國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系

博士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

高強度Al-Cu-Mg-(Ag)鋁合金與輕量化CoCrNi-(Si)中熵合金之顯微結構與機械性質研究

Microstructures and Mechanical Properties Investigations on High-Strength Al-Cu-Mg-(Ag) Aluminum Alloys and Light-Weight CoCrNi-(Si) Medium Entropy Alloys

戴正凌

Cheng-Ling Tai

指導教授：楊哲人 博士

Advisor: Jer-Ren Yang, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July 2024

doi:10.6342/NTU202402844

國立臺灣大學博士學位論文

口試委員會審定書

DOCTORAL DISSERTATION ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

（論文中文題目）
(Chinese title of Doctor's Thesis)

高強度 Al-Cu-Mg-(Ag) 鋁合金與輕量化 CoCrNi-(Si)中熵合金之顯微結構與機械性質研究

（論文英文題目）
(English title of Doctor's Thesis)

Microstructures and Mechanical Properties Investigations on High-Strength Al-Cu-Mg-(Ag) Aluminum Alloys and Light-Weight CoCrNi-(Si) Medium Entropy Alloys

本論文係 **戴正凌** F08527007 在國立臺灣大學材料科學與工程學系完成之博士學位論文，於民國 113 年 07 月 29 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Graduate Institute of Materials Science and Engineering on 29 July 2024 have examined a Doctoral Dissertation entitled above presented by **Cheng-Ling Tai** F08527007 candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員
Oral examination committee:

楊哲人 楊哲人
（指導教授 Advisor）

李勝隆 李勝隆

蕭健男 蕭健男

王涵聖 王涵聖

陳志遠 陳志遠

蘇德徵 蘇德徵

鍾采甫 鍾采甫

（所、學位學程）主管 Director：蔡豐羽 蔡豐羽

誌謝

不知不覺進入 PT group 已經過了五年。首先不免俗但依舊真誠地感謝我父母戴先生和邱小姐在我說出我想讀博班時沒有一絲一毫地反對或質疑，相反地，支持我讓我放手做想做的事，也因此成就了已經 27 歲但還是充滿學生氣息的我。再來特別感謝楊哲人老師在我一開始接觸實驗室時就熱情地跟我介紹雙晶，並帶領我進入原子級的世界，並且在我申請各種國外實習與研討會時無條件支持我，以及常常被我追著修改 paper，成就了看似履歷很好的我，十分榮幸能加入老師的實驗室。再來就是鋁合金戰隊老大采甫學長，陰錯陽差之下被學長說服做鋁合金，從一開始 TEM 的教學到後續申請獎學金以及發表 paper 技巧，從學長身上學到了許多，之後在請鍾教授多指教。接著是一進來實驗室帶著我們做實驗的佑諠、思妤及昱維，感謝你們協助我們學習實驗室的各種儀器及考古題支援，讓我們開心度過碩一菜鳥期。再來是梓敬學長，雖然在讀博班之後變學弟了，但你是我遇到實驗、課業及各種問題時第一個想到能諮詢的人，有曹博在的實驗室特別令人放心，如今雖然我走了但你還在哈哈哈，請你趕快畢業。柏翰學長身為實驗室大柱子跟材料系八卦中心帶著我們嘗試各種實驗，到後來變成 spectra 300 博後，總是能讓我放心不調光直接使用，可惜事務繁忙偶爾會覺得少了你的幽默。接著就是同期的一堆人了，首先是逕博同胞家俊跟仕淵，你們兩個先逕博是我逕博的原因之一，事實也證明有兩個給力又能一起歡笑的伙伴多麼重要，認識你們是我讀博班最大的收穫之一，雖然

doi:10.6342/NTU202402844

疫情讓我們前期都沒辦法出國開會，但每次說走就走的吃貨行程還是歷歷在目，幸好後期除了出國開會，偶爾也會相約出國。銘奕、有銘、侑霖及宥瑄碩一同期們請好好檢討，都要找以前的誌謝才想起你們的名字怎麼寫，懷念跟你們一起修課跟做實驗的日子，或者其實沒有，銘奕先在這邊感謝你幫我寫歌了。學弟妹們家豪、承哲、忠威、伯叡、廷融、宜嫻、炯源、冠名、翔琳、書誠、泓任、雨蓁和詩雅，有因為疫情也有因為後來我大部分都在國外，跟各位相處時間比較少，但還是很開心認識你們，祝大家畢業後都順利賺大錢。這邊多感謝一下書誠好了，謝謝你都會把我實驗上的想法加以實踐，即使有時候工作量很大，都還是開心(?)去做出完整的分析。感謝系辦各位在需要時幫我處理許多事情及陳先生呂小姐賢伉儷在實驗上與報帳上幫助我許多。最後感謝女友書嫻陪伴我度過艱難(?)的博士生涯，陪我寫paper 陪我吃喝玩樂甚至陪我到國外實習，寫少一點免得審核不通過，希望你之後不要跟我分手讓我這段成為把柄。

