



國立中山大學材料科學研究所

碩士論文

鎂鎳釔硼及鎂銅釔非晶質合金之玻璃形成能力與熱性質研究

Glass Forming Ability and Thermal Properties in Mg-Ni-Y-B
and Mg-Cu-Nd Amorphous Alloys

研究生：蔡育霖 撰

指導教授：黃志青 博士

中華民國 九十五 年 七 月

誌謝

兩年時光轉眼就過了，對於在中山大學做研究的日子深感珍惜與懷念。十分的感謝我的指導教授黃志青老師，不管在做人處事或在課業的輔導上都給予耐心教導，老師一直都以耐心及幽默的方式包容著我，讓我在最後論文得以成型。此外也感謝謝克昌老師、鄭憲清老師在論文方面給予的意見與指導，也使得我了解到研究中所欠缺不足且需要改進的地方，進而將論文修改至完善的地步。

此外在中山研究所兩年的生活中，我非常感謝非晶質組的龍頭子翔學長的協助，以及實驗室王博士、英博、敬仁、志溢、育誠、友杰學長在生活上的照顧；另外我也要感謝一起奮鬥的同學賴炎、海明平日的協助與實驗室上的合作以及學弟鴻昇、致榮、浩然、阿湯、哲男平日的陪伴幫助，很謝謝你們，讓我更加懷念中山這兩年的回憶。

最後，我要感謝我的父母、我的大妹妹、小妹妹以及我的女友，讓我在面對挑戰與挫折時，得到一些鼓勵與打氣，讓我沒有後顧之憂、面對挑戰，真的很愛你們，謝謝。

目錄

目錄.....	I
表目錄.....	IV
圖目錄.....	V
Abstract.....	X
摘要.....	XII
第一章 前言.....	1
1-1 簡介.....	1
1-2 非晶質鎂合金的崛起.....	2
1-3 多元成分的影響.....	3
1-4 研究主旨目的.....	4
第二章 理論背景.....	6
2-1 非晶質合金發展歷程.....	6
2-2 非晶質合金種類.....	8
2-3 非晶質合金的製程方法.....	9
2-4 影響非晶質合金之形成條件因素.....	10
2-4-1 玻璃形成能力.....	10
2-4-2 冷卻速率.....	11
2-4-3 合金原子間的鍵結與晶體結構特性.....	12
2-4-4 共晶成分.....	12
2-5 非晶質合金的熱力學性.....	12

2-5-1 非晶質之介穩態.....	13
2-5-2 玻璃轉換溫度(T_g).....	14
2-5-3 簡化玻璃轉換溫度(T_{rg}).....	14
2-6 非晶質合金的優異特性.....	15
2-6-1 機械性質.....	16
2-6-2 化學性質.....	16
2-6-3 物理性質.....	17
2-7 熱力學結晶分析.....	17
2-7-1 恆溫分析法.....	18
2-7-2 非恆溫分析法.....	19
2-7-2-1 一般之非恆溫分析法.....	19
2-7-2-2 修正之非恆溫分析法.....	22
第三章實驗步驟.....	25
3-1 薄帶製作方法.....	25
3-1-1 實驗材料配製.....	25
3-1-2 電弧熔煉(Arc-Melting).....	25
3-1-3 熔煉(Melt spinning).....	26
3-2 多元合金基本分析.....	27
3-2-1 XRD 繞射分析.....	27
3-2-2 DSC 熱分析.....	27
3-2-3 SEM 與 EPMA 定量分析.....	28
3-2-4 微硬度機分析.....	28

第四章實驗結果.....	29
4-1 試片外觀.....	29
4-2 SEM 觀察與 EDS 分析.....	30
4-3 X 光繞射分析.....	30
4-4 非恆溫熱力學 DSC 分析.....	31
4-5 硬度分析.....	34
第五章分析與討論.....	37
5-1 添加硼元素對合金的影響.....	37
5-2 熱力學和動力學分析.....	38
5-2-1 Kissinger 做圖分析.....	39
5-2-2 修正之非恆溫分析法.....	40
5-3 鎂銅與鎂鎳系列非晶質合金比較.....	41
5-4 T_g 與 H_v 值的關係.....	43
第六章結論.....	44
參考文獻.....	46
表.....	50
圖.....	66

表目錄

表1-1	非晶質合金之特性.....	50
表1-2	非晶質鎂基系統.....	51
表2-1	最初非晶質合金之系統分類表.....	52
表2-2	多元系塊狀非晶質合金種類與發展歷程表.....	53
表2-3	鎂、鋅、鈮基等非晶質合金的 T_g 、 T_m 、 T_l 表.....	54
表2-4	鎂、鋅、鈮基等非晶質合金的 T_g 、 T_m 、 T_g 、 T_l 、 Z_{max} 、 γ 及 R_c 值表.....	55
表2-5	非晶質合金的特性表.....	56
表2-6	非晶質合金與一般類似合金抗腐蝕性比較表.....	57
表2-7	非晶質合金之磁特性表.....	58
表3-1	元素基本性質表.....	59
表3-2	合金薄帶各組成元素之比例表.....	60
表4-1	$Mg_{65}Ni_{25-x}Y_{10}B_x$ 合金薄帶各組成元素之 T_g 、 T_x 、 ΔT_x 數值表.....	61
表4-2	$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金薄帶各組成元素之 T_g 、 T_x 、 ΔT_x 數值.....	61
表4-3	$MgCuNd$ 合金薄帶各組成元素之 T_g 、 T_x 、 T_m 、 T_l 、 ΔT_x 、 T_{rg} 、 γ 數值表.....	62
表4-4	$Mg_{65}Ni_{25-x}Y_{10}B_x$ 與 $MgCuNd$ 合金薄帶各組成元素之 H_v 數值表.....	62
表5-1	$Mg_{65}Ni_{25-x}Y_{10}B_x$ 非晶質薄帶合金密度數值表.....	63
表5-2	鎂銅系列與鎂鎳系列合金薄帶之 T_g 與 H_v 數值表.....	64
表5-3	鎂、鎳、銅、鈮、硼、鈹負混合熱數值表.....	65

圖目錄

圖 1-1	結晶與非晶質及氣體的原子排列方式.....	66
圖 1-2	結晶材料(a)與非晶質材料(b)受剪力作用後原子滑移情形.....	66
圖 1-3	高壓壓鑄方法(high-pressure die casting method)示意圖.....	67
圖 1-4	Mg _{90-x} Cu _x Y ₁₀ 各比例可形成之最大直徑示意圖.....	67
圖 1-5	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀ 與Mg ₆₅ Cu ₂₀ Y ₁₀ Zn ₅ 合金應力應變曲線圖.....	68
圖 2-1	撞擊激冷法示意圖.....	68
圖 2-2	雙輪連續急冷示意圖.....	69
圖 2-3	激冷融液旋噴法示意圖.....	69
圖 2-4	平面流鑄法示意圖.....	70
圖 2-5	Allied化學公司之PFC製程示意圖.....	70
圖 2-6	主要構成元素之原子尺寸示意圖.....	71
圖 2-7	五大族群合金系統之分類圖.....	72
圖 2-8	非晶質合金之形成法則.....	73
圖 2-9	深的共晶點兩相圖.....	73
圖 2-10	玻璃形成時，焓與比容之關係圖.....	74
圖 2-11	非晶質合金比熱與溫度之關係圖.....	74
圖 2-12	Mg-Y-TM非晶質合金之DSC曲線圖.....	75
圖 2-13	非晶質合金系統T _g /T _m 與臨界冷卻速率(R _c)示意圖.....	76
圖 2-14	非晶質合金系統ΔT _x ，臨界冷卻速率(R _c)與厚度(t _{max})示意圖.....	76

圖2-15	結晶與非結晶之X光繞射圖.....	77
圖2-16	塊狀非晶質合金的機械性質比較圖.....	78
圖2-17	一般晶體與非晶質合金鈍態膜受腐蝕的情形圖.....	79
圖2-18	三種空間成長機制圖.....	79
圖3-1	實驗流程圖.....	80
圖3-2	Mg-Ni二元相圖.....	81
圖3-3	Mg-Y二元相圖.....	81
圖3-4	Mg-B二元相圖.....	82
圖3-5	Mg-Si二元相圖.....	82
圖3-6	Ni-Y二元相圖.....	83
圖3-7	Ni-B二元相圖.....	83
圖3-8	Mg-Cu二元相圖.....	84
圖3-9	Mg-Nd二元相圖.....	84
圖3-10	Cu-Nd二元相圖.....	85
圖3-11	非晶質Mg-Ni-Y合金三元系統圖.....	85
圖3-12	非晶質Mg-Cu-Nd合金三元系統圖.....	86
圖3-13	(a)真空熔煉爐 (b)冰水冷卻機之外觀圖.....	87
圖3-14	真空電弧熔煉爐之構造圖.....	88
圖3-15	熔煉爐之外觀圖.....	89
圖4-1	Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀ 非晶質合金薄帶之外觀圖.....	90
圖4-2	Mg ₆₅ Ni ₂₄ Y ₁₀ B ₁ 非晶質合金薄帶之外觀圖.....	90
圖4-3	Mg ₆₅ Ni ₂₂ Y ₁₀ B ₃ 非晶質合金薄帶之外觀圖.....	91

圖 4-4	Mg ₆₅ Ni ₂₀ Y ₁₀ B ₅ 非晶質合金薄帶之外觀圖	91
圖 4-5	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Nd ₁₀ 非晶質合金薄帶之外觀圖	92
圖 4-6	Mg ₅₈ Cu ₃₁ Nd ₁₁ 非晶質合金薄帶之外觀圖	92
圖 4-7	Mg ₅₆ Cu ₃₁ Nd ₁₃ 非晶質合金薄帶之外觀圖	93
圖 4-8	Mg ₅₄ Cu ₃₁ Nd ₁₅ 非晶質合金薄帶之外觀圖	93
圖 4-9	Mg基非晶質合金薄帶之熔煉流程圖	94
圖 4-10	Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀ 非晶質合金薄帶之外觀圖	95
圖 4-11	MgNiYB 合金薄帶之 BEI 圖	96
圖 4-12	MgCuNd 合金薄帶之 BEI 圖	96
圖 4-13	MgNiYB 合金薄帶之 mapping 圖	97
圖 4-14	MgCuNd 合金薄帶之 mapping 圖	98
圖 4-15	Mg ₆₅ Ni _{25-x} Y ₁₀ B _x 合金薄帶之X光繞射分析圖	99
圖 4-16	MgCuNd 合金薄帶之 X 光繞射分析圖	100
圖 4-17	Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀ 合金薄帶之DSC分析圖	101
圖 4-18	Mg ₆₅ Ni ₂₄ Y ₁₀ B ₁ 合金薄帶之DSC分析圖	101
圖 4-19	Mg ₆₅ Ni ₂₂ Y ₁₀ B ₃ 合金薄帶之DSC分析圖	102
圖 4-20	Mg ₆₅ Ni ₂₀ Y ₁₀ B ₅ 合金薄帶之DSC分析圖	102
圖 4-21	Mg ₆₅ Ni _{25-x} Y ₁₀ B _x 合金薄帶之T _g 與T _x 數值圖	103
圖 4-22	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Nd ₁₀ 合金薄帶之DSC分析圖	104
圖 4-23	Mg ₅₈ Cu ₃₁ Nd ₁₁ 合金薄帶之DSC分析圖	104
圖 4-24	Mg ₅₆ Cu ₃₁ Nd ₁₃ 合金薄帶之DSC分析圖	105
圖 4-25	Mg ₅₄ Cu ₃₁ Nd ₁₅ 合金薄帶之DSC分析圖	105

圖 4-26	MgCuNd 合金薄帶之 γ 值分析圖	106
圖 5-1	Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖	107
圖 5-2	Mg ₆₅ Ni ₂₂ Y ₁₀ B ₃ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖	107
圖 5-3	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Nd ₁₀ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖	108
圖 5-4	Mg ₅₈ Cu ₃₁ Nd ₁₁ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖	108
圖 5-5	Mg ₅₆ Cu ₃₁ Nd ₁₃ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖	109
圖 5-6	Mg ₅₄ Cu ₃₁ Nd ₁₅ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖	109
圖 5-7	Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀ 合金薄帶之 Kissinger 做圖	110
圖 5-8	Mg ₆₅ Ni ₂₂ Y ₁₀ B ₃ 合金薄帶之 Kissinger 做圖	110
圖 5-9	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Nd ₁₀ 合金薄帶之 Kissinger 做圖	111
圖 5-10	Mg ₅₈ Cu ₃₁ Nd ₁₁ 合金薄帶之 Kissinger 做圖	111
圖 5-11	Mg ₅₆ Cu ₃₁ Nd ₁₃ 合金薄帶之 Kissinger 做圖	112
圖 5-12	Mg ₅₄ Cu ₃₁ Nd ₁₅ 合金薄帶之 Kissinger 做圖	112
圖 5-13	Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖	113
圖 5-14	Mg ₆₅ Ni ₂₂ Y ₁₀ B ₃ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖	113
圖 5-15	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Nd ₁₀ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖	114
圖 5-16	Mg ₅₈ Cu ₃₁ Nd ₁₁ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖	114
圖 5-17	Mg ₅₆ Cu ₃₁ Nd ₁₃ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖	115
圖 5-18	Mg ₅₄ Cu ₃₁ Nd ₁₅ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖	115
圖 5-19	Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖	116
圖 5-20	Mg ₆₅ Ni ₂₂ Y ₁₀ B ₃ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖	116
圖 5-21	Mg ₆₅ Cu ₂₅ Nd ₁₀ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖	117

圖 5-22	Mg ₅₈ Cu ₃₁ Nd ₁₁ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖	117
圖 5-23	Mg ₅₆ Cu ₃₁ Nd ₁₃ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖	118
圖 5-24	Mg ₅₄ Cu ₃₁ Nd ₁₅ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖	118
圖 5-25	Mg 基系統合金薄帶之 H_v 對 T_g 作圖	119
圖 5-26	Mg 基系統合金薄帶之 H_v 對 T_g-T_0 作圖	119

Abstract

This thesis is divided into two parts. The main purpose of the first part is only to confirm further whether adding B can really improve the glass forming ability (GFA) and thermal stability. It is recently suggested that the addition of the even smaller sized B (0.08 nm) in the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ alloys to a certain level can further enhance GFA and provide the chance in fabricating larger bulk amorphous billet. The current study extends the concept of adding B to the $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ based alloy, including the replacement of Ni by 1-5 at % (1, 3, and 5 at %) using the arc melting and melt spinning methods.

The second part, this experiment drops magnesium element to 58 at% boldly, even lower, and the big element atom neodymium (Nd) improves to 11 at% or more upwards, different from everybody commonly used 65 at %, 25 at % , 10 at % as the main proportion composition , then to observe whether its supercooled liquid region ΔT_x and glass forming criterion γ have obvious improvement.

In the non-isothermal analyses, the $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ amorphous alloy shows the highest glass forming ability and best thermal stability. The addition of B(3 at %) in the $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ amorphous alloy, the supercooled liquid region ΔT_x and glass forming criterion γ add from 26 K and 0.378 for $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ to 41 K and 0.382 for $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$. However the addition B will increase hardness from 245 H_v for $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ to 340 H_v for $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$. The activation energy of the $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ amorphous alloy for crystallization determined by the non-isothermal Kissinger method is 182 kJ/mol. With increasing B content, it can be promoted to a high energy barrier against crystallization, and $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ has a higher value of 198 kJ/mol.

With regard to the second part of this thesis, the $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ amorphous alloy shows the highest glass forming ability and best thermal stability. The supercooled liquid region ΔT_x , glass forming criterion γ and H_v add from 32 K, 0.381 and 238 for $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ to 53 K, 0.400 and 245 for $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$. The activation energy of the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ and $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ amorphous alloy for crystallization determined by the non-isothermal Kissinger method are 157 kJ/mol and 216 kJ/mol. With dropping Mg to 58 at%, even lower, and the Nd improves to 11 at% or more upwards, it can be promoted to a high energy barrier against crystallization.

摘要

本實驗乃分成兩部分來進行，第一部份的主要目的只是為了更加確定添加些許的硼元素是否真的可以如鄭宇庭[14]所做的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金加硼實驗一樣，使熱性質變的良好，以後更加篤定添加硼元素的用處是否有效提升。本論文以 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金系統為基準，有別於鄭宇庭的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金系統，各別添加硼元素去取代銅元素 (1 at%、3 at%、5 at%)，藉由小原子填入其自由體積(free volume)內，去提升它的堆積密度。也觀察其熱性質變化是否也跟鄭宇庭結論相吻合。

第二部份，本實驗大膽將鎂元素降至 58 at%，甚至更低，而大原子釹Nd的元素向上提升至 11 at%或更多，有別於大家常用的 65 at %、25 at %、10 at %為主要的比例成分，來觀察其過冷液體區間 ΔT_x 以及玻璃形成能力 γ 值等是否有明顯的改善趨勢。

由實驗之結果顯示，在第一部分中， ΔT_x 區間範圍以添加硼元素含量 3 at %時，也就是 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 合金最佳，其範圍約在 41 K。玻璃形成能力指標 γ 值也最佳，其值為 0.382。在硼添加量為 5 at %時，也就是 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$ 合金，會有 Mg_2Ni 的結晶相產生。所以可以大膽的推測添加微量的硼元素可以改善非晶質合金之熱性質，並且以 3 at %時為最佳，跟鄭宇庭所研究的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金系統的結果是相一致的。此外隨著硼元素添加的量增加，硬度值從 245 H_v 上升至 340 H_v ，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，而以活化能來看， $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金薄帶之活化能其值約在 182 kJ/mol左右，當硼元素添加量為 3 at %也就是 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 合金薄帶之活化能有提升而使得其結晶更不易，其值約在 198 kJ/mol左右，更加顯示出 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 合金薄帶其熱穩定性的能力的確比 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 來的好。

第二部份，在 MgCuNd 合金系統，我們發現在鎂元素下降至 58 at %、釹元素上升至

11 at %，也就是 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 合金，會比大家所通常使用 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 比例成分之熱性質與玻璃形成能力向上提升。它的過冷區間 ΔT_x 最佳，其範圍約在 53 K，而玻璃形成能力指標 γ 值也為最佳，其值約為 0.400，比 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 的比例成分之 $\Delta T_x = 32$ K， γ 值 = 0.381 來的好，對於形成塊材非晶質合金有幫助。且其硬度 H_v 值也從 238 H_v 上升至 260 H_v 。如以 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 合金與鄭宇庭所研究的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金做比較，由於前者真實玻璃轉化溫度值比後者高，使得鍵結能力比較強，故其 H_v 值也有所提升，從 220 H_v 上升至 238 H_v 。在非恆溫分析法中，Avrami指數 n 之範圍也不固定，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 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 合金薄帶之活化能為最高，其值約在 216 kJ/mol 左右。

本實驗室在鎂銅系列有嘗試去做 3 種非晶質成分 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 、 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 、 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金，在鎂鎳系列有嘗試去做 2 種非晶質成分 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 、 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Gd}_{10}$ 藉此我們整理比較，並以大原子跟中子都固定來比較，可以發現鎂銅系列在熱穩定性與玻璃形成能力方面來看，都優於鎂鎳系列；而在硬度方面來看的話，鎂鎳系列都優於鎂銅系列，並且也發現真實玻璃轉化溫度愈高的話，它的硬度值也跟著提升。

第一章 前言

1-1 簡介

材料一般我們可以區分為金屬(metals)、陶瓷(ceramics)、高分子(polymers)、複合材料(composites)、半導體材料(semiconductors)、生化材料(biomaterials) 等六大類，而以金屬材料開發較早且運用較廣泛，金屬材料的發展從最早期的單一金屬材料，到金屬化合物再研發改良到二元合金、三元合金、超合金等。傳統合金系統之開發研究，主要以鐵、銅、鋁、鎂等元素為主，如以鐵為主，即為鋼鐵材料；如以鎂為主，即為鎂合金。而近十幾年間，非晶質金屬(amorphous metals)這塊領域開始被廣泛的討論。

非晶質金屬又稱為液態金屬(liquid metal)、非結晶金屬(non-crystalline metals)、玻璃化金屬(glassy metals)、金屬玻璃(metallic glass)等。非晶質金屬為非結晶狀態的金屬，是指金屬中原子排列的方式缺乏長程有序(long-range order)的規則，而僅以短程有序(short-range order)的方式排列，如圖 1-1 所示[1]，此種缺乏對稱性的短程有序結構，就與玻璃結構相似，可是跟陶瓷玻璃比，脆性並沒有那麼差，其外觀並無陶瓷玻璃一樣具有的透明性，比較類似像金屬一樣具有金屬光澤。而且非晶質金屬跟金屬相比的話，更有較好的抗拉強度、楊氏係數、抗腐蝕性和鐵磁特性等，其它相關性質與應用範圍如表 1-1 所示[2]。

過去的金屬材料科學基礎中，認為結晶材料均有著特定的滑移系統，材料的塑性變形乃是藉由差排滑移系統中滑移，一般來說，材料塑性變形但不發生脆裂的難易程度，可當作材料機械強度的一項指標，因此差排在材料機械性質中扮演相當重要的角色，圖 1-2 為結晶材料非晶質材料原子結構的簡單示意圖；而差排在結晶材料也是必需的，因為差排可使材料變形發生容易，可輕易加工成我們所需形狀，但是相對的，差排存在也

同時弱化了材料機械強度，當外力施於其上時，材料本身很容易藉由差排滑移而變形，尤其實際強度遠低於理論強度即可證明。而非晶質材料僅具有短程規則性，並沒有固定滑移系統可供滑移，並不適用於差排滑移理論，因而不會有一般結晶材料的差排運動，所以非晶質材料有其發展的特性，加上在玻璃轉換溫度(glass transition temperature)以上，金屬玻璃形成類似黏滯流體，以利發展出射出成形之技術。也許有一天將結合金屬原有的強度及導電性以及塑膠的廉價及多變性，造成在許多工業上的大革命，例如：使汽車更便宜且更安全，或是使奈米元件更容易成形精密成形。

1-2 非晶質鎂合金的崛起

非晶質在很早之前就被開始廣泛的討論，而在最近幾年社會上的需求，希望可以發展出較輕重量的高強度合金，所以鎂基開始被廣泛的討論應用。由於鎂基跟其他金屬比較具有較輕的重量、低的玻璃轉化溫度[3]，在 1988 年時，Inoue 等人[4]，發現一種新的非晶質鎂合金(Mg-Ce-Ni)具有高的拉伸強度(tensile strength)可達到和好的延展性(ductility)。之後越來越多人為了想要更了解非晶質鎂合金的拉伸強度進而研發一連串新的非晶質鎂基系統。例如二元的 Mg-Ln、Mg-Ni、Mg-Ca，三元的 Mg-Ln-Tm、Mg-Y-Ln、Mg-Y-Al、Mg-Ca-Al、Mg-Zn-Al、Mg-Al-Ca[5]，如表 1-2 所示。

在這麼多的鎂基系統當中，最初又以 Mg-Ln-Tm(TM = transition metal such as Cu, Ni, Zn; Ln = lanthanide metal)系統最引人注目，因為它不僅具有寬的過冷液體區(supercooled liquid region)，和好的玻璃形成能力(glass forming ability, GFA)而且還具有高的拉伸強度[6]。就在 1991 年日本東北大學金屬研究所 Inoue 教授實驗室[7]，利用金屬模鑄造法(metallic mold casting method)成功的研發出以 Mg-Ln-Tm 系統的非晶質合金，4 mm 直徑的 Mg-Cu-Y 非晶質棒材，震撼了國際材料科學界，重新開啟了非晶質合金的研究新頁。隔一年後 Inoue 更是利用高壓壓鑄方法(high-pressure die casting method) [8]，如圖

1-3，將直徑增加至 7 mm 的非晶質棒材。並由圖 1-4 可知，以 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 的成分比例可製造出最大直徑。

陸陸續續有人指出[5]， Mg-Cu-Y 與 Mg-Ca-Al 合金展現高的拉伸強度，而 Mg-Ca-Al 合金系統更具有高的抗腐蝕性(corrosion resistance)。由於非晶質鎂合金系統存在許多出色的性質，故各式各樣的新的非晶質鎂合金系統一直被提出來，大家都希望可以找出可以真正應用在生活上，達到不僅輕量化又有很高的實用性的材料。

1-3 多元成分的影響

根據前人的研究[9-10]，添加原子半徑較小的元素對於非晶質合金之熱性質有明顯的影響，他們認為由於增加小元素後，可以增加它的堆積密度促使他們熱性質變好，並可以改善其玻璃形成能力(GFA)，甚至改善機械強度。

2000 年，Amiya 和 Inoue 提出 Mg-Y-Cu-M ($\text{M}=\text{Ag, Pd}$)系統[11]，他們製造出 7 mm 的 $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_5\text{Pd}_5$ 非晶質合金，由於加入了銀與鈀這些元素使得熔點(T_m)下降，簡化玻璃轉換溫度(T_{rg})變高，也就是增強了它的玻璃形成能力，且在機械性質方面也有明顯的改善。

2001 年 Kim 等人[12]，將銀元素加入 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金系統，雖然它的過冷液體間變小，但在銀元素取代銅元素至 10 at%時，熔點(T_m)很明顯的下降，促使它的簡化簡化玻璃轉換溫度(T_{rg})，故玻璃形成能力(GFA)往上提升，成功的製作出 6 mm 的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Y}_{10}\text{Ag}_{10}$ 合金棒材，超越了由 Inoue 先前所製作出 4 mm 的非晶質 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金尺寸。

2003 年 Yuan 等人[13]，又指出 Mg-Y-Zn-Cu 合金系統，發現當 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 的銅元素用鋅元素取代 5 at%時，其壓縮破壞強度(compressive fracture strength)、楊氏係數(Young's modulus)、和延展性(ductility)，都優於原來的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金系統，如圖 1-5 所示。而他所做出來的棒材也有 3 mm。略小於 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金的 4 mm。並且也提到鋅元素的加入，也可使得維氏硬度(Vickers hardness)有明顯的增強，並有很好的彎曲延展性(bending ductility)。

而在鄭宇庭[14]，也提到，在 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金系統中，利用硼元素取代銅元素，在取代 3 at%時，也就是 $Mg_{65}Cu_{22}Y_{10}B_3$ 時會有很多性質有明顯的改善，例如 ΔT_x 、 γ 、 H_v 、密度、Q 值等之類，由此可以知道適當的加入元素於三元系統後，使的堆積密度更高，將有助於一些熱性質以及機械性質的改善，這是值得去探討研究的，對我們將來應用於生活上也會有很好的突破性發展。

1-4 研究主旨目的

在我的實驗中分成兩部分來進行，第一部份的主要目的只是為了更加確定添加些許的硼元素是否真的可以如鄭宇庭先前所做的實驗一樣，使熱性質變的良好，跟鄭宇庭的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金系統比較之，使我們更加篤定添加硼元素的用處是否有效提升，並不會往下做許多複雜的實驗。我們知道鎳元素與鎂元素和鈮元素也有很好的負混合熱 (ΔH_{mix})(Mg-Ni: -4 kJ/mol; Ni-Y: -31 kJ/mol)，鎳元素跟銅元素的原子半徑也略同 (Ni:0.124 nm；Cu:0.127 nm)，由 Inoue 教授的三個經驗法則[10]來看，鎳元素跟銅元素相較之下也不遜色，且鎳元素、銅元素的電負度分別為 1.91 與 2.00 也是幾乎相近，所以在我的實驗當中，我將以 $Mg_{65}Ni_{25}Y_{10}$ 合金系統基準有別於鄭宇庭的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金系統，各別添加硼元素去取代銅元素 (1 at%、3 at%、5 at%)，藉由小原子添入其自由體積(free volume)，去提升它的堆積密度。來觀察它的熱性質是否也相吻合。

我們將重點放在第二部份，因為在這麼多的鎂基系統當中，Inoue 當時以 Mg-Ln-Tm 系統最引人注目，有比較多的優越性質，利用金屬模鑄造法成功的研發出以 Mg-Ln-Tm 系統的非晶質合金，又以 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金系統最引人注目，後來大家都以這個比例去製作出各式各樣的非晶質合金系統，在 2005 年 Wang 等人[15]，也指出一系列的鎂、銅跟各種鐳系元素的熱性質比較，由於大家都以 65 at %、25 at %、10 at % 為主要的比例成分，但本研究想要試圖去發現新的成分比例，假使將鎂元素降至 58 at % 甚至更低而大原子的元素向上提升至 11 at % 或更多，對於過冷液體區間以及 γ 值等等數值是否有明顯的改善趨勢，假如有的話，對未來本實驗室是以塊材非晶質合金為未來發展重點之一有莫大的幫助，故本人利用實驗室現有的鎂元素、銅元素以及釹元素去嘗試製作非晶質合金薄帶，比較鎂元素的下降以及大原子釹元素的上升是否對一些熱性質以及機械性質有改善的地方，進而討論比較之。

第二章 理論背景

2-1 非晶質合金發展歷程

非晶質合金最早起源是在 1930 年由 Kramer 等人[16、17]，利用氣相沉積法(vapor deposition)得到。至 1950 年 Brener 等人[18]則是利用電解沉積法(electrodeposition)得到 Ni-P 非晶質合金，並用 X 光進行結構分析。1954 年 Buckel，用真空鍍膜方法製造出了 Bi-Ga 超導非晶薄膜。然而，上述這三種方法都不是直接由液態冷卻得到非晶質合金。直到 1960 年代，美國的 Duwez [19]，利用撞擊急冷法(splat quenching method)，如圖 2-1 所示，成功的通過快速凝固得到 Au-25at%Si 非晶質合金，至此才證實只要快速冷卻速率夠快，得以抑制結晶時的成核(nucleation)與成長(growth)，即可由液態得到非晶質相。它的製造方法是以每秒百米高速撞擊到滑道式的銅板(copper strip)，其冷卻速率 10^6 - 10^{10} K/sec，如此高的冷卻速率限制其試件幾何外觀，所以厚度為約 1~10 μm ，故無法使用於結構材料中。而且這些非晶質合金的熱穩定性不佳，無法靠近玻璃轉換溫度時使用。但此種方法為首創以金屬液態急冷製程，為新型材料的發展開闢了一個新的途徑，也為固體物裡的研究開闢了一個新的領域，並在非晶質金屬的領域中投下了一顆震撼彈。

1965 年，Mader 等人，第一次用真空蒸鍍法製作出鐵磁性薄膜(Co-Au 合金)。接著，Duwez 教授等人，也用快淬方法製作出了 Pd-Si 非晶質合金，其中含有一定的鐵磁性元素。1967 年 Duwez 等人[20]，又製作出了 $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ 軟磁材料，但關鍵性的突破是在 1970 年，Chen 與 Miller [21]開發以雙輪連續急冷法(two-roller quenching process)，如圖 2-2 所示，製造出規則之非晶質合金薄帶(ribbon)，其寬度約為 2 mm、厚度約 50 μm ，於是引起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(liquid quenching)迅速成為製造各種非晶質合金的主要趨勢。當時主要以美國貝爾實驗室、G E

公司、Allied 化學公司及日本東北大學金屬材料研究所為中心，進行基本物性與實用材料研究開發。

1976 年 Liebermann 與 Graham[1]發展激冷融液旋轉噴製(chill block melt-spinning process, CMBS)技術，如圖 2-3 所示。它是以惰性氣體(He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn)，將熔融金屬液經噴嘴擠在快速轉動的金屬輪表面上急速冷卻，此技術大幅提升了非晶質薄帶穩定性。1980 年 Narasimhan 等人[1]，進一步開發平面流鑄法(planar flow casting Process, PFC)，如圖 2-4 所示，PFC 與 CMBS 的主要差別在於前者熔液流為條柱狀、噴口為條型、離急冷液體表面在毫米範圍內；而後者的熔液流為圓柱狀、噴口為圓形、離急冷液體表面較遠。PFC 製程不僅可以解決 CMBS 熔液形狀不穩之問題，此一技術更進一步的製造出了更寬廣且連續性的非晶質合金薄帶，當時 Allied 化學公司及利用 PFC 技術製造出寬度大約 20~200 mm、而厚度差不多 20~100 μm 的連續非晶質薄帶，如圖 2-5 所示[1]。

非晶質合金的發展雖然之前被熱烈的研究討論，但至此應用似乎愈到了瓶頸，主要是侷限於尺寸不大及形狀單純因素所影響導致漸漸降溫，在 1984 年，Kui 等人[22]，利用 Fluxing 法去除異質成核，此法是在合金中加入了除渣劑，去除易產生異質成核的雜質使結晶不易，成功製作出直徑 10 mm 的 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 塊狀非晶質合金。隨後在 1988 至 1990 年期間，日本東北大學 Inoue 等人[7]，研發出 Mg-Ln-TM 等等一系列具有高穩定性過冷液態區間的非晶質合金系統，到 1991 年，Inoue 教授利用金屬模鑄造法利用金屬模鑄造法(metallic mold casting method)成功的研發出 4 mm 直徑的 Mg-Cu-Y 非晶質棒材[7]，隔一年後的高壓壓鑄法(high-pressure die casting method) [8]製造出 7 mm 的非晶質合金棒材。由此後也展開了塊狀非晶質合金材料的研究。

近年來，大都以 Zr-Al-TM 與 Zr-Ti-TM 合金系統為研究主流，並發展四元至五元的鋁合金系統，其非晶質化臨界冷卻速率小於 20 K/sec，其非晶質棒材直徑尺寸可達到 30

mm。於 1997 年美國 ATI 公司發表 Zr- Ti-Cu-Ni-Be 的非晶質高爾夫球頭上市，成功的將塊狀非晶質合金邁向另一個新的里程碑，相信將會有更多商業化的塊狀非晶質新產品陸續問世。

