

2017 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

- 作品編號** 160026
- 參展科別** 物理與天文學
- 作品名稱** 高熵合金 $\text{Al}_x \text{CoCrFeNi}$ ($x = 0 - 0.4$),
 $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeMnNi}$, CoCrFeNiMn 和 FeCrNi
近常數電阻率之研究
- 得獎獎項** 大會獎：三等獎
美國材料資訊協會獎
- 就讀學校** 國立臺灣師範大學附屬高級中學
- 指導教師** 李柏翰、陳瑞凱
- 作者姓名** 周伯衡
- 關鍵字** 高熵合金、電阻率、XRD

作者簡介



我是師大附中高中三年級的學生，我對金屬材料很有興趣，在機緣下，我有榮幸遇見清華大學的陳瑞凱教授與師大附中的李柏翰老師，在清華大學的研究所做了兩年半的實驗，每一次親手做出實驗時的感動，如今仍無法忘卻，非常感謝陳瑞凱教授的指導及李柏翰老師的教誨。

摘要

二元合金的電阻率大小取決於合金的有序度的大小，當「無序相」出現時，合金在等莫耳比例混和會有最高電阻率，以 $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ 為例大約為 7 倍，但是如果「有序相」出現時，例如混和比例為 25% (Cu_3Au) 及 50% (CuAu) 會出現電阻率大幅度下降現象，甚至接近純金屬元素之電阻率，因此我們猜想如果合金由三元到五元等莫耳比例混和，預期可能會出現類似結果，查文獻後才知道有一種合金叫做高熵合金(五元以上合金)。然而研究結果令人驚訝，我們觀察到極高的電阻率產生，大約為混合法則所得的 21 倍，以及異常小的電阻率溫度效應，經由 XRD 探測發現多元合金都有無序相出現，然而在 300 K 到 673 K 範圍內電阻率卻接近定值，實驗結果呈現殘留 85% 的電阻率，表示高熵合金的晶格內有高濃度的本質缺陷 (Intrinsic defect)。

Abstract

Electrical resistivity of binary alloys is determined by their alloy states. Ordered alloys show low resistivity values, while disordered alloys reveal high resistivity values that have close relationship with their degrees of disorder state, i.e., their randomness. For example, in disordered binary Cu-Au the highest value appears at 50-50 at%, while both ordered- Cu_3Au and ordered-CuAu show local minima, and show local maxima in between pure Cu- Cu_3Au , Cu_3Au -CuAu, and CuAu-pure Au, respectively. Observation of this phenomenon inspires us to investigate whether there is the same or a similar effect of alloy mixing from 3 to 5 components. After surveying relevant literatures, we know there are the so-called high-entropy alloys that have more than 5 components. Further investigation by experiments, to our surprise, we observe that after mixing multi-element the electrical resistivity value is 21 times higher than the expected value obtained by the law of mixture, as well as an anomalous low thermal coefficient of resistivity (TCR). The multi-element alloys manifest random phase by X-ray diffractometry (XRD) and have near-constant resistivity in 300 K to 673 K. The extrapolated value to 0 K shows an 85% residual resistivity ratio depicts that a high density of intrinsic defect exists in the lattice of these multi-element high-entropy alloys.

一、前言(含研究動機及目的)

日常生活中電器，電阻合金的使用，十分普遍，例如常見的吹風機是利用鎳鉻合金裸線圈纏繞在雲母絕緣板上，通電產生高熱，而鎳鉻合金線對於銅等其他材質來講，算是一種不良導體，上課時老師提到合金常會使電阻率增高，突然間想到合金電阻率增高會不會有例外，想探討合金電阻率起因，結果查教科書才發現教科書已經詳列常見二元合金系列，而且電阻率是依存於金屬有序相(Ordered phase)和無序相(Disorderd phase)，以 Cu_xAu_{1-x} 為例，當無序相出現此合金在等莫耳比列混和時會有最高電阻率發生，大約為金屬元素電阻率 7 倍左右，如(圖 1(a))紅線所表示，如果此合金在有序相特定比列混和，會出現電阻率大幅度下降現象，例如比列混和為 25%(Cu₃Au)及 50%(CuAu)，合金甚至接近純金屬元素之電阻率(圖 1(a))藍線所表示，這個現象初步證實我們的猜想，於是開始想像合金由三元到五元等莫耳比例混和，如果以有序相混和，可能預期電阻率會出現類似結果，可是查遍課本就沒有相關研究，於是查文獻才發現有一種合金叫高熵合金，此合金是多元合金，金屬數目 n 通常限於大於 5 和更高的組成分數，如果由於等莫耳合金的結構熵等於 $R \cdot \ln(n)$ ，超過 5 成分合金的熵大於 $13.38J/(K \cdot mol)$ ，參見圖 1(b))，這些類型的多組分數結合的合金就是現在熱門的所謂的“高熵合金”[2,3]，這些合金可能在簡單的晶格中形成具有不同組分的簡單的 A1 (面心立方: FCC)或 A2 (體心立方 BCC)晶體結構[4]，所以我們猜想，在原子的世界中，合金由三元到五元等莫耳比例混和電阻率發生會類似二元合金的電阻率大幅下降的現象，而且二元常見合金的電阻率常因為溫度增高而上升[1]，所以我們打算也探討在實驗室可以操控溫度範圍下，三元到五元等莫耳比例混和電阻率研究，來證實我們的猜想。

