

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米高熵合金固化結構及特性分研究(II)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC91-2120-E-007-012-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立清華大學材料科學中心

計畫主持人：陳瑞凱

計畫參與人員：張家維、黃宏祥、陳昆奇、苗新元

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 20 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

奈米高熵合金固化結構及特性分析研究

Study on Solidification Structure and Characterization of Nanostructured High-Entropy Alloys

計畫編號：NSC 91-2120-E-007-012

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：陳瑞凱 國立清華大學材料科學中心

共同主持人：徐統 國立清華大學材料科學工程研究所

計畫參與人員：苗新元 國立清華大學工程與系統科學研究所

張家維 國立清華大學材料科學工程研究所

黃宏祥 國立清華大學材料科學工程研究所

陳昆奇 國立清華大學材料科學工程研究所

一、中文摘要

針對不同元數、不同元素、大中小原子等莫耳配比的概念[1,2]，配置出十元高熵合金 CuCoNiCrAlFeMoTiVZr (簡稱 Mo-1 份)。鑄錠在氬氣氛電弧熔煉爐。固化行為研究將在氬氣氛下。合金內之相隨熱穩定度，將以 10 K/s 加熱速率，在 DSC 內研究合金之玻璃轉換、結晶與融化現象。合金的鑄造結構將以 XRD、OM、SEM 與 TEM 等方法檢測之。

高熵合金的相及微結構並沒有想像的複雜。十元合金系統應該有多種的二元介金屬化合物，但如今卻形成兩個主要的 BCC 相與一個 FCC 相，這顯示十元合金中的高熵效應使固溶相的自由能降低，並趨於穩定，而抑制介金屬化合物形成。

鉬十元高熵合金的微結構可分為：固溶相 (包含白色樹枝相與灰色樹枝相) 共晶相 (樹枝間黑色相) 與樹枝間的富銅析出相。在樹枝間有奈米級析出顆粒，尺寸約 100 nm。

關鍵詞：奈米高熵合金、電弧熔煉、高熵效應、奈米級析出

二、緣由與目的

2.1. 緣由

高熵合金是由多個主元素所構成的合金，特別是指主元素超過五元以上。本研究群以往對高熵合金所做的研究都是針對

五元以上，與傳統合金較缺乏連接性，為更進一步瞭解高熵合金的微結構及其性質的演變及相變化機制，合金設計上以原子半徑有大中小之分[3]的 Cu、Co、Ni、Cr、Al、Fe、Mo、Ti、V、Zr 十種元素做成份元素，觀察其微結構變化、機械性質、熱性質。

由之前的研究[4,5]發現高熵合金與傳統合金有極大差異，包括：(1) 易產生無序非晶質相 (2) 良好的熱穩定性 (3) 多重複合強化機制導致的極高硬度 (4) 優越的耐腐蝕性 (5) 不易產生介金屬相 (6) XRD 結晶析出的單純化。這不但在現象及機制上值得探討而且可能有力學、電學、磁學、電化學應用的潛力。而本計畫更重要的是開發出具有奈米結構的高熵合金，因為在奈米尺度下，高熵合金將更具特殊的機械、物理、化學性質，可供新材料的發掘與應用[6,7]。

2.2. 目的

本子計畫第一年的工作，將針對不同元數、不同元素、大中小原子等莫耳配比，研究上述所提相關主題。在第一年的研究中以 Cu、Ni、Al、Co、Cr、Fe 及 Ti 為基礎加以探討，發現合金成分個數增加時，相的種類並未如一般預期的複雜及難以分析，反而是趨於單純化[1,2]。基本上，多元合金的鑄造結構趨向於一個 BCC 固溶相和完全無序非晶質相交織的共晶結構，特性尺寸約 100 nm。BCC 相及非晶質相由於

有較開放的堆積空間，所以易形成一個多元的固溶體結構；而在冷卻的過程中兩者皆再有成份及結構的調整而有微細的奈米析出，尺寸約 5 nm。由於 Cu 元素與其他元素之鍵結較弱，所以傾向於偏析在樹枝相枝間，而為富 Cu 之 FCC 相；當 Cu 含量減半時，此偏析相明顯減少，甚至消失。

同時亦發現六元合金很接近共晶成份，所以獲得完全的共晶結構。五元合金則偏離此一成份，因此先有初晶樹枝相形成而後再有共晶結構包覆成為樹枝相外圍部份。由於非晶質相係多種元素之固溶體，難以作短程有序排列，因此不同於傳統非晶質相在 X-ray 繞射圖上呈一寬廣峰，反而呈現完全散射的背景強度而已，而 BCC 相則雖為結晶相，但也因多種元素之固溶，散射效應很大，以致結晶繞射強度大幅下降。