2-2 非晶質合金種類

早期 1988 年前的非晶質合金是以二元為主，由金屬元素與非金屬元素(Si、B、P)等所組成的，其成分可以分為五類，如表 2-1 所示[23]。二元非晶質合金系系統都存在非常高的冷卻速率(10^6 - 10^8 K/s)，製作出來的產品不盡理想，之後塊狀多元系的非晶質合金的蓬勃發展，再來 Inoue 與 Johnson 等人成功的藉由水淬火、銅模鑄造法，和高壓壓鑄法等不同的方式來合成塊狀非晶質合金，如表 2-2 所示，為其種類與發展的歷程表，它們將其分為鐵系與非鐵系非晶質合金系統兩類，而鐵系非晶質合金是在合成非鐵系非晶質合金後才發現的。並由表我們可得知一些系統如鐵基、鈷基、鎳基、鎂基、鈦基、鋁基系統[10,24-26]中，其直徑的大小排列大概是鈮-銅系>鋁>鎳系或鎂>鐵>鎳>鈦系統，而所做出來最大值為 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 、非晶質合金可達到直徑 80 mm、長度達 85 mm [2]。

假使將這些非晶質合金系統歸分成五類的話，如圖 2-6 所示。第一類系統(I)包含 ETM (或鎳系) 元素、鋁元素和 LTM 元素三種成分，如 Zr-Ga-Cu 與 Ln-Ga-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~VIIIIB 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-Hf-B 與 Co-Nb-B 等；第三類系統(III)包含 LTM(鐵)元素、鋁或鎂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、鎳元素和 LTM 元素三種成分與包含 ETM(鋁元素或鈦元素)、鈹元素和 LTM 元素三種成分這兩種，如 Mg-Ln-Cu 與 Zr-Ti-Be；而第五類系統(V)只有包含 LTM 元素和非金屬元素兩種成分，

如 Pt-Ni-P 與 Pd-Ni-P 等。

2-3 非晶質合金的製程方法

非晶質合金的製程一般可分為以下幾種[27]：

1. 真空蒸鍍法(Vacuum evaporation) [28]及濺鍍法(sputtering) [29]。
2. 化學沉積法及電解沉積法
3. 離子佈植法。
4. 機械合金法。
5. 固態擴散反應法。
6. 液態急冷法(Liquid quenching method)：此方法為目前最廣泛應用的非晶質製程。液態急冷法包括濺擊急冷溶液法、霧化法、連續鑄造薄帶法、平面流鑄法、單雙滾筒連續急冷法、噴覆成形法(spray forming)[30-32]等，可用於製作出非晶質的粉末、薄片或薄帶等。
7. 傳統鑄造法：由於近來不斷的開發出具有高穩定性過冷液態區、以及具有良好的玻璃形成能力非晶質合金系統。所以也可以採用傳統的鑄造法即可製得塊狀非晶質合金。

如果以物質三態間之互相轉變之關係來討論，大致可分為下列三種基本方式[23]：

[1] 氣態→固態：

具有最高的冷卻速率，可達 $10^{10} \sim 10^{12}$ K/sec 以上。純金屬亦可形成非晶態，此方法可用來製造非晶質合金薄膜，屬於這類的製造方法有濺鍍法與真空蒸鍍法這兩種方法。

[2] 液態→固態：

此為目前應用最寬廣的方法，冷卻速率可達 $10^3 \sim 10^8$ K/sec。此方法所得非晶質合金

種形式，如粉末、細線、薄帶、塊材等，它有許多種方法全部我們概稱為液態急冷法。

[3] 固態→固態：

利用此方法製造非晶質合金不需要任何冷卻速率，它是利用固態間的擴散原理，在二金屬之間形成非晶態的擴散層，此種方法時間消耗比較長，形成之非晶質合金之厚度相當的薄，所以尚處於研發階段。其主要原理有三種，分別為固態反應法(solid-state reaction)、撞擊法(particle bombardment method)、擴散法(solid state interdiffusion)，而機械合金法(mechanical alloying)與累積滾壓接合法(accumulative roll bonding)屬於撞擊法。

2-4 影響非晶質合金之形成條件因素

2-4-1 玻璃形成能力

日本東北大學的 Inoue 提出具有高度玻璃形成能力的合金，須符合下列三個經驗法則[10,33-35]：

1. 合金元素至少要三元以上。
2. 合金的主要組成元素原子尺寸比例大於 12%。
3. 組成元素混合時為較大的放熱反應，也就是較大的負混合熱(ΔH_{mix})。

三法則中的法則一與法則二可使合金系統具有高度的堆積密度，高的堆積密度減少了原子重新排列時的空孔體積，這使的原子跳躍頻率降低，減少結晶相成核與成長的機率。因此原子間移動組礙增加，使的過冷液態的黏滯性增加，有利於非晶質合金的形成，法則二是根據 Hume-Rothery 法則[36]，將之反推而成立的觀念。在多元非晶質合金系統中，主要構成元素可以依原子尺寸區分為大中小三個群組，如圖 2-7 所示。每個群組

取其一達到尺寸相差 12%以上。

法則三則說明合金系統的熱穩定性，符合法則三的合金系統，在結晶時容易有介金屬化合物析出。例如 $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{24}\text{Si}_4\text{B}_2$ 非晶質合金，在高於結晶溫度 50 K 退火後，可得到 CuTi、 Cu_4Ti_3 、NiTi 和 TiB 四種介金屬化合物。也就是同原子之間不喜歡鍵結再一起，具方向性的鍵結與長程原子排列變的較為困難，減少成核及結晶成長的機會，進而增加其過冷液態區間的熱穩定性。另外，Greer [37]，也在 Nature 上提出“confusion principle”，他認為合金成份元素多元後，會降低結晶機會，且使合金容易形成金屬玻璃；但合金元素多元之後就會形成太多化合物，會有太多複雜的原子對，難以去做分析故有關多元合金方面的研究比較少。

我們由上述三點法則綜合可以知道，在過冷液態區間如結構具有高的液/固相介面能去阻止成核與成長、並具有高的黏度、與低的原子擴散係數，則高的非晶質形成能力的合金將容易產生，如圖 2-8 所示。而一些數值如 T_{rg} 、 $T_{\text{g}}/T_{\text{m}}$ 、 $T_{\text{g}}/T_{\text{l}}$ 、 γ 等，都可以代表其玻璃形成能力的好與壞，將會在後面有較完整的討論。

2-4-2 冷卻速率

合金原子組態在凝固過程發生的晶體結構變化都可歸屬於擴散過程，故需要時間和擴散驅動力。因此，當冷卻速率大於臨界冷卻速率(R_{c})時，即可抑制結晶的發生，而形成非晶質合金。Lu 等人[38]，認為臨界冷卻速率的大小能從合金的成分來決定，如鐵、鈷、鎳基的非晶質合金，其最小的臨界冷卻速率為 10^4 K/s，鈮、鉬基的非晶質合金則為 10^2 K/s，近年來，新的非晶質合金組成如 Mg-TM-Ln、Ln-Al-TM、Zr-Al-TM、Ti-Zr-TM、Hf-Al-TM，臨界冷卻速率大約為 10-100 K/s[39]，表 2-3 [40]為鎂、鋁、鈮基等非晶質合金的 T_{g} 、 T_{m} 、 T_{l} ，而表 2-4 [52]為 $T_{\text{g}}/T_{\text{m}}$ 、 $T_{\text{g}}/T_{\text{l}}$ 、 Z_{c} 、及 R_{c} 值。

2-4-3 合金原子間的鍵結與晶體結構特性

非金屬化合物很容易形成玻璃，如 SiO_2 。但比較金屬與非金屬的玻璃形成能力，我們可以發現金屬很難形成玻璃，而此差異可歸因於原子間的鍵結特性及晶體結構特性。晶體結構複雜的物質，原子間的鍵結較強且具有特定的方向，故凝固結晶時，原子的組態和互相作用需要產生較大的變化。在動力學方面，這使得結晶的形成不易，相對的就較易形成非晶質合金。反過來，金屬與合金的晶體結構比較簡單，原子間的金屬鍵結也無方向性，所以在凝固時容易結晶。而非金屬化合物則恰與金屬相反，因此使的冷卻速率很低，也能形成非晶質玻璃。

2-4-4 共晶成分

合金欲得到非晶質玻璃需有特定之組成，通常此成分位於很深的共晶點成份附近，如圖 2-9 所示。由於合金的玻璃轉換溫度隨成分變化不大，各可視為一固定溫度，對於成份 a 而言，由於其液態凝固至玻璃轉換溫度時溫度範圍過大，在玻璃轉換溫度前，即有相當量的結晶產生，亦即需要非常高的冷卻速率，避免初晶相的生成才有可能形成非晶質合金。反之，對處於共晶成分附近的成分 b 而言，由於共晶點很深，所以共晶溫度很接近玻璃轉換溫度，此時原子擴散較慢，使得成核與成長的速率變小，故較易形成非晶質合金。我們也可在表 2-4 中，我們可以清楚了解到，假使非晶質的組成為接近共晶點或共晶點的話，大部分將會形成非晶質合金，其 T_{rg} 及最大厚度都會比較好，且接近共晶點或共晶點的臨界冷卻速率都會大幅降低，這是因為只要成份中有共晶的現象，會使得液相溫度到非晶質狀態的溫度區間大幅縮小的緣故。故最近也有人提出第四個法則就是在相圖中具有深的共晶點(deep eutectic)就易形成非晶質合金。

2-5 非晶質合金的熱力學特性

2-5-1 非晶質之介穩態[41]

當溫度高於熔點或等於熔點的液態金屬，其內部是處於一熱力學的平衡狀態，在熔點溫度(T_m)或液相溫度(T_l)以上的液態金屬，我們可以稱為布朗液體，此時內部原子或分子是運動方式以布朗運動為主，以具有統計高低為特徵，原子團的運動非常小，並且它的黏滯係數低於 10^{-1} poise。

假使將液態金屬在尚未結晶的情況下將其快速冷卻下來，使其形成過冷液體，如果結構鬆弛(structural relaxation)或原子的重排的時間(τ)比實驗測定的時間短，則液體內不能保持平衡狀態。而溫度介於玻璃轉換溫度(T_g)與液相溫度(T_l)之間的過冷金屬液，通常被稱為過冷液體或牛頓液體，在牛頓液體內，其原子或分子是以原子簇的運動為主要運動方式，其黏滯係數介於 $10^{-1} \sim 10^{-13}$ poise 之間。過冷液體之自由能高於結晶狀態之自由能，雖然在液態金屬內部仍保持平衡狀態，故呈現熱力學的介穩定平衡狀態(metastable equilibrium)。隨著液態金屬的冷卻，它的黏滯係數和鬆弛時間將迅速的增加，當增加到某一值時，鬆弛時間將會變的非常的大，以致在有限時間內(以實驗的時間量度)，系統不能達到平衡狀態，即處於非平衡的介穩定狀態。

當材料離開內部平衡的起點，即形成了玻璃。總之，以熱力學的角度來看，介穩定狀態是指過冷液態金屬及金屬玻璃的自由能，較相應的結晶狀態還要高，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。液態金屬和非晶質合金的體積與焓隨溫度的變化如圖 2-10 所示[42]，在較高的冷卻速率下，材料將在較高的溫度下偏離平衡狀態，如圖中之 G_1 線所示；在較低的冷卻速率下，材料將在較低的溫度下偏離平衡狀態，如圖中之 G_2 線所示。所以，同一能量將分別對應不同的狀態，及非晶質是處於能量介穩定狀態。不同的冷卻速率對應不同的狀態(或原子組

態)，及非晶質固體內的原子分佈與前置過程有關，包括形成的過程、形成後受熱過程、及其他外界條件的作用過程等等。總之，非晶質合金從熱力學的觀點上來說是非平衡的介穩定狀態，與其原子的分佈狀態及過程有關。

2-5-2 玻璃轉換溫度(T_g)

材料之玻璃轉換溫度是利用比熱的變化來決定，在升溫過程中比熱(C_p 即 $d\Delta H/dT$) 的突然上升為玻璃轉換之指標，如圖 2-11 所示[43]，由圖中可知 $Au_{76.89}Si_{9.45}Ge_{13.66}$ 其結晶狀態之 C_p^c 為 6 cal/mol-K，而非晶質狀態之 C_p^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。

在熱力學方面，當材料被加熱使溫度升高到玻璃轉換溫度時，材料在結晶之前會有一斜率改變的地方，此現象在我們可以在微熱差分析儀(differential scanning calorimetry, DSC)升溫曲線中觀察到，如圖 2-12 所示[44]，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。

玻璃轉換溫度對普通玻璃而言，當接近玻璃轉換溫度時，玻璃會開始軟化；而非晶質在玻璃轉換溫度附近則類似於牛頓黏性流動的行為；對一般高分子而言，高分子鏈中的碳原子會產生震動的行為。上述也討論過，過冷液體是平衡的介穩定狀態，而非晶質則是非平衡的介穩定狀態。因此，玻璃轉換溫度可解釋為這兩種介穩態間的轉變溫度。從非晶質問世後 Cohen 與 Turnbull 等人[45]，是首先指出非晶質是熱力學的介穩定狀態觀點的。

2-5-3 簡化玻璃轉換溫度(T_{rg}) [46]

簡化玻璃轉換溫度($=T_g/T_l$ ， T_g 為玻璃轉換溫度、 T_l 為液相溫度)為玻璃形成能力的重要指標；簡化玻璃轉換溫度越高，而該合金的玻璃形成能力也越強。而另外也有人提出 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。Lu 等人[40]，也提出 T_g/T_m 對於塊狀非晶質合金系統(bulk metallic glass, BMG)有好的玻璃形成能力，清楚的指出簡化玻璃轉換溫度越高，臨界冷卻速率越小，如圖 2-13 所示。

就簡化玻璃轉換溫度($=T_g/T_l$)來看，液相溫度(T_l)是跟組成的成份有關，我們可以去尋找一個組成接近共晶點，這樣可以使得很快就可以越過它的過冷液體區間，減少結晶的發生。大大增加它的玻璃形成能力，使得更容易去形成非晶質合金，而 ΔT_x 也可隨結晶溫度(T_x)的增加，過冷液體區間就更大，更易形成非晶質合金，可由圖 2-14 得知此結果。

根據 Waniuk 等人[47]指出，在 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 系統中 T_{lg} 較 ΔT_x 更適合用於判斷玻璃形成能力，而 Inoue 等人[48-49]之研究，在 Cu-Zr-Ti 與 Cu-Hf-Ti 的合金系統中也是如此，但是也有其他研究[50-51]是相反之的。所以 Lu 與 Liu 教授二人[52]提出一項更適用於玻璃形成能力的新指標 $\gamma = T_x/(T_g+T_l)$ ，表 2-4 [52]為一些合金系統 T_g/T_m 、 T_g/T_l 、 Z_c 、 γ 及 R_c 值， γ ；此外它和臨界冷卻速率(R_c)與臨界截面厚度(Z_c)是有關的，其關係式如下。

$$R_c = 2 \times 10^{21} \exp(-114.8\gamma), \quad (2-1)$$

$$Z_c = 2.8 \times 10^{-7} \exp(41.7\gamma). \quad (2-2)$$

2-6 非晶質合金的優異特性

結晶體的原子呈現的是規則有序的排列，氣體分子散亂於空間中無規則性可言，而非晶質合金介於兩者之間，原子間的距離沒有固定的值，原子間因喜好程度不同，而參差不齊地排列在一起，呈現短程有序或無序的排列，無晶體與晶界之分，整體為一均質(homogenous)材料，具等向性(isotropic)，意指其物理性質與化學性質不受方向影響，跟結晶體有很大的不同。在 X 光繞射之圖形中，非晶質結構組織僅在於 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 低角度呈現一寬廣之繞射峰，隨角度的增加而消失，此項特徵明顯和具有許多的繞射峰之結晶材料不同，如圖 2-15 所示[1]。

正因非晶質合金材料具有此特殊結構，故有許多與晶質材料非常相似的物理或化學性質，但由於不具晶格結構，而顯現出特有的優異性能。如特殊的機械性質(mechanical properties)、化學性質(chemical properties)、物理性質(physical properties)等等。其一些特性如表 2-5 所示。

2-6-1 機械性質

非晶質合金因為原子間具有較強的鍵結，特別是金屬與類金屬型的非晶質合金，其原子鍵結比一般結晶來的強。且在非晶質合金中原子排列缺乏週期性，呈現短程有序或無序的排列，使得合金再受力時不易產生滑移，以上的因素使得非晶質合金會具有較高的強度、硬度、楊氏係數、彈性能、與破裂韌性等優良的機械性質。由於這些好的機械性質，很多金屬薄帶甚至可以反覆彎至 180 度也不會斷裂，圖 2-16[9]為一些塊狀非晶質合金的機械性質比較圖。

2-6-2 化學性質

非晶質具有良好的耐蝕性質，一般工程上經常會使用到合金，而合金中兩相的存在

也難以避免，在腐蝕條件成立後即會發生腐蝕現象，通常在晶界處或化學活性較強的地方，但在非晶質合金中為液態結構因是均勻的單一相，無晶界、差排、二次顆粒等晶體缺陷，而增加了它的抗腐蝕性。以形成鈍態膜防蝕的例子來說，不銹鋼常常在晶界處形成不均勻的鈍態膜，因此常在晶界處開始腐蝕，若採用非晶質合金的話，由於非晶質合金無晶界的顧慮，不易產生化學反應，使得表面可以產生較厚且均勻的鈍態膜使防蝕能力更強，所以非晶質合金可成為耐腐蝕性極佳的材料，例如在 Zr-Al-Ni-Cu 非晶質合金中加入鈮、鈮、鉻或鈦等金屬元素，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[53]。圖 2-17 為一般不銹鋼與非晶質合金鈍態膜受腐蝕的情形，表 2-6 則是非晶質合金與類似組成的一般合金抗蝕性之比較。

2-6-3 物理性質

非晶質材料也有優異的物理性質，尤其在磁性方面特別受到重視，在日常生活中最常見的例子是變壓器鐵心，在以前是採用鐵或銅製成，但這些材料會造成大量的磁滯損失(即鐵損)，愈減少損失可朝兩方面著手，一是增加鐵新材料的導磁率(permeability)，二是增加電阻，非晶質合金材料擁有比一般的鐵心材料更高的導磁率與電阻，因此預期可成為更佳的鐵心材料，其中如 Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si)、Co-Cr-(Al,Ga)-(P,B,C)等，已經成功應用於變壓器的鐵心材料上，又因為可以減少磁滯損失，可以節省能源，表 2-7[54]為一些非晶質合金之磁特性表。

基於種種優良機械、化學、物理性質，非晶質合金研究在科學和工程應用領域上有其相當的重要性，並且受到各方的注意。

2-7 熱力學結晶分析

2-7-1 恆溫分析法

恆溫之相變化動力學理論最早是由 Johnson、Mehl [55]和 Avrami [56-58]所推導出來的，此一理論需做下列三項假設[59]：

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(I_v)與結晶成長速率(U)表示之[60-61]

$$x = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I_v \left(\int_{t'}^t U d\tau \right)^m dt' \right], \quad (2-3)$$

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 2-18 所示[62]。而當材料之成長具有非等項性時，式 2-3 中 $(\int U d\tau)^m$ 需被 $\prod_i \int U_i$ 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，所以式 2-3 可改寫成

$$x = 1 - \exp(-g' I_v U^m t^n), \quad (2-4)$$

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 $I_v \neq 0$ 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 2-3 表示成

$$x = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right], \quad (2-5)$$

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

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2-6)$$

Q 為完整結晶過程之活化能， K_0 為頻率因子。比較式 2-4 與式 2-5 可發現， K^n 與 $I_v u^m$ 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 2-5 做兩次自然對數處理可得

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln K + n \ln t, \quad (2-7)$$

將 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln t$ 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。

2-7-2 非恆溫分析法

2-7-2-1 一般之非恆溫分析法

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 2-5

可以被應用於非恆溫結晶動力學之分析[59-61]。將式 2-5 對時間微分可得結晶速率(dx/dt) 為

$$\frac{dx}{dt} = n(Kt)^{n-1} \left[t \frac{dK}{dt} + K \right] (1-x), \quad (2-8)$$

當 $d^2x/dt^2=0$ 時可獲得最大結晶速率，其關係式如下

$$(n-1) \left[t \frac{dK}{dt} + K \right]^2 + Kt \left[2 \frac{dK}{dt} + t \frac{d^2K}{dt^2} \right] - n(Kt)^n \left[t \frac{dK}{dt} + K \right]^2 = 0, \quad (2-9)$$

將升溫速率 $\phi = dT/dt$ 代式 2-9 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

$$\left(\frac{K_p T_p}{\phi} \right)^n = \frac{n-1 + \left(\frac{Q}{RT_p} \right)^2 / \left(1 + \frac{Q}{RT_p} \right)^{-2}}{n}. \quad (2-10)$$

其中式 2-10 可藉由下列兩種關係來詳細說明：

1. 當 $RT_p \gg Q$ 時，令 $y_p = -\ln(1-x_p)$ ，則式 2-10 可推得

$$y_p = -\ln(1-x_p) = \left(\frac{K_p T_p}{\phi} \right)^n \cong \frac{n-1}{n}, \quad (2-11)$$

以自然對數處理式 2-11，則可獲得

$$\ln \frac{T_p}{\phi y_p^{1/n}} = \frac{Q}{R} \frac{1}{T_p} - \ln K_0, \quad (2-12)$$

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 K_0 值。

2. 當 $Q \gg RT_p$ 時，可獲得

$$y_p = -\ln(1 - x_p) = \left(\frac{K_p T_p}{\phi} \right)^n \cong 1, \quad (2-13)$$

由 $y_p - \ln(1 - x_p) = 1$ 可推得最大結晶率為 $x_p = 0.63$ 。將式 2-13 以自然對數處理可推得

$$\ln \frac{T_p}{\phi} = \frac{Q}{R} \frac{1}{T_p} - \ln K_0, \quad (2-14)$$

同上述所示，將 $\ln(T_p/\phi)$ 對 $1/T_p$ 作圖可得一斜率，可推算出 Q 值與 K_0 值。再將 $K_p T_p / \phi = 1$ 帶入式 2-8 中，則可得 n 值為

$$n = \frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_p RT_p}{0.37 Q K_p} = \frac{\left(\frac{dx}{dt} \right)_p RT_p^2}{0.37 Q \phi}. \quad (2-15)$$

對於大部分之結晶反應過程 $Q/RT \gg 1$ (通常 $Q/RT \geq 25$)，所以上述推導是合理的[60]。

當 $n=1$ 時，式 2-15 則為

$$(1 - x_p) Q \phi = \left(\frac{dx}{dt} \right)_p RT_p^2, \quad (2-16)$$

其化簡後微分可得 Kissinger 方程式的基本形式

$$\frac{d\left(\ln\frac{T_p^2}{\phi}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{Q}{R}, \quad (2-17)$$

式 2-17 積分可得

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{Q}{R} \frac{1}{T_p} + \text{constant}, \quad (2-18)$$

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

2-7-2-2 修正之非恆溫分析法[62]

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[62]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

$$r = \int u(T)dt = \frac{u_0}{\phi} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) dT, \quad (2-19)$$

T_0 為室溫，此一積分可以利用 Doyle 之 p 函數來表示。

$$p(y) = \int_y^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy, \quad (2-20)$$

當 y 值大於 20 時，式 2-20 可表示成另一方程式，

$$\log p(y) = -2.315 - 0.4567y. \quad (2-21)$$

令 $y = Q/RT$ ，則式 2-20 為

$$p\left(\frac{Q}{RT}\right) = \frac{R}{Q} \int_0^T \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT. \quad (2-22)$$

根據式 2-20、式 2-21 和式 2-22 可推得

$$r = \frac{C}{\phi} \left(-10.52 \frac{Q}{RT} \right), \quad (2-23)$$

C 為常數。當結晶顆粒以三度空間成長時，結晶分率為

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)N4\pi r^2 \frac{dr}{dt}, \quad (2-24)$$

N 為最初材料內部所包含之核，將式 2-24 積分後可得 $-\ln(1-x) = (4\pi/3)Nr^3$ ，將其帶入式 2-23 後，可得

$$-\ln(1-x) = C_0 N \phi^{-3} \exp\left(-1.052 \times 3 \frac{Q}{RT}\right). \quad (2-25)$$

又因為 N 和昇溫速率成反比，所以 $N = N_0/\phi$ ，式 2-25 則為

$$-\ln(1-x) = C_0 N_0 \phi^{-4} \exp\left(-1.052 \times 3 \frac{Q}{RT}\right), \quad (2-26)$$

一般都將式 2-26 表示成

$$-\ln(1-x) = C_1 \phi^{-n} \exp\left(-1.052m \frac{Q}{RT}\right), \quad (2-27)$$

式 2-27 以自然對數處理，則可獲得

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \phi - 1.052m \frac{Q}{RT} + \text{constant}, \quad (2-28)$$

此即為修正之非恆溫分析方程式。

第三章 實驗步驟

本研究計畫第一部分採用的多元合金元素為鎂、鎳、釔為主要成分，配合不同原子的百分比，添加小原子半徑的硼，再經由熔煉後加工製成所需之非晶質合金試片，第二部份採用的多元合金元素為鎂、銅、釹為主要成分，將鎂元素降至 58 at % 甚至更低而大原子的元素向上提升至 11 at % 或更多，進而去研究探討該非晶質合金系統之熱性質與機械性質。如圖 3-1 所示，此為我們實驗時的流程步驟圖。而表 3-1 為所使用到之元素的一些基本性質表。

3-1 薄帶製作方法

3-1-1 實驗材料配製

本研究合金成份第一部分為 $Mg_{65}Ni_{25-X}Y_{10}B_X$ 合金系統，硼元素添加量為 ($X = 0, 1, 3$ and 5 at %)，第二部份為 $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 、 $Mg_{58}Cu_{31}Nd_{11}$ 、 $Mg_{56}Cu_{31}Nd_{13}$ 、 $Mg_{54}Cu_{31}Nd_{15}$ 合金系統，如表 3-2 所示。兩系統的個別二元相圖也分別表示於圖 3-2~3-10，其分別為 Mg-Ni、Mg-Y、Mg-B、Ni-Y、Ni-B、Y-B、Mg-Cu、Mg-Nd、Cu-Nd 之二元相圖，圖 3-11 為非晶質 MgNiY 三元系統圖，而圖 3-12 為非晶質 MgCuNd 三元系統圖，所使用的原料都由偉斯公司購買而得，非晶質合金配置所使用之原料其純度為 99.9 % 的鎂、99.999 % 的銅、99.9 % 的鎳、99.9 % 的釔、99.5 % 的硼，以及 99.95 % 的釹。

3-1-2 電弧熔煉(Arc-Melting)

本實驗室所使用的真空電弧熔煉爐(vacuum arc-melting furnace)，為臻龍實驗股份有限公司所設計製造，電流約在 200 A~300 A 之間，電源供應器為 Lincoln DC-400，其最

高溫度可達到約 3500 °C 如圖 3-13 為真空熔煉爐及冷卻機外觀圖。而圖 3-14 為其構造圖。

首先我們將鈦珠及原料放進爐內，且熔點最高的元素需放置於最接近負電極處，這樣可以避免元素沒有均勻的溶解，抽真空值時，須約達到 8.9×10^{-2} torr 再以氬氣回填約至 200 torr，重複此步驟約四至五次使熔煉爐內達到最低的氧氣含量，而放入鈦珠的目的主要是為了在熔煉過程中吸收未抽出的少量氧氣，這是因為鈦珠有吸收氧氣的功能，進而更加防止合金不被氧化，當開始熔煉時，需再將爐內壓力回填氬氣至 200 torr。熔煉過程中，合金需重複翻面熔煉約三至四次，重複翻面是因為接觸銅模那面導熱係數高，合金較易凝固，為使合金成份均勻，故需翻面熔煉，合金元素在電弧熔煉後損失很小，約 0.5 %。

3-1-3 熔煉(Melt spinning)

由於鎂的熔點比較低，只有大約 650 °C，不能用电弧先熔煉，會形成鎂蒸氣散失掉，所以必須再製作薄帶時才將鎂元素放入坩堝內，由於在製作過程時也會損失一些鎂，故在取量時都會增加約 10% 的量，我們實驗室的熔煉爐(melt-spinning furnace)，也是為臻龍實驗股份有限公司所設計製造，它的設計是將熔融的合金倒入高速轉動的銅輪冷卻形成金屬薄帶，如圖 3-15 為熔煉爐的外觀圖。並將銅輪的轉速設為 25 cm/s (20 Hz) 進而增加冷卻速度。

首先將電弧熔煉後的合金與鎂元素放入表面噴有氮化硼的鐵坩堝內，氮化硼的功用是避免在製作薄帶加溫過程中鐵坩堝與合金產生反應，再將鐵坩堝置於熔煉爐，之後將整個熔煉爐抽真空，使爐內壓力達到 10^{-2} torr 再填一些氬氣，重覆此步驟四至五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，最後一次抽真空使爐內壓力到達約 10^{-2} torr 然後再以氬氣回填至 2 atm，利用高周波加熱約 2 分鐘將它融成液

體後，將熔融的合金倒入高速轉動的銅輪製作出薄帶，使的金屬液快速冷卻並形成非晶質薄帶，其薄帶寬度及厚度約為 5 mm 及 100 μm 。

3-2 多元合金基本分析

3-2-1 XRD 繞射分析

A 實驗儀器: SIEMENS D5000 XRD

B 實驗方法: X 光繞射儀(x-ray diffraction, XRD)的操作電壓值設定為 40 kV、電流值為 30 mA，使用的濾片為 0.02 mm，其 X 光繞射角度 2θ 範圍從 20° ~ 80° ，轉動 0.1° 停 4 秒，並依照 Bragg 定律與 JCPDS 資料來判定合金是否為非晶質構造。在測量之前，我們所製造出來的非晶質薄帶必須先處理去除其表面有可能形成的氧化層。避免氧化曾影響測出來的結果。

3-2-2 DSC 熱分析

A 實驗儀器: SETARAM DSC131

B 實驗方法: 微熱差分析儀(differential scanning calorimetry, DSC)利用加熱的過程來測量 T_g , T_x , T_m 及 T_l 值，其步驟先在 DSC 加熱爐裡有兩個加熱基座，下方基座放入一為未放任何樣品之空坩堝，上方基座放入一為待測合金薄帶之坩堝，蓋上風蓋，開啟風扇，並將氬氣瓶打開，通入氬氣保護之，因為實驗量測目的不同，所以有兩種不同的升溫方法，(1)非恆溫升溫過程：在加熱過程中，先在 313 K 下恆溫五分鐘，在各別以速率 10、20、30 與 40 K/min 加熱至 873 K，停在 873 K 下恆溫五分鐘，再來也各以 10-40 K/min

降溫至 313 K，最後在 313 K 恆溫五分鐘。並利用非恆溫過程，去算得其活化能(Q)、Avrami 指數(n)。

3-2-3 SEM 與 EPMA 定量分析

A 實驗儀器: JEOL-JSM 6400 SEM 與 JEOL 8900R EPMA

B 實驗方法:利用掃描式電子顯微鏡掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)所附設之能量分散質譜儀(energy dispersive spectrometry, EDS)來分析其成分。前述方法可用來測定 Nd 系統的成份分析，但另一系列非晶質薄帶合金有硼的成份，由於使用 EDS 無法測量較輕的元素，固我們使用 EPMA 儀器(electron probe microanalyzer)所附設的波長分散質譜儀(wavelength dispersive spectrometry, WDS)測量之。

3-2-4 微硬度機分析

A 實驗儀器: SHIMADZU HMV-2000 Microhardness Tester

B 實驗方法:將硬度機(Microhardness Tester)設定其下壓時間 15 秒，每片試片打十個點，標出測得之範圍，並求其平均值，測量時大概取 200~500 克非晶質薄帶合金，測量之前須先用 800 號和 1000 號之 SiC 砂紙研磨之。

第四章 實驗結果

4-1 試片外觀

MgNiYB 非晶質合金以及 MgCuNd 非晶質合金的各比例外觀圖，如圖 4-1~圖 4-8 所示。在製作過程中 Ni-Y 以及 Cu-Nd 合金會先利用電弧熔煉形成一塊圓餅型鑄錠，將電弧熔煉後的圓餅型鑄錠合金與鎂元素放入表面噴有氮化硼的鐵坩堝內，氮化硼的功用是避免在製作薄帶加溫過程中鐵坩堝與合金產生反應，再將鐵坩堝置於熔煉爐，其過程如圖 4-9 所示。此一非晶質合金薄帶試片寬度約為 5 mm，厚度約為 80~100 μm ，一般來說，當冷卻金屬液接觸的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，當冷卻金屬液所接觸的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 cm/s (20 Hz) 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。利用熔煉完成的非晶質合金薄帶試片，我們觀察它的外觀來說，在高溫熔融之金屬液與冷卻銅輪之接觸面上，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。故我們在進行各式各樣測驗時，會先用砂紙磨之，以確保所準備之非晶質合金薄帶試片的純度保持一定。

在 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質合金系統中，我們也可以發現其彎曲角度跟先前鄭宇庭所研究的有類似的結果，也可以達到一定的彎曲角度，大約為 150° 左右，如圖 4-10 所示，當我們添加了硼元素進去之後，隨著硼元素成份比例的增加，非晶質合金薄帶試片會變的越來越容易碎，且彎曲角度會小於 90° 以下，當我們彎曲不到 90° 時，非晶質合金薄帶試片便會碎成許多的小碎片。

4-2 SEM 觀察與 EDS 分析

圖 4-11 ~ 4-12 為 MgNiYB 非晶質合金以及 MgCuNd 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 MgNiYB 或 MgCuNd 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勻的。而且影像中並無觀察到很明顯的晶粒，所以也可以大膽的推論 MgNiYB 與 MgCuNd 之試片為非晶質狀態。

MgNiYB 非晶質合金以及 MgCuNd 之非晶質合金薄帶試片以 EDS 做成份分析後，藉由此項分析結果可以發現這兩系列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，必須以 EPMA 觀察，經過 EPMA 分析觀察後，確定其所設計之成份元素比例鎂元素、銅元素、鎳元素、鈮元素、硼元素與鈳元素之組成皆在合理的範圍之內。

雖然由觀察 MgNiYB 非晶質合金以及 MgCuNd 之非晶質合金薄帶試片的 SEM-BEI 影像可以知道合金為均勻的成份，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 4-13 ~ 4-14 所示，為 MgNiYB 及 MgCuNd 非晶質合金 Mapping 圖，可以發現，非晶質合金薄帶試片中各種成分元素皆均勻的分佈於試片中，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。