Introduction (Motivation and objective included)

Alloys for resistances of electrical instruments is commonly used in our daily life. The use of Ni-Cr wound wire on mica insulation plate in electric heater dryer is an example for such an application. Ni-Cr has much higher electrical resistivity than Cu because that electrical resistivity becomes large when alloying element(s) is/are involved in alloying. When this idea came to my mind, I wondered if there is an occasion that an inverse case can exist, i.e., alloying produces a lower resistivity than original unalloyed metal. The investigation on origin of electrical resistivity thus arose. From text book [1] I have noted that electrical resistivity of an alloy depends on whether the alloy has ordered phase(s) or not. For example, lower resistivity generally occurs at the composition of an order phase in binary Cu_xAu_{1-x} , while there is a maximum in between two order phases. The maximum is about seven times larger than those of individual Cu and Au shown in the red line in Fig. 1(a) in case of there is no order phase. When the binary Cu_xAu_{1-x} alloys are thermally treated to have ordered phases, i.e., Cu₃Au (25 at% Cu) and CuAu (50 at% Cu), two minima, which have almost the same resistivities of pure Cu and pure Au, respectively, happen at

compositions of 25 and 50 at%, respectively, while at the same time two maxima come to see at the middle of two minima. (See the blue line in Fig. 1(a).) After this preliminary confirmation of our above guess, a further thinking of what is all about if one extends alloys from binary to ternary or higher components came. From literature we have learned that when an alloy with n equal-molar components has configurational entropy of $R \cdot \ln(n)$, where R is gas constant. A five-component equal-molar alloy has configurational entropy of $13.38\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ (see Fig. 1(b)). Because this value is large this kind of high number component alloys is called high-entropy alloy [2, 3].

These alloys possess simple crystal structure, such as A1-FCC or A2-BCC, and have positive temperature coefficient of resistivity [4], similar to that of pure or binary metals, therefore it is our objective in this study to investigate the temperature-dependent resistivity of three- to five-component alloys.

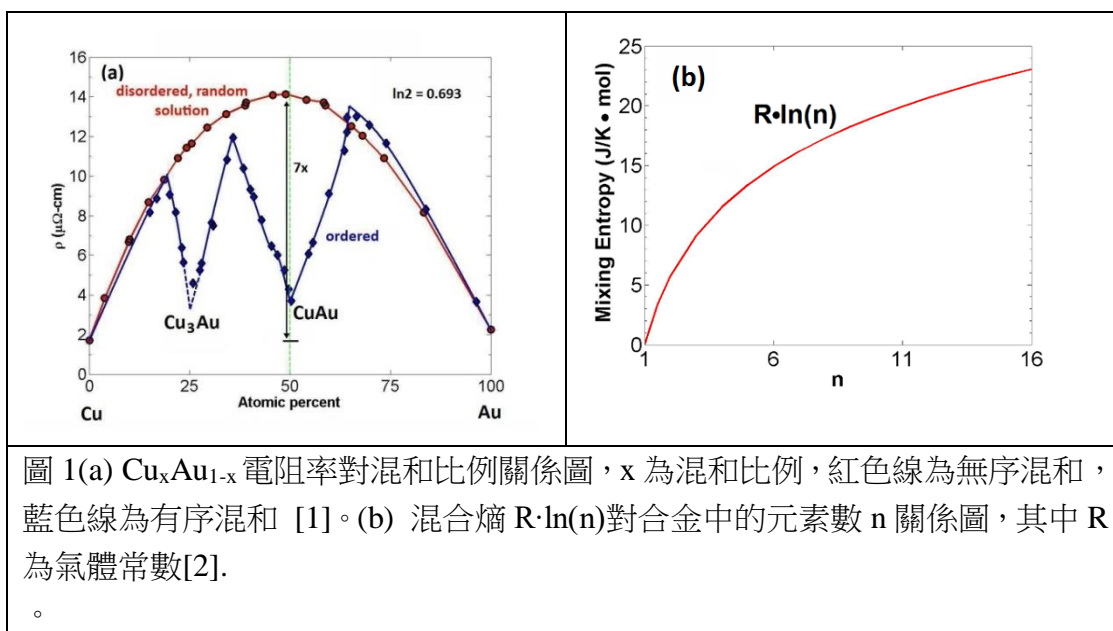


圖 1(a) $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ 電阻率對混和比例關係圖， x 為混和比例，紅色線為無序混和，藍色線為有序混和 [1]。(b) 混合熵 $R \cdot \ln(n)$ 對合金中的元素數 n 關係圖，其中 R 為氣體常數[2].