另外感謝各個口委李勝隆教授、鍾采甫教授、蕭健男博士、蘇德徵教授、陳志遠教授及王涵聖博士提出了許多建議讓我能做修正並有所進步。還有感謝多次讓我去 NIMS 實習的 Ohmura 教授及幫我做無數臨場變形 TEM 實驗地 Ii-san，雖然你們看不懂，但還是謝謝你們的幫助讓我完成這本博士論文。並感謝財團法人國防工業發展基金會提供獎學金讓我能專注於實驗。

doi:10.6342/NTU202402844

中文摘要

本研究探討材料之微觀結構與機械性質之間關連性，主要以鋁合金與中熵合金作為研究對象。鋁合金採用二系列鋁合金(Al-Cu-Mg)，研究添加微量 Ag 與否對各個時效階段中析出物之形成與材料強度之影響。透過穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)觀察時效初期、尖峰時效、過時效與長時間時效之析出物演化過程，如尺寸、形貌與分布情形。並藉由高解析掃描穿透式電子顯微鏡(High Resolution- Scanning Transmission Electron Microscope, HR-STEM)解析奈米析出物之原子級結構，深入了解各個析出物，搭配電子能量損失光譜(EELS)定量分析析出物之體積佔比。接著透過拉伸試驗測試個時效階段之機械性質，結合微結構分析，深入了解析出物對材料機械性質之影響。

研究發現，添加 Ag 後產生之 Ω 相能大幅提升材料強度。除了本身具有熱穩定性外，Ω 相的形成能在 11 小時至 18 小時階段抑制 S 相粗化，使材料於過時效階段能維持強度。透過研究團簇物發現，其原因為大量生成之 Ω 相能加速消耗鋁基地中的 Cu-Mg 團簇物，使 S 相不易粗化。透過此實驗發現 Ω 相與 S 相之競爭關係，故進一步研究了 AA2040 Al-5.1Cu-1.0Mg-0.4Ag 高強度鋁合金中，其於不同時效時間點進行溫成形模擬對材料顯微結構與機械性質所造成之影響，觀察何種熱處理將表現出最佳性質。時效溫度 200 °C 下分別於時效前 (5 %-1h)、預時效 20 分鐘 (20 min-5 %-40 min)、40 分鐘 (40 min-5 %-20 min)與時效結束後進行 5 %壓縮

doi:10.6342/NTU202402844

變形 (1h-5 %)，四種條件總時效時間均為一小時，觀察其強度變化與對應微結構。結果顯示與一般時效強化材料相反，時效前之變形會降低此材料強度。透過 Ω 相體積分率與 S 相數量分率統計發現，時效前進行變形將抑制 Ω 相生成，導致強度下降。而 40 min-5%-20 min 表現出最高強度，表示於時效後期進行溫成形模擬，能導入差排加速後續時效中 S 相析出，且時效時間短不會導致粗化，結合 Ω 相貢獻，將達到最高強度。

本論文下半部分為 CoCrNi 中熵合金之研究。由於其低溫下能以變形雙晶作為變形手段，故有極佳強度與延展性，可應用於極地抑或是太空中。本研究探討了添加矽將此材料輕量化之餘，其對圍觀結構與機械性質之影響，主要利用臨場變形穿透式電子顯微鏡(in-situ TEM)進行研究。研究發現添加矽能有效降低疊差能。相較於 CoCrNi 中熵合金於 110 方向單晶變形以差排滑移作為主要機制，CoCrNi-Si 中熵合金能於降伏強度後產生變形雙晶阻礙差排移動，提升加工硬化率。此外，由於目前極具爭議之短距有序結構是否對強度提升有幫助，本實驗透過 in-situ TEM 對此進行研究。發現均勻分布之短距有序結構能使 CoCrNi 中熵合金整體變形均勻，並且於劇烈變形後產生變形雙晶，有效提升材料強度

關鍵字：AA2024 鋁合金、微量銀添加、熱穩定 Ω 相、S 相、溫成形、高解析掃描式穿透電子顯微鏡、CoCrNi 中熵合金、矽添加、臨場壓縮穿透式電子顯微鏡、短距有序結構、變形雙晶

doi:10.6342/NTU202402844

Abstract

In this dissertation, the study explores the correlation between microstructure and mechanical properties of materials, with a primary focus on aluminum alloys and medium entropy alloys. The research specifically delves into the examination of 2xxx aluminum alloys (Al-Cu-Mg) and assesses the impact of introducing minor quantities of Ag on precipitate formation and material strength throughout various stages of the ageing process. The observations of precipitate evolution, size, morphology, and distribution, were conducted using Transmission Electron Microscopy (TEM) at early, peak, over-ageing, and prolonged ageing stages. The atomic structure of nano-precipitates was analyzed through High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy (HR-STEM), and the volume fraction of precipitates was quantitatively assessed using EELS. Mechanical properties were evaluated at each stage through tensile tests, establishing correlations with microstructural analyses to comprehend the strengthening effects of distinct precipitates on the alloys.