4-3 X 光繞射分析

第一部分所研究之非晶質合金系統加硼系列的製造出來，其成份為

$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ ，硼元素的添加為($x= 0, 1, 3$ and 5 at %)，其 X 光繞射分析結果為 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金四種比例成分以圖 4-15 所示。

由圖中可發現，當繞射角 2θ 角度介於 $20^\circ\sim 80^\circ$ 時，材料內部並無明顯之結晶繞射峰，而且在繞射角 2θ 角度介於 $30^\circ\sim 50^\circ$ 之低角度時，材料具有繞射峰被寬化之現象，藉由此項 XRD 之結果可推知此一繞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 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金薄帶可能為完全之非晶質狀態。但在 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$ 非晶質薄帶合金的 X 光繞射分析圖形中可以明顯發現，存在一點尖峰在寬廣的峰中，經由判斷其為 Mg_2Ni 相，在取代 5 at % 的硼元素後會開始有些許 Mg_2Ni 結晶相的產生。其餘皆幾乎完百分之百非晶質狀態。

第二部分所研究之非晶質合金系統，其成份為 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 、 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 、 $\text{Mg}_{56}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{13}$ 、 $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 合金，由圖 4-16 所示，當繞射角 2θ 角度介於 $20^\circ\sim 80^\circ$ 時，材料內部並無明顯之結晶繞射峰，而且在繞射角 2θ 角度介於 $30^\circ\sim 50^\circ$ 之低角度時，材料具有繞射峰被寬化之現象，藉由此項 XRD 之結果可推知此一繞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此系列的 MgCuNd 合金薄帶可能為完全之非晶質狀態。可是我們由圖可以發現，當大原子釹元素超過 13 at % 時，也就是 $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 此合金，可以很明顯看出有結晶相的產生，經由判斷其為 Mg_2Cu 相。已經不再是完整的非晶質的狀態了。所以在本系列當中，大原子釹元素的比例成份要控制在 13 at % 以內會有比較好的非晶質狀態。

4-4 非恆溫熱力學 DSC

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(T_g)；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(T_x)，溫度持續往上升之後會出現放熱峰的反應，這是因為非晶質合金薄帶試片開始熔化之故，有此吸熱峰的產生，則可得之熔點溫度(T_m)以及液相溫度(T_l)，進而去得到 T_{rg} 值以及 γ 值，有助於我們對於此非晶質合金薄帶試片的熱性質探討。

在第一部份，我們利用 DSC 去量測 $Mg_{65}Ni_{25-x}Y_{10}B_x$ 非晶質薄帶合金，硼元素的添加為($x=0, 1, 3$ and 5 at %)，我以 20 K/min 的加熱速度加熱至 600 K，其結果如圖 4-17~4-20 所示。

由圖 4-17 ~ 4-20 所示，可以得知非晶質薄帶合金的 T_g 、 T_x 、 ΔT_x ($T_x - T_g$)值， $Mg_{65}Ni_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金的值分別為 436 ， 462 及 26 K； $Mg_{65}Ni_{24}Y_{10}B_1$ 非晶質薄帶合金的值分別為 438 ， 472 及 34 K； $Mg_{65}Ni_{22}Y_{10}B_3$ 非晶質薄帶合金的值分別為 438 ， 479 及 41 K； $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$ 非晶質薄帶合金的值分別為 441 ， 470 及 29 K。其玻璃轉化溫度與結晶溫度的數值圖以圖 4-21 來看，可以發現添加硼元素進去，當增加硼元素時，真實玻璃轉化溫度有上升的趨勢，而真實結晶溫度隨著硼元素的增加有上升的趨勢，在硼為 3 at %時 479 K 為最高，當硼元素添加含量往上升，又開始下降。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熱穩定性之 ΔT_x ，以 ΔT_x 而言，當硼元素添加含量往上升時，熱穩定性之指標 ΔT_x 範圍有升高的趨勢，從 26 K 開始往上升，以添加硼元素含量 3 at %為最大，其範圍約在 41 K；當硼元素添加含量繼續往上升，熱穩定性之指標 ΔT_x 範圍開始減小的趨勢，綜合比較下熱穩定性之 ΔT_x 範圍則以同時添加硼元素含量 3 at%為最大。這些值以表 4-1 表示之，也說明其熱穩定性有提昇的效果產生，跟鄭宇庭的系統有相似的結果。

由圖 4-17 ~ 4-20 來探討其玻璃形成能力 γ 值， $Mg_{65}Ni_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金的值為 0.378； $Mg_{65}Ni_{24}Y_{10}B_1$ 非晶質薄帶合金的值為 0.378； $Mg_{65}Ni_{22}Y_{10}B_3$ 非晶質薄帶合金的值為 0.382； $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$ 非晶質薄帶合金的值 0.372，綜合比較下玻璃形成能力 γ 值則以同時添加硼元素含量 3 at% 為最大。其值從 0.378 上升為 0.382。這些值也在表 4-1 表示之。

表 4-2 為本實驗室[14]先前所做 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金系統熱性質表，可知當以 3 at % 的硼元素取代銅元素時，即 $Mg_{65}Cu_{22}Y_{10}B_3$ 非晶質薄帶合金，其 ΔT_x 可以從 58 K 上升到 66 K，其 γ 值也從 0.400 上升到 0.415，是以說明其玻璃形成能力以及熱穩定性的提昇，但將硼元素含量再往上提升，其熱性質又下降，此外，先前之實驗也顯示 3 at % 的硼元素取代銅元素也可增加其改值結晶、熱活化能，表示其玻璃熱穩定性也提升，且添加適當的硼元素後，其硬度也大幅提升約 41%，似乎小原子硼可以填充其自由體積，對其強度硬度也有明顯助益。

在第二部份中，我們利用 DSC 去量測 $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 、 $Mg_{58}Cu_{31}Nd_{11}$ 、 $Mg_{56}Cu_{31}Nd_{13}$ 、 $Mg_{54}Cu_{31}Nd_{15}$ 合金，我們以 20 K/min 的加熱速度加熱至 873 K，去研究鎂元素從 65 at % 下降至 54 at % 與大原子元素由 10 at % 上升至 15 at % 的提升對於它的熱性質有何影響。得其結果如圖 4-22 ~ 4-25 所示。

由圖 4-22 ~ 4-25 所示，可以得知此系列非晶質薄帶合金的 T_g 、 T_x 、 T_m 、 T_l 、 ΔT_x ($T_x - T_g$)、 T_{fg} 、 γ 值， $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金的值分別為 423 K，455 K，733 K，770 K，32 K，0.55 及 0.381； $Mg_{58}Cu_{31}Nd_{11}$ 非晶質薄帶合金的值分別為 421 K，474 K，712 K，765 K，53 K，0.55 及 0.400； $Mg_{56}Cu_{31}Nd_{13}$ 非晶質薄帶合金的值分別為 425 K，457 K，733 K，774 K，32 K，0.54 及 0.381； $Mg_{54}Cu_{31}Nd_{15}$ 非晶質薄帶合金的值分別為 425

K，451 K，709 K，759 K，26 K，0.56 及 0.380，這些值列於表 4-3 內。

從這些數值來分析，發現到對於真實之玻璃轉化溫度，隨著鎂元素含量減少以及釹元素含量的增加，並沒有特別明顯上升或下降的趨勢。而真實之結晶溫度在 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質薄帶合金有較明顯的上升，其值為 474 K，其餘都大概為 455 K 左右，比較值得注意的是，熱穩定性之指標 ΔT_x 在此系列非晶質薄帶合金的不同，熱穩定性之 ΔT_x 範圍則以 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質薄帶合金為最大，其值為 53 K，剩下的都大概為 30 左右，另一項比較重要的指標代表材料玻璃形成能力 γ 值，如圖 4-26 來看，我們發現也是以 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質薄帶合金為最大，其值為 0.400，綜合以上種種數據而言，我們大膽假設將鎂元素下降至 58 at %、銅元素 31 at %以及釹元素上升至 11 at %對於熱性質以及玻璃形成能力有向上提升的效果。

4-5 硬度分析

硬度測試分析為一金剛石正方錐(diamond pyramid)之壓痕器(indenter)施加荷重於樣品，在樣品上造成永久變形之壓痕，利用顯微鏡量測壓痕之對角線長度，並透過方程式(4-1)求出其 Vickers 硬度值。

$$H_v = 1.8544(F/d^2) \quad (4-1)$$

其中 F 為施加之荷重(kg)， d 為凹痕之平均對角線長度(mm)。而此方法之所以廣泛被使用在量測材料的機械性質上，是由於它的簡單及非破壞性的技術。

利用此技術去測得 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 、 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 、 $\text{Mg}_{56}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{13}$ 、 $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 合金的硬度值，所設定其下壓時間 15 秒，每片試片打十個點，標出測得之範圍，並求

其平均值，測量時大概取 200~500 克非晶質薄帶合金，測量之前須先用 800 號和 1000 號之 SiC 砂紙研磨之。

在第一部份中，測量出來得到 $Mg_{65}Ni_{25-x}Y_{10}B_x$ 非晶質薄帶合金的 H_v 值分別為 $Mg_{65}Ni_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金的值為 245； $Mg_{65}Ni_{24}Y_{10}B_1$ 非晶質薄帶合金的值為 298； $Mg_{65}Ni_{22}Y_{10}B_3$ 非晶質薄帶合金的值為 325； $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$ 非晶質薄帶合金的值為 340。以表 4-4 表示之。

我們可以發現隨著硼元素的增加， H_v 硬度值有逐漸上升的趨勢，經推論因為由於硼元素的硬度值高，所以當將成份硼元素比例增高，對於 H_v 硬度值必定有往上升的趨勢，這是合理的現象，對於 $Mg_{65}Ni_{20}Y_{10}B_5$ 非晶質薄帶合金 H_v 硬度值約比 $Mg_{65}Ni_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金約有 40% 的提升。

在第二部份中，測量出來得到 $MgCuNd$ 非晶質薄帶合金的 H_v 值分別為 $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金的值為 238； $Mg_{58}Cu_{31}Nd_{11}$ 非晶質薄帶合金的值為 245； $Mg_{56}Cu_{31}Nd_{13}$ 非晶質薄帶合金的值為 253； $Mg_{54}Cu_{31}Nd_{15}$ 非晶質薄帶合金的值為 260。也以表 4-4 表示之。

我們可以發現隨著鎂元素的減少以及釹元素的增加， H_v 硬度值有逐漸上升的趨勢，經推論因為由於鎂元素的硬度值比釹元素來的小，所以當將成份從鎂元素比例變少、釹元素比例變多時，對於 H_v 硬度值必定有往上升的趨勢，這是合理的現象，對於 $Mg_{54}Cu_{31}Nd_{15}$ 非晶質薄帶合金 H_v 硬度值約有 10% 的提升，我們比較有興趣的是在熱穩定性與玻璃形成能力較好的一組試片 $Mg_{58}Cu_{31}Nd_{11}$ 非晶質薄帶合金來看，對於其 H_v 硬度值有 245。

我們將鄭宇庭的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金，跟我所實驗的 $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質

薄帶合金 H_v 硬度值來作比較之，我們也發現 $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金 H_v 硬度值 238 比 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金 220 來的高，大約提升 8%，此一結果我們可以由真實之玻璃轉化溫度來看，將在下一章有深入的研究討論。

第五章 分析與討論

5-1 添加硼元素對合金的影響

在第一部份，我們所設計的 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 非晶質薄帶合金，來探討適當的加入一些硼元素從 1 at %，3 at % 和 5 at % 對於非晶質薄帶合金所造成的影響有哪些，根據高度玻璃形成能力的合金所需的經驗法則：(1)合金元素至少要三元以上。(2)合金的主要組成元素原子尺寸比例大於 12%。(3)組成元素混合時為較大的放熱反應，也就是較大的負混合熱(ΔH_{mix})。(4)較深的共晶溫度。利用這些法則，我們可以得到有較高玻璃形成能力的合金，在這些法則當中有一點為合金的主要組成元素原子尺寸比例大於 12%，當我們加入更小的原子硼元素，使得它的自由體積變小，增加了它的堆積密度，使得整個非晶質合金的結構變的更堅固且更為混亂的排列，所以更加不容易去形成結晶，進而提升了它的熱性質以及玻璃形成能力，將有助於本實驗室發展塊狀非晶質合金的尺寸有往上升的效果。

由實驗結果我們可以發現，當添加硼元素進入後，對於其熱性質方面從原本 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金的 26 K 往上提升到硼元素添加量為 3 at % 為最好，其值為 41 K，但繼續增加硼元素的含量則值又開始往下降；在玻璃形成能力方面，從原本 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金的 0.378 上升到硼元素添加量為 3 at % 為最好，其值為 0.382，但跟熱穩定性一樣當我們繼續增加硼元素的含量則值又開始往下降，照理說當我們加入更小的原子硼元素，使得它的自由體積變小，增加了它的堆積密度，使得整個非晶質合金的結構變的更堅固且更為混亂的排列，應該更加不容易去形成結晶，進而提升了它的熱性質以及玻璃形成能力，但我們發現超過 3 at % 後卻沒有這樣的趨勢，探討其原因，我們可以發現是因為當硼元素的含量變的太多時，會使得 MgB_4 這個結晶相容易產生出來，導致它的非晶質能力會變差，所以熱穩定性以及玻璃形成能力就開始又往

下降，因此大膽推論添加小原子硼元素到 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金中，以 3 at % 為最好。

此部分研究，跟本實驗室[14]先前鄭宇庭所做 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金系統所呈現的結果，也是以 3 at % 的硼元素取代銅元素時有最佳的效果產生，即 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 非晶質薄帶合金，其熱穩定性可以從 58 K 上升到 66 K，其玻璃形成能力也從 0.400 上升到 0.415，由此比較之下，更加說明了加入適當的硼元素對於其玻璃形成能力以及熱穩定性的提昇的確有明顯助益。

硼元素對於硬度值也有明顯的影響，當我們所添加的硼元素越多時，其硬度值越高，由我們所設計的 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 非晶質薄帶合金來看，硬度從 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金的值為 245，隨著硼元素的增加至 5 at % 也就是 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$ 非晶質薄帶合金的值上升至 340。由鄭宇庭設計的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 非晶質薄帶合金來看，硬度從 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金的值為 220，隨著硼元素的增加至 5 at % 也就是 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$ 非晶質薄帶合金的值上升至 325，所以隨著硼元素的增加，增加了它的堆積密度，使得整結構變的更堅固硬度值就往上提升了，我們也可以利用表 5-1 更清楚解釋此現象，由表呈現出 $d_{\text{exp}}/d_{\text{theo}}$ 密度比例值隨著硼元素的增加而上升，表示當我們添加小原子硼元素進去之後，的確增加其堆積密度，所以硬度值必然就往上提升了。

綜合以上的分析，我們可以知道適當的添加硼元素，對於非晶質薄帶合金會在熱性質以及機械性質上都會有明顯的改善，對於此結果，相信對於未來在工業上非晶質合金的發展將有幫助。

5-2 熱力學和動力學分析

為了分析 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 與 MgCuNd 非晶質薄帶合金之活化能(Q)以及 Avrami 指數(n)，我們利用 DSC 非恆溫升溫過程，先在 313 K 下恆溫五分鐘，在各別以速率 10、20 與 30 K/min 加熱至 873 K，停在 873 K 下恆溫五分鐘，再來也各以 10-30 K/min 降溫至 313 K，最後在 313 K 恆溫五分鐘。將所得的圖形並利用一些分析去算得其活化能(Q)、Avrami 指數(n)，非恆溫之 DSC 圖，以圖 5-1 ~ 5-6 表示之。

5-2-1 Kissinger 做圖分析

利用 Kissinger 做圖，我們可以經由公式得知其活化能，利用 $\ln(\phi/T)$ 跟 T 做圖 ($\phi=10,20,30$ K) 所得出來的斜率經過換算可以得到其活化能，所以我們利用 DSC 圖得知其開始結晶溫度 T_x 之後帶入公式，利用 Kissinger 公式，所得到的圖形以圖 5-7 ~ 5-12 表示之。

由第一部份的 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 非晶質薄帶合金來看， $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金的活化能為 182 kJ/mol； $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 非晶質薄帶合金的活化能為 198 kJ/mol，其值大約往上提升了 9% 左右，此結果可以顯現出當硼元素取代了銅元素後，對於此鎂基的非晶質合金系統有改進了它的熱穩定性，此一現象和 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 非晶質薄帶合金具有較高之 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。我們也利用 DSC 圖得知其開始結晶峰溫度 T_p 之後帶入公式，利用 Kissinger 公式也得之其活化能為 200 kJ/mol 與 202 kJ/mol 都高於開始結晶溫度的活化能，造成此結果是因為在一開始的結晶溫度只有成核的機制發生，但是到了結晶峰溫度不只有成核的機制發生還有成長的機制發生，所以會有較高值的活化能，我們由文獻也知鎂基非晶質合金的活化能大概在 160-240 kJ/mol，固都在合理範圍內。

由第二部份的 MgCuNd 非晶質薄帶合金來看， $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 非晶質薄帶合金的活

化能為 157 kJ/mol； $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質薄帶合金的活化能為 216 kJ/mol； $\text{Mg}_{56}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{13}$ 非晶質薄帶合金的活化能為 191 kJ/mol； $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 非晶質薄帶合金的活化能為 182 kJ/mol， $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質薄帶合金比 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 非晶質薄帶合金活化能大約往上提升了 35%左右，此結果亦可以顯現出新設計的鎂基的非晶質合金系統有改進了它的熱穩定性，此一現象也和新設計的 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質薄帶合金具有較高之 γ 值從 0.381 提升至 0.400 是符合的，表示其結晶能力較弱，而形成非晶值能力自然較強，同樣利用 DSC 圖得知其開始結晶峰溫度 T_p 之後帶入公式，利用 Kissinger 公式也得之其活化能分別為 165 kJ/mol、219 kJ/mol、204 kJ/mol、183 kJ/mol 都高於開始結晶溫度的活化能，造成此結果也跟上面的敘述一樣，所以也會有較高值的活化能。

5-2-2 修正之非恆溫分析法

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 5-1 ~ 5-6 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 2-28。

將式 2-28 中 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖，並以線性回歸處理後便可得 n 值，如圖 5-13 ~ 5-18 所示。由圖可知 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 與 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質薄帶合金其 n 值範圍皆不同，且 n 值隨溫度上升而下降。在本實驗的兩個部份中， n 值範圍都分布在 6 ~ 2 之間；某些成分比例的非晶質合金結晶初期之 n 值會從 6 迅速下降，此時因為是成核初期所以其數值並無任何意義，從 4 開始討論之，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。

我們也將式 2-28 中 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖，如圖 5-19 ~ 5-24 所示；由圖可發現 $Mg_{65}Ni_{25-x}Y_{10}B_x$ 與 $Mg_{58}Cu_{31}Nd_{11}$ 非晶質薄帶合金經線性回歸後其斜率具有一轉折點，根據 Lin 和 Shen 之研究[63]此一轉折為晶核之飽和點，也就是說在這轉折點之前，是有成核機制與成長機制，但在這轉折點過後，只會有成長機制，換句話說，此點即為結晶過程中成核與成長的分界。所以推算出此轉折點所對應之結晶度，即可知飽和點的結晶度，經計算結果都約在 60% 左右 ($\ln[-\ln(1-x)] \approx 0$)，這意指在鎂基非晶質合金中成核與成長機制是相似的。

5-3 鎂銅與鎂鎳系列非晶質合金比較

根據 Inoue 的黃金比例 65 at %、25 at %、10 at % 的比例成分，本實驗室在鎂銅系列有嘗試去做 3 種非晶質成分 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 、 $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 、 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金，在鎂鎳系列有嘗試去做 2 種非晶質成分 $Mg_{65}Ni_{25}Y_{10}$ 、 $Mg_{65}Ni_{25}Gd_{10}$ 藉此我們整理做個比較。

在鎂銅系列熱穩定性方面， $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金 ΔT_x 值為 58 K； $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金 ΔT_x 值為 32 K； $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金 ΔT_x 值為 68 K，所以在熱穩定性方面可以看出 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金為最高， $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金次之， $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金為最低；以玻璃形成能力來看， $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金 γ 值為 0.397； $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金 γ 值為 0.381； $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金 γ 值為 0.422，所以在玻璃形成能力方面也可以看出 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金為最高， $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金次之， $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金為最低，由上述討論得知 $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金在熱性質方面，不管為熱穩定性或者玻璃形成能力都是最佳的，所以對於形成塊狀非晶質合金也是最佳的選擇。

在鎂銅系列硬度方面， $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金 H_v 值為 220； $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 非晶質薄帶合金 H_v 值為 238； $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金 H_v 值為 232，所以在硬度方面可以看出 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 非晶質薄帶合金為最高， $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金次之， $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金為最低，由上述討論得知 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 非晶質薄帶合金在硬度性質方面，是最佳的。

在鎂鎳系列熱穩定性方面， $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金 ΔT_x 值為 26 K； $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金 ΔT_x 值為 35 K，所以在熱穩定性方面可以看出 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金為較高；以玻璃形成能力來看， $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金 γ 值為 0.378； $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金 γ 值為 0.390，所以在玻璃形成能力方面也可以看出 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金為較高。

在鎂鎳系列硬度方面， $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金 H_v 值為 245； $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金 H_v 值為 253，所以在硬度方面可以看出 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金為較高，由上述討論得知 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Gd}_{10}$ 非晶質薄帶合金在硬度性質方面，是最佳的。

如果我們將鎂銅系列與鎂鎳系列一起比較的話，並以大原子跟中原子都固定來比較，也就是 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 與 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質薄帶合金比較，以此類推可以發現鎂銅系列在熱穩定性與玻璃形成能力方面來看，都優於鎂鎳系列；而在硬度方面來看的話，鎂鎳系列都優於鎂銅系列，我們將所有結果比較以表 5-2 表示之，可以更清楚地比較了解。

由硬度有此有趣的現象來看，我們去探討其原因，了解為何大原子跟中原子都固定之後，鎂鎳系列總是會優於鎂銅系列，我們可以知道，當兩元素之間存在的負混合熱的數值越大，所產生的鍵結能力自然較強，由表 5-3 顯示其負混合熱(ΔH_{mix})(Mg-Ni: -4

kJ/mol; Mg-Cu: -3 kJ/mol)，鎂鎳的數值的確比鎂銅的值來的大，故在硬度方面的表現，將會呈現此結果。

5-4 T_g 與 H_v 值的關係

我們將所有實驗室的非晶質薄帶合金試片拿來觀察其 T_g 與 H_v 值，將鎂銅系列與鎂鎳系列全部拿來一起比較其關係，發現到 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金之真實玻璃轉化溫度為 410 K，硬度值為 220； $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金之真實玻璃轉化溫度為 414K，硬度值為 231； $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 非晶質薄帶合金之真實玻璃轉化溫度為 423 K，硬度值為 238； $Mg_{65}Ni_{25}Y_{10}$ 非晶質薄帶合金之真實玻璃轉化溫度為 436 K，硬度值為 245； $Mg_{65}Ni_{25}Gd_{10}$ 非晶質薄帶合金之真實玻璃轉化溫度為 446 K，硬度值為 253，我們也將所有結果比較以表 5-1 表示之。

2006 年 Liu 等人[64]，也提出 $\Delta T_g (=T_g-T_0, T_0$ is the ambient temperature)，跟硬度的關係，將各種合金系統利用 ΔT_g 與 H_v 可以得到較明顯的線性關係，我們也將鎂銅系列與鎂鎳系列利用 T_g 與 H_v 以及 ΔT_g 與 H_v 作圖，如圖 5-25 ~ 5-26 所示。也是可以得到很好的線性關係。很明顯的可以發現當真實玻璃轉化溫度愈高的話，其硬度值也愈高。我們推斷會有此結果是因為真實玻璃轉化溫度愈高的話其原子的鍵結能力會比較強，所以它的硬度值也跟著提升。

第六章 結論

藉由上述幾項分析方法，對於 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 以及 MgCuNd 合金系統之非晶質合金薄帶之熱力學性質與機械性質可做下列幾項歸納：

1. $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金系統，在硼添加量為 5 at % 時，也就是 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$ 合金，會有 Mg_2Ni 的結晶相產生。
2. 在 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金系統，其熱穩定性質在硼添加量為 3 at % 時，熱穩定性之 ΔT_x 為最佳，其範圍約在 41 K。玻璃形成能力指標 γ 值也最佳，其值為 0.382。
3. 在 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金系統，可以大膽的推測添加微量的硼元素可以改善非晶質合金之熱性質以及玻璃形成能力，並且以 3 at % 時為最佳。
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 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金薄帶之活化能其值約在 182 kJ/mol 左右； $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 合金薄帶之活化能有提升使得結晶更不易，其值約在 198 kJ/mol 左右。
5. 在 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金系統，隨著硼元素添加的量增加，硬度值從 245 H_v 上升至 340 H_v 。
6. $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 非晶質合金薄帶，會有 Mg_2Cu 的結晶相產生。
7. 在 MgCuNd 合金系統，我們發現在鎂元素下降至 58 at %、釹元素上升至 11 at %，也就是 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 合金比大家所通常使用的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 的比例成分之熱性質與玻璃形成能力都有向上提升。
8. 在 MgCuNd 合金系統， $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 合金的熱穩定性之 ΔT_x 為最佳，其範圍約在 53 K，而玻璃形成能力指標 γ 值也為最佳，其值約為 0.400，比 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 的比例成分 γ 值約為 0.381 來的好，對於形成塊材非晶質合金有莫大的幫助。

9. 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 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 合金薄帶之活化能為最高，其值約在 216 kJ/mol 左右，也顯現出在 γ 值也為最佳。
10. 在 MgCuNd 合金系統，隨著鎂元素的下降從 65 at % ~ 54 at %、釹元素的上升從 10 at % ~ 15 at %，其硬度 H_v 值從 238 H_v 上升至 260 H_v 。
11. 在 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 合金與 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金做比較，由於前者真實玻璃轉化溫度值比後者高，使得鍵結能力比較強，故其 H_v 值也有所提升，從 220 H_v 上升至 238 H_v 。
12. 將鎂銅系列與鎂鎳系列比較，且以大原子跟中原子都固定為同元素，可以發現鎂銅系列在熱穩定性與玻璃形成能力方面來看，都優於鎂鎳系列；而在硬度方面來看的話，鎂鎳系列都優於鎂銅系列。
13. 鎂銅系列與鎂鎳系列一起比較，發現真實玻璃轉化溫度愈高的話，它的硬度值也跟著提升。

參考文獻

1. 吳學陞，工業材料，149 (1999), pp. 154-165.
2. A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A, 304-306 (2001), pp. 1-10.
3. N. H. Pryds, Mater. Sci. Eng. A, 375-377 (2004), pp. 186-193.
4. A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), pp. L2248-L2251.
5. A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A, 173 (1993), pp. 1-8.
6. H. Horikiri, A. Kato, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A, 179/180 (1994), pp. 702-706.
7. A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, 32 (1991), pp. 609-616.
8. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, 33 (1992), pp. 937-945.
9. A. Inoue, Acta Mater., 48 (2000), pp. 279-306.
10. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, J. Non-Cryst. Solids, 156-158 (1993), pp. 473.
11. K. Amiya and A. Inoue, Mater. Trans. JIM, 41, (2000), pp. 1460-1462.
12. E. S. Park, H. G. Kang, W. T. Kim and D. H. Kim, J. Non-Cryst. Solids, 279 (2001), pp. 154-160.
13. G. Yuan, T. Zhang, A. Inoue, Mater. Trans., 41 (2003), pp. 2271-2275.
14. Y. T. Cheng, MS thesis, NSYSU, Taiwan, 2005.
15. X. K. Xi, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, Intermetallics, 13 (2005), pp. 638-641.
16. J. Kramer, Z. Phys, 106 (1937), pp. 675-701.
17. J. Kramer, Ann. Phys, 137 (1934), pp. 37-64.
18. A. Bremer, D. E. Couch and E. K. Williams, J. Res. Natl. Bur. Stand., 44 (1950), pp. 109-122.

19. P. Duwez, *Trans. Am. Soc. Metals*, 60 (1967), pp. 607-633.
20. P. Duwez and S.C.H. Lin, *J. Appl. Phys.*, 38 (1967), pp. 4096-4097.
21. H. S. Chen and C. E. Miller, *Rev. Sci. Instrum.*, 41 (1970), pp. 1237-1238.
22. H. W. Kui, A. L. Greer and D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, 45 (1984), pp. 615-616.
23. R. W. Cahn, P. Hassen and E. J. Kramer (ed), *Materials Science and Technology*, Vol.9, New York, USA, 1991
24. A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995), pp. 866-875.
25. A. Inoue, *Mater. Sci. Forum*, 179-181 (1995), pp. 691-700.
26. A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, *Metall. Mater. Trans.*, A29 (1998), pp. 1779-1785.
27. H. S. Chen, H. J. Leamy and C. E. Miller, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 10 (1980), pp. 363-391.
28. K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, 1969.
29. W. Paul and R. J. Temkin, *Adv. Phys.*, (1973), pp. 531-580.
30. R. Liu, J. Li, K. Dong, C. Zheng and H. Liu, *Mater. Sci. Eng.*, B94 (2002), pp. 141-148.
31. P. S. Grant, *Prog. Mater. Sci.*, 39 (1995), pp. 497-545.
32. 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), pp. 134-138.
33. A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, A226-228 (1997), pp. 357-363
34. A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, *Mater. Sci. Forum.*, 269-272 (1998), pp. 855-864.
35. A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, *Metall. Mater. Trans.*, A29 (1998), pp. 1779-1793.
36. R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, PWS, Boston, USA, 1994.
37. A. Greer, *Nature*, 366, 25 (1993), pp. 303-304.
38. Z. P. Lu and C. T. Liu, *Acta Mater.*, 50 (2002), pp. 3501-3512.
39. M. Lasocka, *Mater. Sci. Eng.*, 23 (1976), pp. 173-177.
40. Z. P. Lu, H. Tan, Y. Li and S. C. Ng, *Scripta Mater.*, 42 (2000), pp. 667-673.
41. S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, USA, 1990
42. H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, 43 (1980), pp. 353-432.

43. 戴道生、韓汝琪，非晶態高等物理，電子業出版社，China，1984
44. M. Seidel, J. Eckert, E. Zueco-Rodrigo, L. Schultz, *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207 (1996), pp. 514-517.
45. M. H. Cohen, *Nature*, 203 (1964), pp. 964-965.
46. D. Turbbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949), pp. 71-73.
47. T. A. Waniuk, J. Schroers and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001), pp. 1213-1215.
48. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, *Acta Mater.*, 49 (2001), pp. 2645-2652.
49. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, *J. Mater. Res.*, 16 (2001), pp. 2836-2844.
50. T. D. Shen and R. B. Schwarz, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999), pp. 49-51.
51. B. S. Murty and K. Hono, *Mater. Trans., JIM*, 41 (2000), pp. 1538-1544.
52. Z. P. Lu and C. T. Liu, *Acta Mater.*, 50 (2002), pp. 3501-3512.
53. A. Inoue, K. Nakazato, Y. Kawamura, A. P. Tsai and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, 35 (1994), pp. 95-102.
54. 鄭振東，非晶質金屬漫談，建宏出版社，Taipei，Taiwan，1990.
55. W. A. Johnson and K. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, 135 (1981) p. 315.
56. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) pp. 1103-1112.
57. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) pp. 212-224.
58. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) pp. 177-184.
59. D. W. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids*, 30 (1979) pp. 301-315.
60. J. Vazquez, R. A. Ligerio, P. Villares and R. Jimenez-Garay, *Thermochim. Acta*, 157 (1990) pp. 181-191.
61. H. Yinnon and D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 54 (1983) pp. 253-275.
62. K. Matusita, T. Komatsu and R. Yokota, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) pp. 291-296.
63. Chung-Cherng Lin and Pouyan Shen, *J. Solid State Chem.*, 112 (1994) pp. 387-391.
64. B. Yang, M. Morrison, P.K. Liaw, C.T. Liu, R. A. Buchanan, and T.G. Nieh, *J. Mater.*

Res. , 21 (2006) pp. 915-922.