多元合金的硬度與所含元素的種類與個數有關。基本上隨元素個數增加而增加，合金元素越多，原子尺寸差異越大，固溶強化效應越強，再加上微晶強化、鍵結增強及非晶質無差排強化因素，使高熵合金都有極高的硬度值，在鑄造狀態下七元合金之維氏硬度值達 Hv1049。以上結論已著手撰寫論文發表中。

本子計畫第二年的工作，將針對不同元數、不同元素、元素態結構相同原子等莫耳配比，研究上述所提相關主題。

三、研究方法

鑄錠將視需要，分別在氬氣氛電弧熔煉爐、或在氬氣氛感應熔煉爐內熔煉並凝鑄。熱處理包括不同溫度與時間的等溫退火、淬火。固化行為研究將在氬氣氛下，利用 DTA 內氧化鋁坩鍋以不同冷卻速率冷卻，研究液態至玻璃固化，或液態至結晶固化。合金內之相隨熱穩定度，將以不同加熱速率，在 DSC 內研究合金之玻璃轉換、過冷、與結晶等現象。固化合金與退火合金的玻璃本質與結晶本質將以 XRD，SEM，TEM，與 OM 等方法檢測之。

四、結果與討論

圖一為十元等莫耳合金鑄造狀態下之 X-ray 繞射圖。一般來說，此十種成分元素應該會形成多種二元介金屬化合物，但 XRD 分析可知，合金的介金屬相被抑制，只有三個相存在，分別為兩個 BCC 相與一個 FCC 相。BCC₁ 相的晶格常數為 3.1686 Å，BCC₂ 相的晶格常數為 2.9713 Å，FCC₂ 的晶格常數為 4.2322 Å。

圖二為 CuCoNiCrAlFeMoTiVZr 鉬十元高熵合金的 SEM 顯微相。分別為白色內層樹枝相(A)、灰色樹枝相(B、C)及黑色樹枝間相(D)。表一為鉬十元高熵合金的成分。

由於 BCC₁ 的繞射峰位置與 Mo 元素的繞射峰非常接近，而且 BCC₁ 的晶格常數 3.16 Å，很接近 Mo 元素的晶格常數 3.15 Å。這表示 BCC₁ 相的組成元素與 Mo 元素接近。再參照表一 EDX 分析知道樹枝晶內部的白色樹枝相是富 Mo(40 at%)相，這表示此白色樹枝相是 BCC₁ 結構。灰色樹枝相為富 Fe 相，故其結構是 BCC₂。合金中的樹枝間相是富 Al 相，推測其結構為 FCC₂。之後的若去除合金中的 Cu 元素，此 FCC₁ 繞射峰就變的很弱。這證明富銅析出相的結構為 FCC₁。富銅析出相是 FCC₁ 相，但是在 XRD 中並不明顯。

表二是合金各個相的晶體結構、各個相的晶格常數、主成分元素與主成分元素的晶格常數的對照表。各相的晶格常數與該主成分元素的晶格常數接近，但是都比主成分元素的晶格常數為大。這種現象可能是因為主成分原子(ex:Mo)所組成的晶格，被各種大小不同的元素所取代(ex:V、Cr)，造成晶格應變膨脹，使晶格常數上升。圖三為此種延伸晶格的示意圖。

合金的凝固順序與其個別元素的熔點有關。從熔融態冷卻凝固時，其先後次序如下：內層白色樹枝相、灰色樹枝相、黑色樹枝間相，最後是富銅相析出。

綜合以上實驗的結果，可以發現影響各相凝固生成的先後關係，有以下三個主要的條件：

1. 元素熔點 (T_m) 的高低。
2. 元素之間是否能形成固溶相。
3. 混和焓 (H) 的大小。

當溫度在十種元素的熔點之上時，合金處於熔融狀態，也就是十種元素混合成單一的均勻相；當溫度低於元素所形成的金屬化合物的熔點之下，樹枝相最先凝固成長，其次是形成樹枝間相，其凝固先後次序，將依循以下的經驗法則：

對於樹枝相而言：

1. 當溫度低於元素所形成的金屬化合物的熔點之下，該化合物才有可能生成。最高熔點的化合物，最先凝固。
2. 在高溫下元素容易形成固溶相的先凝固。
3. 液態下混和焓較負的元素，容易在一起。

較低溫下樹枝間相凝固，對於樹枝間相而言：

1. 熔點最低的組成元素將形成樹枝間的基地。
2. Cu 元素與其他元素的親和力弱，因此不容易固溶於樹枝間相，會於樹枝間相析出。

圖四是鉬十元高熵合金之 SEM 照片，王水浸蝕合金後觀察其微結構的主要相是分枝垂直成長的樹枝晶，其表面呈規則突起，如圖五。在高倍率下晶界處具有微小奈米晶粒，尺寸約 100nm，如圖六。