二、研究方法或過程

(一) 材料試片設計:

1. 材料設計為 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 、 $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeMnNi}$ 和 CoCrFeMnNi 合金和 FeCrNi 的莫耳比例組成，試片編號 C-0: CoCrFeNi 、C-x: $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 、C-0.5: $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 、H-1: CrFeNi 、J-1: $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeMnNi}$ 、K-1: CoCrFeMnNi 。
2. 稱合金的合適重量後，將其熔化並在真空電弧熔化器中的水冷銅模中反覆熔煉鑄造 3 次。
3. 取出試片，研磨及拋光試片，砂紙號數從 80, 150, 240, 400, 800, 1200, 2000, 4000 之後進行拋光作業，使用 $0.05 \mu\text{m}$ 氧化鋁粉末達到拋光效果。

4.將鑄態樣品切割成 1cm×1cm×0.3cm，再進一步以 1cm×0.7mm×0.8mm 切割用於電阻率測量。剩餘的樣品用於其他實驗測試用。

(二) 材料試片量測

1. XRD

在 Shimadzu XRD6000 繞射儀中使用在 30kV 和 20mA 下具有 $\lambda_{K\alpha 1} = 1.54056\text{\AA}$ 的銅靶，進行 X 射線繞射測試 (XRD)。2 θ 的掃描角度為 20 度至 100 度。掃描速率為 4 度/分鐘。其中 X-射線的繞射現象原理說明和布拉格定律，是只當 X-射線被一晶體內的規則環境散射，散射的光線之間即產生干涉(建設性或破壞性都有)，因為散射中心之間的距離與輻射波長長短相近，即為繞射。繞射的條件：(1)原子層之間間隔必須與輻射的波長大約相同；(2)散射中心的空間分佈必須有高度規則性。根據布拉格定律 (Bragg's Law)：

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

其中 d 為結晶的平面距離， λ 為 X 射線波長，利用此公式可以得出光束在 θ 角的建設性干涉條件，量測 d 值，若考慮到晶格的組成，則計算面心立方晶格常數公式為：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad (2)$$

($h k l$)為晶格晶面指標， a 為晶格常數

2. 電子顯微鏡量測

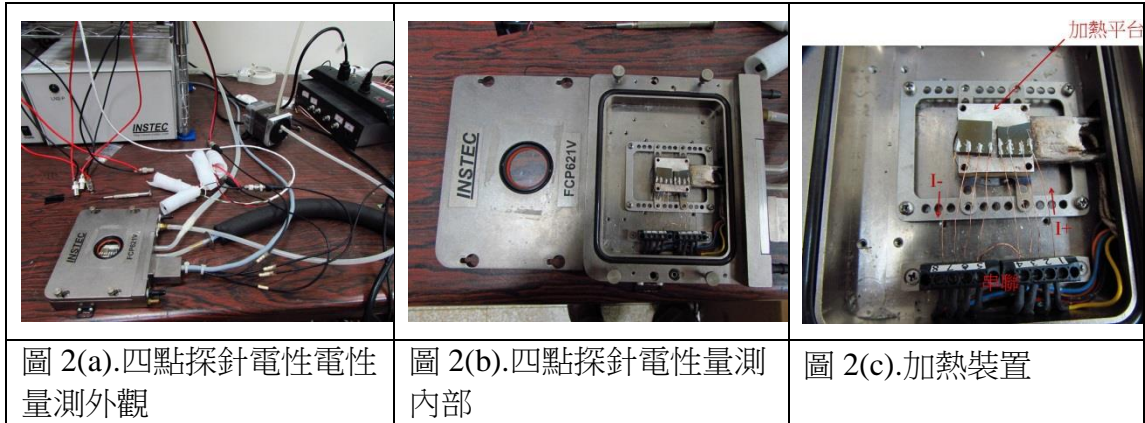
利用二次電子圖像和背向散射電子圖像分析儀、X 射線能量色散掃描電子顯微鏡使用 JEM-5410SEM / SEI / BEI / EDS 來檢查合金的微結構組織和組成。

3. 金相分析

使用王水對光學顯微鏡的樣品進行蝕刻(Etching)，所謂蝕刻，先配置王水(Aqua regia)約 100 毫升，將試片浸入王水中，每次約 4~5 秒後，立刻將試片抽起，泡入酒精中，洗去剩餘的王水，將它擦乾後放入光學顯微鏡下觀察，即可看到晶界。

4. 電阻率的量測

在 Keithley 2400 電源供應器和 Keithley 2182A 奈伏計中，在由 INSTECS200 熱控制器控制的加熱/冷卻平台上，進行四點探針電阻率測量。將平台置於真空腔室中以防止樣品在加熱時氧化，並且隨溫度加熱變化測量電阻率(ρ)對溫度(T)曲線(圖(a)-(c))。

