, Mater. Lett., 57 (2003) 3022.
- B.-M. Im, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, Corros. Sci., 37 (1995) 709.
- 11. H. Habazaki, H. Ukai, K. Izumiya and K. Hashimoto, Mater. Sci. Eng., A318 (2001)77.
- 12. C. A. C. Sousa and C. S. Kiminami, J. Non-Cryst. Solids, 219 (1997) 155.
- W. H. Peter, R. A. Buchanan, C. T. Liu, P. K. Liaw, M. L. Morrison, J. A. Horton, C.
 A. Carmichael Jr. and J. L. Wright, Intermetallics, 10 (2002) 1157.
- 14. A. Inoue, H. Koshiba, T. Zhang and A. Makino, J. Appl. Phys., 83 (1998) 1967.
- 15. Y. Hara, T. Ando, R.C. O'Handley and N. J. Grant, J. Appl. Phys., 62 (1987) 1948.
- 16. A. Inoue, Mater. Sci. Eng., A226-228 (1997) 357.
- 17. A. Inoue and J. S. Gook, Mater. Trans., JIM, 36 (1995) 1180.

- 18. A. Inoue and J. S. Gook, Mater. Trans., JIM, 37 (1996) 32.
- 19. A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Trans., JIM, 37 (1996) 99.
- 20. A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, Mater. Trans., JIM, 37 (1996) 1731.
- 21. A. Inoue and A. Makino, Nonostruct. Mater., 9 (1997) 403.
- 22. A. Inoue, M. Koshiba, T. Itoi and A. Makino, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 744.
- 23. A. Inoue, Mater. Sci. Eng., A304-306 (2001) 1.
- 24. V. Schroeder, C. Gilbert and R. Ritchie, Scripta Mater., 38 (1998) 1481.
- 25. A. Leonhard, M. Heilmaier, J. Eckert and L. Schultz, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 554 (1999) 137.
- 26. T. Zhang and A. Inoue, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.554, p.361, 1999.
- 27. A. Inoue and C. Fan, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.554, p.143, 1999.
- 28. A. Inoue, Intermetallics, 8 (2000) 455.
- 29. T. Chang, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 32 (1991) 1005.
- 30. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, J. Non-Cryst. Solids, 156-158 (1993) 473.
- A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 34 (1993) 351.
- 32. L. J. Chang, Master Thesis, Crystallization Behavior of Zr-Al-Cu-Ni Bulk Amorphous Alloy Doped with Boron, Kaohsiung, Taiwan, 2003.
- 33. Y. W. Chen, Master Thesis, Crystallization Behavior of Zr-Al-Cu-Ni Bulk Amorphous Alloy Doped with Silicon, Kaohsiung, Taiwan, 2003.
- 34. J. S. C. Jang, H. Y. Tsai, C.H. Tsau and C. J. Chen, The Minerals, Metals & Materials Society, (1992) 95.

- 35. W. Klement, R. H. Wilens and P. Duwez, Nature, 187 (1960) 869.
- 36. .H. S. Chen and C.E. Miller, Rev. Sci. Instrum, 41 (1970) 1237.
- 37. A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 32 (1991) 609.
- A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 33 (1992) 937.
- 39. R. W. Cahn, P. Hassen and E. J. Kramer(ed), Materials Science and Technology Vol.9, New York, USA, 1991.
- 40. K. L. Chapra, Thin Film Phenomena, McGraw-Hill, 1969.
- 41. W. Paul and R. J. Temkin, Adv. Phys., (1973) 531.
- 42. B. Li, N. Nordstrom and E. J. Lavernia, Mater. Sci. Eng., A237 (1997) 207.
- 43. R. Liu, J. Li, K. Dong, C. Zheng and H. Liu, Mater. Sci. Eng., B94 (2002) 141.
- 44. P. S. Grant, Prog. Mater. Sci., 39 (1995) 497.
- 45. C. R. M. Afonso, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, N. D. Bassim, M. J. Kaufman, M. F. Amateau, T. J. Eden and J. M. Galbraith, J. Non-Cryst. Solids, 284 (2001) 134.
- 46. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai, Acta Mater., 47 (1999) 579.
- 47. Z. P. Xing, S. B. Kang and H. W. Kim, Metall. Mater. Trans., A33 (2002) 1521.
- 48. C. C. Koch, O. B. Kavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 1017.
- 49. J. Lee, F. Zhou, K. H. Chung, N. J. Kim and E. J. Lavernia, Metall. Mater. Trans., A32 (2001) 3109.
- 50. M. S. El-Eskandarany and A. Inoue, Metall. Mater. Trans., A33 (2002) 135.