五、計畫成果自評

1. 十元合金系統應該有多種的二元介金屬化合物，但如今卻形成兩個主要的 BCC 相與一個 FCC 相，這顯示十元合金中的高熵效應使固溶相的自由能降低，並趨於穩定，而抑制介金屬化合物形成。
2. 鉬十元高熵合金的微結構可分為白色樹枝相、灰色樹枝相、樹枝間的黑色相與樹枝間的富銅析出相。這四個相

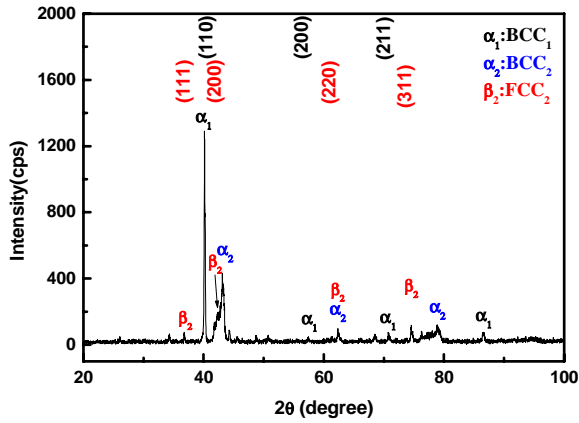
皆為固溶相。

3. 由 EDS 成分分析知道樹枝晶內部是富 Mo (40 at%) 相。這表示此合金的樹枝晶內部(白色樹枝晶)是 BCC_1 結構。灰色樹枝相的結構是 BCC_2 。樹枝間相是富 Al 相，推測其結構為 FCC_2 。
4. 合金的凝固順序與其個別元素的熔點有關。從熔融態冷卻凝固時，其先後次序如下：內層白色樹枝相、外層灰色樹枝相、灰色樹枝間相、黑色樹枝間相，最後是富銅相析出。

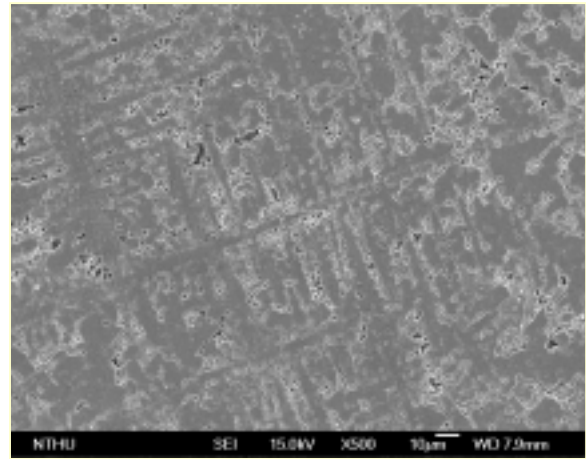
六、參考文獻

1. P.J. Desre, "On the effect of number of components on glass-forming ability of alloys from the liquid state, application to the new generation of multicomponent bulk glasses," *Mater. Trans., JIM*, 38, pp. 583-588 (1997).
2. A. Takeuchi and A. Inoue, "Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys," *Mater. Trans., JIM*, 41, pp. 1372-1378 (2000).
3. O.N. Senkov and D.B. Miracle, "Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys," *Mater. Reser. Bulletin*, 36, pp. 2183-2198 (2001).
4. 賴高廷, "高亂度合金微結構及性質探討," 國立清華大學材料科學工程研究所碩士論文, 1998.
5. K.C. Hwang, Master thesis, National Tsing Hua University, 1996.
6. S.K. Chen, "Current status of investigation in metallic glasses," 1998 Proceedings of Chinese Mining and Metallurgy Soc., p. F-1-1 (1998).
7. J.W. Yeh, S.J. Lin, T. Hsu, J.Y. Gan, S.K. Chen, T.C. Shun, and C. W. Chiao, "Novel Materials for the New Century," in Proceedings of the Congress, Chinese Institute of Mining and Metallurgy Engineering, Taipei, Nov 2002, pp. 13-24.