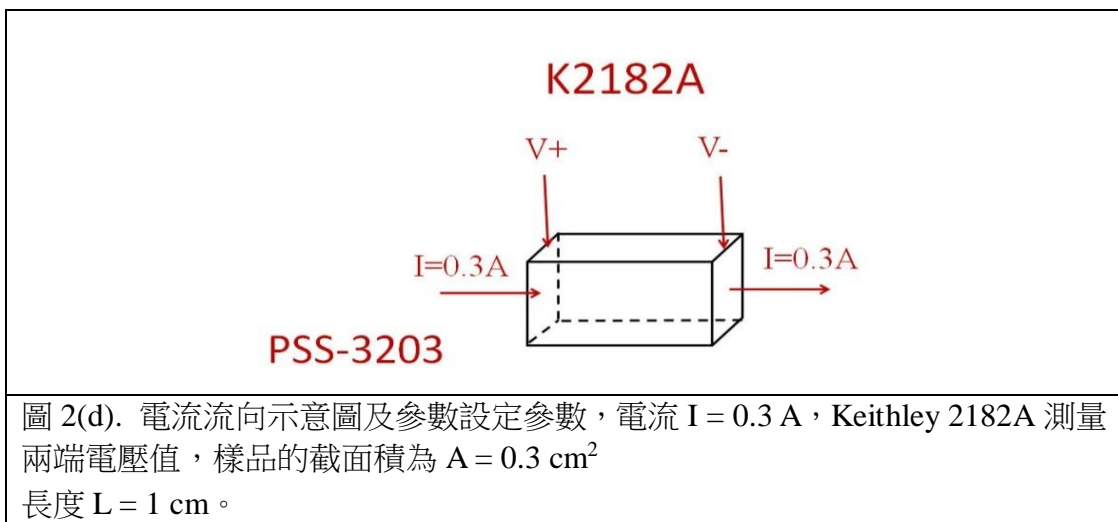


所謂四點探針是常被用於量測片電阻的量測儀器，薄膜片電阻以四點探針量測，其基本原理為使用四根平行探針，由兩根探針對試片通以固定電流，再由其他兩根探針測其相對電壓，將量測電壓除以已知的電流，經過儀器校正後，即可得到正確的試片電阻值。

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{A} \quad (3)$$

(1)式中 R 為試片電阻值，V 為電壓，I 為電流，L 為試片量測長度，A 為截面積， ρ 為電阻率。

本實驗 R-T 的測量方式就如圖 2(a)-(c)接線方式，由 PSS-3203 power supply 提供 0.3 A 的電流，(電流越大，樣品的電壓差愈大，愈容易測量，但電流太大會使樣品發熱)，溫度控制器是 INSTEC STC200，以 Keithley 2182A nanovoltmeter 測量電壓差，有個小 pump 可把樣品座台抽真空，降低加熱時的熱傳導與避免樣品高溫氧化，在樣品的兩側塗上銀膠，以 pss-3203 輸入電流 I，再以 Keithley 2182A 測量兩端電壓值 V，樣品的截面積為 A，長度 L。



5. 電阻率的分析方法

在本研究中，我們設計了由 Al, Co, Cr, Fe, Mn 和 Ni 組成的合金[5]，從[4]可以看出，合金的熱電阻係數(TCR)很小，在本文獻中是探討 TCR 從 4.2 K 到 360 K 的量值變化，而在更高溫條件下我們並未查到相關的實驗結果，所以我們設計 300K 到 673K 來作為我們的量測實驗的溫度範圍，並且可以用來比較極低溫的電阻率。而根據 Matthiessen's Rule:

$$\rho = \rho_0 + \rho_T \quad)$$

(ρ_0 是和溫度無關之電阻率， ρ_T 和溫度相關之電阻率)，根據電阻率的量測之數據，我們就能夠找出 ρ_0 和 ρ_T 主要影響電阻率的分配關係，並且可以將數據外插到 0 K(也就是與溫度無關的常數)，就可以來找出殘留的電阻率，如此就能夠進一步地分析材料本身特性，並驗證我們的猜想。

三、研究結果與討論

(一)研究結果

第一步是金相分析，由圖 3 中顯示出 C-0.3, C-0.4, C-0.5 和 J-1。從小放大率的圖像，例如(a)至(h)，我們觀察到典型的樹枝狀結構，即樹枝-樹枝晶間的結構。由(i)中的大放大圖像，顯示了樹枝晶間區域中的小單元結構，而在三個區域（左部，右部和頂部）樹突狀結構顯示了奈米析出物(Precipitates)。

