

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



基於 COMSOL 多物理模擬以及 CALPHAD 方法探討

CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金凝固和熱傳分析問題

Analysis of Solidification and Heat Transfer Problems of CoCrNiSi<sub>0.3</sub>

Medium-Entropy Alloy with COMSOL Multiphysics

and CALPHAD Method

李晨愷

Chen-Kai Lee

指導教授：蘇德徵 博士

Advisor: Te-Cheng Su, Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July, 2023



# 國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

論文中文題目：基於 COMSOL 多物理模擬以及 CALPHAD 方法探討 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金凝固和熱傳分析問題

論文英文題目：Analysis of Solidification and Heat Transfer Problems of CoCrNiSi<sub>0.3</sub> Medium-Entropy Alloy with COMSOL Multiphysics and CALPHAD Method

本論文係李晨愷君(R10527014)在國立臺灣大學材料科學與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 112 年 7 月 12 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：蘇德徵 薛人愷  
(指導教授)

薛人愷 薛人愷

陳俊杉 陳俊杉

系主任、所長 蔡豐羽 蔡豐羽 (簽名)



國立臺灣大學  
學位論文學術倫理暨原創性聲明書

- 本人已經自我檢核，確認無違反學術倫理情事，論文倘有造假、變造、抄襲、由他人代寫，或涉其他一切有違著作權及學術倫理之情事，及衍生相關民、刑事責任，概由本人負責，概無異議。
- 本人之學位論文已確實經本校論文內容相似度比對系統檢核，內容比對相似度為  
3 % (如有需要得另補充說明)，符合系、所、學位學程自訂標準。

聲明人：李晨煌

學號：R1057014

中華民國112年7月19日

指導教授簽章：蔡綠微

共同指導教授簽章（無免）：

系所（學位學程）主管簽章：蔡豐羽

備註：110 學年度第 2 學期研究生應於繳交學位論文前完成論文相似度比對作業，並將本聲明書送交指導教授及系、所、學位學程主管簽章，本聲明書正本由各系、所、學位學程留存備查。



## 致謝

時光飛逝，轉眼間也到了要畢業的日子，在研究所的這段期間許多人給予我建議與協助交織其中，我想向他們表示由衷的感謝。首先，要感謝我的指導老師蘇德徵教授，給予我深入學習與研究的機會。他不僅願意傾聽我的實驗想法，也提供寶貴的建議。在所需的教學或研究資源方面，他總是樂意幫忙籌措與協調。

同樣感謝口試委員-薛人愷教授與陳俊杉教授，他們在審查時指出了研究中的盲點與不足之處，使我得以學習更周全謹慎地思考。

另外，我還要特別感謝我的指導老師李正中，他熱情洋溢的教學讓我漸漸學會走向研究之路。同樣感謝施劭儒教授，總是樂於與我談心，在我迷茫時給予指引。

這份成果要獻給我的父母和家人，謝謝你們在我忙於研究時默默關心與支持，在我需要協助時給予大力幫忙。還要感謝我的女友 Lydia，謝謝妳哪怕在英國留學也不厭其煩的成為我的精神支柱傾聽我的一切並給予我陪伴，讓我在求學過程以及完成論文的期間給予我支持和鼓勵。

在過去兩年的研究生涯中，我感到非常幸運能有這群實驗室夥伴。謝謝亦揚、懷壬、政豪等熱心的教導和無私的幫助。還有姚靈鑑、國民法官凱富哥、大姐頭姿羽、奶牛大亨凱裕、凍寧茶戰神柏宏、菸草商浩銓、蠶寶寶帛軒、酒國英雄子耘、外交官蛤蜊等，我們共同努力，相互扶持。一起的學術討論、面對困難、談心、烤肉、露營、環島、熱炒夜唱都是美好的回憶，讓我在研究之餘能排解煩悶之情。希望未來再次相聚時，能一起回憶當初的點滴，一起笑著當初的奮鬥與歡樂。