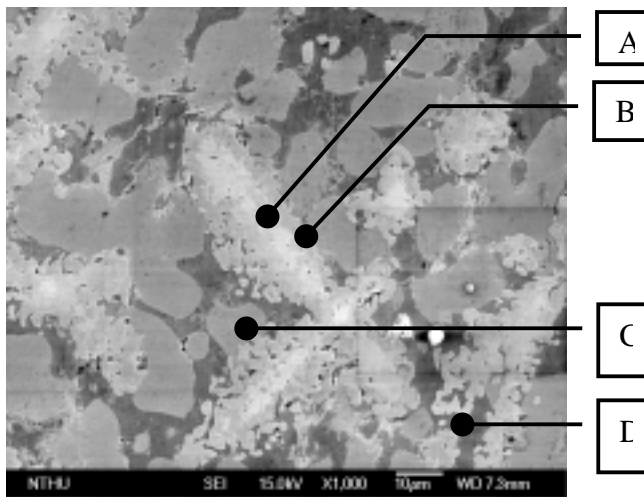
七、圖



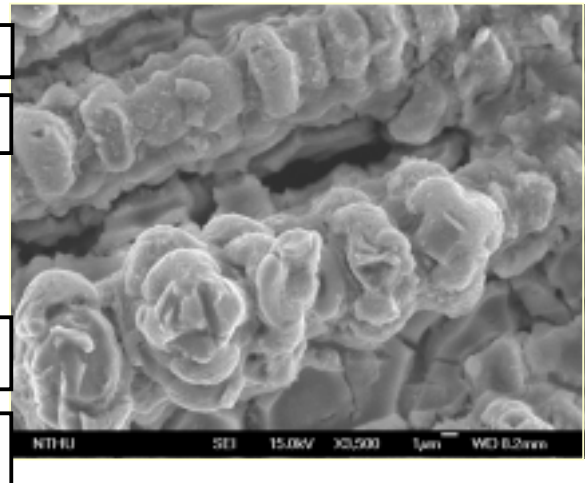
圖一、為十元等莫耳合金鑄造狀態下之 X-ray 繞射圖。



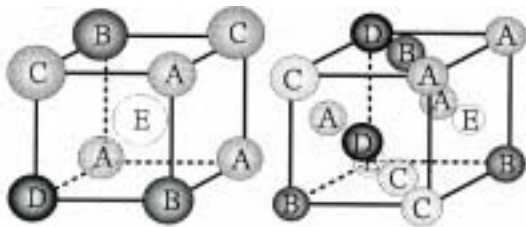
圖四、鉬十元高熵合金之低倍率之樹枝晶顯微相。



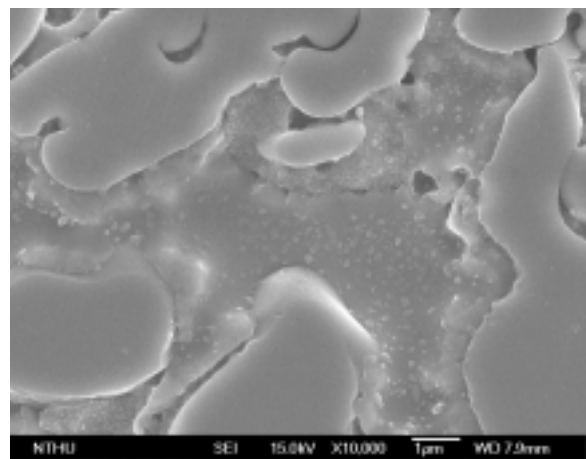
圖二、為 CuCoNiCrAlFeMoTiVZr 鉬十元高熵合金的 SEM 顯微相。分別為白色內層樹枝相(A)、灰色樹枝相(B、C)及黑色樹枝間相(D)。



圖五、鉬十元高熵合金之高倍率之樹枝晶結構顯微相。



圖三、延伸晶格的示意圖。 [7]



圖六、鉬十元高熵合金之 SEM 顯微相，晶界處具有微小奈米晶粒，尺寸約 100 nm。

八、表

表一、 鈳十元高熵合金的 EDX 成分分析(at %).

*試片未經浸蝕，富銅相不易觀察，故在圖 4.1-8 無法顯示富銅析出。富銅析出相在經浸蝕之 SEM 照片內即可觀察，如圖 4.1-7(b)所示。

微結構分類		Mo	V	Cr	Fe	Ti	Co	Al	Ni	Zr	Cu
樹枝晶	(A)白色內層	40	21	20	5	6	2	5	1	1	0
	(B)灰色外層	6	7	11	15	12	14	11	11	13	0
	(C)灰色相	6	6	10	17	13	15	9	9	12	3
樹枝間	(D)黑色相	0	3	2	6	21	19	23	17	4	5
	(E)富銅相*	1	3	3	7	9	9	11	12	5	41

表二、 十元高熵合金各個相的晶體結構、各個相的晶格常數、主成分元素與主成分元素的晶格常數的對照表。

微結構分類	晶體結構	晶格常數(A)	主成分元素	主成分元素的晶格常數(A)
白色樹枝	BCC ₁	3.16	Mo-rich (40 at%)	3.15
灰色樹枝	BCC ₂	2.97	Fe-rich (17 at%)	2.87
黑色樹枝間相	FCC ₂	4.23	Al-rich (23 at%)	4.05
富銅析出相	FCC ₁	3.71	Cu-rich (41 at%)	3.61

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果 報告

(奈米高熵合金固化結構及特性分析研究)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2120-E-007-012

執行期間：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

計畫主持人：陳瑞凱 教授

共同主持人：徐統 教授

計畫參與人員：苗新元

張家維

黃宏祥

陳昆奇