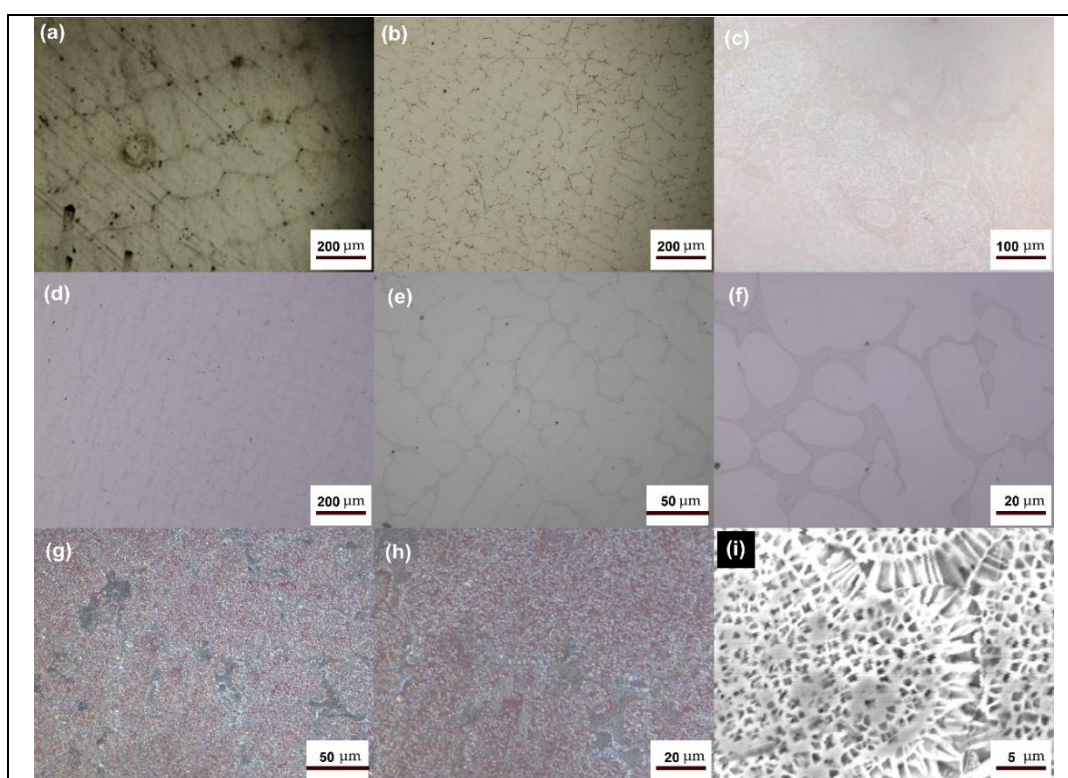


圖 3. 試片合金的微觀結構。(a) C-0.3, 200x; (b) C-0.4, 100x; (c) C-0.4, 1000x; (d) C-0.5, 100x; (e) C-0.5, 500x; (f) C-0.5, 1000x; (g) J-1, 500x; (h) J-1, 1000x; 以及(i) J-1, 3500x。注意放大倍數供參考用，詳細的比例附在每個單獨的圖像中。

由圖 4 中 XRD 量測，觀測到兩種晶格：BCC (C-1 和 C-1.5)和 FCC (除 C-0.5 之外的其他材料)。C-0.5 由兩種晶格 BCC、FCC 所構成。BCC 的峰值得晶面指數為(110), (200), (211)和(222)面; 對於 FCC 有(111), (200), (220)和(311)面，晶格常數列於表 1。

表 1. 試片合金的微結構數據

Designation	Composition (mole ratio)	Crystal structure	Lattice parameter (Å)	Grain (μm)
C-0	CoCrFeNi	-* ¹	-	-
C-0.1	Al _{0.1} CoCrFeNi	FCC	3.5880	-
C-0.2	Al _{0.2} CoCrFeNi	FCC	3.5759	-
C-0.3	Al _{0.3} CoCrFeNi	FCC	3.6000	75
C-0.4	Al _{0.4} CoCrFeNi	FCC	3.5999	50
C-0.5	Al _{0.5} CoCrFeNi	Duplex* ²	3.5929/2.8409* ²	25
C-1.0	AlCoCrFeNi	BCC* ³	2.8718	-
C-1.5	Al _{1.5} CoCrFeNi	BCC* ³	2.8872	-
H-1	CrFeNi	-* ¹	-	-
J-1	Al _{0.5} CrFeMnNi	FCC	3.5965	30
K-1	CoCrFeMnNi	FCC	3.6077	-

* 1 由於 Al 是一種強的 BCC 穩定劑，而 Ni 為一種強的 FCC 穩定劑，在沒有 Al 的情況下，合金是 FCC;

* 2 雙相結構 FCC + BCC 分別具有 3.5929 和 2.8409Å 的晶格常數;

* 3 BCC 是一種有序的 BCC 結構，見圖 4 中的 XRD 圖案;

* 4H 高硬度可能是由於富 AlNi 相或 CrFeMn- ρ 相的析出，如金相圖所示，見圖 3。圖 3(i)，其中可以觀察到奈米析出物(Nanoprecipitates)。