最後，感謝所有我來不及感謝的人和事物，你們的存在是我最大的幸運，期望在不久的將來我們能夠學以致用在各自的領域中發光發熱，祝福大家未來心想事成健健康康有個快活的人生。

中華民國 112 年 7 月 李晨愷 謹誌



## 摘要

CoCrNi 中熵合金具有優異的強度和延展性，在低溫環境下強度高達 1.3GPa 和超過 70% 的延展率，且發現 CoCrNi 系中熵合金有比 CoCrFeMnNi 之 Cantor Alloy 還更低的疊差能，在低溫受到快速變形時能產生大量的變形雙晶，使得其低溫延性遠優於其他的金屬。因此以 CoCrNi 系中熵合金為基底，開發輕量化與高降伏強度之合金為目前重要的研究方向。添加價錢合宜以及質輕的元素如 Al 或 Si 等，形成輕量型高熵合金 CoCrNi(Si/Al)，不僅能減少合金整體的熔配成本和重量密度，如添加量適當，其產生的第二相能有效增加降伏強度。過去研究利用小批量的真空電弧再熔融技術，研究 Al 或 Si 的添加固溶及第二相強化 CoCrNi 中熵合金的程度。但為了拓展輕量型高熵合金應用如工業級低溫抗衝擊合金板材製造，必須研究由工業級真空澆鑄、氬氣保護澆鑄或精密鑄造方胚或扁胚之凝固微結構特性，以讓輕量型高熵合金的優異性能產生出實際價值。

本研究添加 Si 來輕量化 CoCrNi 中熵合金精密鑄造方胚時，對凝固組織、熱傳現象、元素偏析以及均質化動力學進行實驗研究以及模擬探討。這些鑄造微結構的訊息強烈地影響鑄態金屬的機械性質和後續均質化熱處理的所需時間，故應理解輕量化 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金所使用的製程技術之熱傳特性，並且研析驗證製程特性、冷卻速率和凝固微結構的連結，以利後續藉由理論模擬預測來減少實驗試製的成本。而研究過程使用到 Thermo-Calc 軟體所推出最新高熵合金數據庫 TCHEA6 以及 Thermo-Calc DICTRA 模組計算以獲得更可靠的參數組，其預測參數後續將應用於 COMSOL Multiphysics® 宏觀暫態熱傳以及介觀尺度相場模型的建立。

本研究針對低缺陷且適合後續塑性加工的 9 cm × 9 cm × 3 cm 精密鑄造方胚之微結構。經過比較此精密鑄造方胚或真空電弧再熔融取得鑄態試片以及其均質化後試片之結果，我們發現精密鑄造方胚的二次枝晶臂間距約為 170 μm，明顯高於真空電弧再熔融試片的 25 μm，這結果使得精密鑄造方胚要花超過 12 小時的時間於 1100°C 均質化。由於相關 CoCrNi 中熵合金的凝固特性文獻有限，我們也藉由統整 Cantor alloy 和鎳基超合金相關精密鑄造凝固學理探討文獻，反推精密鑄造方胚和真

空電弧再熔融的冷卻速率各落在  $0.018 - 0.05 \text{ K/s}$  和  $2.75 - 5.94 \text{ K/s}$  之間。

宏觀熱傳模型方面，我們利用 COMSOL Multiphysics® 軟體模擬精密鑄造方胚製程，並針對陶瓷模與銅模、陶瓷模厚及模溫進行分析，由於意鑫方胚與林新智實驗室自熔材所使用的模具分別為陶瓷模具與銅模具，因此我們分別將兩種模具之基本參數輸入其中銅模的熱導率為  $400 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  而陶瓷模之熱導率為  $1.22 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ，而在高的熱導率下金屬熔湯倒入模具中使其可以快速降溫，進而形成較細小的樹枝晶顯微結構。另外，為了比較陶瓷模厚  $1 \text{ mm}$  與  $4 \text{ mm}$  之差異，我們取方胚的四分之一位置且  $t = 350 \text{ s}$  進行冷卻速率以及溫度梯度的比較，其中  $4 \text{ mm}$  陶瓷模之冷卻速率與溫度梯度分別為  $0.73 \text{ K/s}$  和  $4.13 \text{ K/mm}$ ，而  $1 \text{ mm}$  陶瓷模之冷卻速率與溫度梯度分別為  $1.12 \text{ K/s}$  和  $4.6 \text{ K/mm}$ ，可發現  $4 \text{ mm}$  陶瓷模的溫度梯度和冷卻速率皆約比  $1 \text{ mm}$  陶瓷模還低，由此可知陶瓷模具厚度的增加會降低冷卻速率進而使凝固時間增加。