表 1-1 非晶質合金之特性[2]

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

表 1-2 非晶質鎂基系統 [5]

Alloy componet	Metal-metal system	Metal-metalloid system
Binary	Mg-Ca, Mg-Ni, Ng-Cu Mg-Zn, Mg-Y	
Ternary	Mg-Ca-Al, Mg-Ca-Li, Mg-Ca-M, Mg-Sr-M, Mg-Al-Ln, Mg-Al-Zn, Mg-Ni-Ln, Mg-Cu-Ln, Mg-Zn-Ln	Mg-Ca-Si, Ng-Ca-Ge, Mg-Ni-Si, Ng-Ni-Ge, Mg-Cu-Si, Ng-Cu-Ge, Mg-Zn-Si, Ng-Zn-Ge,

表 2-1 最初非晶質合金之系統分類表[22]

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

T¹ 金屬 = IIIB~VB Group Transition Metal

T² 金屬 = VIIB~VIIIB Group Transition Metal

表 2-2 多元系塊狀非晶質合金種類與發展歷程表[9]

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	年份
Mg-Ln-M	1988		
Ln-Al-TM	1989	Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Ln-Ga-TM	1989	Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995
Zr-Al-TM	1990	Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Zr-Ti-Al-TM	1990	Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ti-Zr-TM	1993	Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Zr-Ti-TM-Be	1993	Ni-(Zr, Hf, Nb)-(Cr, Mo)-B	1996
Zr-(Nb, Pd)-Al-TM	1995	Fe-Co-Ln-B	1998
Pd-Cu-Ni-P	1996	Ni-Ti-P	1999
Pd-Ni-Fe-P	1996	Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999
Pd-Cu-B-Si	1997		
Ti-Ni-Cu-Sn	1998		

Ln=Lanthanide Metal,

M=Ni, Cu, Zn

TM=VIB~VIIIB Group Transition Metal

表 2-3 鎂、鋁、鈮基等非晶質合金的 T_g 、 T_m 、 T_i 表[39]

Alloy	T_g (K)	T_m (K)	T_i (K)	Structure
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	454.2	725.8	878.0	off eutectic
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	450.0	717.0	789.8	near eutectic
Mg ₇₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	467.1	742.5	844.3	off eutectic
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	459.3	743.0	804.9	near eutectic
Mg ₇₇ Ni ₁₈ Nd ₅	429.4	723.4	886.9	off eutectic
Mg ₉₀ Ni ₅ Nd ₅	426.2	725.9	918.8	off eutectic
Mg ₈₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	424.5	727.9	770.9	eutectic
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	672.0	1188.5	1251.0	off eutectic
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	662.3	1117.3	1200.8	off eutectic
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	655.1	1109.1	1172.1	off eutectic
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	657.2	1110.9	1170.6	off eutectic
Zr ₆₅ Al _{1.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	656.5	1108.6	1167.6	near eutectic
Zr ₅₇ Ti ₃ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	1095.3	1145.2	near eutectic
Ti ₃₄ Zr ₁₁ Cu ₄₇ Ni ₈	698.4	1119.0	1169.2	near eutectic
La ₃₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	490.8	711.6	941.3	off eutectic
La ₃₅ Al ₂₅ Ni ₁₅ Cu ₅	473.6	659.7	899.6	off eutectic
La ₃₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	662.1	835.0	off eutectic
La ₃₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₅	459.1	663.4	878.1	off eutectic
La ₃₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	455.9	672.1	896.1	off eutectic
La ₃₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	465.2	660.9	822.5	off eutectic
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	576.9	741.5	836.0	near eutectic
Pd _{41.5} Cu ₂ Si _{16.5}	633.0	1008.8	1097.3	off eutectic
Pd _{49.5} Cu ₄ Si _{16.5}	635.0	1019.3	1086.0	off eutectic
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	637.0	1019.4	1058.1	near eutectic
Pd ₇₇ Cu ₆ Si ₁₇	642.4	1019.7	1128.4	near eutectic
Pd _{73.5} Cu ₁₀ Si _{16.5}	645.0	1019.3	1135.9	off eutectic
Pd _{71.5} Cu ₁₂ Si _{16.5}	652.0	1019.6	1153.6	off eutectic
Pd _{64.5} Cu ₁₉ Si _{16.5}	640.0	1167.1	1234.3	near eutectic
Pd _{56.5} Cu ₂₇ Si _{16.5}	—	1167.3	1248.4	off eutectic
Nd ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	591.0	929.3	958.0	eutectic
Pr ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	575.0	873.4	950.1	off eutectic
Sm ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	593.0	905.2	946.6	off eutectic
Y ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	572.0	1075.9	1225.4	off eutectic
Pd ₆₀ Ni ₄₀ P ₂₀	580.0 [8]	855.0 [7,8]	991.0 [7,8]	off eutectic
Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅	430 [9]	709 [9]	779 [9]	off eutectic
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅	445 [9]	729 [9]	744 [9]	near eutectic
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₁ Be _{22.5}	638.0 [10]	937.0 [10]	993.0 [10]	near eutectic

表 2-4 鎂、鋁、鈦基等非晶質合金的 T_g/T_m 、 T_g/T_l 、 Z_{max} 、 γ 及 R_c 值表[51]

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

Alloy	$T_x - T_g$	T_g/T_l	$T_x/(T_g + T_l)$	R_c (K/s)	Z_c (mm)
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	16.3	0.517	0.353	1251.4 [26]	0.6 [26]
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	20.4	0.570	0.379	46.1 [26]	2.8 [26]
Mg ₇₀ 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]
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	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]	
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	77.4	0.559	0.401	9.8 [30]	
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	79.5	0.561	0.403	4.1 [30]	
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	79.1	0.562	0.403	1.5 [32]	16.0 [32]
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	43.3	0.591	0.395	10.0 [33]	10.0 [34]
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Ni _{9.75} Cu _{15.25} Be ₂₀	48.0	0.628	0.415	1.4 [4]	
Zr _{39.88} Ti _{15.12} Ni _{9.98} Cu _{13.77} Be _{21.25}	57.0	0.625	0.420	1.4 [4]	
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	49.0	0.626	0.415	1.4 [4]	50.0 [35]
Zr _{42.63} Ti _{12.37} Cu _{11.25} Ni ₁₀ Be _{23.75}	89.0	0.589	0.424	5.0 [4]	
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	114.0	0.518	0.404	12.5 [4]	
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Cu _{8.75} Ni ₁₀ Be _{26.25}	117.0	0.503	0.397	17.5 [4]	
Zr _{46.25} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	105.0	0.525	0.402	28.0 [4]	
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	64.3	0.521	0.388	67.5 [36,37]	3.0 [38]
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₅ Cu ₅	67.6	0.526	0.394	34.5 [36]	
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	79.8	0.560	0.420	22.5 [36]	5.0 [38]
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₅	60.9	0.523	0.389	35.9 [36]	
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	38.9	0.509	0.366	72.3 [36]	3.0 [38]
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	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]
Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16.5}	37.0	0.577	0.387		2.0 [40,41]
Pd _{79.5} Cu ₄ Si _{16.5}	40.0	0.585	0.392	500.0 [42]	0.75 [43]
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	41.0	0.602	0.400	100.0 [43]	1.5 [44]
Pd ₇₇ Cu ₆ Si ₁₇	44.0	0.569	0.388	125.0 [45]	2.0 [40,41]
Pd _{73.5} Cu ₁₀ Si _{16.5}	40.0	0.568	0.385		2.0 [40,41]
Pd _{71.5} Cu ₁₂ Si _{16.5}	28.0	0.565	0.377		2.0 [40,41]
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	63.0	0.585	0.409	0.167 [31]	25.0 [42]
Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅	45.0	0.552	0.393		5.0 [46]
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu 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 ₉ Be 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 ₁ Si ₂ Sn ₃	74.0	0.554	0.393		1.0 [20]

表 2-5 非晶質合金的特性表

(1) 一般性質 (構造特殊性)		
1. 低彈性、高韌性	5. 化學活性	
2. 高機械強度	6. 耐輻射線傷害	
3. 高耐磨耗性	7. 低音波衰半減	
4. 高電阻	8.過冷液相區有良好塑性變形	
(1) 特殊性質		
1. 高耐蝕性		
2. 軟磁性		
3. 超導性		
4. 低溫度係數		
彈性率大	熱膨脹率小	電阻率大
5. 表面活性		
氣體吸收	吸著能小	觸媒能小

表 2-6 非晶質合金與一般類似合金抗腐蝕性比較表

Solution	Material	Corrosion Rate (mpy)
1mHCl (R.T)	Am*-Fe ₇₂ Cr ₈ P ₁₃ C ₇ 18-8 Stainless Steel	<0.00001~0.5
10% Fe ₂ Cl (333K)	Am*-Fe ₇₂ Cr ₈ P ₁₃ C ₇ 18-8 Stainless Steel	<0.0001~120
12M HCl (333K)	Am*-Fe ₄₅ Cr ₂₅ Mo ₁₀ P ₃ C ₇ 30Cr-5Mo Steel	<0.01~50

表 2-7 非晶質合金之磁特性表[53]

鐵心材料

	取向性矽鋼片	Am-Fe ₈₁ B ₁₃ Si ₄ C ₂	Am-Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂
磁 化(T)	12.00	1.61	1.56
居禮溫度(K)	1013	673	720
抗磁力(A/M)	8.0	0.64	1.6
鐵 損(W/kg)	1.5	0.05	0.10
電 阻($10^{-8} \Omega \cdot m$)	0.7	0.9	0.9
稜形比	0.7	155	155

高導磁率材料

	Am-Fe ₃ Co ₇₀ Si ₁₀ B ₁₅	Fe-Al ₅ Si ₁₀	Ni-Mo ₁₀ Fe ₃₀ Mn ₁
磁 化(T)	0.84	0.90	0.77
居禮溫度(K)	620	733	773
抗磁力(A/M)	0.16	4.0	0.8
鐵 損(W/kg)	~0	~0	~0
電 阻($10^{-8} \Omega \cdot m$)	910	500	120
稜形比	$\sim 1 \times 10^5$	3×10^5	3×10^5

表 3-1 合金薄帶各組成元素之比例表

Symbol	Structure	Atomic radius(Å)	Melting point (°C)	Electro-negativity	Density (g/cc)
B	Rhombohedral	0.820	2076	2.04	2.34
Cu	FCC	1.278	1084	2.00	8.96
Ni	FCC	1.246	1455	1.91	8.90
Mg	HCP	1.601	650	1.31	1.74
Y	HCP	1.802	1526	1.22	4.47
Nd	HCP	1.852	1024	1.14	7.01

表 3-2 合金薄帶各組成元素之比例表

Mg ₆₅ Cu _{25-x} Y ₁₀ B _x	Mg		Ni		Y		B	
	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%
Mg ₆₅ Ni ₂₅ Y ₁₀	65	40.12	25	37.28	10	22.60	0	0
Mg ₆₅ Ni ₂₄ Y ₁₀ B ₁	65	40.64	24	36.24	10	22.84	1	0.28
Mg ₆₅ Ni ₂₂ Y ₁₀ B ₃	65	41.68	22	34.04	10	23.44	3	0.84
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Y ₁₀ B ₅	65	42.76	20	31.72	10	24.04	5	1.48
	Mg		Cu		Nd			
	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%		
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Nd ₁₀	65	34.28	25	34.44	10	31.28		
Mg ₅₈ Cu ₃₁ Nd ₁₁	58	28.40	31	39.64	11	31.96		
Mg ₅₆ Cu ₃₁ Nd ₁₃	56	26.16	31	37.84	13	36.00		
Mg ₅₄ Cu ₃₁ Nd ₁₅	54	24.12	31	36.16	15	39.72		

表 4-1 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金薄帶各組成元素之 T_g 、 T_x 、 ΔT_x 數值表

Composition	$T_g(\text{K})$	$T_x(\text{K})$	$T_m(\text{K})$	$T_l(\text{K})$	$\Delta T_x(\text{K})$	T_{rg}	γ
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$	436	462	776	803	26	0.54	0.378
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}\text{B}_1$	438	472	762	810	34	0.54	0.378
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$	438	479	764	814	41	0.54	0.382
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$	441	470	763	820	29	0.53	0.372

表 4-2 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金薄帶各組成元素之 T_g 、 T_x 、 ΔT_x 數值表

	$T_g (\text{K})$	$T_x (\text{K})$	ΔT_x	γ
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ (base)	410	468	58	0.400
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$	410	476	66	0.415
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$	420	470	50	0.407
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Y}_{10}\text{B}_{10}$	420	465	45	---

表 4-3 MgCuNd 合金薄帶各組成元素之 T_g 、 T_x 、 T_m 、 T_l 、 ΔT_x 、 T_{rg} 、 γ 數值表

Composition	$T_g(K)$	$T_x(K)$	$T_m(K)$	$T_l(K)$	$\Delta T_x(K)$	T_{rg}	γ
Mg₆₅Cu₂₅Nd₁₀	423	455	733	770	32	0.55	0.381
Mg₅₈Cu₃₁Nd₁₁	421	474	712	765	53	0.55	0.400
Mg₅₆Cu₃₁Nd₁₃	425	457	733	774	32	0.54	0.381
Mg₅₄Cu₃₁Nd₁₅	425	451	709	759	26	0.56	0.380

表 4-4 Mg₆₅Ni_{25-x}Y₁₀B_x 與 MgCuNd 合金薄帶各組成元素之 H_v 數值表

Composition	H_v
Mg₆₅Ni₂₅Y₁₀	245
Mg₆₅Ni₂₄Y₁₀B₁	298
Mg₆₅Ni₂₂Y₁₀B₃	325
Mg₆₅Ni₂₀Y₁₀B₅	340
Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀	220
Mg₆₅Cu₂₅Nd₁₀	238
Mg₅₈Cu₃₁Nd₁₁	245
Mg₅₆Cu₃₁Nd₁₃	253
Mg₅₄Cu₃₁Nd₁₅	260

表 5-1 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 非晶質薄帶合金密度數值表

BMG	Theoretical density	Experimental density	$d_{\text{exp}}/d_{\text{theo}}$
	$d_t (\text{g/cm}^3)$	$d_e (\text{g/cm}^3)$	
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$	3.80	3.13	0.824
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{24}\text{Y}_{10}\text{B}_1$	3.74	3.25	0.869
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$	3.60	3.47	0.964
$\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$	3.48	3.37	0.968

Pure elements:

Mg: 1.74 g/cm^3 ; Ni: 8.90 g/cm^3 ; Y: 4.47 g/cm^3 ; B: 2.34 g/cm^3 .

表 5-2 鎂銅系列與鎂鎳系列合金薄帶之 T_g 與 H_v 數值表

	H_v	T_g	ΔT_x	γ
Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀	220	410	59	0.397
Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀	231	414	68	0.422
Mg₆₅Cu₂₅Nd₁₀	238	423	32	0.381
Mg₆₅Ni₂₅Y₁₀	245	436	26	0.378
Mg₆₅Ni₂₅Gd₁₀	253	438	35	0.39

表 5.3 鎂、鎳、銅、鈮、硼、釹負混合熱數值表

	Mg	Ni	Cu	Y	B	Nd
Mg		-4	-3	-6	---	-6
Ni	-4		4	-31	-24	-30
Cu	-3	-4		-22	0	-22
Y	-6	-31	-22		-50	-22
B	---	-24	0	-50		-49
Nd	-6	-30	-22	-22	-49	

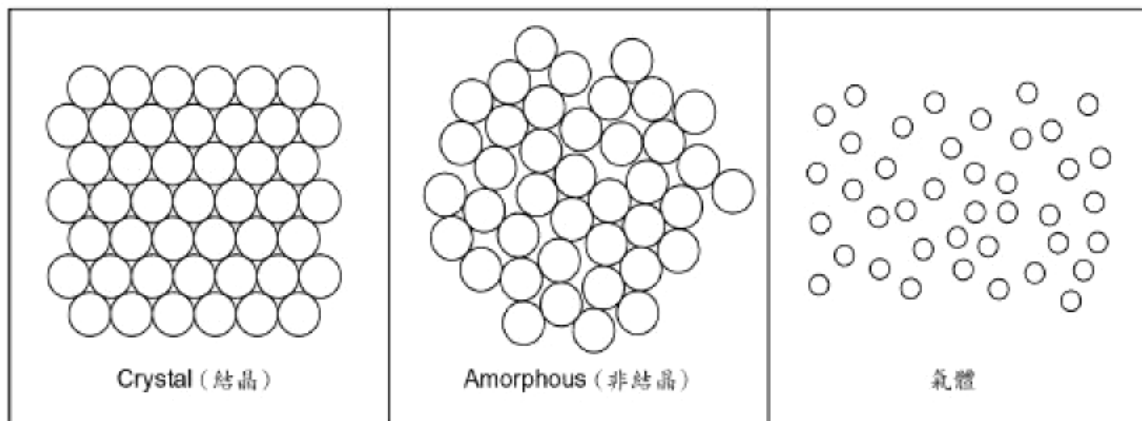


圖 1-1 結晶與非晶質及氣體的原子排列方式[1]

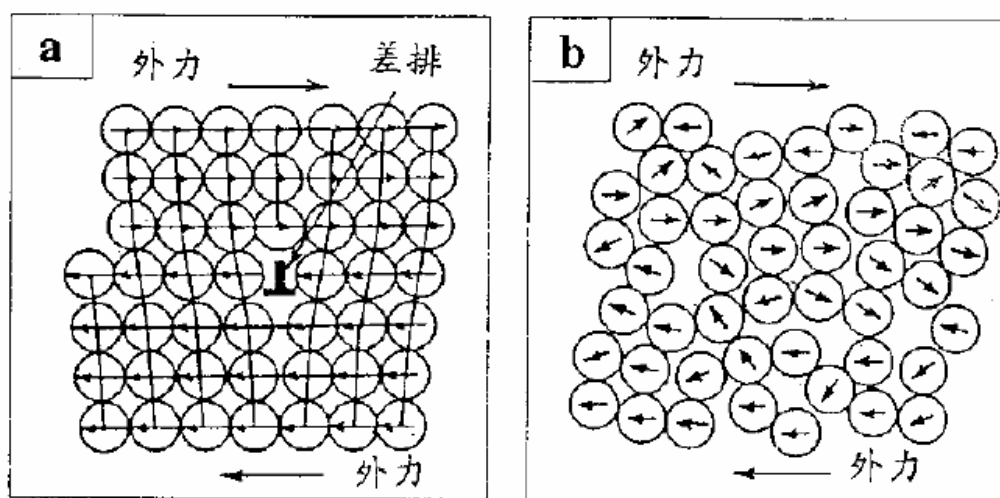


圖 1-2 結晶材料(a)與非晶質材料(b)受剪力作用後原子滑移情形[53]

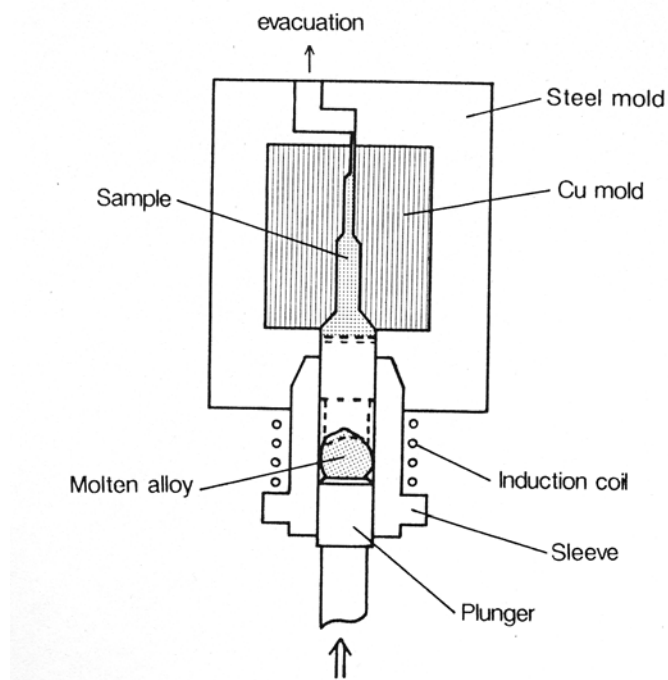


圖 1-3 高壓壓鑄方法(high-pressure die casting method)示意圖[8]

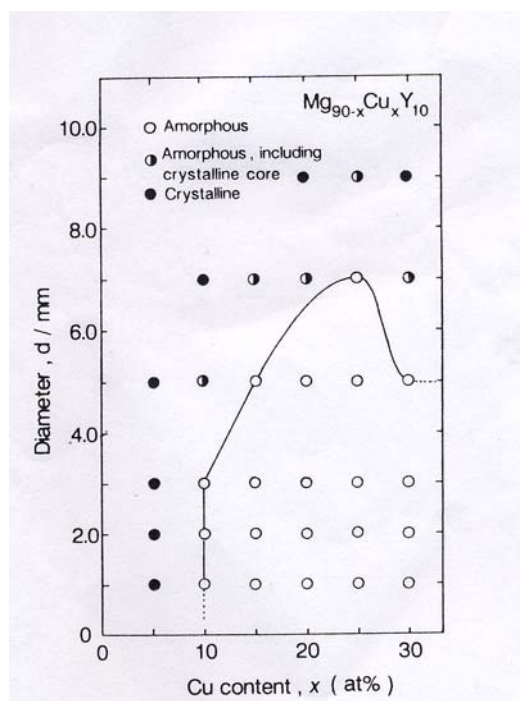


圖 1-4 $Mg_{90-x}Cu_xY_{10}$ 各比例可形成之最大直徑示意圖[8]

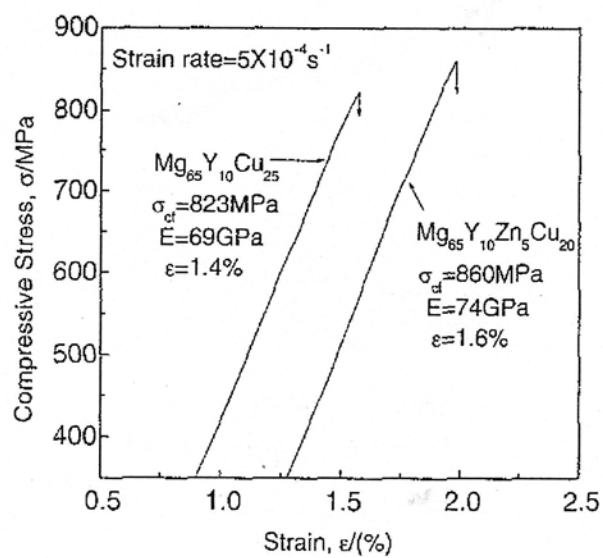


圖 1-5 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ 與 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Y}_{10}\text{Zn}_5$ 合金應力應變曲線圖[13]

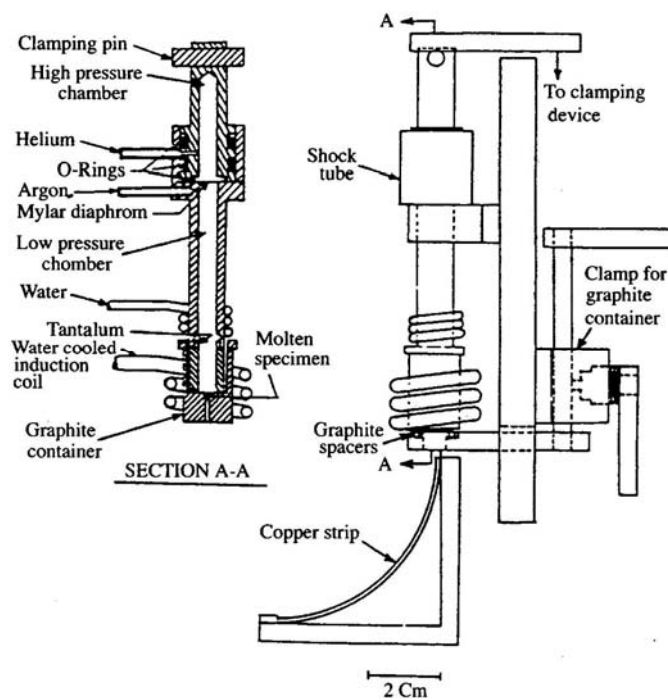


圖 2-1 撞擊激冷法示意圖[1]

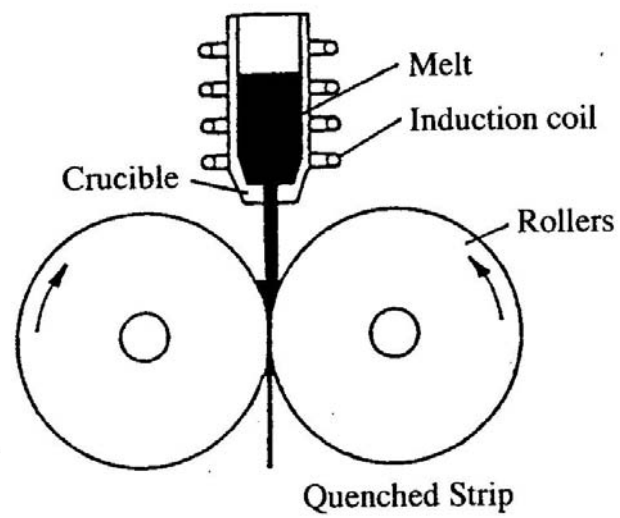


圖 2-2 雙輪連續急冷示意圖[1]

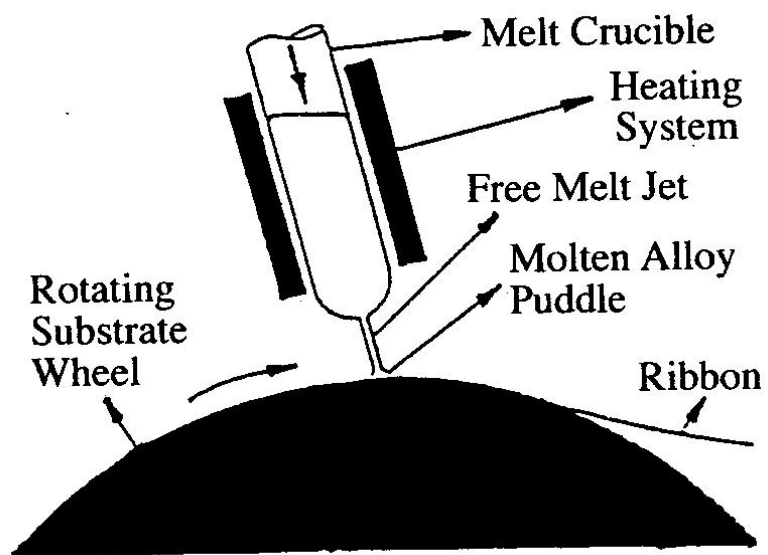


圖 2-3 激冷融液旋噴法示意圖[1]

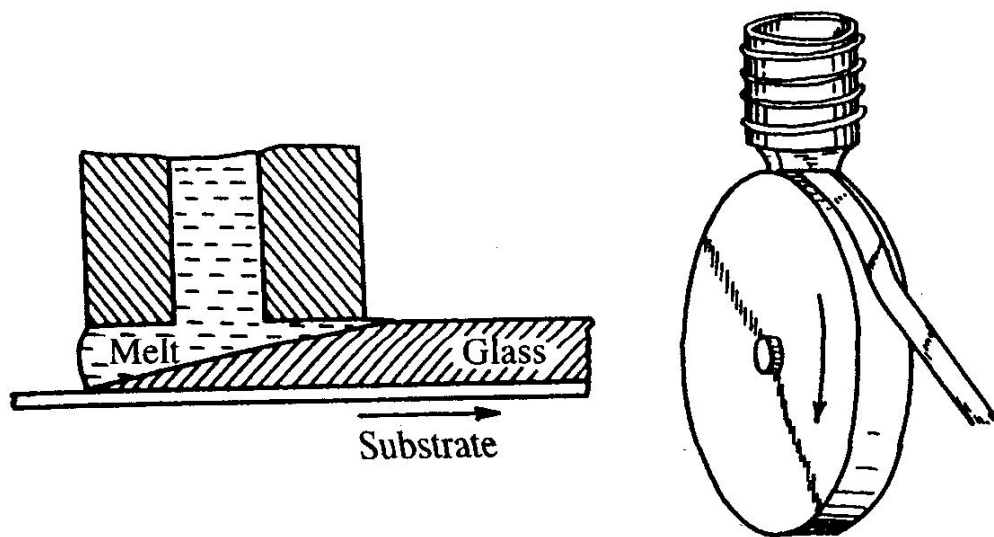


圖 2-4 平面流鑄法示意圖[1]

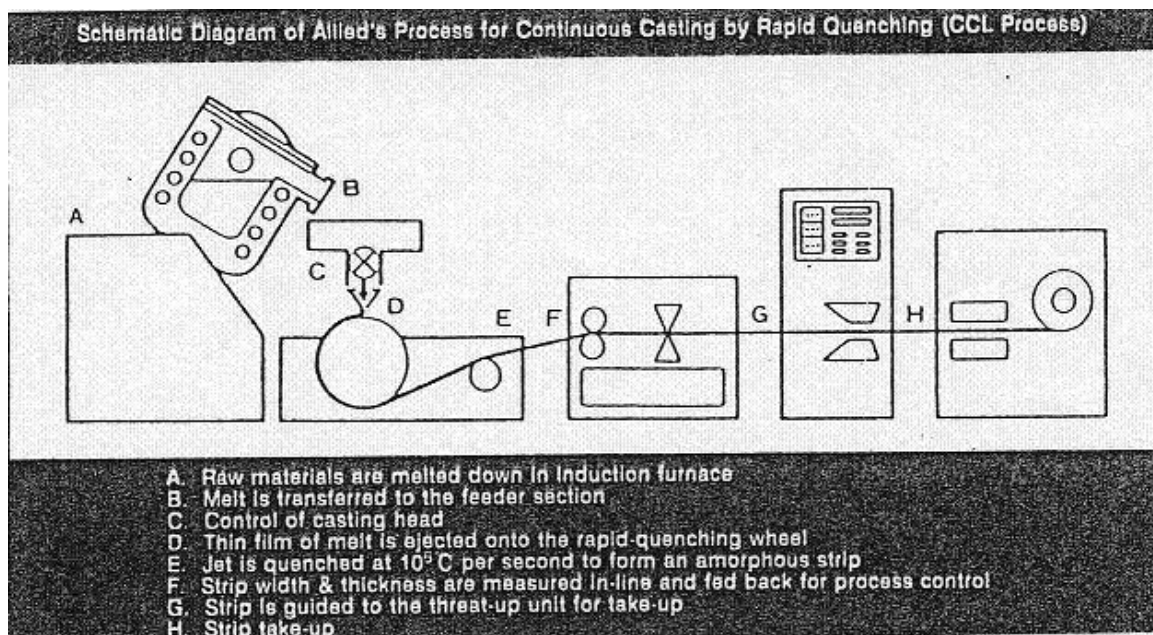


圖 2-5 Allied 化學公司之 PFC 製程示意圖[1]

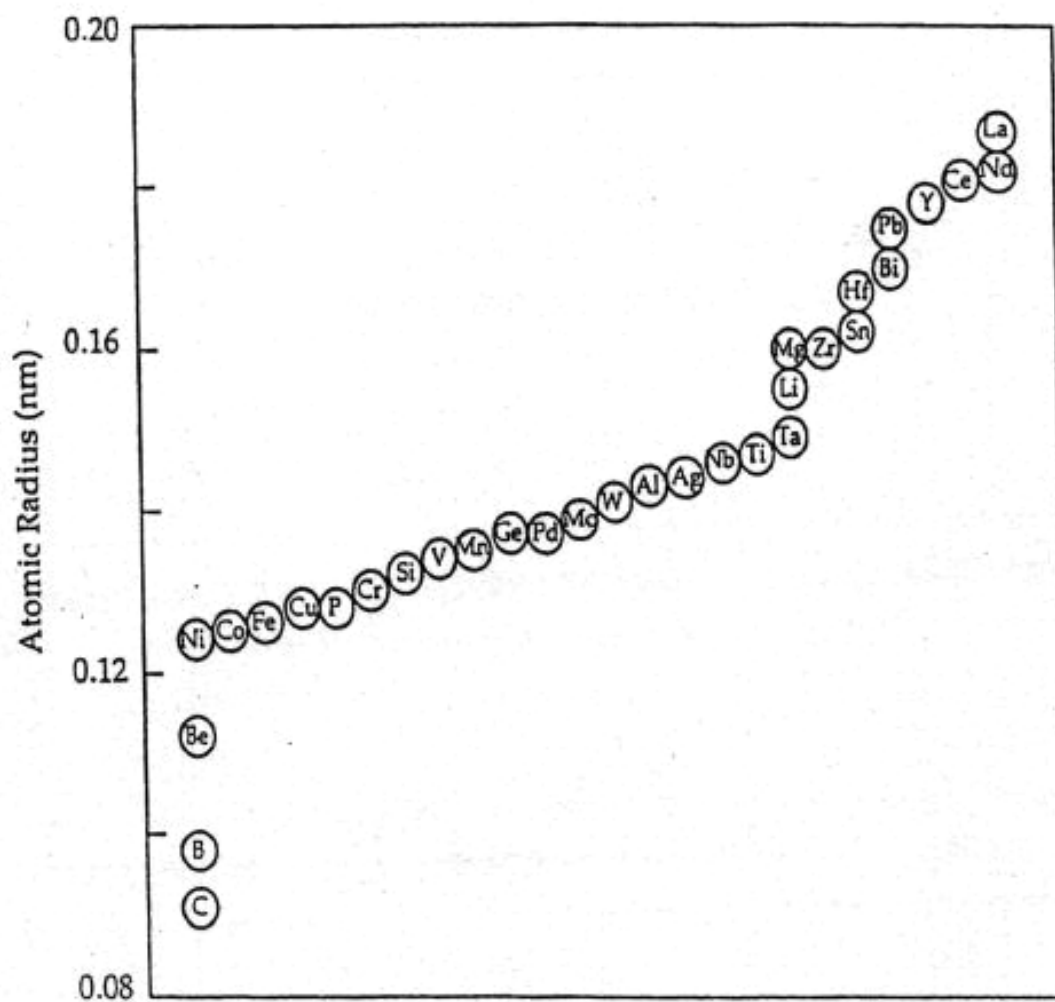
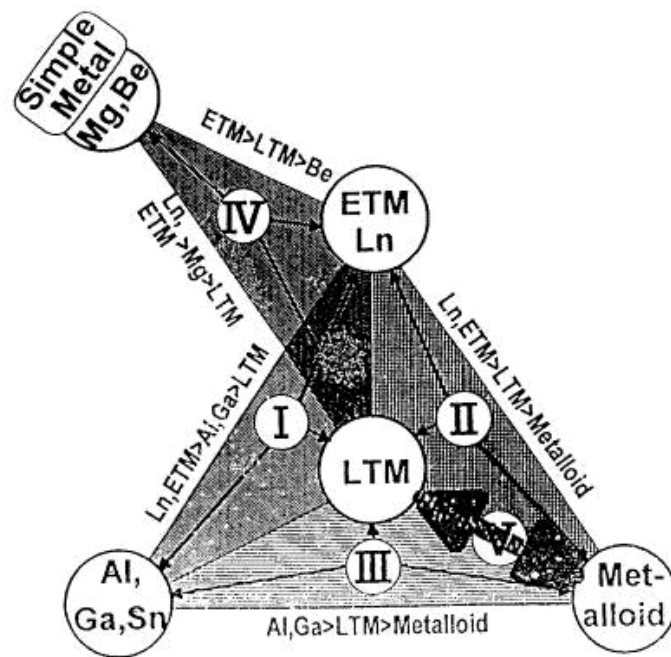


圖 2-6 主要構成元素之原子尺寸示意圖



I	Zr-Al-Ni	Ln-Al-Ni
	Zr-Al-Cu	Ln-Al-Cu
	Zr-Al-Ni-Cu	Ln-Al-Ni-Cu
	Zr-Ti-Al-Ni-Cu	Ln-Ga-Ni
	Zr-Nb-Al-Ni-Ln	Ln-Ga-Cu
	Zr-Ga-Ni	
II	Fe-Zr-B	
	Fe-Hf-B	
	Fe-Zr-Hf-B	
	Fe-Co-Ln-B	
III	Co-Zr-Nb-B	
	Fe-(Al,Ga)-metalloid	
IV	Mg-Ln-Ni	
	Mg-Ln-Cu	
	Zr-Ti-Be-Ni-Cu	
V	Pd-Ni-P	
	Pd-Cu-Ni-P	
	Pt-Ni-P	