The present study reveals that the introduction of Ag results in the significant enhancement of material strength, primarily attributed to the formation of the Ω phase. The Ω phase, besides demonstrating thermal stability, effectively consumes abundant Cu-Mg clusters, thereby impeding the coarsening of the S phase from 11 hours to 18 hours, consequently maintaining material strength during the over-ageing stage. The competitive relationship between the Ω phase and S phase is identified, leading to an exploration of the effects of simulated warm forming at different ageing timings on the microstructure and mechanical properties of the AA2040 Al-5.1Cu-1.0Mg-0.4Ag high-strength aluminum alloy. Four distinct combinations of warm forming and artificial ageing (5%+1h, 20 min+5%+40 min, 40 min+5%+20 min, and 1h+5%) were examined to

doi:10.6342/NTU202402844

observe the strength improvement and corresponding microstructure. In contrast to conventional age-hardening materials, pre-strain resulted in reduced the alloy's strength. The study concludes that the 40 min+5%+20 min sample exhibited the highest strength, attributed to the combined effects of Ω and S phases.

The subsequent section of this dissertation focuses on the equiatomic CoCrNi medium entropy alloy (MEA). This alloy, exhibiting excellent strength and high ductility due to the formation of deformation twins at crogenic temperatures, holds potential applications in polar districts or outer space. The investigation extends beyond the lightweight effect, examining the influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of CoCrNi MEA through in-situ deformation transmission electron microscopy (in-situ deformation TEM). The findings indicate that Si addition effectively reduces stacking fault energy. Deformation in CoCrNi MEA, when subjected to a single crystal under the 110 direction, primarily involves dislocation movement. In contrast, CoCrNi-Si MEA deforms through deformation twins due to its low stacking fault energy, significantly enhancing strength. The study also addresses the ongoing debate regarding the contribution of short-range order structure (SRO) to strength, finding that the formation of SRO promotes more uniform deformation. Additionally, as strain increases, the generation of deformation twins contributes substantially to strength improvement.

Keywords: AA2024 aluminum alloys; Minor Ag addition; Thermally stable Ω phase; S phase; Warm forming; High resolution scanning transmission electron microscopy; CoCrNi medium entropy alloy; Si addition; In-situ deformation transmission electron microscope (TEM); Short-range order; Deformation twin

doi:10.6342/NTU202402844

First-Authored Publications Addressed in This Thesis

Published

1. **Tai, C. L.**, Lin, Y. X., Tseng, C. Y., Chung, T. F., Yang, Y. L., Tsao, T. C., ... & Yang, J. R. (2024). Effects of different combinations of artificial ageing and warm forming on Ω phase and S phase evolutions in an Al-5.1 Cu-1.0 Mg-0.4 Ag high strength aluminum alloy. Materials Science and Engineering: A, 146254.
2. **Tai, C. L.,** Chen, M. C., Chung, T. F., Yang, Y. L., Lee, S. L., Tsao, T. C., ... & Yang, J. R. (2023). The nano-structural characterization of Ω and S phases in Al-5.1 Cu-1.0 Mg-(0.4 Ag) AA2024 aluminum alloys. Materials Science and Engineering: A, 145361.
3. **Tai, C. L.**, Pua, Y. M., Chung, T. F., Yang, Y. L., Chen, H. R., Chen, C. Y., ... & Yang, J. R. (2023). The effect of minor addition of Mn in AA7075 Al–Zn–Mg–Cu aluminum alloys on microstructural evolution and mechanical properties in warm forming and paint baking processes. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 6(4), 521-533.

In revision

1. **Tai, C. L.**, You, J. D., Chen, J. J, Liang, S. C., Chung, T. F., Yang, Y. L., II, S., Ohmura, T., Zheng, X. Y., ... & Yang, J.R. In-situ transmission electron microscopy investigation of the deformation mechanism in CoCrNi and $CoCrNiSi_{0.3}$ nanopillars. Scripta Materialia.

doi:10.6342/NTU202402844

Contents

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

List of Figures

Chapter 2 – General Literature Review

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

Chapter 3 – General Experimental Procedures

Chapter 4 – Investigations of Evolutions of Ω and S phases and Mechanical Properties in low Cu/Mg weight ratio Al-Cu-Mg-(Ag) aluminum alloys

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

doi:10.6342/NTU202402844

List of Tables

doi:10.6342/NTU202402844