- 51. A. Sagel, H. Sieber, H.-J. Fecht and J. H. Perepezko, Acta Mater., 46 (1998) 4233.
- 52. A. Inoue, Acta Mater., 48 (2000) 279.
- 53. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 30 (1989) 965.
- 54. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 31 (1990) 177.
- 55. A. Peker and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2342.
- 56. A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi and A. Takeuchi, Mater. Trans., JIM, 38 (1997) 359.
- 57. R. B. Schwarz and Y. He, Mater. Sci. Forum., 235-238 (1997) 231.
- 58. T. Zhang and A. Inoue, Mater. Trans., JIM, 39 (1998) 1001.
- 59. T. Zhang and A. Inoue, Mater. Trans., JIM, 40 (1999) 301.
- 60. R. Akatsuka, T. Zhang, M. Koshiba and A. Inoue, Mater. Trans., JIM, 40 (1999) 258.
- 61. A. Inoue, T. Shibata and T. Zhang, Mater. Trans., JIM, 36 (1995) 1420.
- 62. T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng., A181-182 (1994) 1423.
- 63. A. Inoue and W. Zhang, J. Appl. Phys., 85 (1999) 1000.
- 64. A. Inoue, X. M. Wang and I. Yoshii, Mater. Trans., JIM, 40 (1999) 1130.
- 65. 鄭振東, 非晶質金屬漫談,建宏出版社, Taipei, Taiwan, 1990.
- 66. A. Inoue, Bulk Amorphous Alloys Practical Characteristics and Applications Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai, Japan, 1999.
- 67. .H. –J. Guntherodt and H. Beck(ed), Glassy Metals I, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1981.
- 68. A. Inoue, K. Nakazato, Y. Kawamura, A. P. Tsai and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 35 (1994) 95.

- 69. A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, Mater. Sci. Forum., 269-272 (1998) 855.
- 70. A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, Metall. Mater. Trans., A29 (1998) 1779.
- 71. A. Inoue, Buck Amorphous Alloys. Trans Tech Publications, Zurich, Swiss, 1998.
- 72. R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, PWS, Boston, USA, 1994.
- 73. Richard Zallen, The Physics of Amorphous Solids, A Wiley-Interscience, Canada, 1983.
- 74. D. Turnbull, Contemp. Phys., 10 (1969) 473.
- 75. G. S. Fulcher, J. Amer. Cerm. Soc., 77 (1925) 3701.
- 76. S. R. Elliot, Physics of Amorphous Materials, USA, 1990.
- 77. 戴道生、韓汝琪,非晶態高等物理,電子業出版社, China, 1984.
- 78. T. A. Waniuk, J. Schroers and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 1213.
- 79. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, Acta Mater., 49 (2001) 2645.
- 80. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, J. Mater. Res., 16 (2001) 2836.
- 81. T. D. Shen and R.B. Schwarz, J. Mater. Res., 14 (1999) 2107.
- 82. T. D. Shen and R.B. Schwarz, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 49.
- 83. B. S. Murty and K. Hono, Mater. Trans., JIM, 41 (2000) 1538.
- 84. Z. P. Lu and C. T. Liu, Acta Mater., 50 (2002) 3501.
- 85. W. A. Johnson and K. F. Mehl, Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng., 135 (1981) 315.
- 86. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.
- 87. M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212.
- 88. M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177.
- 89. D. W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids, 30 (1979) 301

- 90. J. Vazquez, R. A. Ligero, P. Villares and R. Jimenez-Garay, Thermochim. Acta, 157 (1990) 181.
- 91. H. Yinnon and D.R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 54 (1983) 253.
- 92. K. Matusita, T. Komatsu and R. Yokota, J. Mater. Sci., 19 (1984) 291.
- 93. J. Vazquez, R. L. Lopez-Alemany, P. Villares and R. Jimenez-Garay, J. Phys. Chem. Solids, 61 (2000) 493.
- 94. Chung-Cherng Lin and Pouyan Shen, J. Solid State Chem., 112 (387) 1994