圖 2-7 五大族群合金系統之分類圖[9]

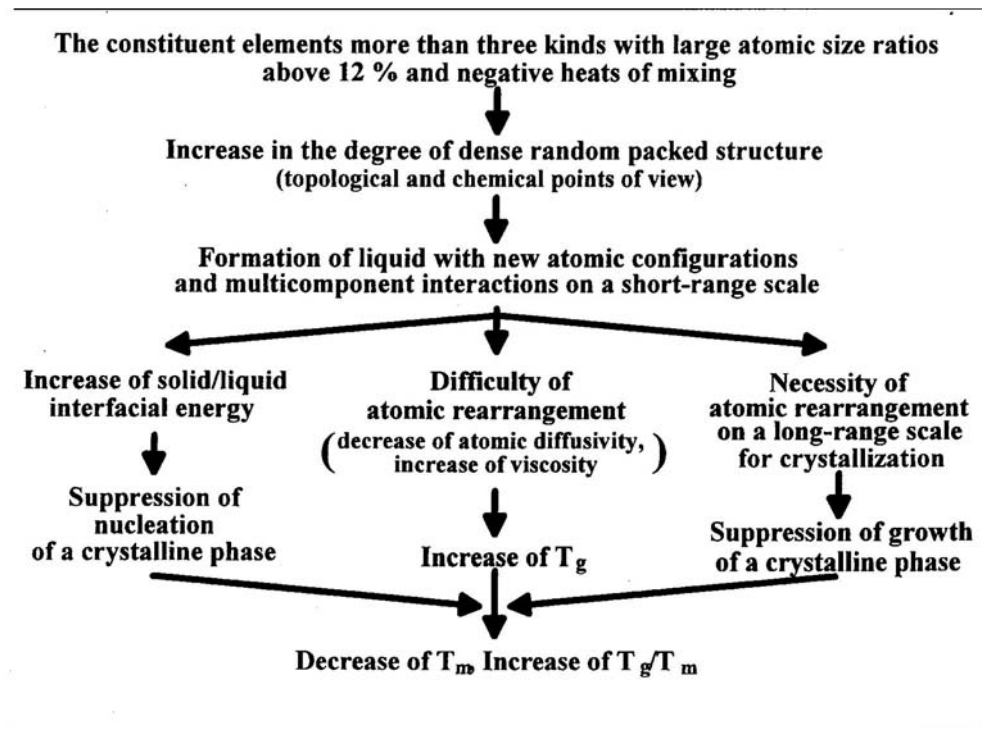


圖 2-8 非晶質合金之形成法則[9]

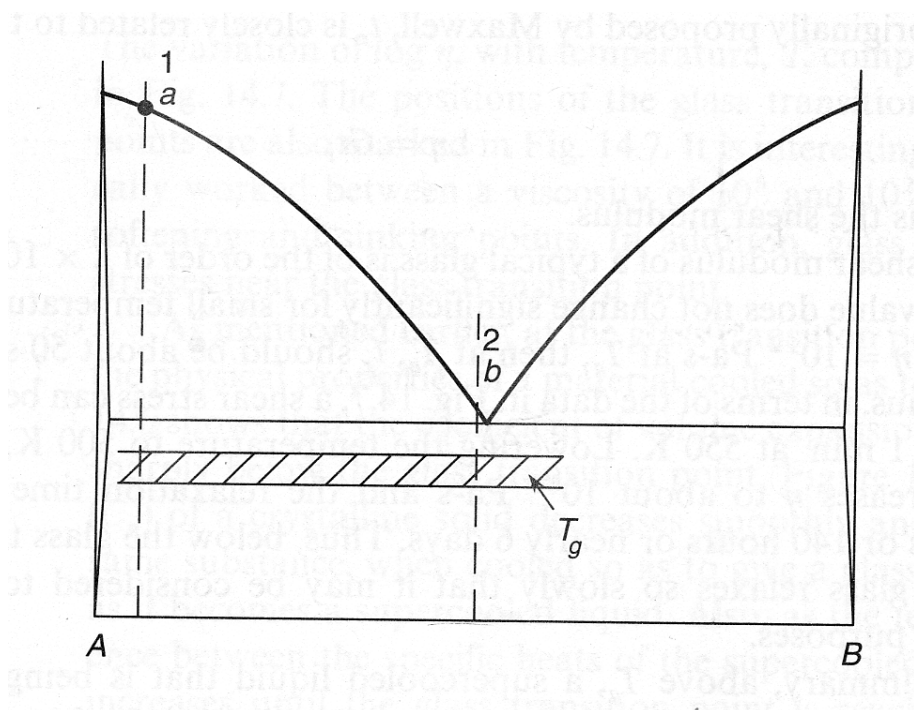


圖 2-9 深的共晶點兩相圖

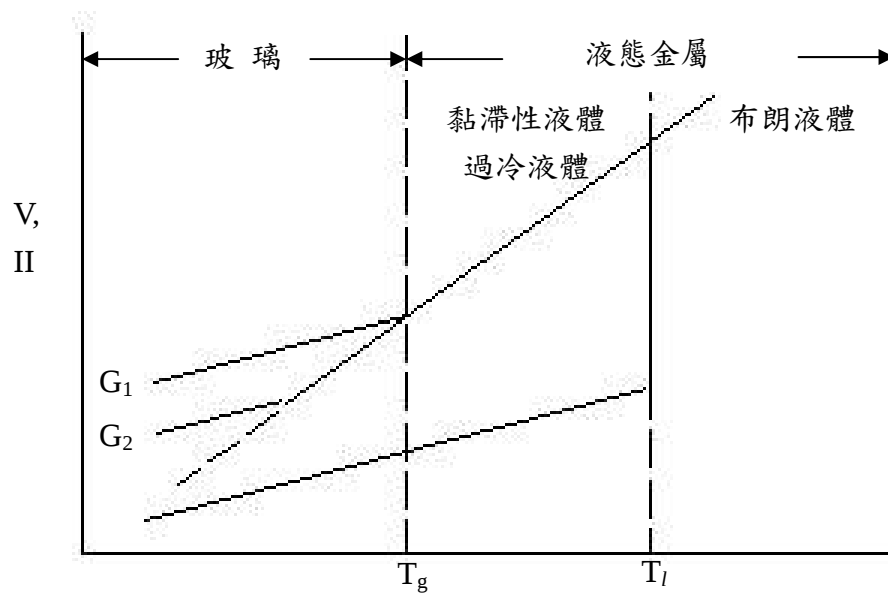


圖 2-10 玻璃形成時，焓與比容之關係圖[41]

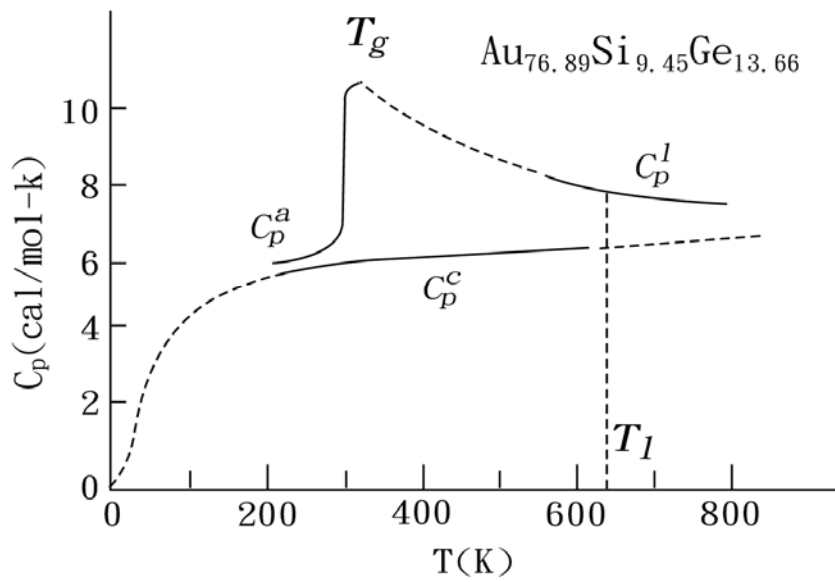


圖 2-11 非晶質比熱與溫度之關係圖[42]

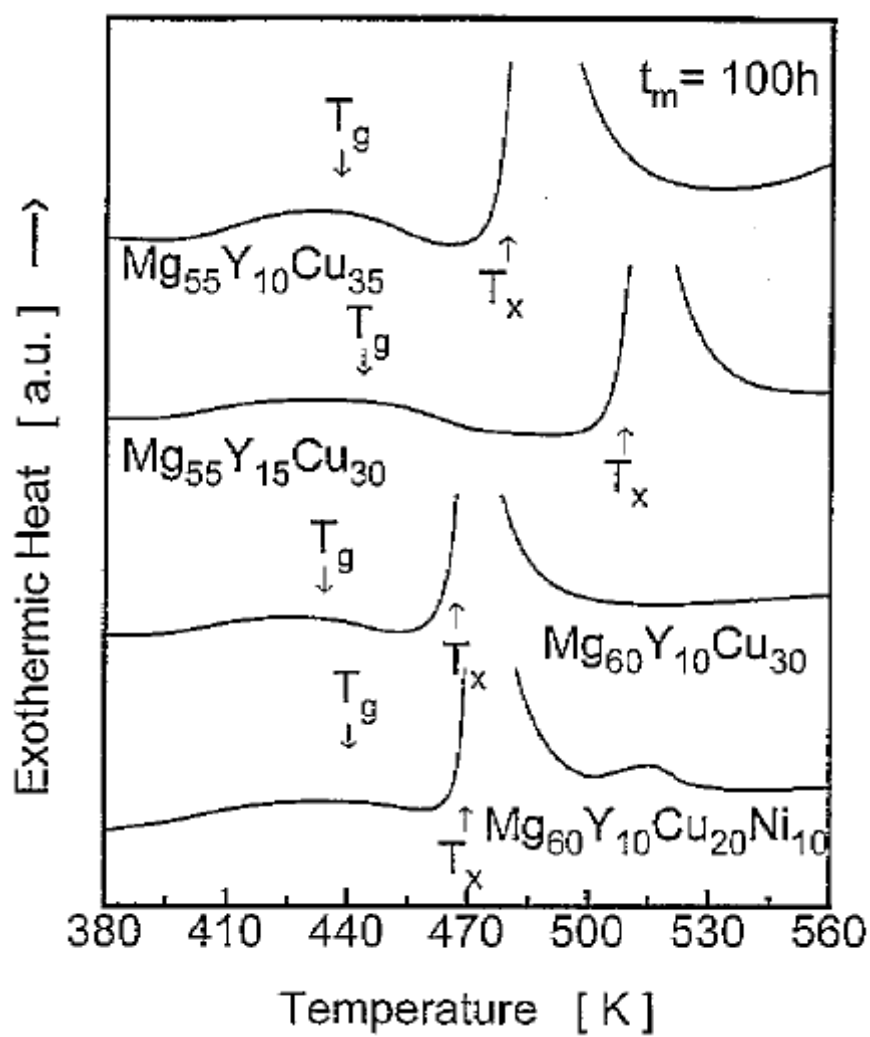


圖 2-12 Mg-Y-TM 非晶質合金之 DSC 曲線圖[43]

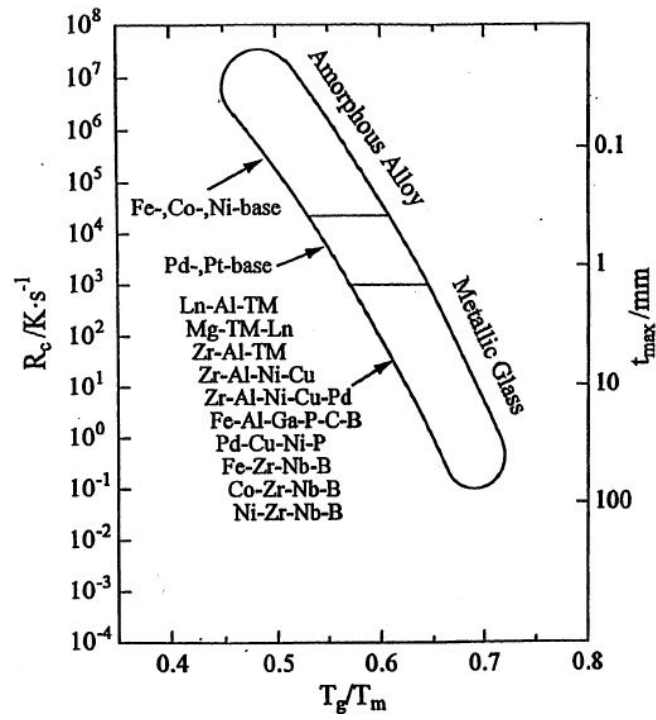


圖 2-13 非晶質合金系統 T_g/T_m 與臨界冷卻速率(R_c)示意圖[9]

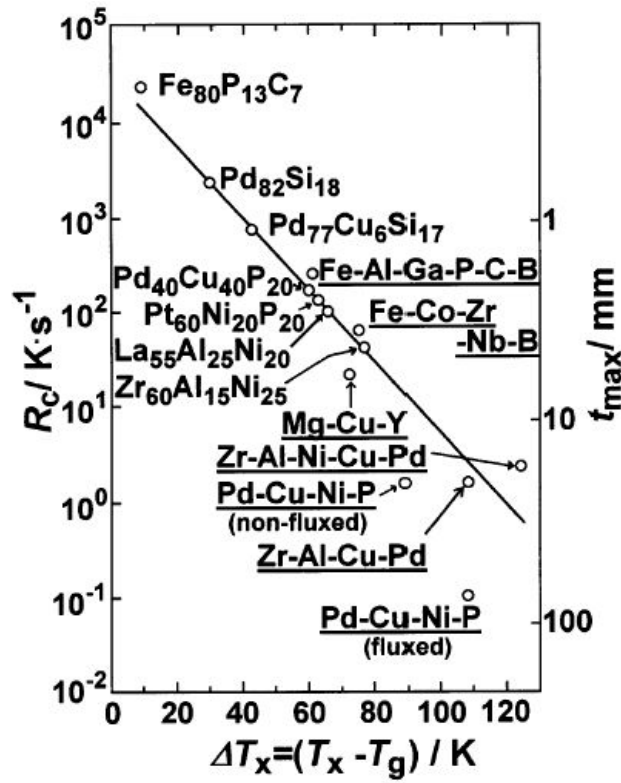


圖 2-14 非晶質合金系統 ΔT_x ，臨界冷卻速率(R_c)與厚度(t_{max})示意圖[9]

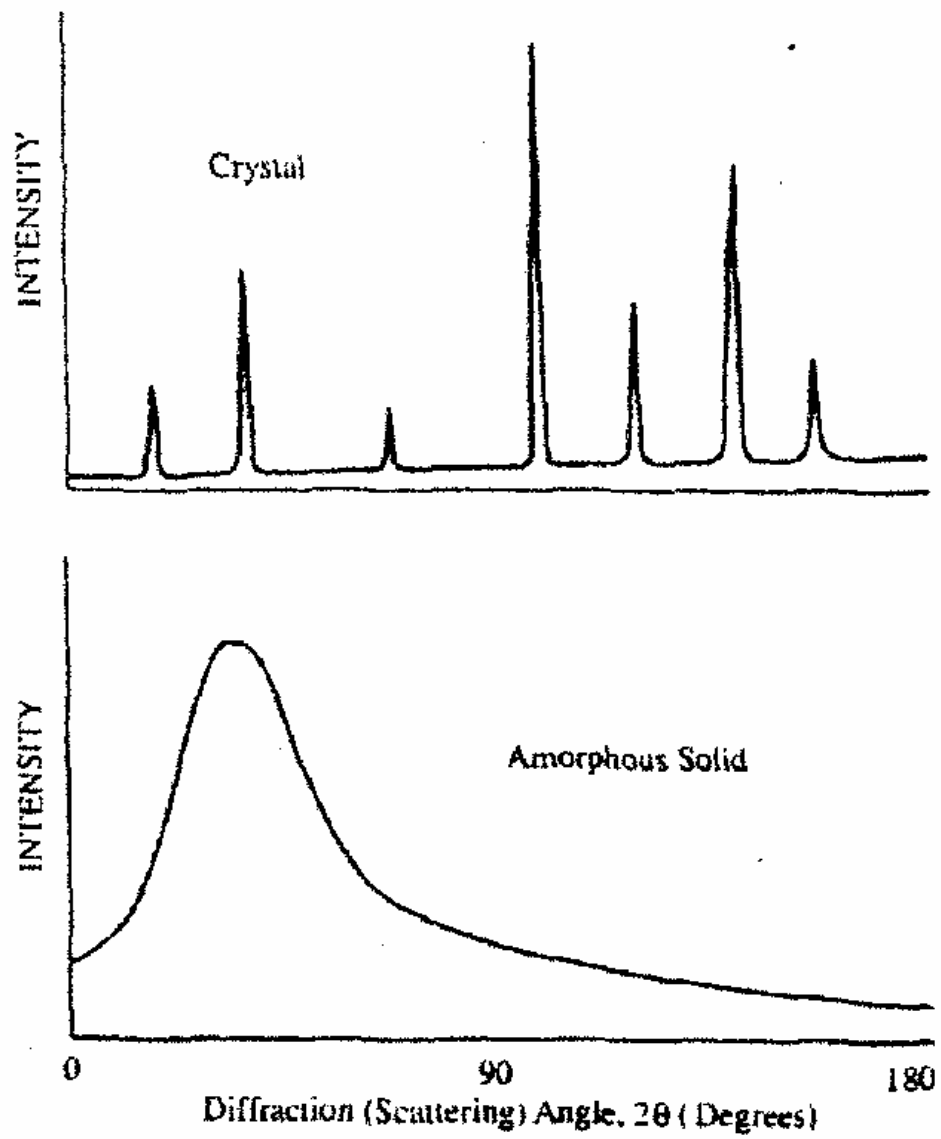


圖 2-15 結晶與非結晶之 X 光繞射圖[1]

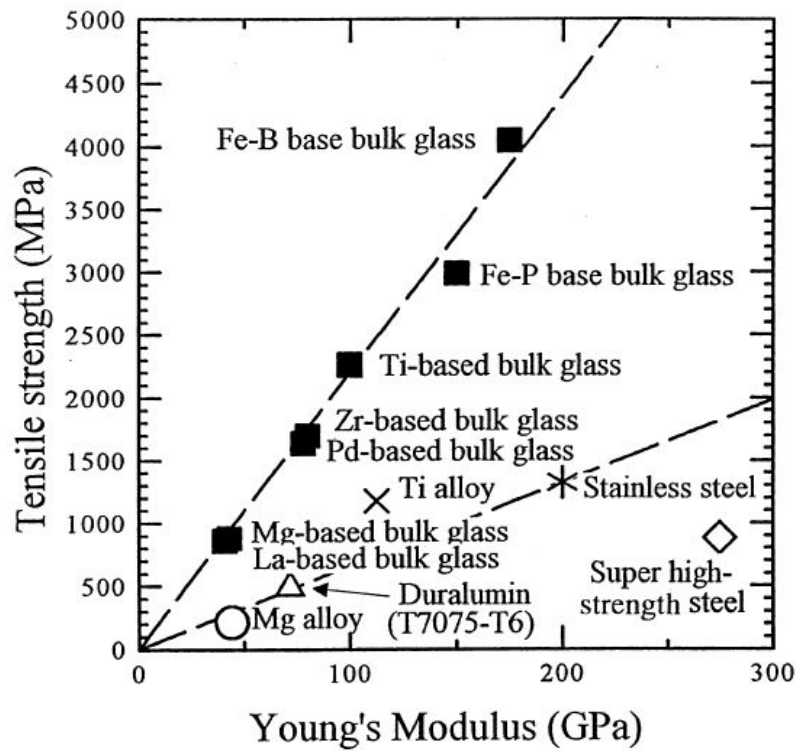
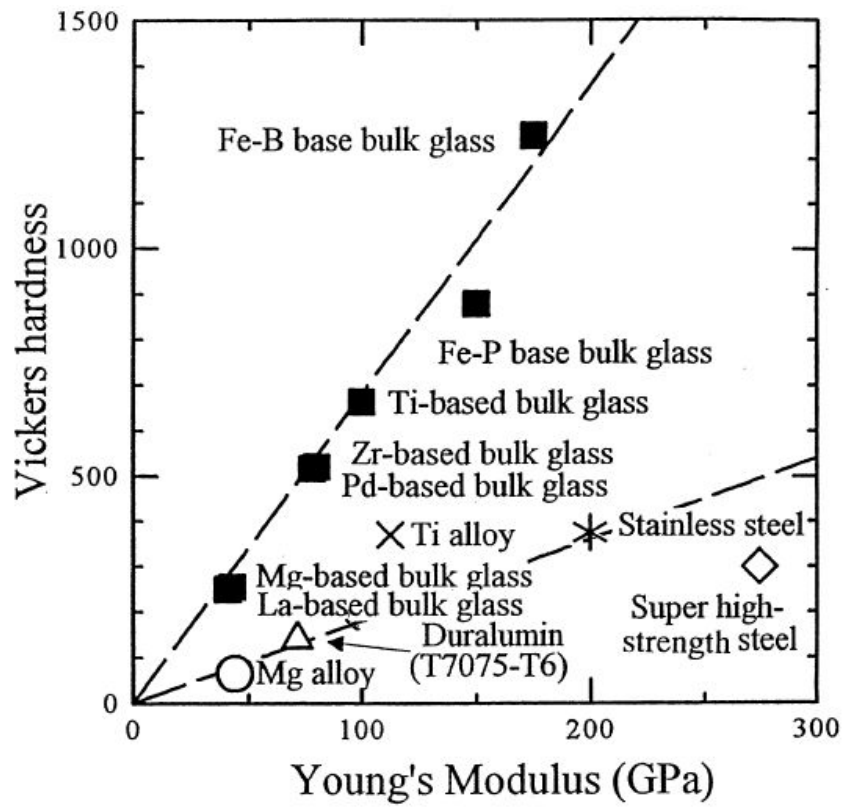


圖 2-16 塊狀非晶質合金的機械性質比較圖[9]

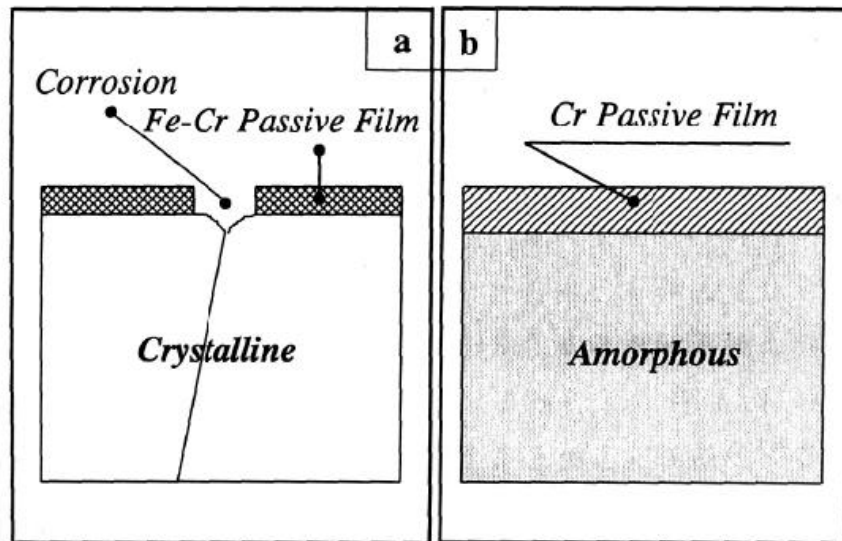


圖 2-17 一般晶體與非晶質合金鈍態膜受腐蝕的情形圖

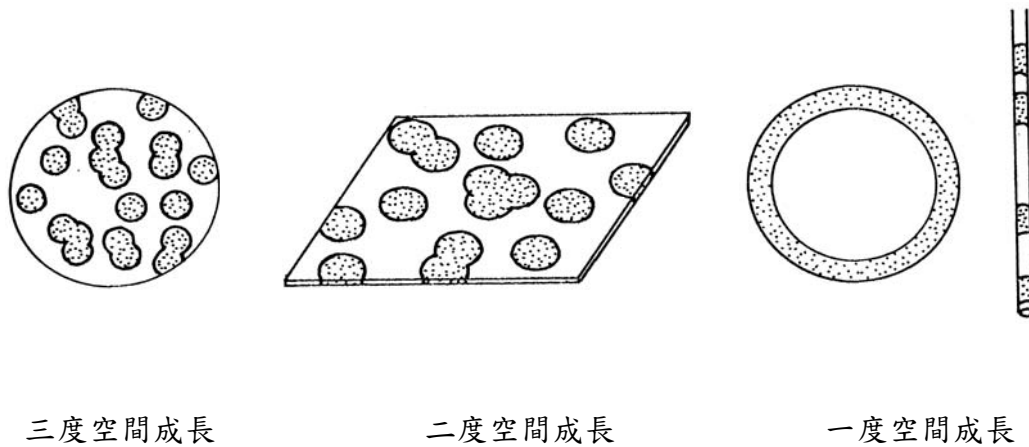


圖 2-18 三種空間成長機制[61]