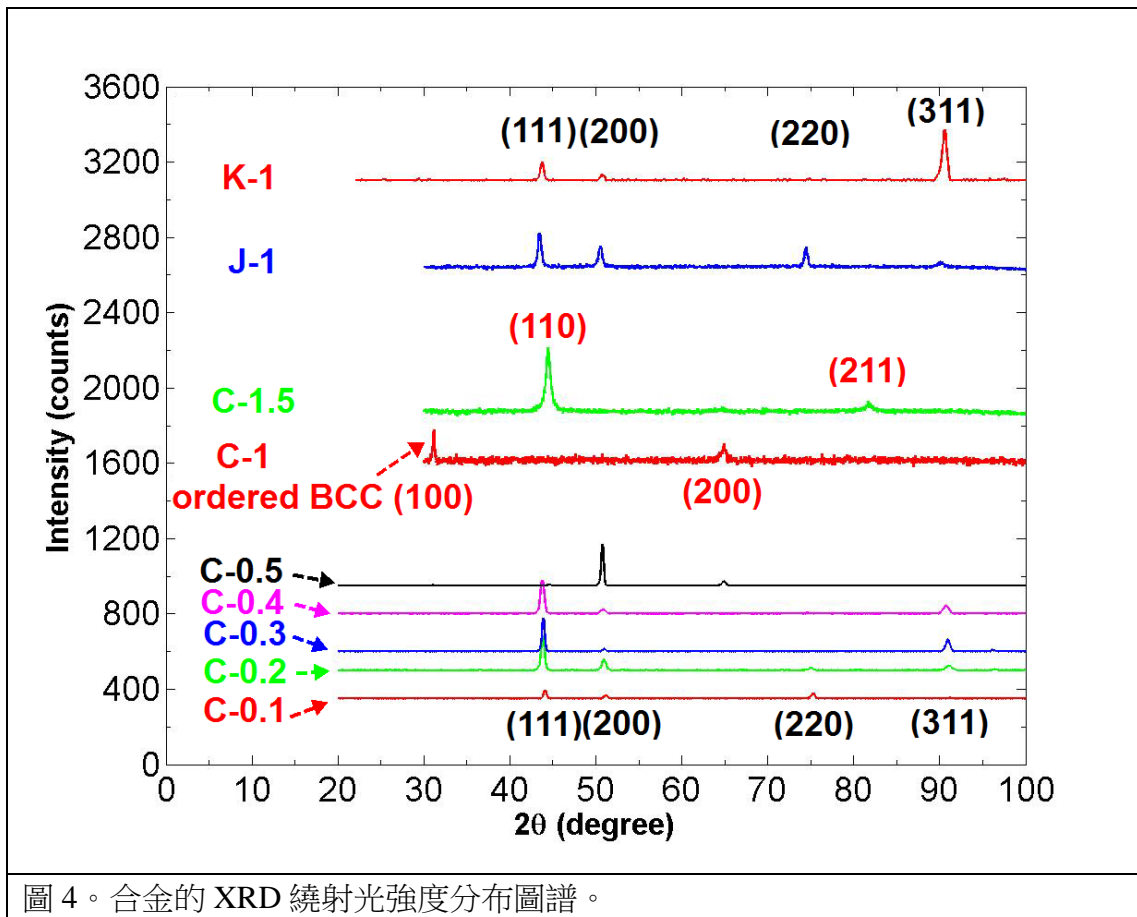


圖 4。合金的 XRD 繞射光強度分布圖譜。

由圖 5(a)-(d)電阻率對溫度作圖，箭頭表示合金的加熱和冷卻方向。圖 5(e) 電阻率隨著鋁含量 x 近似線性增加，由 x 數值可發現到兩種類型的，一個是線性的，例如 C-0, C-0.2, K-1 和 H-1，另一個是磁滯曲線。而且還觀察到的磁滯曲線有兩種；一個是屬於“退火的”，即冷卻曲線低於加熱曲線如 C-0.1, C-0.4, C-0.5, C-1 和 J-1；和另一種“析出硬化”，即冷卻曲線高於加熱曲線如 C-1.5。兩條曲線，例如 C-1 和 J-1，顯示出半導體特性。通過“退火”曲線，意味著在加熱和測試期間存在恢復效應，使得冷卻曲線處於比加熱曲線低的位置；“析出硬化” (Precipitation hardening) 是指由於析出而產生硬化效應，應該是利用微觀結構來證明這一點。圖 5 (f)， C-0, C-0.2, C-0.3, C-1 和 Cu 線，在 300K 至 673K 的溫度下的電阻與在 527K 下的電阻的比值。這些曲線顯示與合金 C-0, C-0.2, C-0.3, C-1 相比，銅具有大的 TCR。銅的絕對溫度 0 K 的外插顯示出電導率等於 0 (“完美”晶體結構)，而在 0 K 的合金 C-0, C-0.2, C-0.3 和 C-1，仍然顯示出 85% 527K-電阻率的殘留。這意味著高熵合金中的有本徵高密度晶格缺陷。詳細的數據呈現在表 2， ρ_{298} 表示 298K 電阻率($\mu\Omega.cm$)，除了列出在不同的溫度加熱所得的電阻率 (TCR, ppm/K)，也列出冷卻 (括號內) 過程的熱係數。