表 1-1 非晶質合金之特性[23]

Fundamental Characteristics	Application Fields
High Strength	Machinery Structural Materials
High Hardness	Optical Precision Materials
High Fracture Toughness	Die Materials
High Impact Fracture Energy	Tool Materials
High Fatigue Strength	Cutting Materials
High Elastic Energy	Electrode Materials
High Corrosion Resistance	Corrosion Resistance Materials
High Wear Resistance	Hydrogen Storage Materials
High Viscous Flowability	Ornamental Materials
Good Soft Magnetism	Writing Appliance Materials
High Frequency Permeability	Sporting Good Materials
High Magnetostriction	Bonding Materials
Efficient Electrode (Chlorine Gas)	Soft Magnetic Materials
High Reflection Ratio	Composite Materials
High Hydrogen Storage	High Magnetostrictive Materials

表 2-1 最初非晶質合金之系統分類[39]

類 型	代表性系統	成分範圍
T ² (或貴金屬)+非金屬	Au-Si, Pd-Si, Co-P, Fe-B, Fe-P-C, Fe-Ni-P-B, Mo-Ru-Si, Ni-B-Si	15 at%~25 at%非金屬
T^{1} 金屬+ T^{2} 金屬(或銅)	Zr-Cu, Zr-Ni, Y-Cu, Ti-Ni, Nb-Ni, Ta-Ni, Ta-Ir	35 at%~65 at%T ² 或銅
A 金屬 +B 金屬	Mg-Zn, Ca-Mg, Mg-Ga	各種範圍皆有
T^1 金屬 $+A$ 金屬	(Ti, Zr)-Be, Al-Y-Ni	20 at%~60 at%Be, 10 at%Y, 5 at%Ni
放射性元素+T ¹ 金屬	U-V, U-Cr	20 at%~40 at%T ¹

A 金屬 = IA~IIA Group Metal

B 金屬 = IB~IIB Group Transition Metal、IIIA Group Metal

 $T^1 \oplus \mathbb{B} = IIIB \sim VB$ Group Transition Metal

 $T^2 \, \textcircled{B} = VIIB \sim VIIIB$ Group Transition Metal

表 2-2 多元系塊狀非晶質合金種類與發展歷程[52]

非鐵系非晶質合金系統	鐵系非晶質合金系統				
材料	年份	材料	年		
	1 124		份		
Mg-Ln-M [59]	1988	Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge) [17]	1995		
Ln-Al-TM [53]	1989	Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995		
Ln-Ga-TM	1989	Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996		
Zr-Al-TM [54]	1990	Fe-(Zr, Hf, Nb)-B [56]	1996		
Zr-Ti-Al-TM [61]	1990	Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B [56]	1996		
Ti-Zr-TM [62]	1993	Ni-(Zr, Hf, Nb)-(Cr, Mo)-B [56]	1996		
Zr-Ti-TM-Be [55]	1993	Fe-Co-Ln-B [63]	1998		
Zr-(Nb, Pd)-Al-TM [61]	1995	Ni-Ti-P [60]	1999		
Pd-Cu-Ni-P [6]	1996	Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B) [64]	1999		
Pd-Ni-Fe-P [57]	1996				
Pd-Cu-B-Si	1997				
Ti-Ni-Cu-Sn [58,59]	1998				

Ln=Lanthanide Metal, M=Ni, Cu, Zn TM=VIB~VIIIB Group Transition Metal

表 2-3 多元系塊狀非晶質合金之成分分類[52]