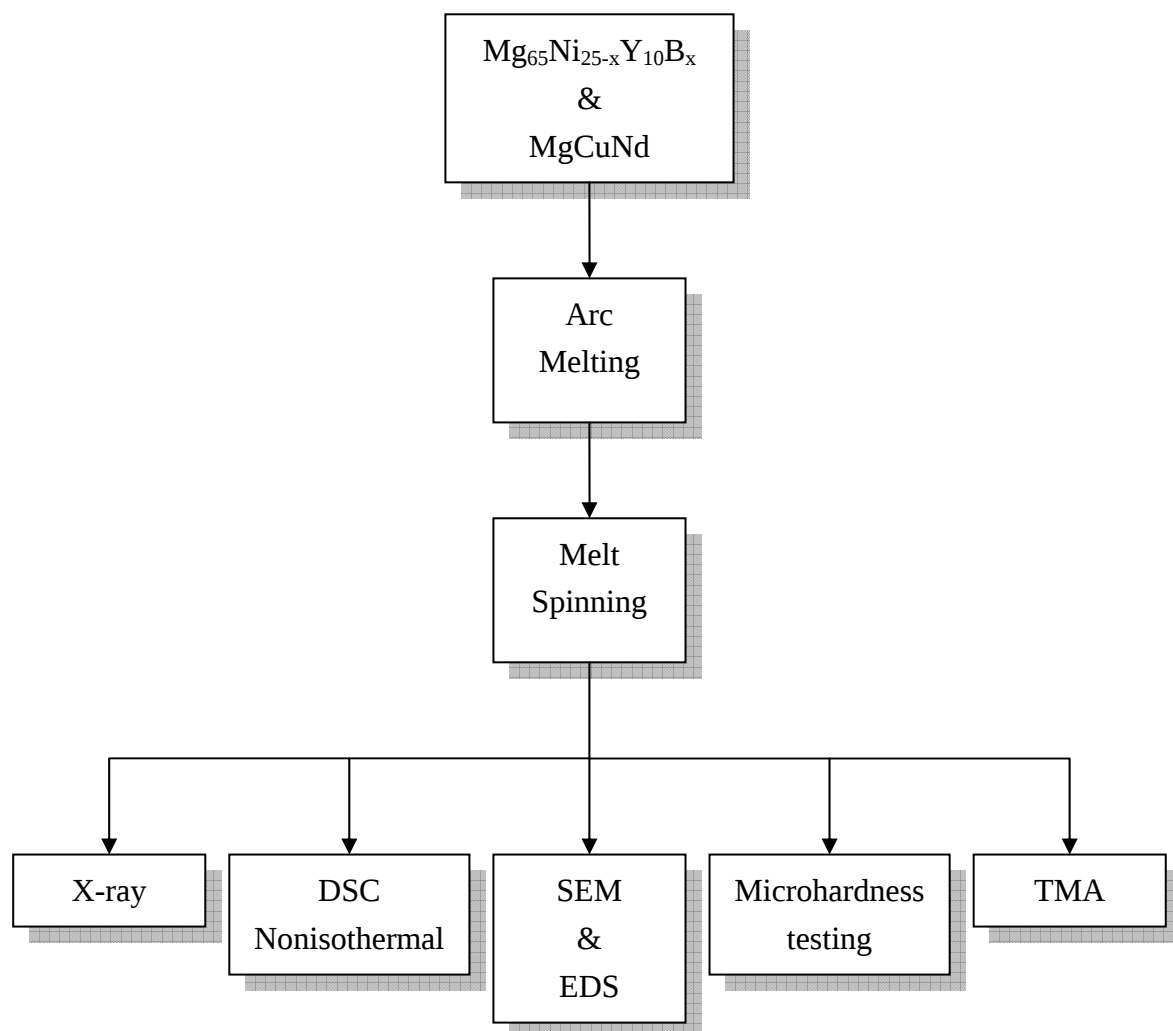


圖 3-1 實驗流程圖

Mg-Ni Phase Diagram

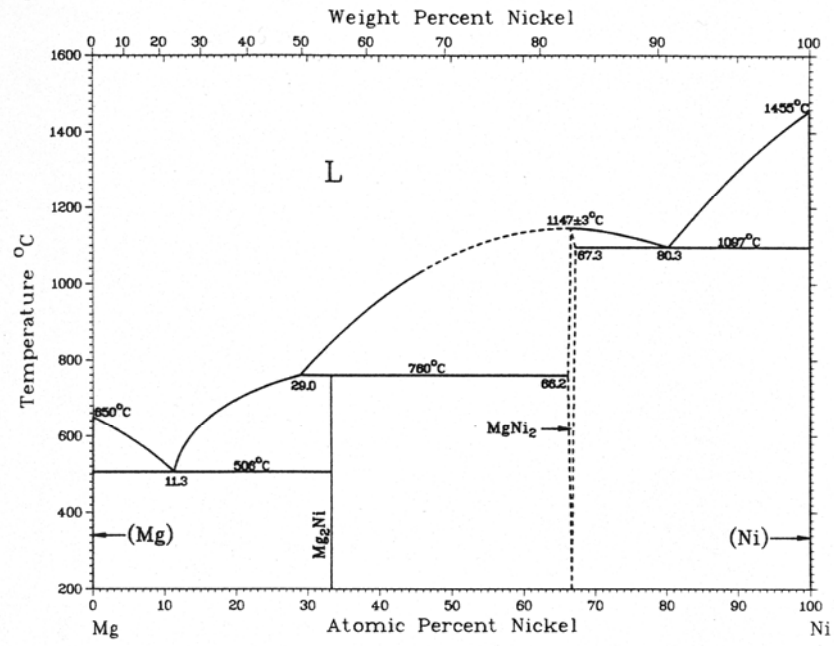


圖 3-2 Mg-Ni 二元相圖

Mg-Y Phase Diagram

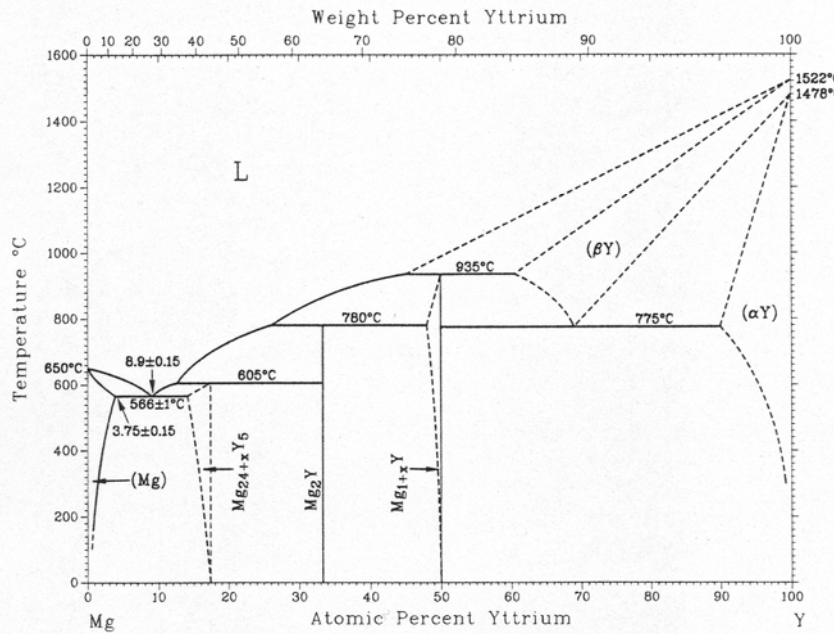


圖 3-3 Mg-Y 二元相圖

Mg-B Phase Diagram

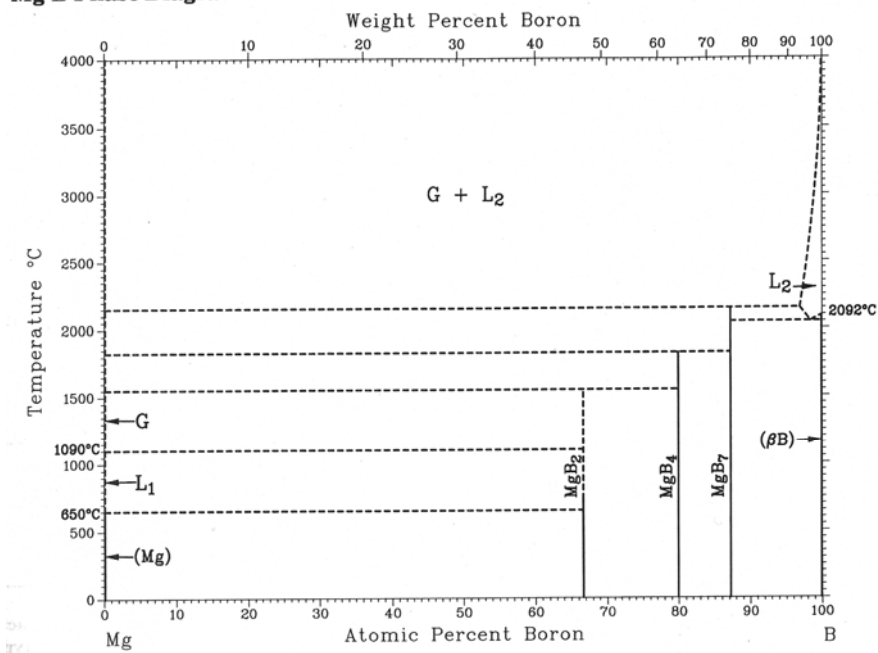


圖 3-4 Mg-B 二元相圖

Ni-Y Phase Diagram

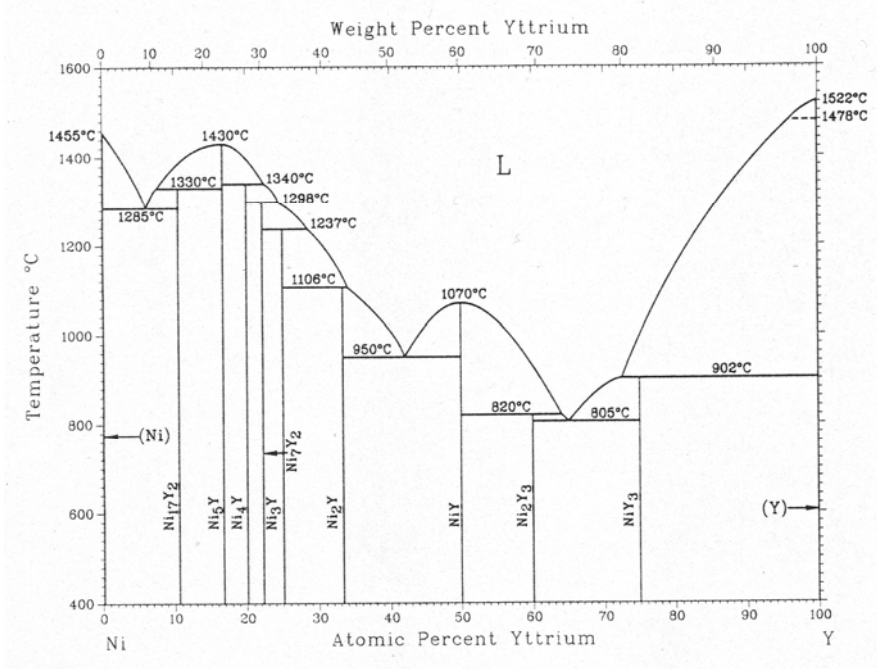


圖 3-5 Ni-Y 二元相圖

Ni-B Phase Diagram

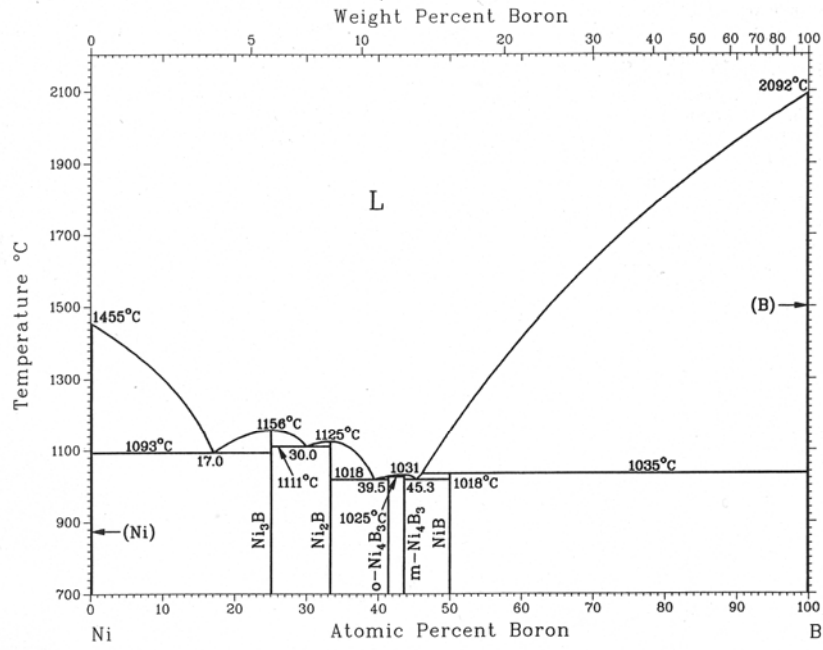


圖 3-6 Ni-B 二元相圖

Y-B Phase Diagram

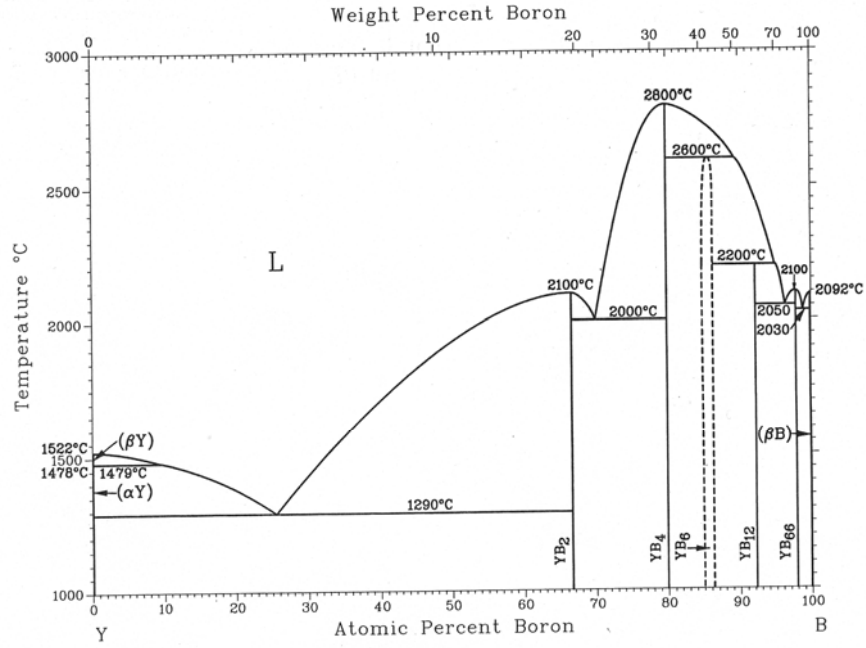


圖 3-7 Y-B 二元相圖

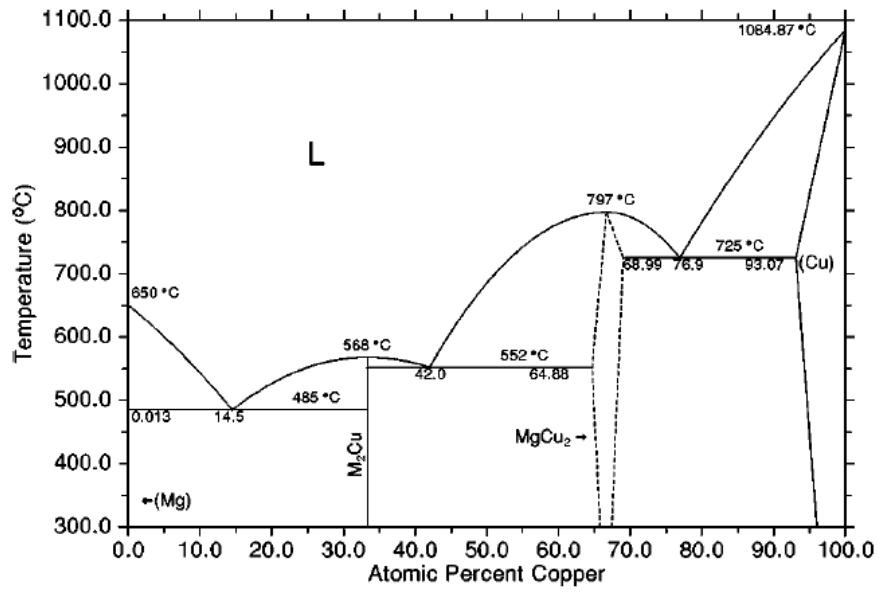


圖 3-8 Mg-Cu 二元相圖

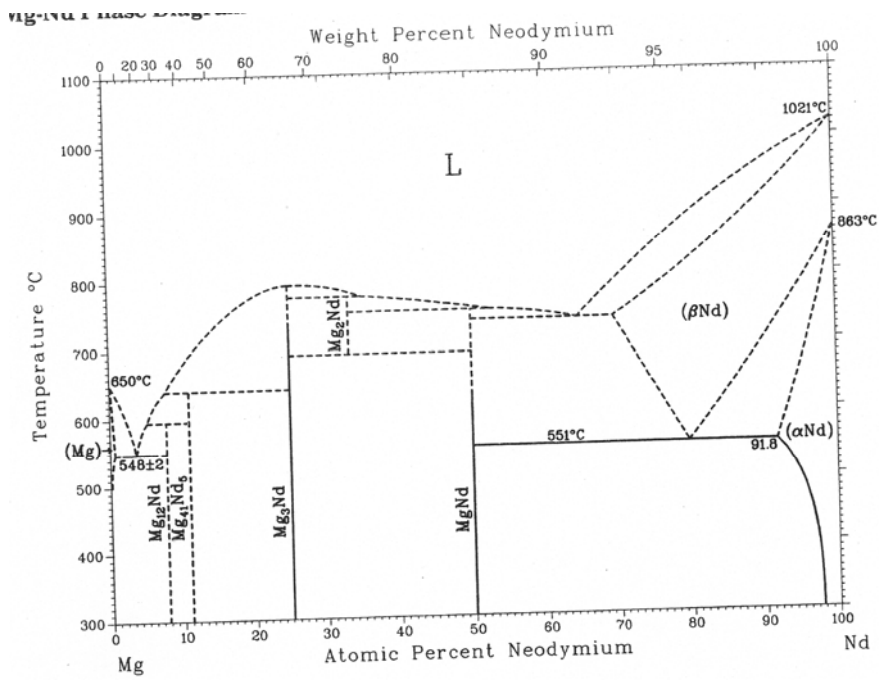


圖 3-9 Mg-Nd 二元相圖

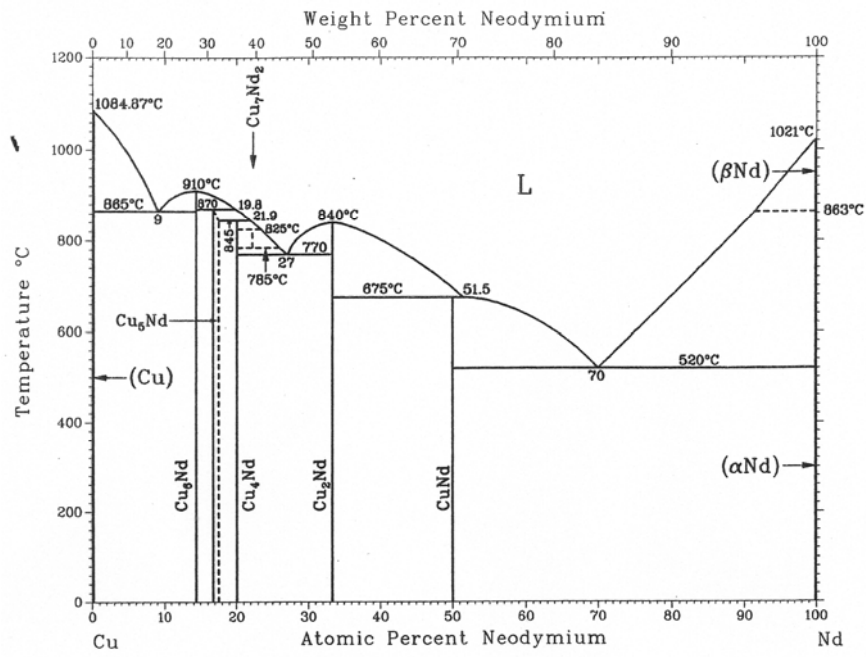


圖 3-10 Cu-Nd 二元相圖

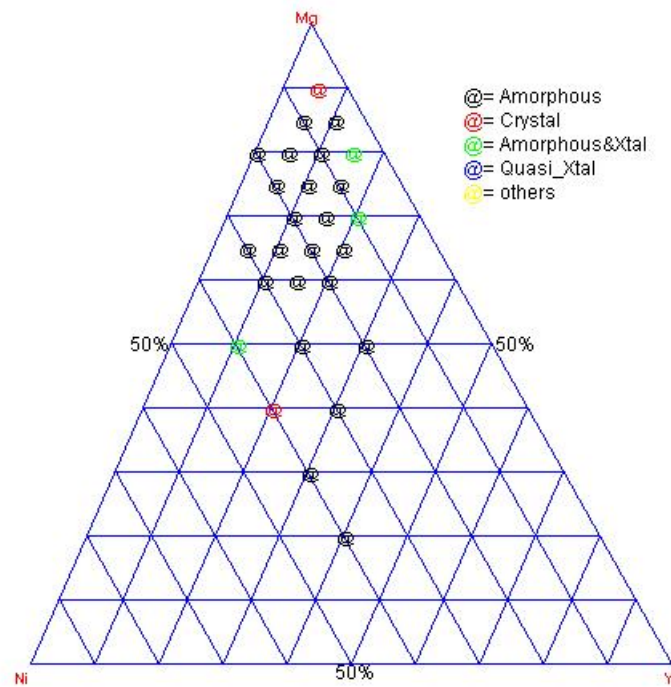


圖 3-11 非晶質 Mg-Ni-Y 合金三元系統圖

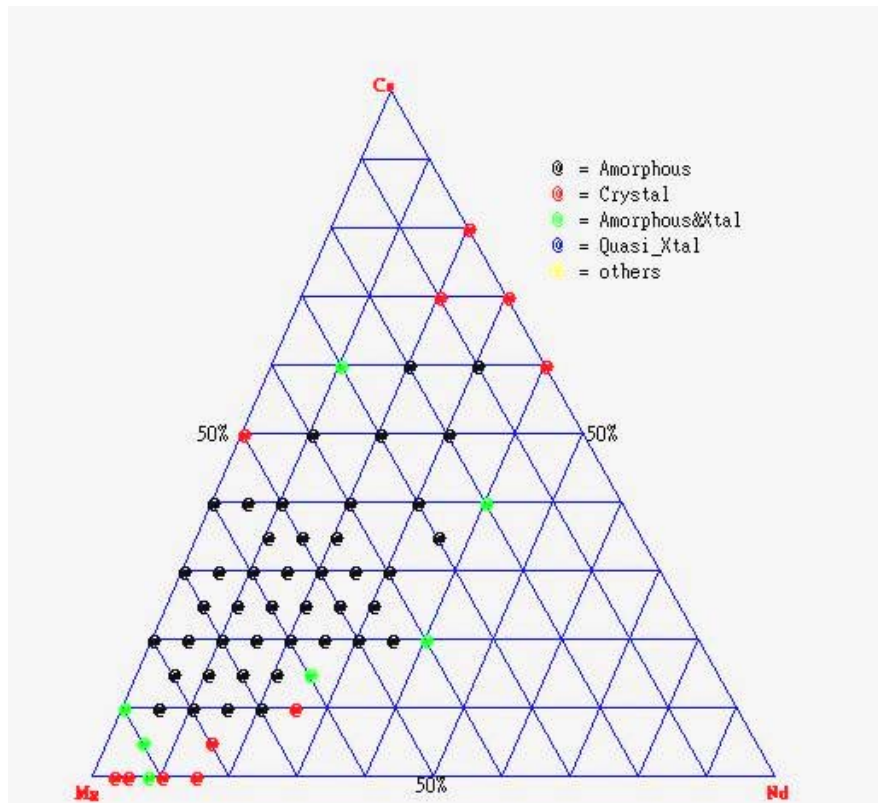


圖 3-12 非晶質 Mg-Cu-Nd 合金三元系統圖



(a)



(b)

圖 3-13 (a) 真空熔煉爐 (b) 冰水冷卻機之外觀圖

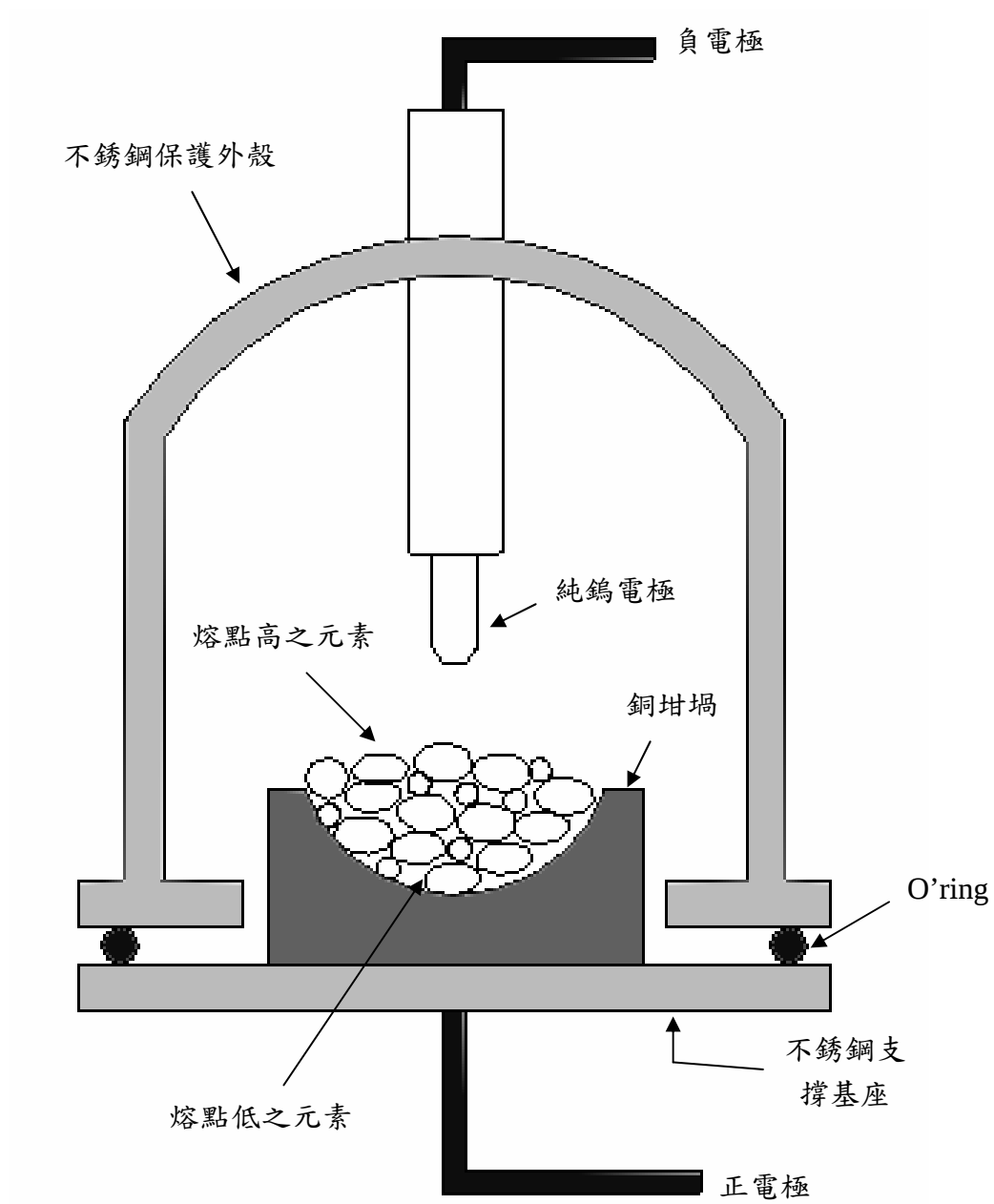


圖 3-14 真空電弧熔煉爐之構造圖



圖 3-15 熔煉爐之外觀圖



圖 4-1 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質合金薄帶之外觀圖



圖 4-2 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{24}\text{Y}_{10}\text{B}_1$ 非晶質合金薄帶之外觀圖



圖 4-3 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 非晶質合金薄帶之外觀圖



圖 4-4 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$ 非晶質合金薄帶之外觀圖



圖 4-5 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 非晶質合金薄帶之外觀圖



圖 4-6 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 非晶質合金薄帶之外觀圖



圖 4-7 $\text{Mg}_{56}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{13}$ 非晶質合金薄帶之外觀圖