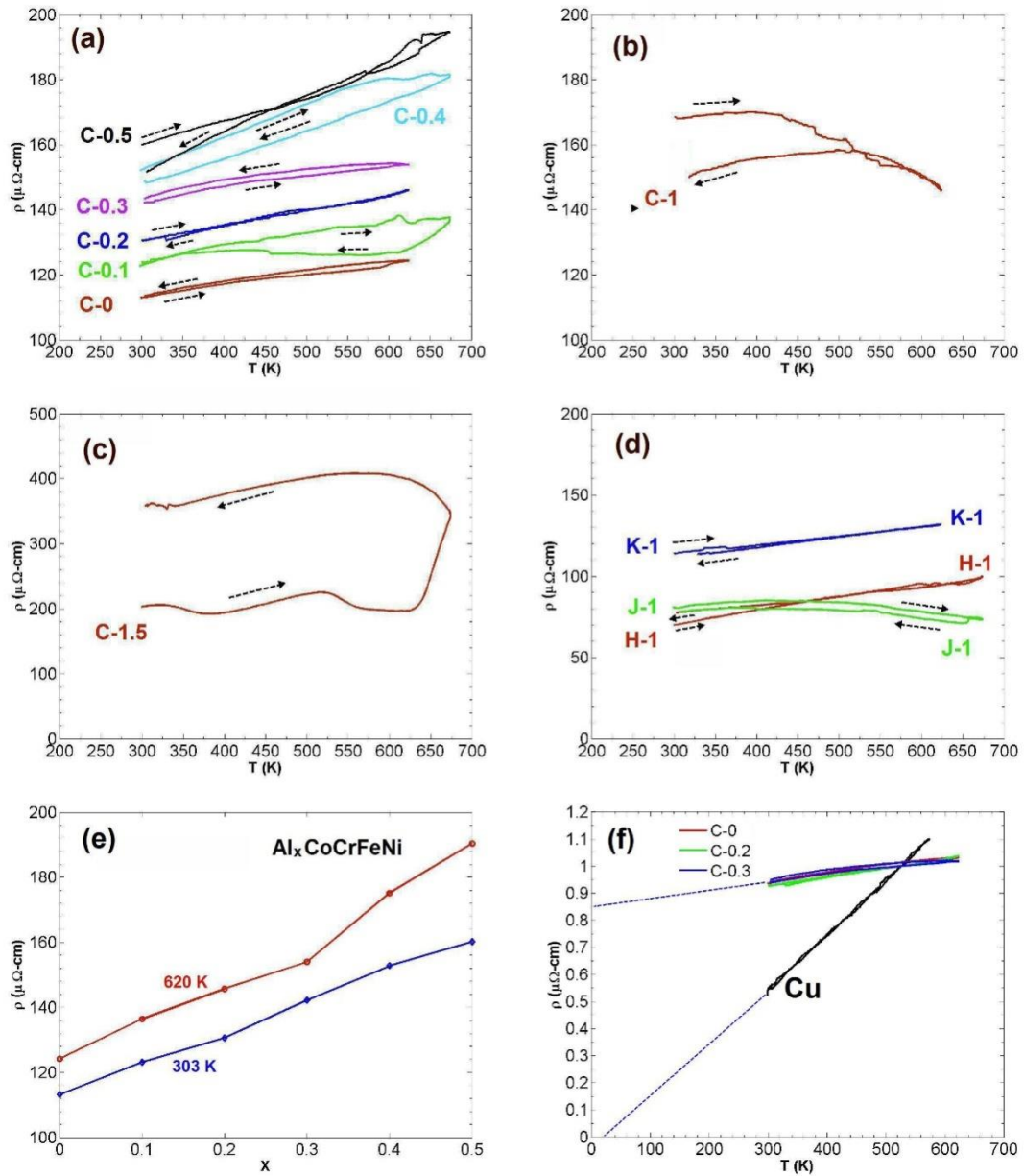


圖 5 各種合金試片電阻率(ρ)隨溫度(T)的變化; (a)合金 C-0 至 C-0.5 (b) C-1 (c) C-1.5 (d)J-1, K-1, H-1 (e)在 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 0.5$)中在 303K 和 620K 下的電阻率對莫耳比例 x 作圖, 箭頭表示合金的加熱和冷卻方向(f) C-0, C-0.2, C-0.3, C-1, Cu 線在 300K 至 673K 的溫度下的電阻與在 527K 下的電阻的比值。

表 2: 不同溫度區內加熱和冷卻(括號內)過程的電阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)與熱係數(TCR, ppm/K)。 $\rho_{298\text{ K}}$ 表示在 298K 電阻率。

Alloys	$\rho_{298\text{ K}}$	298 K-498 K	498 K-598 K	598 K-673 K
C-0	113.0	310.4 (361.9)	259.6 (216.7)	-
C-0.1	122.5	417.2 (91.6)	286.9 (22.9)	88.8 (1121.7)
C-0.2	130.6	363.5 (343.4)	293.3 (358.7)	-
C-0.3	142.2	293.6 (322.4)	186.5 (113.1)	-
C-0.4	152.1	670.5 (525.5)	460.5 (551.4)	81.5 (628.2)
C-0.5	160.4	434.5 (799.5)	651.5 (491.1)	674 (808.2)
C-1.0	168.5	-211.9 (-65.6)	-640 (-493.1)	-
C-1.5	203.3	464.8 (619)	-526.4* ¹ , 1457.8* ² (233.4* ³)	9694.9 (-1814.6)
H-1	70.0	1241.7 (671.9)	931.7 (625.2)	664.4 (1007.1)
J-1	81.0	184 (-177* ⁴ , 426* ⁵)	-670 (-640)	-833 (-121)
K-1	114.5	434 (503)	477 (484.5)	-

*¹ 加熱由 298.9 K 到 394.8 K; *² 加熱由 394.8 K 到 498.2 K;

*³ 冷卻由 581.8 K 到 498 K; *⁴ 冷卻由 498 K 到 382.5 K;

*⁵ 冷卻由 382.5 K 到 306.6 K.

(二)討論

根據實驗結果，回應我們的猜測:

- (1) 由 XRD 實驗發現，FCC 和 BCC 結構，有固定的晶格常數，所以我們可以認為，試片中有符合猜想中的晶格均勻排列。
- (2) 混合法則(加權平均數) 算出平均電阻率，可以估算出 $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ 電阻率，由圖(6)可見，高熵合金電阻率試片電阻大小變化倍數比上 $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ 平均電阻率，約 $3x(21/7)$ ，如果用 $\ln(n)$ 倍數來相類推則為 $2.3x(\ln 5/\ln 2)$ ，放大的電阻率是因為所謂高熵效應，這點符合我們的猜測。
- (3) 然而在 300 K to 673 K 範圍內電阻率卻接近定值，而且出現異常小的電阻率溫度效應，實驗結果呈現殘留 85% 的電阻率，這表示高熵合金的晶格有本質缺陷(Intrinsic defect)效應，而且是多元金屬元素混亂排列，造成電阻率隨溫度增加效應被平均掉，這個是本實驗試片電阻率對溫度能保持幾乎定值的原因，這個結果遠超過我們類推的簡單猜測，代表原子尺度下的電阻率計算仍充滿未知探索空間。
- (4) 從[4]可以看出，高熵合金的熱電阻係數(TCR)是非常小，跟本實驗有類似情形，代表此現象有機會可由 4.2 K 延伸至 673K。