第一類	ETM(arLr) + A1 + LTM	Zr-Al-Ni、Zr-Al-Cu、Zr-Al-Ni-Cu、 Zr-Ti-Al-Ni-Cu、Zr-Nb-Al-Ni-Ln、Zr-Ga-Ni				
系統(EIM(OI LII) + AI + LIM	Ln-Al-Ni、Ln-Al-Cu、Ln-Al-Ni-Cu、				
<u> </u>		Ln-Ga-Ni 、Ln-Ga-Cu				
第二類系統(Ⅱ)	LTM+ETM+Metalloid	Fe-Zr-B、Fe-Hf-B、Fe-Zr-Hf-B、 Fe-Co-Ln-B、Co-Zr-Nb-B				
第三類系統(Ⅲ)	LTM(Fe) + Al or Ga + Metalloid	Fe-(Al, Ga)-Metalloid				
第四類《	Mg+Ln+LTM	Mg-Ln-Ni、Mg-Ln-Cu				
系統(Ⅳ)	TM(Zr orTi)+Be+LTM	Zr-Ti-Be-Ni-Cu				
第五類系統(V)	LTM + Metalloid	Pd-Ni-P、Pd-Cu-Ni-P、Pt-Ni-P				

ETM=IVB~VIB Group Transition Metal

 $LTM \!=\! VIIB \text{--}VIIIB \text{ Group Transition Metal}$

表 2-4 非晶質合金之磁特性[65]

鐵心材料

	Am-Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	Am-Fe ₈₁ B ₁₃ Si ₄ C ₂	取向性矽鋼片	
磁 化(T)	1.56	1.61	2.00	
居禮溫度(K)	720	673	1013	
抗磁力(A/M)	1.6	0.64	8.0	
鐵 損(W/kg)	0.10	0.05	1.5	
稜形比 0.9		0.9	0.7	
電 阻(10 ⁻⁸ Ω・m) 155		155	47	

高導磁率材料

	Am-Fe ₃ Co ₇₀ Si ₁₀ B ₁₅	Ni-Mo ₁₀ Fe ₃₀ Mn ₁	Fe-Al ₅ Si ₁₀	
磁 化(T)	0.84	0.77	0.90	
居禮溫度(K)	620	733	773	
抗磁力(A/M)	0.16	0.8	4.0	
鐵 損(W/kg)	~0	~0	~0	
稜形比	~1 x 10 ⁵	3 x 10 ⁵	3×10^5	
電阻(10 ⁻⁸ Ω・m)	910	120	500	

表 2-5 非晶質合金之決定因子[84]

Alloy	$T_{\rm x} - T_{\rm g}$	$T_{\rm g}/T_{\rm I}$	$T_{\rm x}/(T_{\rm g} + T_{\rm l})$	$R_{\rm c}~({\rm K/s})$	$Z_{\rm c}$ (mm)
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	16.3	0.517	0.353	1251.4 [26]	0.6 [26]
Mg75Ni15Nd10	20.4	0.570	0.379	46.1 [26]	2.8 [26]
Mg ₂₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	22.3	0.553	0.373	178.2 [26]	1.5 [26]
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	42.1	0.571	0.397	30.0 [27]	3.5 [26]
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	54.9	0.551	0.401	50.0 [28]	7.0 [29]
Zr66Al8Ni26	35.6	0.537	0.368	66.6 [30]	
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	58.4	0.552	0.387	22.7 [30]	
Zr66Al8Cu12Ni14	77.4	0.559	0.401	9.8 [30]	
ZreeAloCuteNio	79.5	0.561	0.403	4.1 [30]	
ZresAlz «Cuiz «Nijo	79.1	0.562	0.403	1.5 [32]	16.0 [32]
ZrezTicAlucCuzoNie	43.3	0.591	0.395	10.0 [33]	10.0 [34]
Zras Tive Nie z Cure a Beao	48.0	0.628	0.415	1.4 [4]	
Zrac on Tile un Nie on Club an Beau ar	57.0	0.625	0.420	1.4 [4]	
Zr., Ti., Ch., NinBear	49.0	0.626	0.415	1.4 [4]	50.0 [35]
Zr. Ti Cu. Ni. Berry	89.0	0.589	0.424	50 [4]	
Zr. Ti. Cu. Ni. Bea	114.0	0.518	0 404	12 5 [4]	
$Z_{144} \prod_{i=1}^{i} C_{i10} N_{i10} D_{25}$	117.0	0.503	0.307	17.5 [4]	
$Z_{145.38} = 19.62 Cu_{8.75} = 10.00 Cu_{26.25}$	105.0	0.505	0.402	28 0 [4]	
ZI46.25 I 18.25 U7.5 NI10 DC27.5	105.0	0.525	0.402	28.0 [4]	
La55Al25Ni20	64.3	0.521	0.388	67.5 [36,37]	3.0 [38]
LassAl2sNi15Cu5	67.6	0.526	0.394	34.5 [36]	
LassAlasNi10Cu10	79.8	0.560	0.420	22.5 [36]	5.0 [38]
LassAlssNisCu.	60.9	0.523	0.389	35.9 [36]	
LassAlasCu ₂₀	38.9	0.509	0.366	72.3 [36]	3.0 [38]
LassAlssNisCuloCos	76.6	0.566	0.421	18.8 [36]	9.0 [38]
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	54.0	0.540	0.399	37.5 [18]	2.0 [18]
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	78.9	0.690	0.464	0.1 [39]	72.0 [39]
Pds1 sCu ₂ Si ₁₆ s	37.0	0.577	0.387		2.0 [40,41]
Pd _{za} cu _s Si _k s	40.0	0.585	0.392	500.0 [42]	0.75 [43]
PdCu-Si	41.0	0.602	0.400	100.0 [43]	1.5 [44]
PdCu-Si	44.0	0.569	0.388	125.0 [45]	2.0 [40.41]
Pdm CupSing	40.0	0.568	0.385		2.0 [40.41]
Pd Cu. Si.	28.0	0.565	0 377		2.0 [40.41]
Pd. Ni P	63.0	0.585	0.409	0 167 [31]	25.0 [42]
1 4401 41401 20	05.0	0.565	0.409	0.107 [51]	25.0 [42]
Nd60Al15Ni10Cu10Fe5	45.0	0.552	0.393		5.0 [46]
$Nd_{61}Al_{11}Ni_8Co_5Cu_{15}$	24.0	0.598	0.394		6.0 [46]
$Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$	50.0	0.619	0.409		4.0 [5]
$Cu_{54}Zr_{27}Ti_9Be_{10}$	42.0	0.637	0.412		5.0 [19]
$Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$	28.8	0.597	0.389	100 [35]	4.5 [35,47]
$Ti_{50}Ni_{24}Cu_{20}B_1Si_2Sn_3$	74.0	0.554	0.393		1.0 [20]