圖 4-8 $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 非晶質合金薄帶之外觀圖

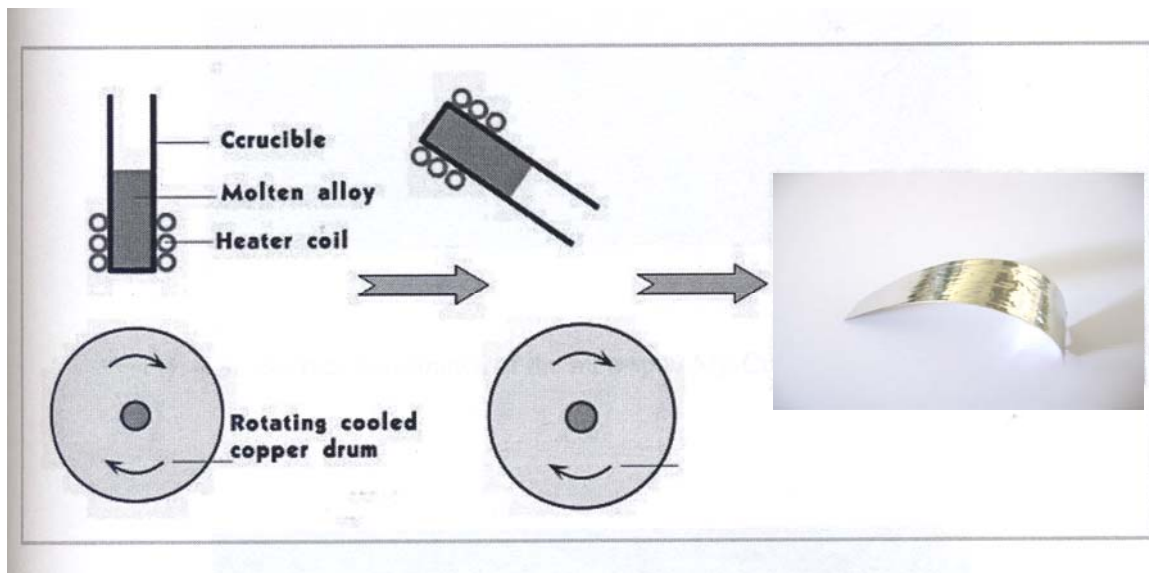


圖 4-9 Mg 基非晶質合金薄帶之熔煉流程圖



圖 4-10 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶質合金薄帶之外觀圖

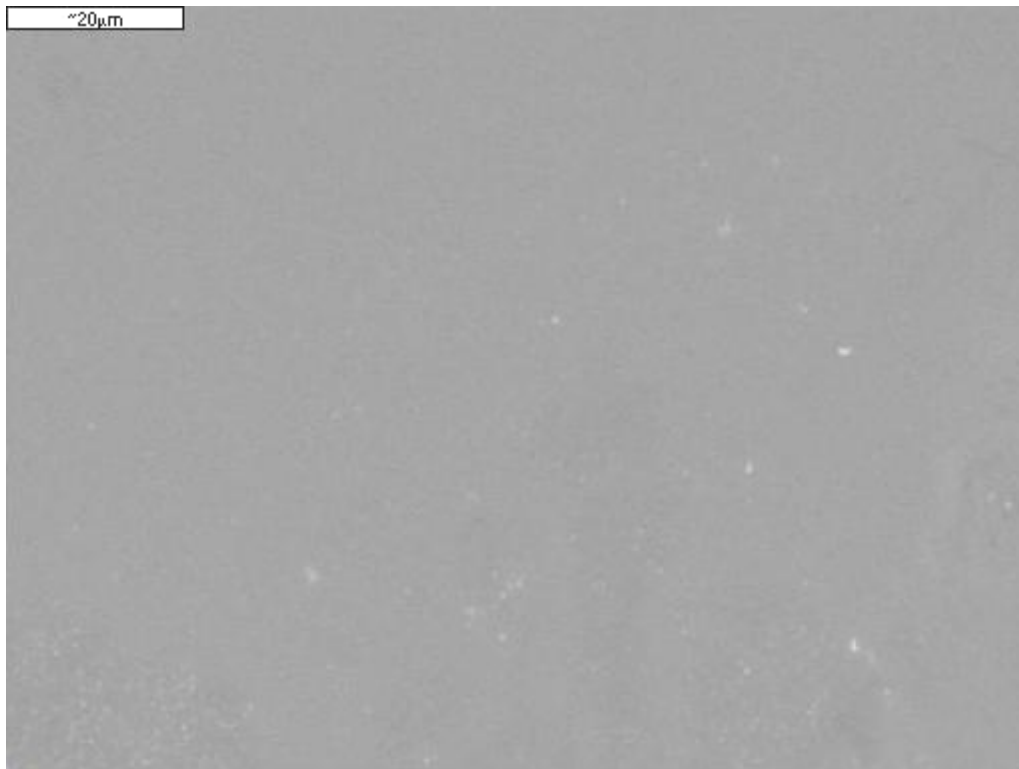


圖 4-11 MgNiYB 合金薄帶之 BEI 圖

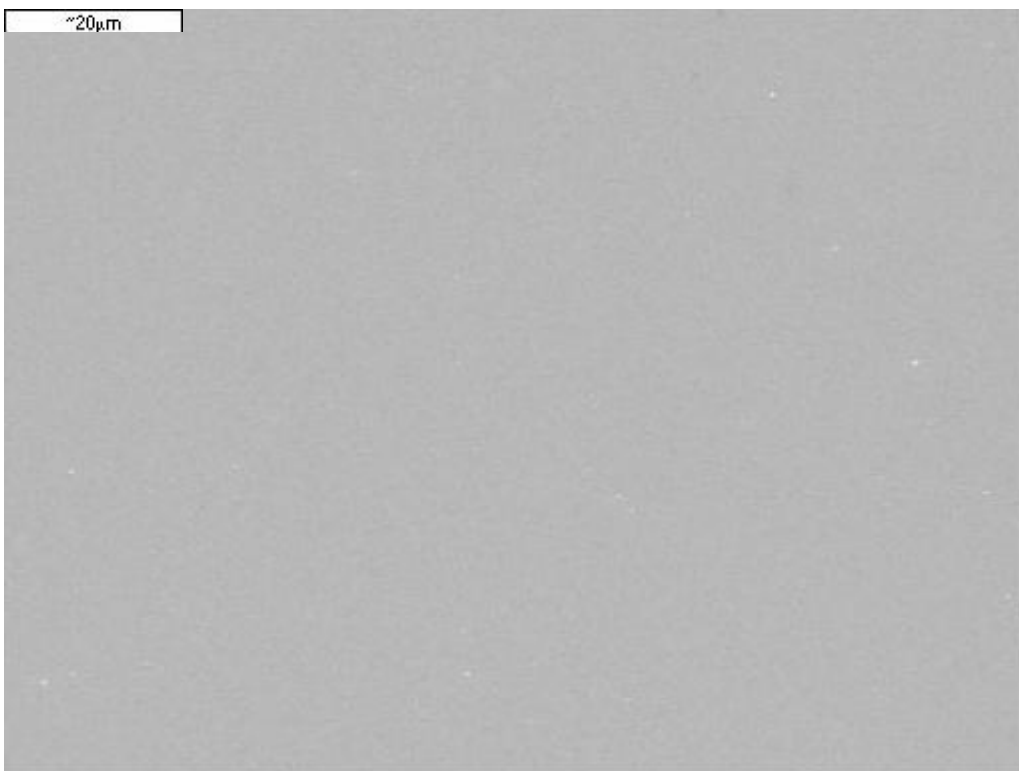


圖 4-12 MgCuNd 合金薄帶之 BEI 圖

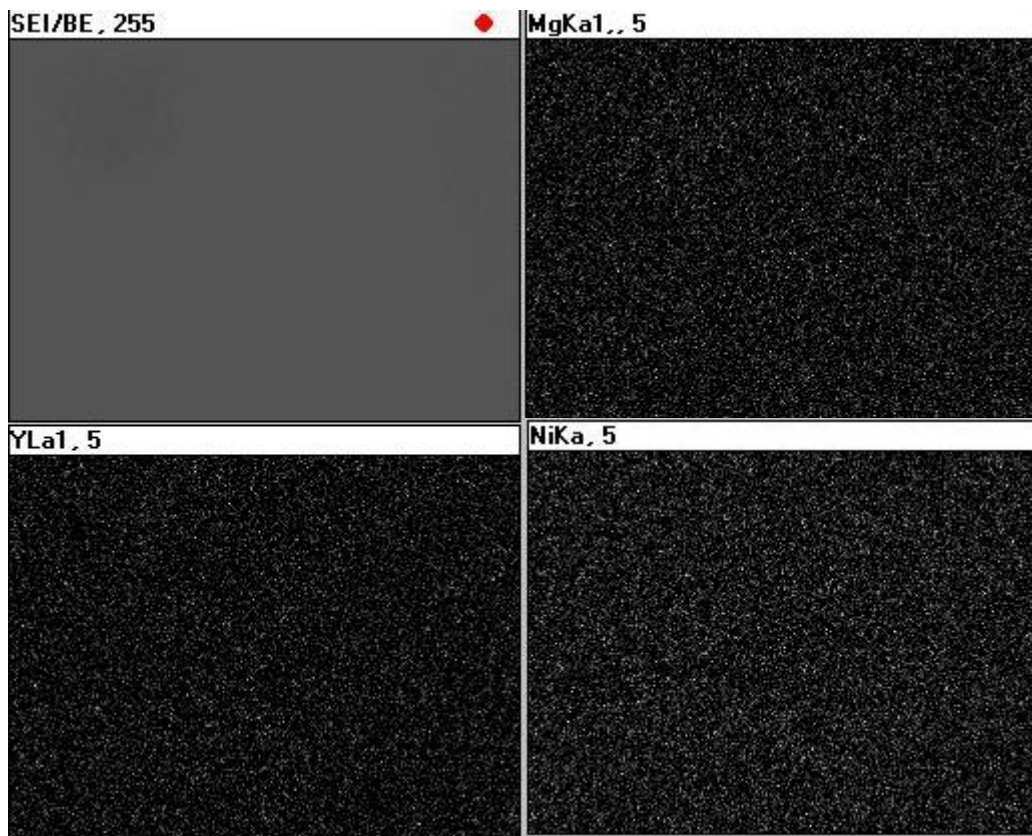


圖 4-13 MgNiYB 合金薄帶之 mapping 圖

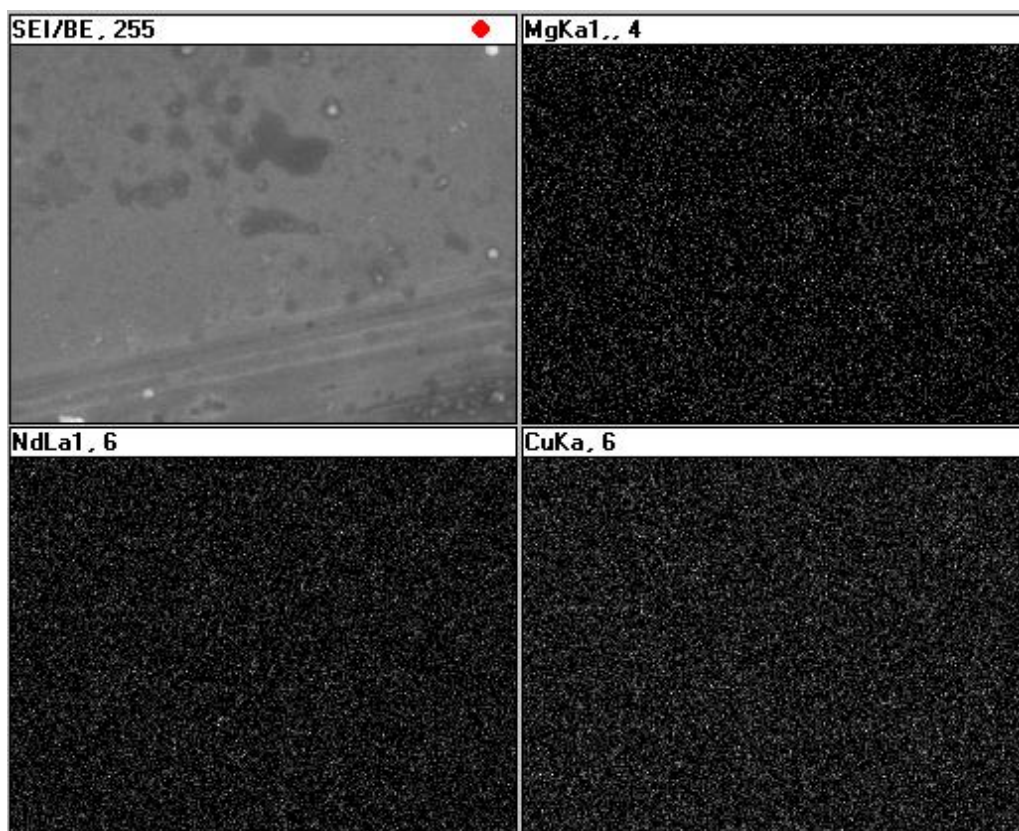


圖 4-14 MgCuNd 合金薄帶之 mapping 圖

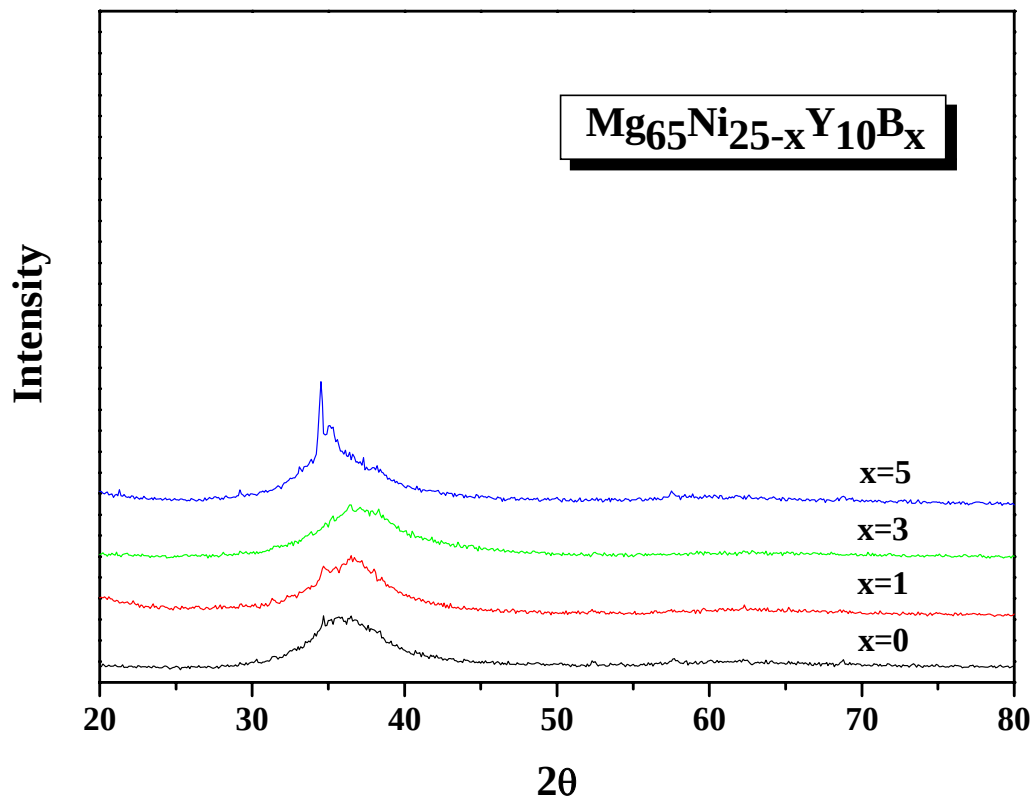


圖 4-15 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金薄帶之 X 光繞射分析圖

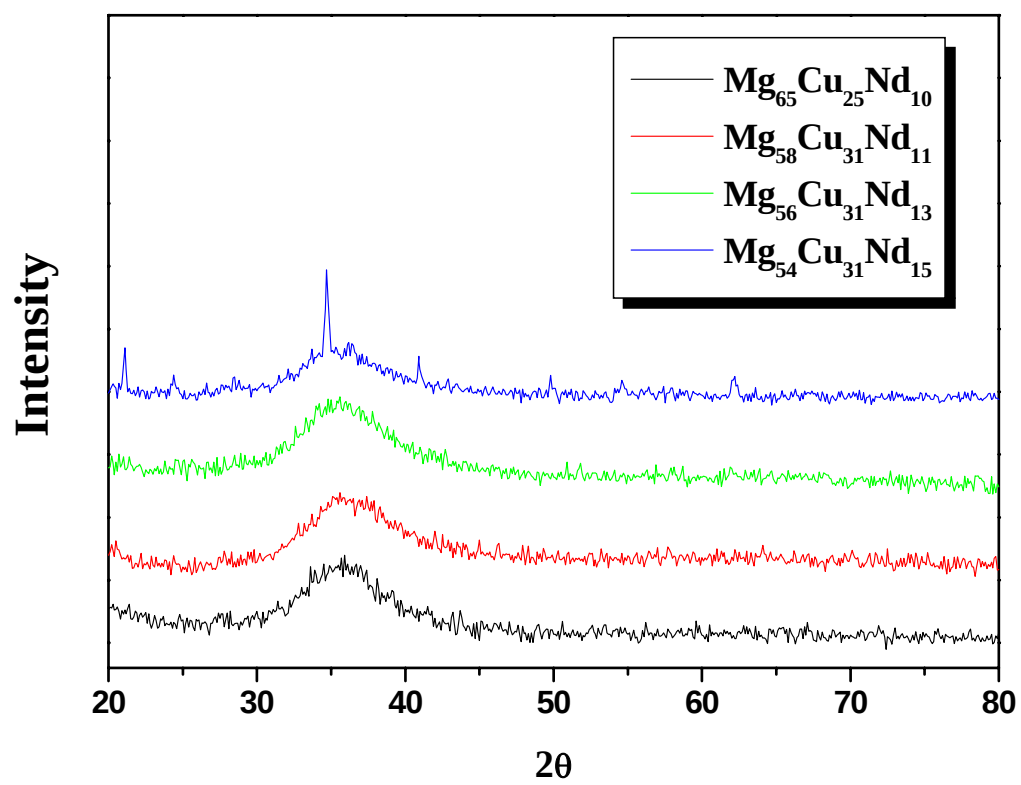


圖 4-16 MgCuNd 合金薄帶之 X 光繞射分析圖

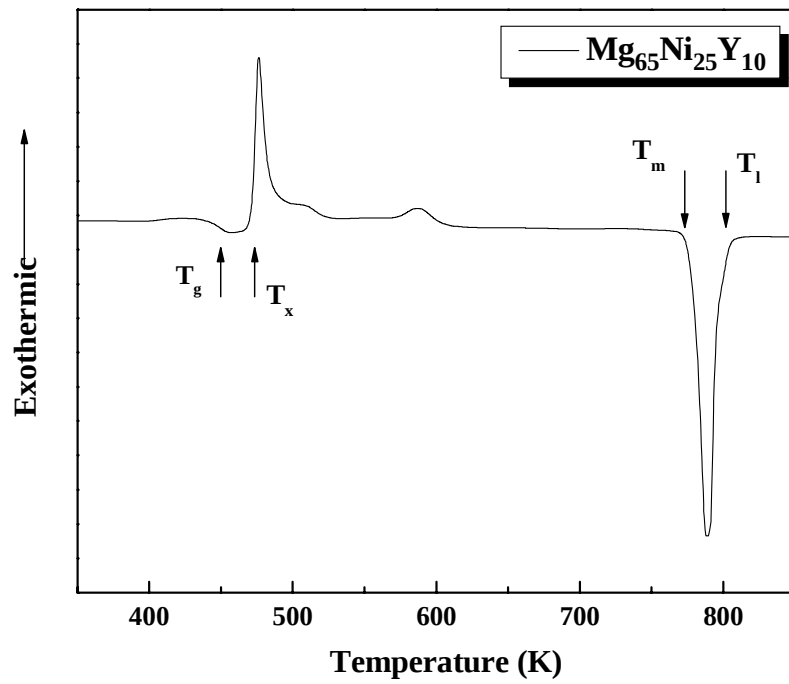


圖 4-17 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

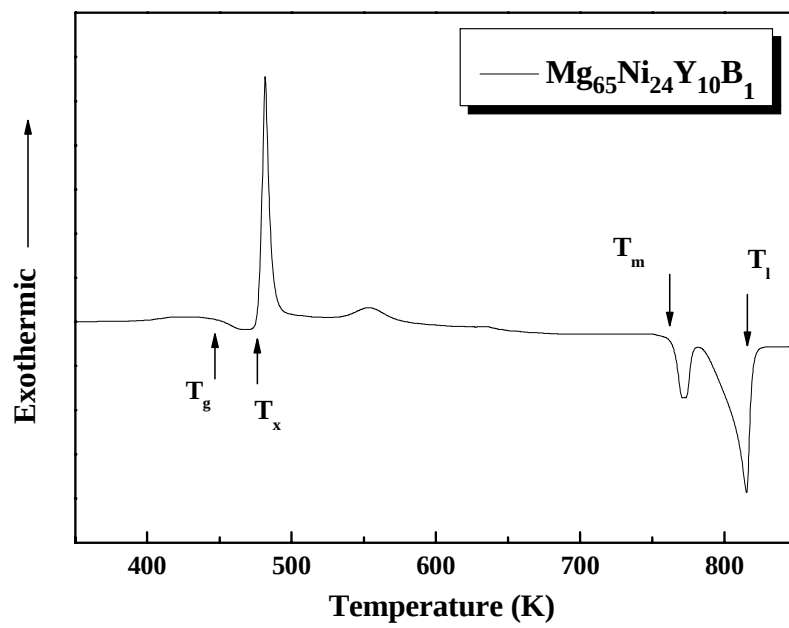


圖 4-18 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{24}\text{Y}_{10}\text{B}_1$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

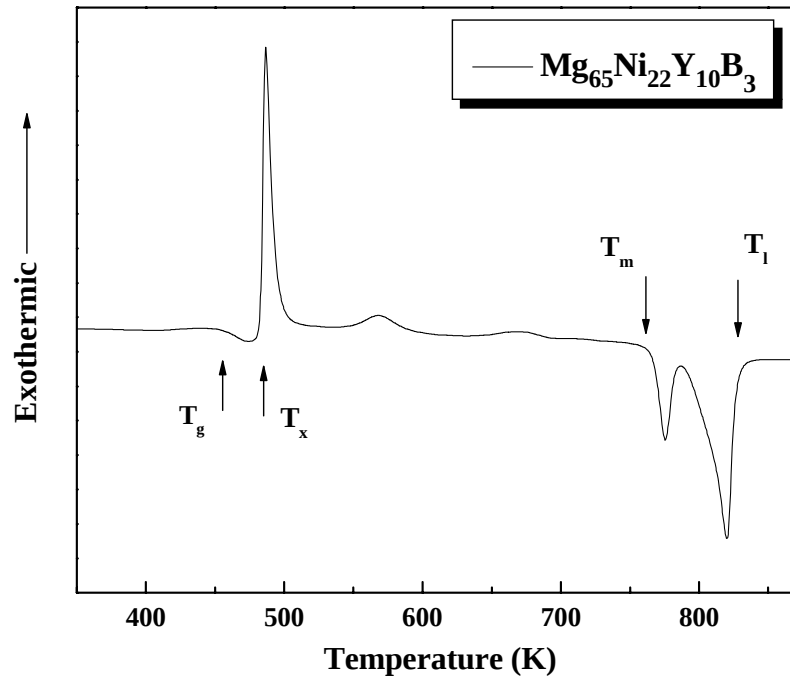


圖 4-19 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

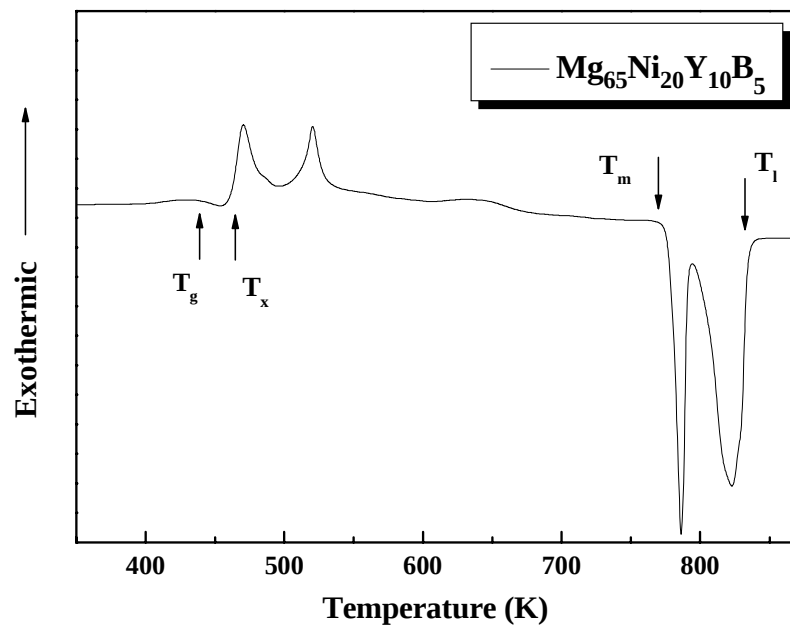


圖 4-20 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Y}_{10}\text{B}_5$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

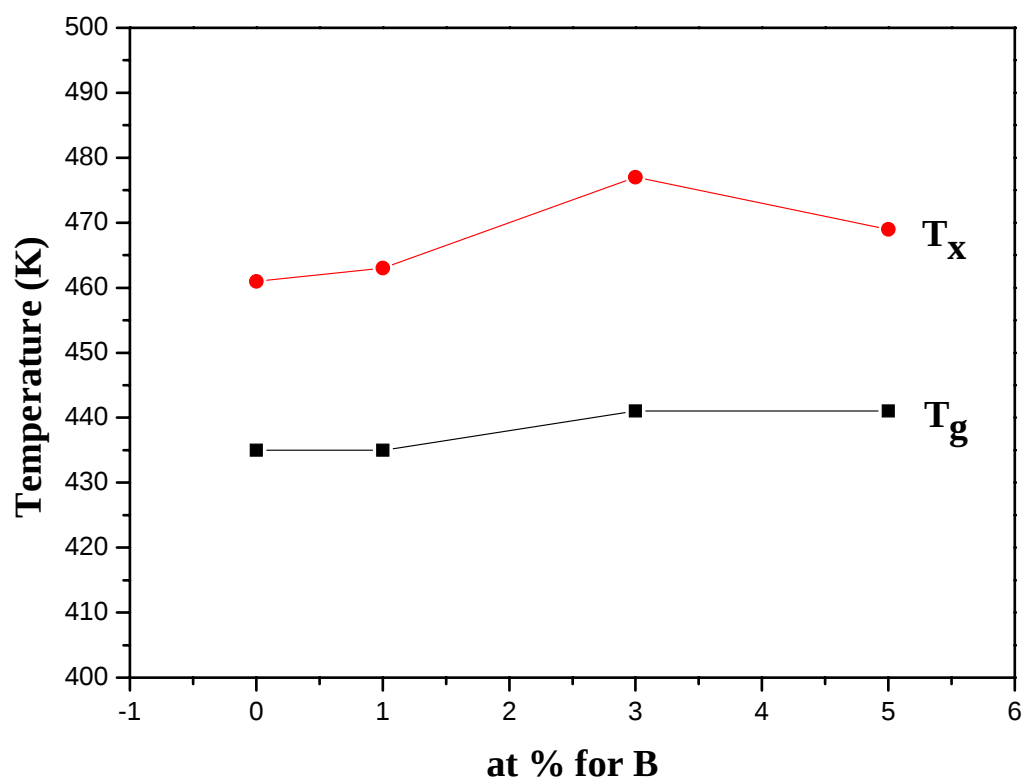


圖 4-21 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25-x}\text{Y}_{10}\text{B}_x$ 合金薄帶之 T_g 與 T_x 數值圖

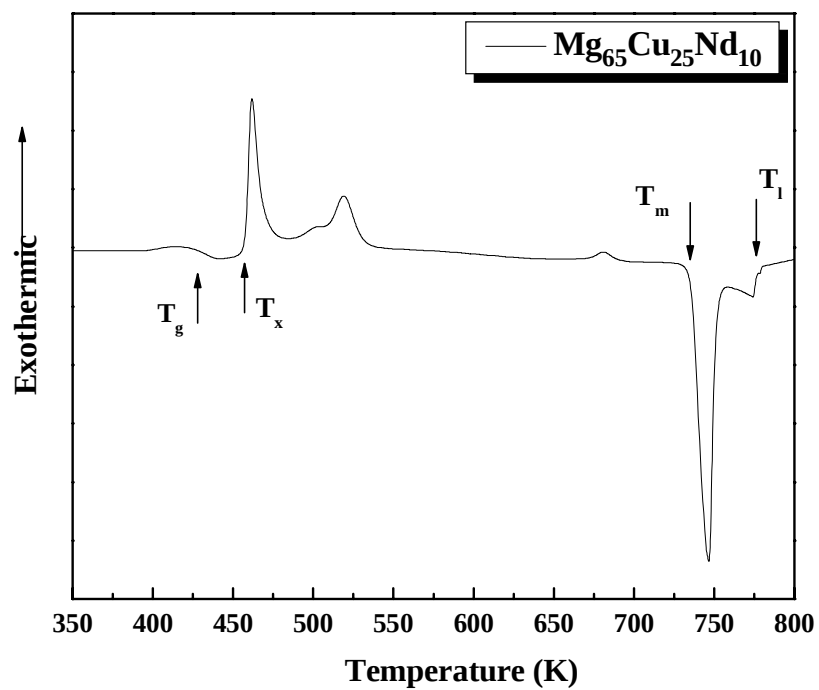


圖 4-22 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

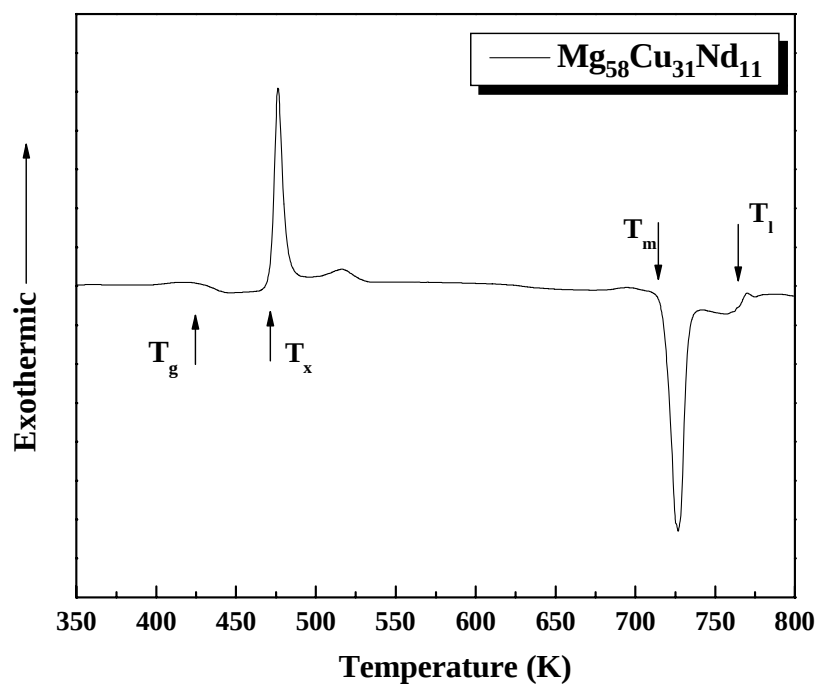


圖 4-23 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

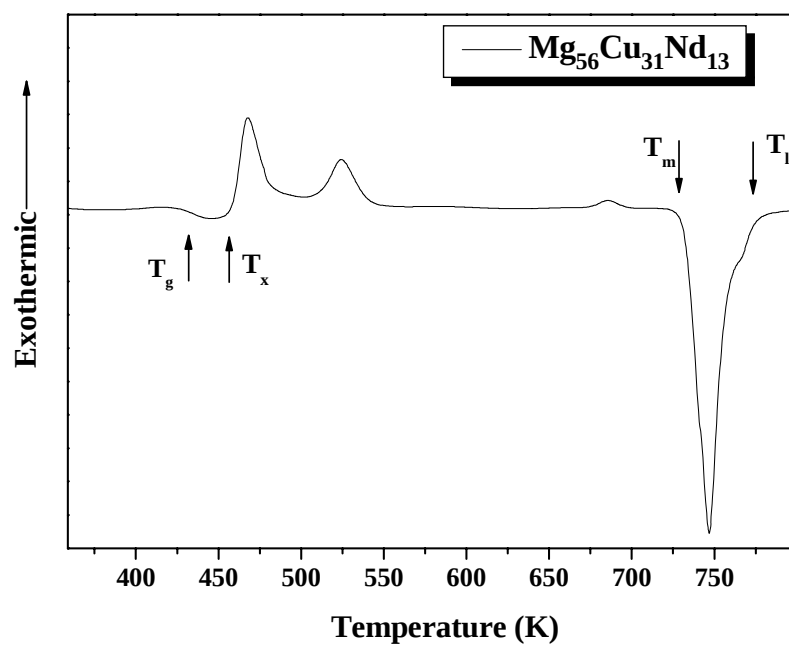


圖 4-24 $\text{Mg}_{56}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{13}$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

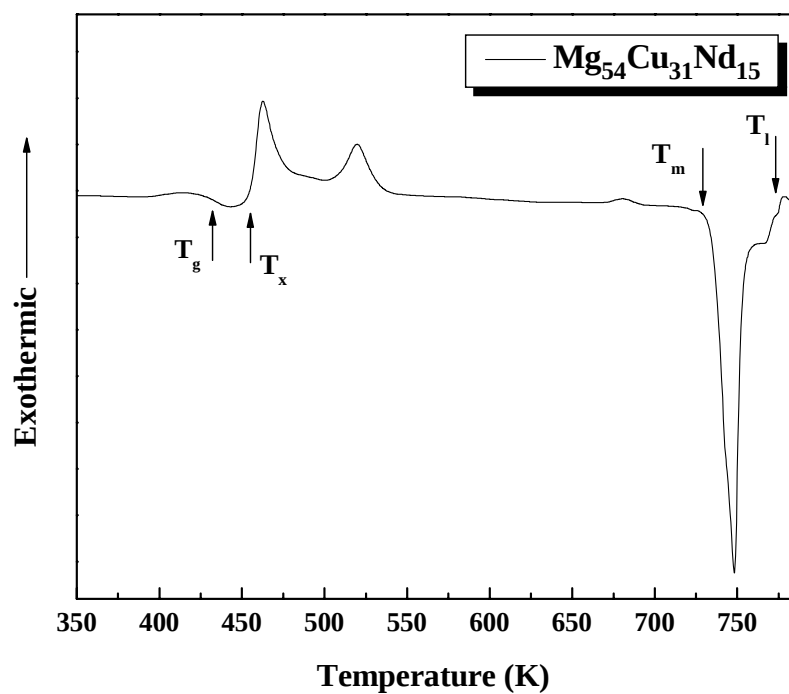


圖 4-25 $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 合金薄帶之 DSC 分析圖

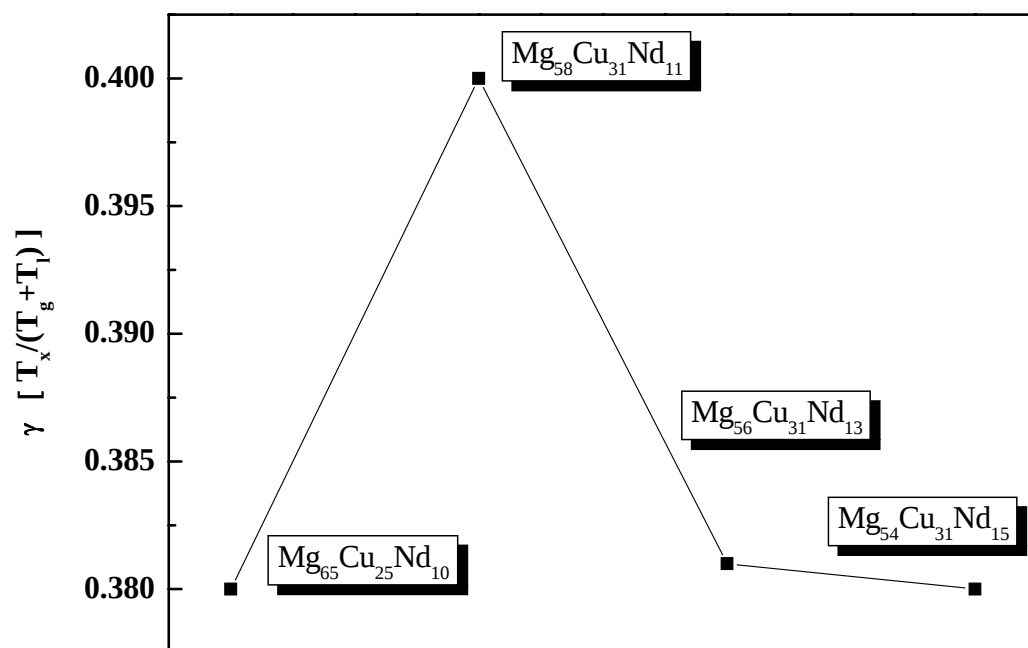


圖 4-26 MgCuNd 合金薄帶之 γ 值分析圖

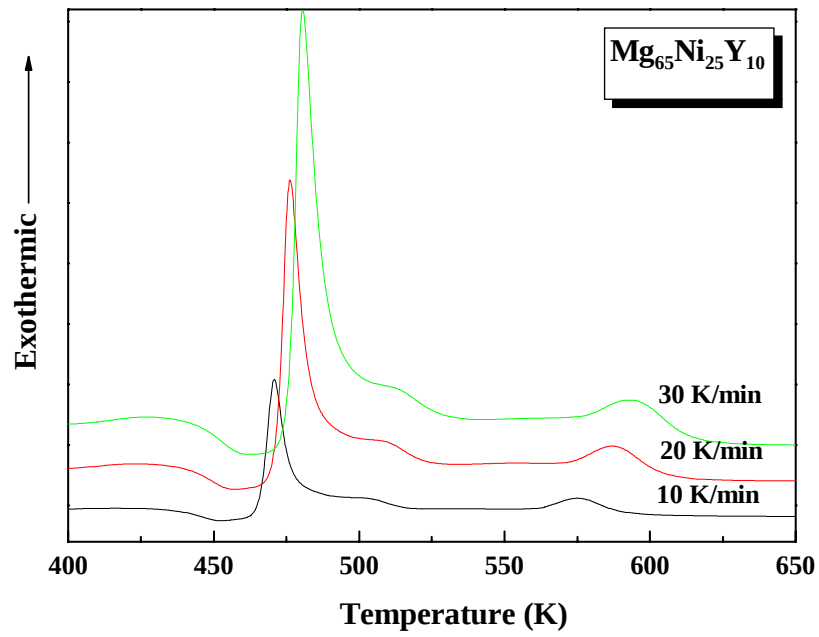


圖 5-1 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖

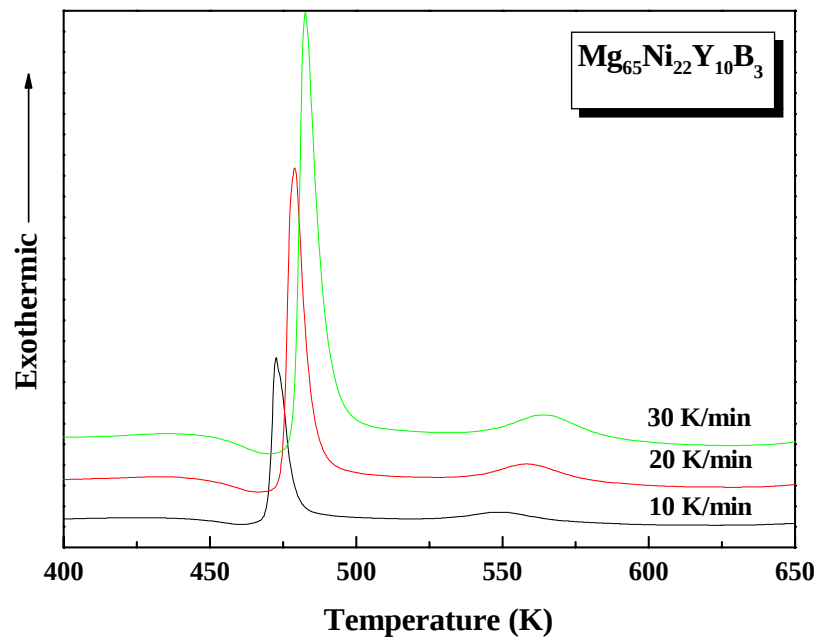


圖 5-2 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖

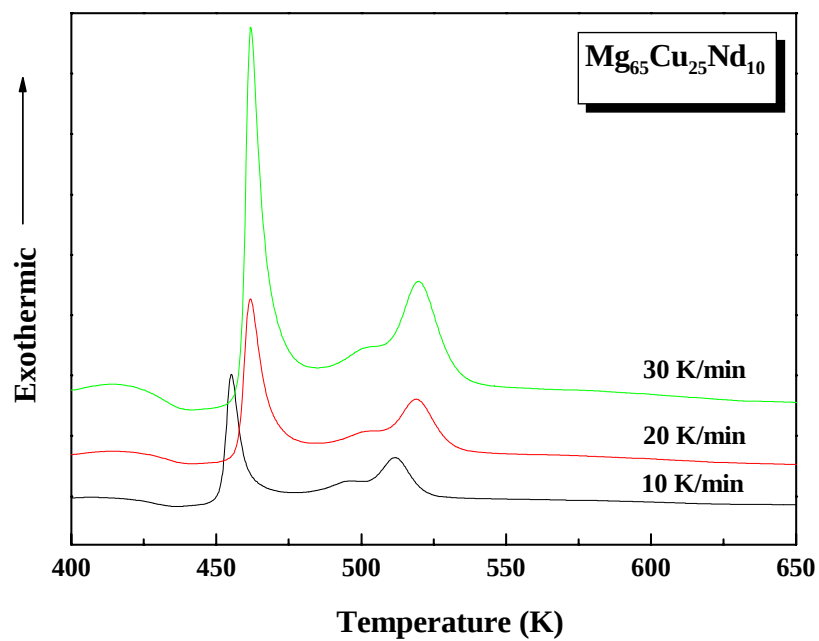


圖 5-3 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Nd}_{10}$ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖

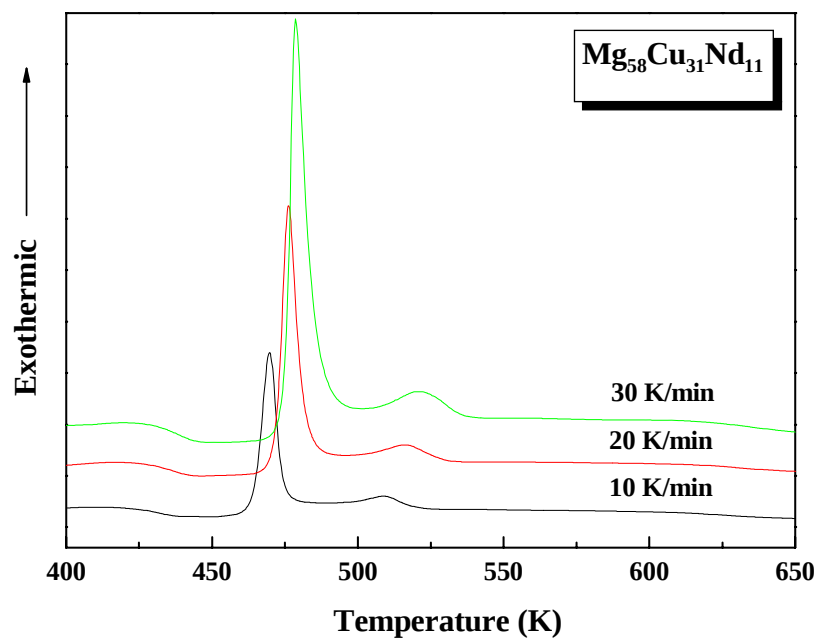


圖 5-4 $\text{Mg}_{58}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{11}$ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖

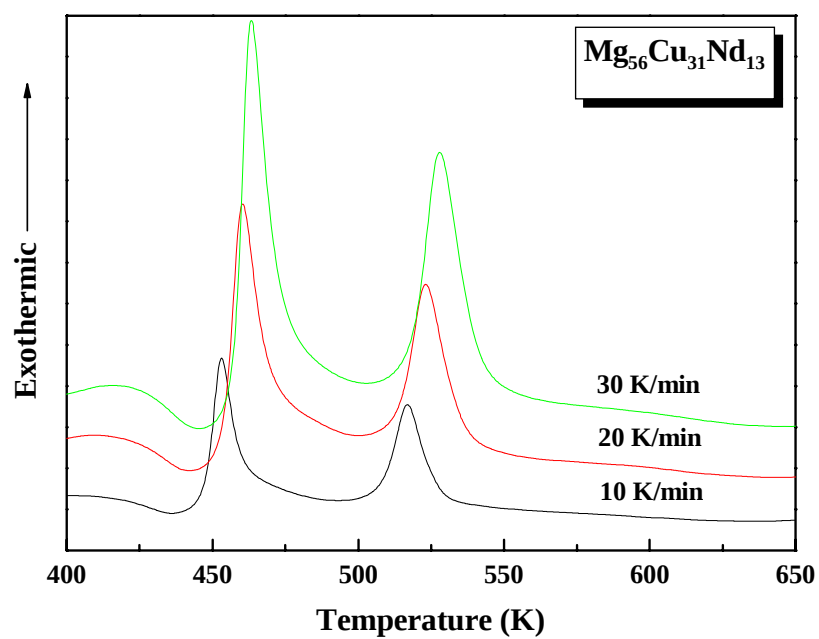


圖 5-5 $\text{Mg}_{56}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{13}$ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖