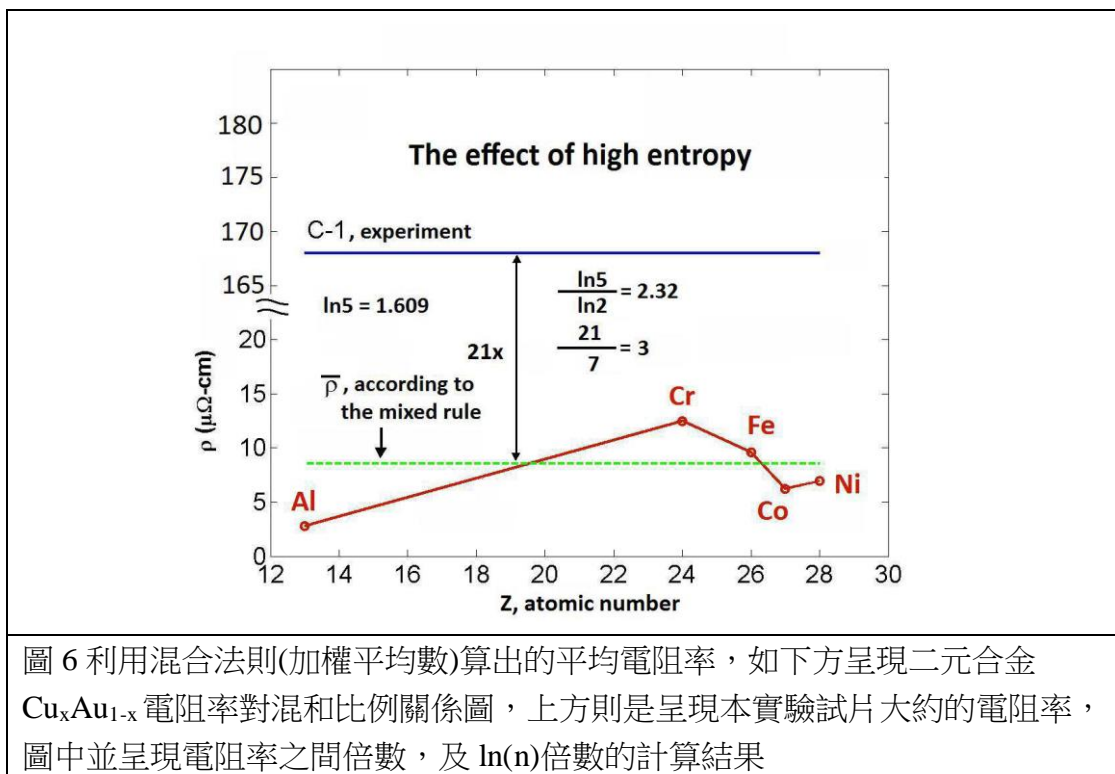


圖 6 利用混合法則(加權平均數)算出的平均電阻率，如下方呈現二元合金 $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ 電阻率對混和比例關係圖，上方則是呈現本實驗試片大約的電阻率，圖中並呈現電阻率之間倍數，及 $\ln(n)$ 倍數的計算結果

四、結論與應用

多元之後的合金電阻率變化，的確有放大的效果，放大的電阻率是因為所謂高熵效應，這點符合我們的猜測，然而在 300 K to 673 K 範圍內電阻率卻接近定值，而且出現異常小的電阻率溫度效應，這表示高熵合金的晶格有所謂本質缺陷 (Intrinsic defect) 效應，而且是利用多元金屬元素混亂排列，造成電阻率隨溫度增加效應被平均掉，未來在應用上來考慮，可以利用此合金電阻率來當作電阻度量衡標準，或者是軍事上航空母艦的電磁炮炮管軌道，增加炮管使用壽命等，有許多軍事上絕佳的用途。

五、參考文獻

[1] C. Kittel, Int. to Solid State Phys., 6th ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1980), pp. 612-613.

[2] J. W. Yeh, S. K. Chen, 2004, High-entropy alloys, Scientific Developments, Vol. 377, May. (In Chinese)

[3] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, S. Y. Chang, 2004, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, Adv. Eng. Mater. 6, 299-303.

[4] Swe-Kai Chen, Yih-Farn Kao, 2012, Near-constant resistivity in 4.2 - 360 K in a B2 Al_{2.08}CoCrFeNi, AIP Advances 2, 012111.

[5] Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen, Ting-Jie Chen, Po-Chou Chu, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, 2010, Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys, Journal of Alloys and Compounds 509, 1607-1614.

【評語】 160026

高熵合金是一個重要的材料，參賽者能具物理電阻率的特性做
詳細的測量分析和探討其變因，是一件優秀的作品。