Summary of ΔT_{xg} $(T_x - T_g)$, T_{rg} (T_g/T_l) , $\gamma [T_x/(T_g + T_l)]$, critical cooling rate R_c and critical section thickness Z_c for typical BMGs

	Z	Zr	A	AI .	C	u	N	Ni]	3	S	Si
	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%
1-1	63	74.8	7.5	2.6	17.5	14.5	10	7.7	1	0.2	1	0.4
1-2	62	74.2	7.5	2.6	17.5	14.6	10	7.7	1	0.2	2	0.7
1-3	61	73.6	7.5	2.7	17.5	14.7	10	7.8	1	0.2	3	1.1
1-4	60	73.0	7.5	2.7	17.5	14.8	10	7.8	1	0.2	4	1.5
2-1	62	74.4	7.5	2.7	17.5	14.6	10	7.8	2	0.3	1	0.4
2-2	61	73.8	7.5	2.7	17.5	14.8	10	7.8	2	0.3	2	0.8

	表 3-1	$Zr_{65-X-Y}Al_7$	$_{5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_{2}$	ζSiy 合金薄荷	带各组成元	素之比的
--	-------	-------------------	-----------------------------	-----------	-------	------

	T _g (°C)	$T_x(^{o}C)$	Τ _l (^o C)	γ	$\Delta T_x(^{o}C)$
Base	620	699	1164	0.39	79
1-1	1-1 648		1139	0.41	84
1-2	652	735	1135	0.41	83
1-3	651	731	1175	0.40	80
1-4	674	751	1113	0.42	78
2-1	642	727	1118	0.41	85
2-2	654	719	1181	0.39	65

表 4-1 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_xSi_Y合金薄帶各種溫度與指標

		理論		SEM		TEM	
		Atom%	Weight%	Atom%	Weight%	Atom%	Weight%
	Zr	60	74.8	62.18	73.62	59.03	70.67
1-4 2-1	Al	7.5	2.6	4.91	1.72	6.88	2.38
	Cu	17.5	14.5	19.12	15.77	22.46	18.85
	Ni	10	7.7	9.73	7.41	9.47	7.3
	В	1	0.2	0	0	0	0
	Si	4	0.4	4.06	1.48	2.02	0.74
	Zr	62	74.4	62.78	73.28	62.29	73.21
	Al	7.5	2.7	3.32	1.15	6.73	2.34
	Cu	17.5	14.6	19.93	16.21	21.14	17.31
	Ni	10	7.8	11.07	8.31	9.07	6.86
	В	2	0.3	0	0	0	0
	Si	1	0.4	2.91	1.04	0.78	0.28