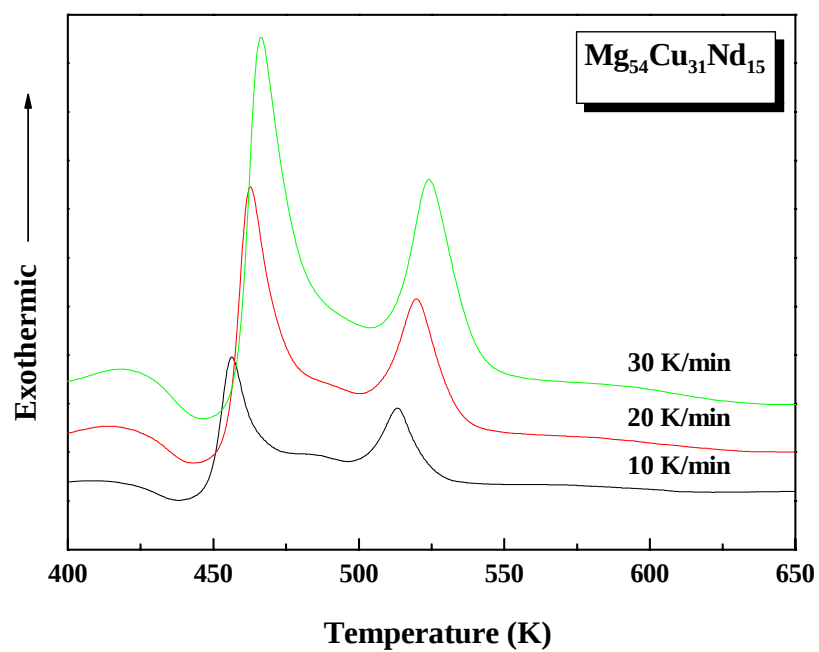


圖 5-6 $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 合金薄帶非恆溫之 DSC 分析圖

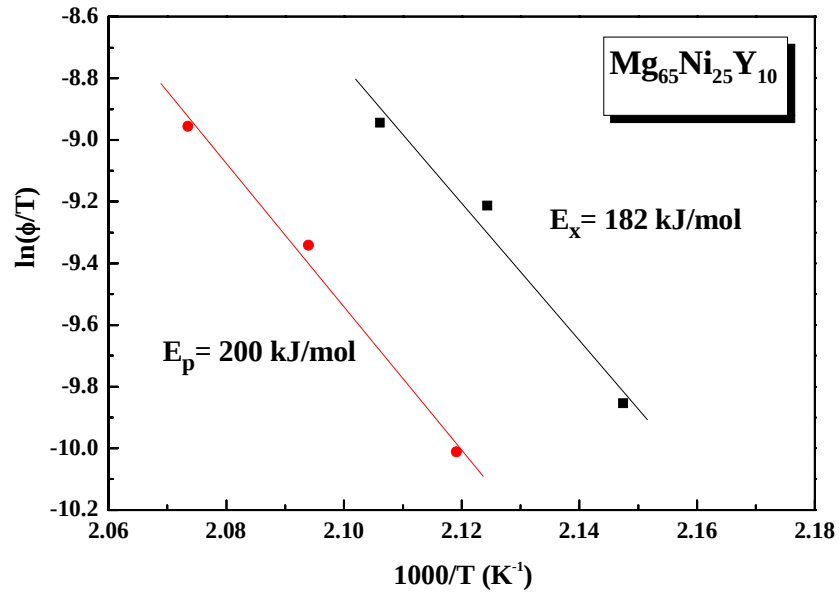


圖 5-7 Mg₆₅Ni₂₅Y₁₀ 合金薄帶之 Kissinger 做圖

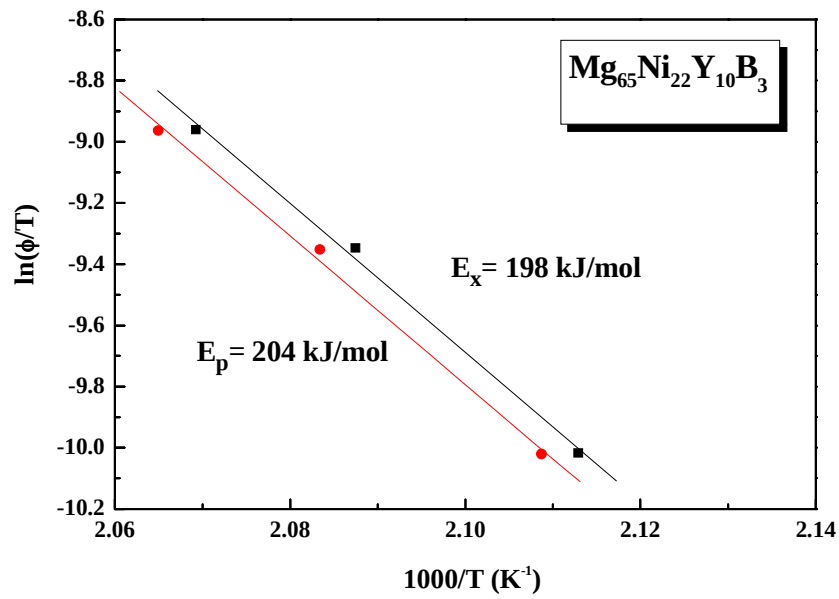


圖 5-8 Mg₆₅Ni₂₂Y₁₀B₃ 合金薄帶之 Kissinger 做圖

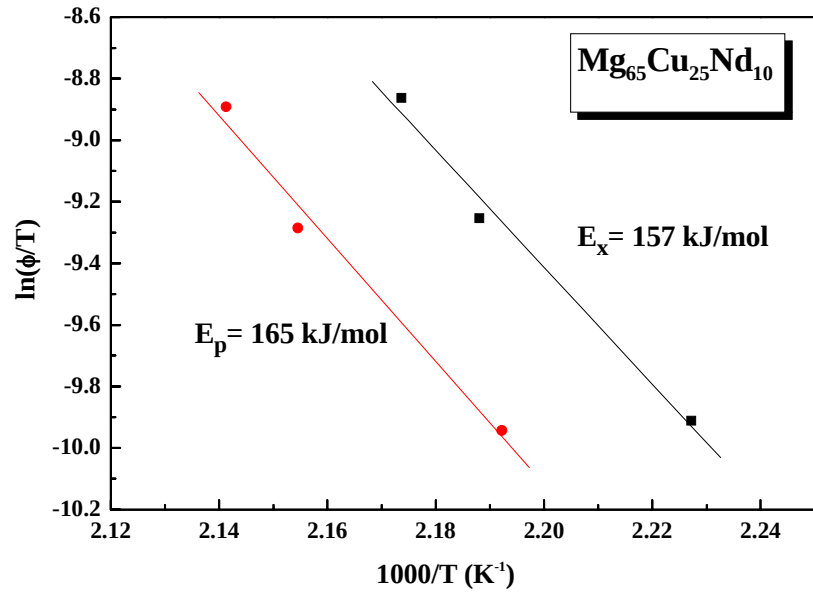


圖 5-9 Mg₆₅Cu₂₅Nd₁₀ 合金薄帶之 Kissinger 做圖

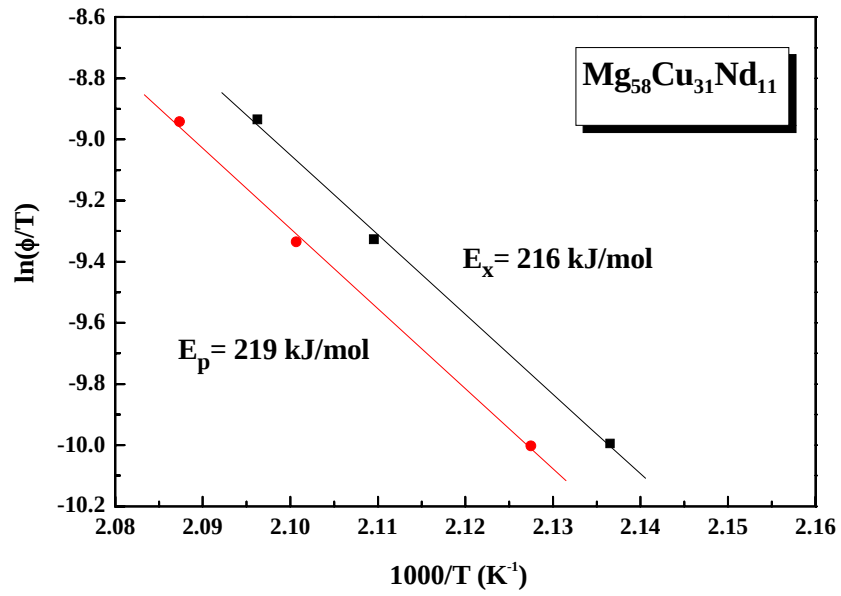


圖 5-10 Mg₅₈Cu₃₁Nd₁₁ 合金薄帶之 Kissinger 做圖

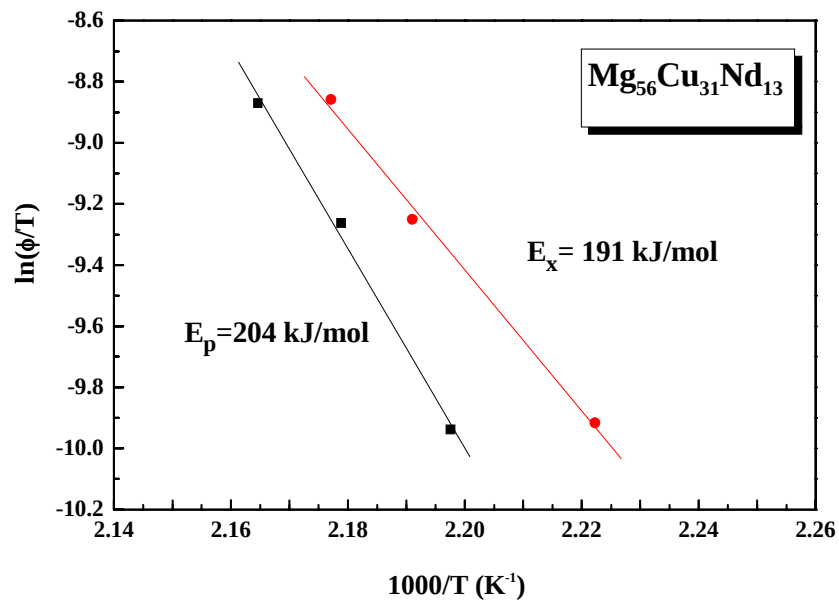


圖 5-11 Mg₅₆Cu₃₁Nd₁₃ 合金薄帶之 Kissinger 做圖

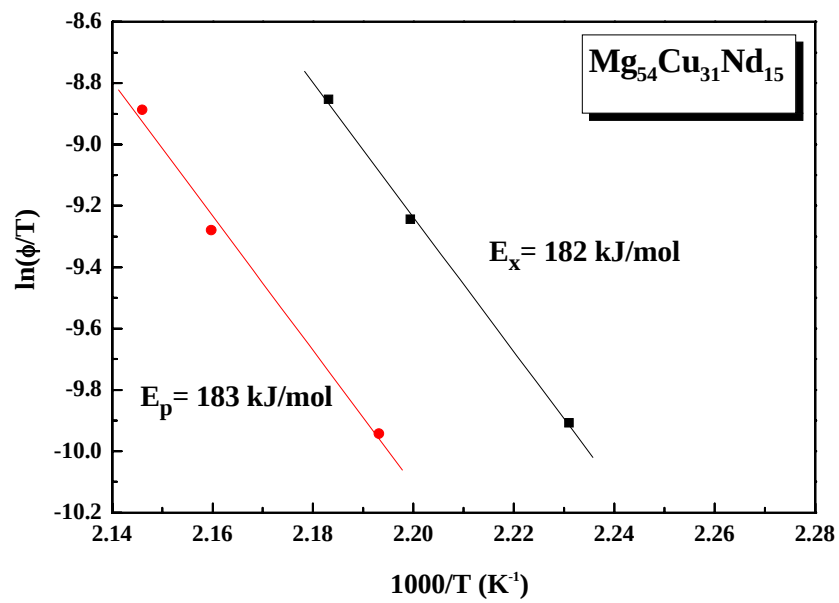


圖 5-12 Mg₅₄Cu₃₁Nd₁₅ 合金薄帶之 Kissinger 做圖

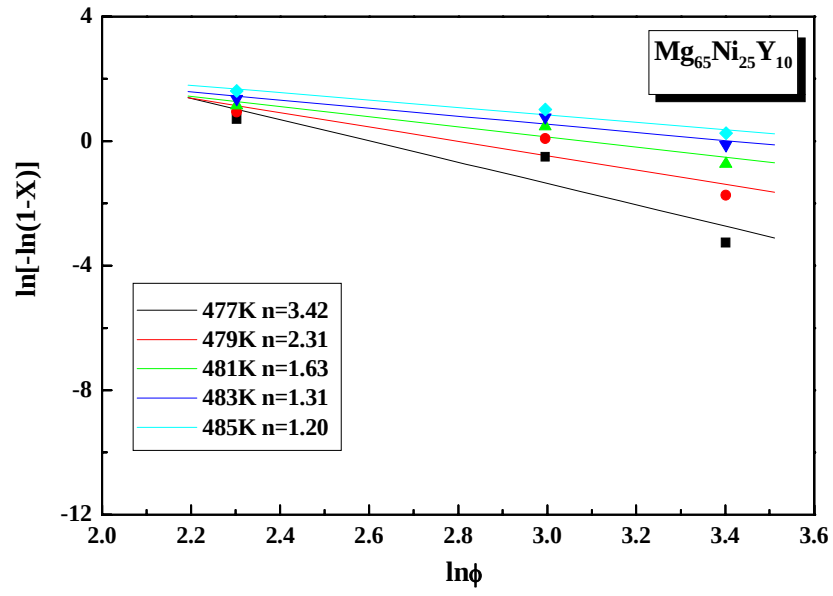


圖 5-13 Mg₆₅Ni₂₅Y₁₀ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖

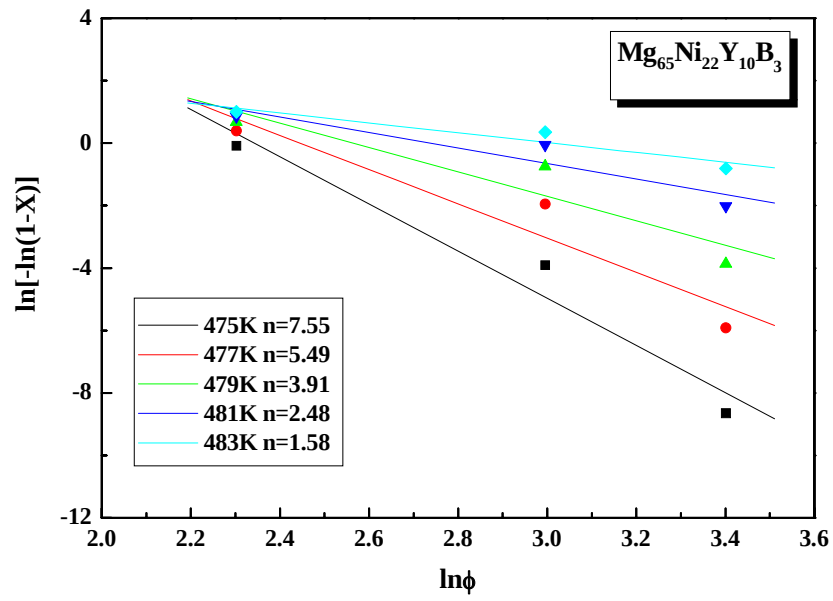


圖 5-14 Mg₆₅Ni₂₂Y₁₀B₃ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖

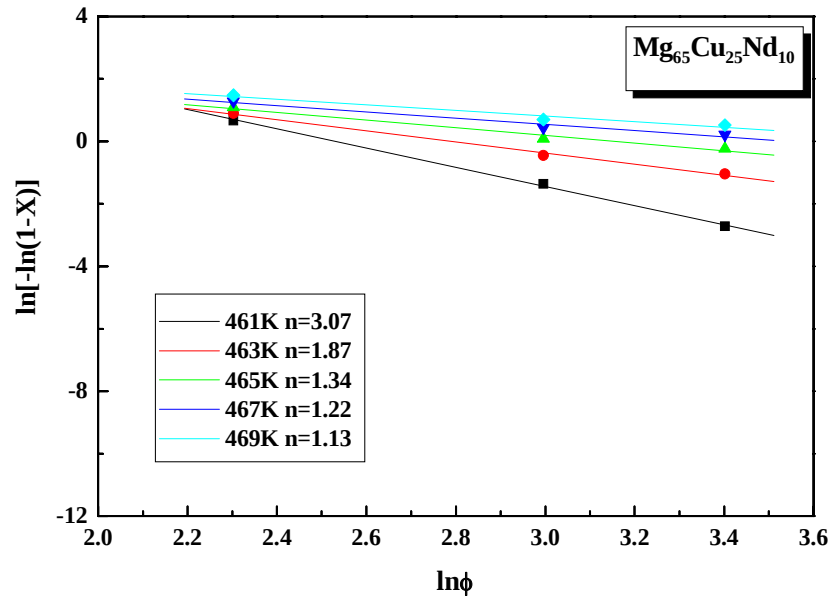


圖 5-15 Mg₆₅Cu₂₅Nd₁₀ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖

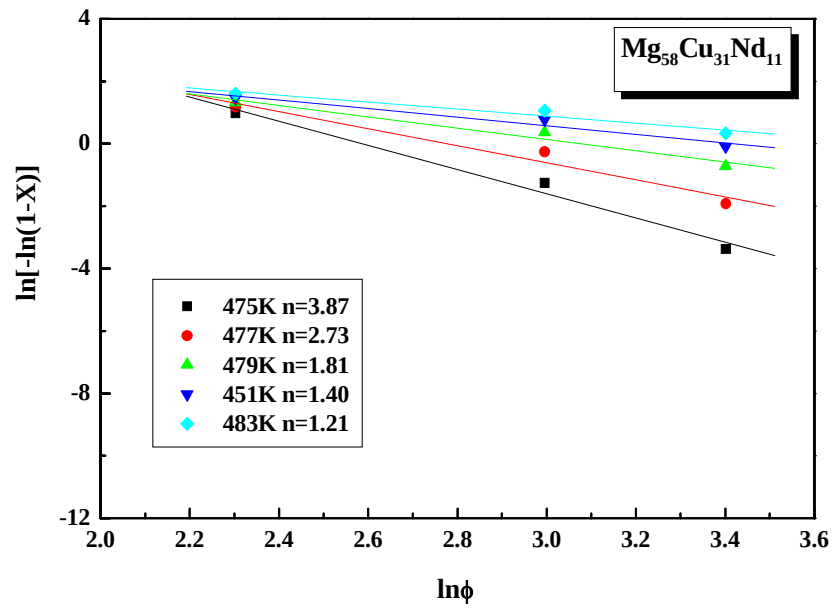


圖 5-16 Mg₅₈Cu₃₁Nd₁₁ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖

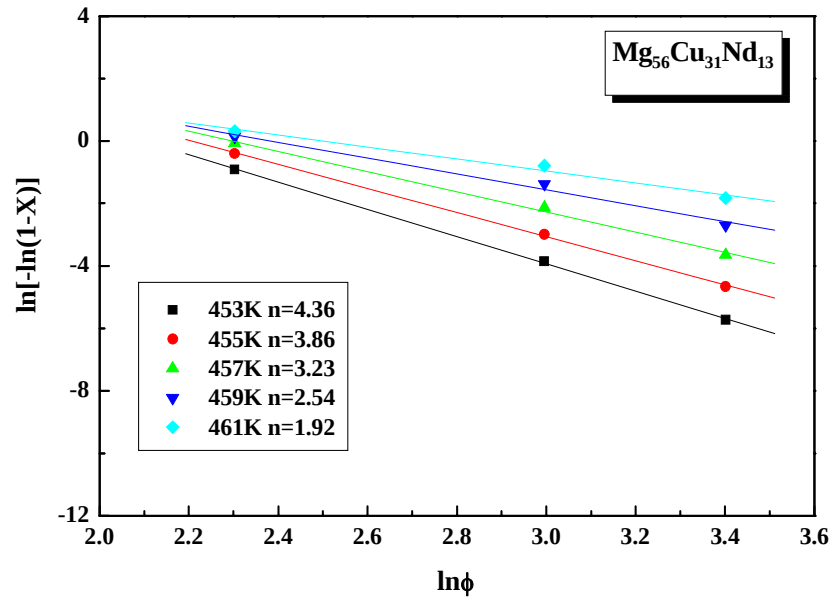


圖 5-17 Mg₅₆Cu₃₁Nd₁₃ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖

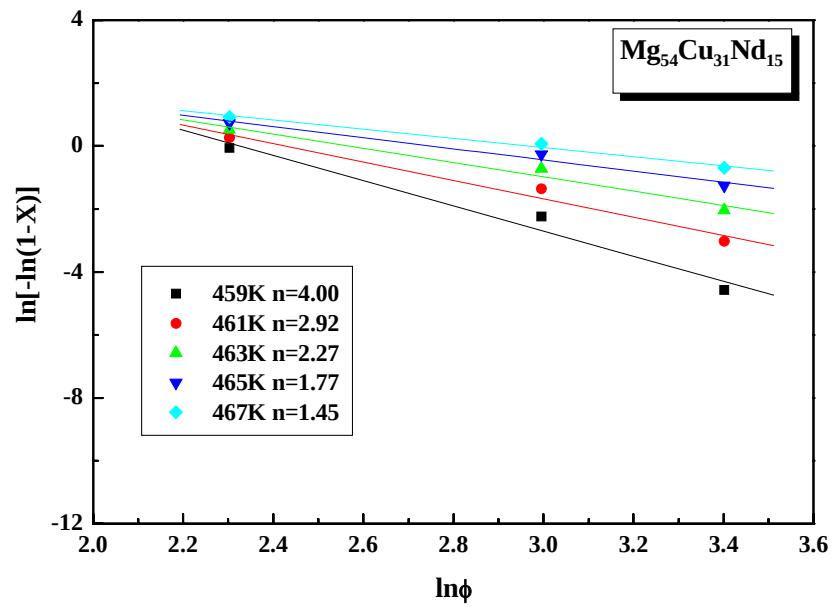


圖 5-18 Mg₅₄Cu₃₁Nd₁₅ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $\ln\phi$ 作圖

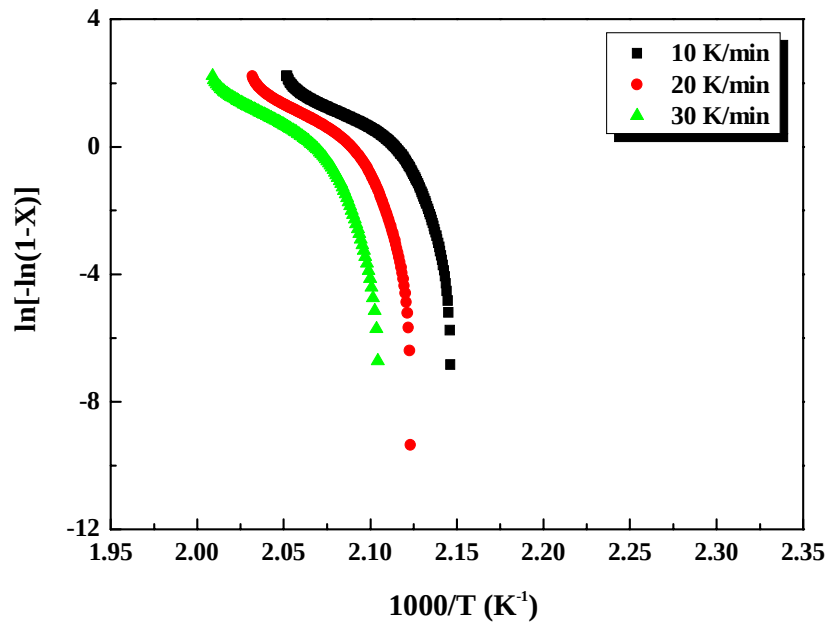


圖 5-19 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖

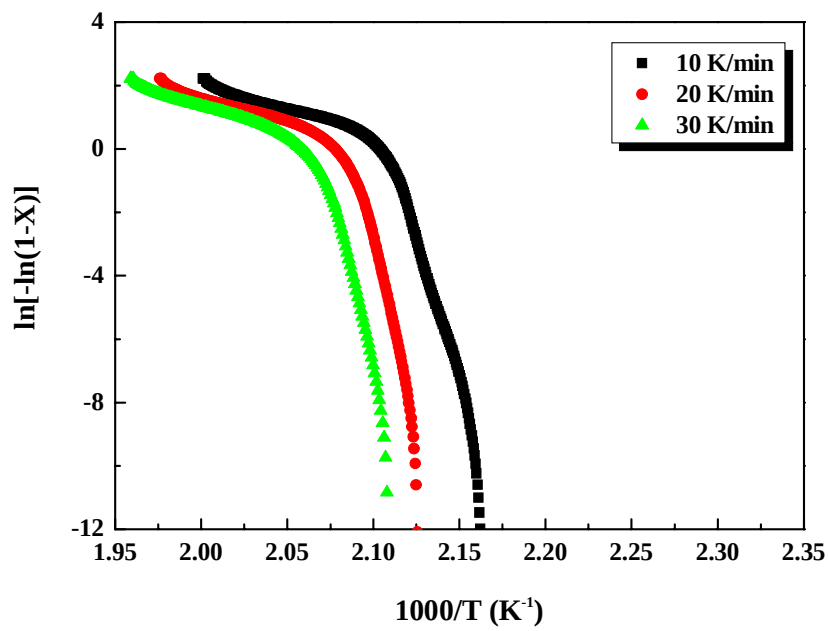


圖 5-20 $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{22}\text{Y}_{10}\text{B}_3$ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖

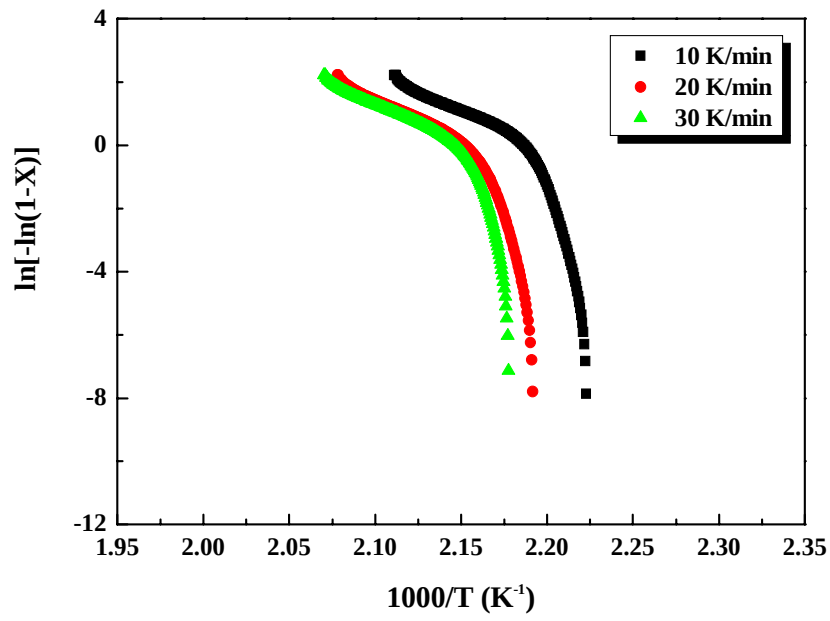


圖 5-21 $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖

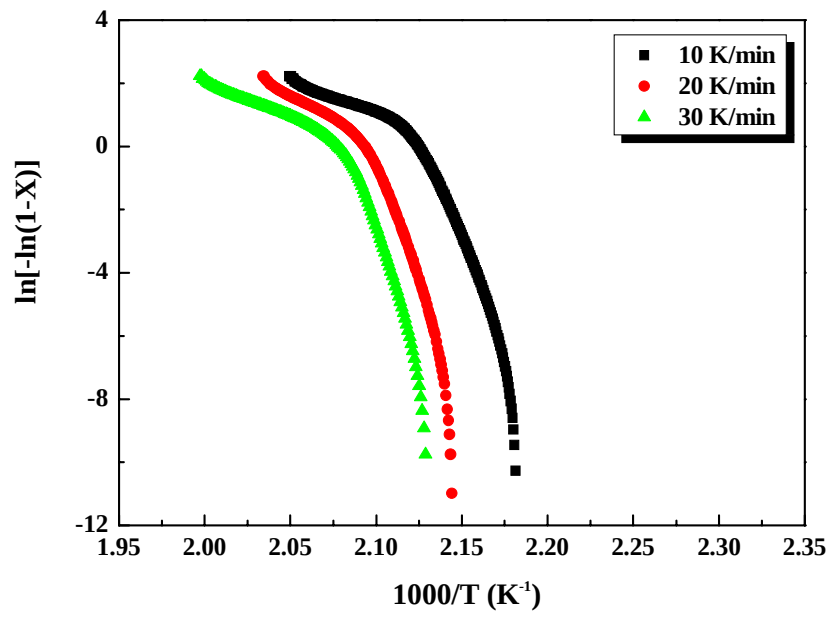


圖 5-22 $Mg_{58}Cu_{31}Nd_{11}$ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖

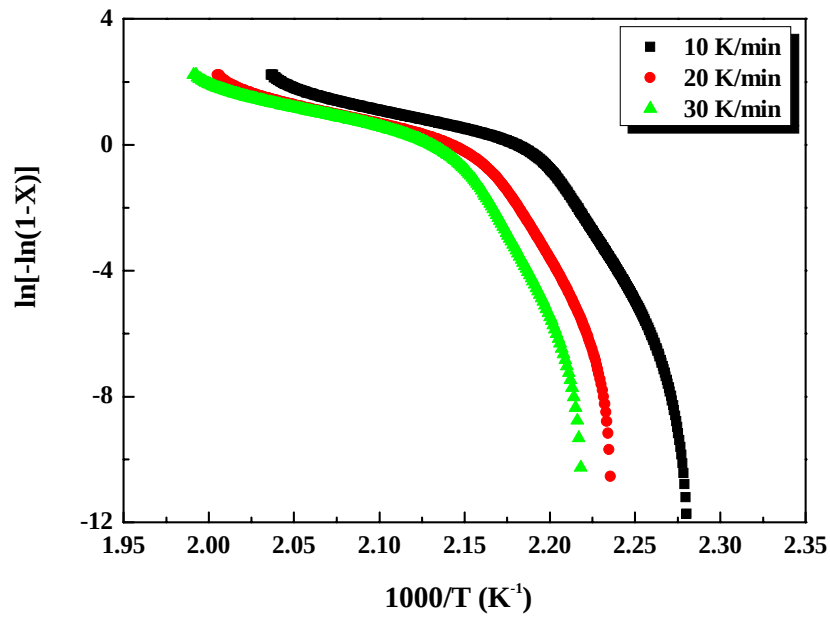


圖 5-23 $\text{Mg}_{56}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{13}$ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖

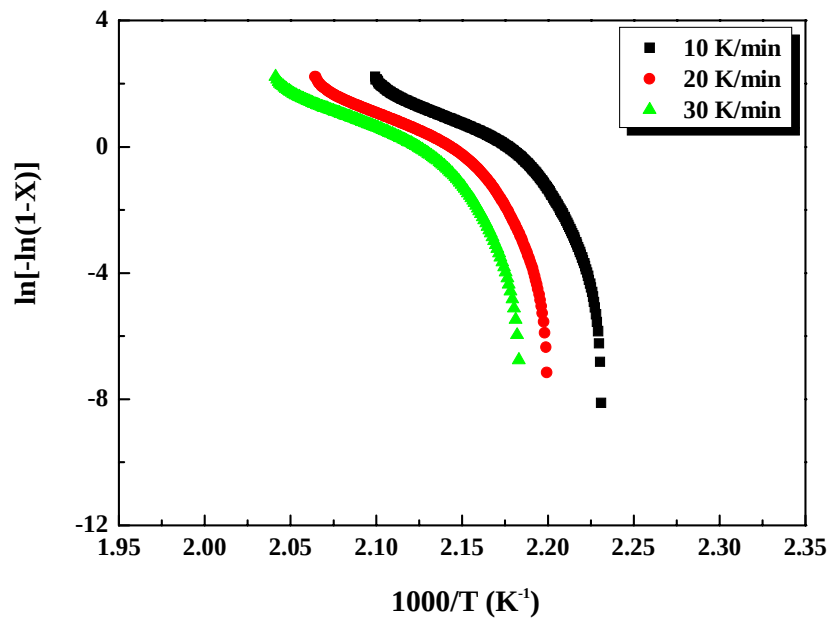


圖 5-24 $\text{Mg}_{54}\text{Cu}_{31}\text{Nd}_{15}$ 合金薄帶之 $\ln[-\ln(1-x)]$ 對 $1/T$ 作圖

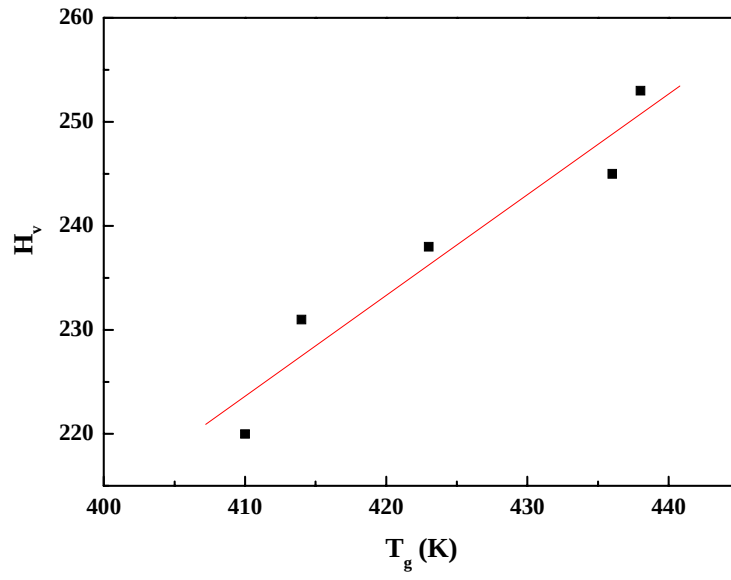


圖 5-25 Mg 基系統合金薄帶之 H_v 對 T_g 作圖

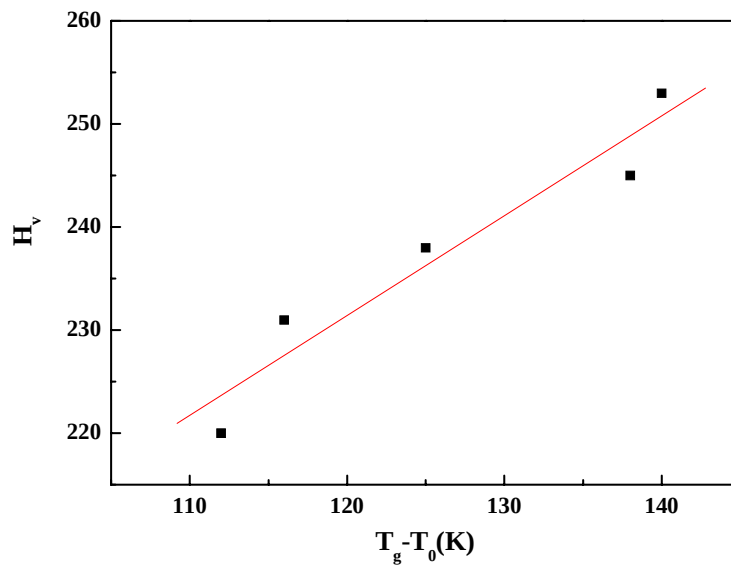


圖 5-26 Mg 基系統合金薄帶之 H_v 對 $T_g - T_0$ 作圖