表 4-2 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_xSi_Y合金薄帶各組成元素之分析比例



結晶

非晶質

圖 1-1 結晶與非晶質之原子排列方式[1]



圖 1-2 Zr55Cu30Al10Ni5之室溫機械行為 (a)完全非晶質 (b)部分結晶

[25]



圖 1-3 撞擊激冷法示意圖[1]



圖 1-4 雙輪連續急冷示意圖[1]



圖 1-5 激冷融液旋噴法示意圖[1]



圖 1-6 平面流鑄法示意圖[1]



圖 2-1 合金系統之分類圖[52]



圖 2-2 結晶與非結晶之 X 光繞射結果[1]


圖 2-3 施加外力於非晶質材料,原子對力之傳導方式[65]



圖 2-4 非晶質合金之形成法則[52]



圖 2-5 玻璃形成時, 焓與比容之關係圖[72]



圖 2-6 Zr₅₉Al_{7.5}Ni₁₀Cul_{7.5}B₆非晶質合金之 DSC 曲線[32]



圖 2-7 非晶質比熱與溫度之關係圖[77]



圖 2-8 臨界冷卻速率與玻璃形成能力關係圖[52]



三度空間成長

二度空間成長

一度空间成长

圖 2-9 三種空間成長機制[92]



圖 3-1 實驗流程圖



(a)



(b)

圖 3-2 (a) 真空熔煉爐 (b) 冰水冷卻機之外觀圖



圖 3-3 真空電弧熔煉爐之構造



圖 3-4 墬落式鑄造爐之構造圖



圖 3-5 激冷旋噴熔煉爐之外觀圖





Time (sec.)

(b)恆溫過程

圖 3-6 升温方式示意圖



圖 4-1 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_xSi_Y合金薄帶之外觀圖與製作示意圖



圖 4-2 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y 合金薄帶 X 光繞射分析



圖 4-3 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y合金薄帶不同升溫速率之 DSC 結









圖 4-4 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y合金薄帶之真實玻璃轉換溫度與結 晶溫度



圖 4-5 $Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_XSi_Y$ 合金薄帶之 ΔT_x 與 γ 值



圖 4-6 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶之結 晶度與恆溫時間關係圖



圖 4-7 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄合金薄帶之結晶度與恆溫時間關係圖



(a) $Zr_{60}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_1Si_4$



(b) Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁
圖 4-8 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 合金薄帶之
BEI 影像



(a) $Zr_{60}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_1Si_4$

圖 4-9 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶之 Mapping 結果



(b) Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁



(a) 明視野影像



(b) 暗視野影像



(c) 擇域繞射圖圖 4-10 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄合金薄帶之 TEM 分析



(a) 明視野影像



(b) 暗視野影像



(c) 擇域繞射圖圖 4-11 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶之 TEM 分析



圖 5-1 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y合金薄帶 ln[-ln(1-x)]對 lnф作圖







圖 5-2 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y合金薄帶 ln[-ln(1-x)]對 1/T 作圖







圖 5-3 Zr_{65-X-Y}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B_XSi_Y合金薄帶成核飽和點之結晶度



圖 5-4 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si4 與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 合金薄帶之 DSC 結果



圖 5-5 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶之n 值對溫度作圖





圖 5-7 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si4與Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶成核 與成長活化能關係圖





對 1/T 做圖


圖 5-10 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄ 合金薄帶 lnt 對 1/T 做圖



圖 5-11 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si₄與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁ 合金薄帶恆 溫之 X 光繞射分析



圖 5-12 Zr₆₀Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₁Si4與 Zr₆₂Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀B₂Si₁合金薄帶恆 溫之結晶 X 光繞射分析



(a) 明視野影像



(b) 擇域繞射圖

圖 5-13 Zr_{62}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_{2}Si_{1} 合金薄帶於 694 K 恆溫 4000 秒之 TEM

影像