而在介觀尺度方面，我們仍使用 COMSOL Multiphysics® 軟體建立長  $18 l_0$ 、寬  $18 l_0$  塊材之邊界，其中  $l_0 = 852 \mu\text{m}$  為特徵長度，為簡化模型我們以 CoCrNi 作為溶劑 Si 為溶質，並透過增加成核點使生長方式接近於等軸晶。本研究我們透過改變其凝固初始溫度  $T_0$ ，觀察不同過冷度  $T_0 = 0$  以及  $T_0 = 0.1$  的情況下樹枝晶的生長情形，其結果顯示隨著過冷度的增加，為了使溶質能夠更快速的擴散至液相，因此需要長出更多二次枝臂甚至三次枝臂以加速 Si 原子的排出，進而使樹枝晶較為細小。另外，為量測二次枝臂間距大小，我們透過 COMSOL 模擬軟體沿著 scan-line 方向分析溶質原子(Si)的濃度分佈，再藉由量測 Si 濃度曲線波峰與波峰之距離取平均得到平均二次枝臂間距大小，其模擬結果  $T_0 = 0$  與  $T_0 = 0.1$  分別為  $164.7 \pm 81.9 \mu\text{m}$  以及  $177.13 \pm 75.8 \mu\text{m}$ ，模擬結果與實驗端測量結果  $170 \pm 30 \mu\text{m}$  吻合。

宏觀尺度暫態熱傳模型以及介觀尺度相場方法模擬枝晶凝固，能合理地再現潛熱釋放與熱逸散、四重對稱枝晶生長以及溶質微觀偏析現象。後續研究可在實驗與模擬方面持續使用 Thermo-Calc 分析比較不同輕量型高熵合金，以幫助最佳化工業級製造高熵合金凝固與均質化過程的熱傳、質傳和相變化行為，並且在介觀尺度相場模擬方面持續在 COMSOL Multiphysics® 軟體中進行以非等溫條件凝固以觀察樹枝晶結構演變以及溶質微觀偏析現象，所驗證的計算模型能在低成本之下進行更多且更系統性的參數變異，幫助為輕量型高熵合金凝固製程與均質化熱處理微結構

控制建立理論模型。

關鍵字：凝固組織、均質化熱處理、計算相圖熱力學分析、有限元素、熱傳模型、  
介觀尺度相場模擬





## Abstract

CoCrNi high-entropy alloys exhibit excellent strength and ductility, with high strength of up to 1.3 GPa and over 70% elongation at low temperatures. It has been found that CoCrNi-based high-entropy alloys have lower stacking fault energy than the CoCrFeMnNi-based Cantor Alloy, resulting in the generation of a large number of deformation twin boundaries at low temperatures during rapid deformation. This property gives it superior low-temperature ductility compared to other metals. Therefore, the development of lightweight and high-yield strength alloys based on CoCrNi-based high-entropy alloys is currently an important research direction. By adding cost-effective and lightweight elements such as Al or Si, a lightweight high-entropy alloy, CoCrNi(Si/Al), can be formed. It not only reduces the melting and alloying costs but also decreases the density of the alloy. The resulting second phase can effectively increase the yield strength with an appropriate amount of addition. Previous studies have employed small-scale vacuum arc remelting techniques to investigate the solubility and second-phase strengthening of CoCrNi-based high-entropy alloys with Al or Si additions. However, to expand the application of lightweight high-entropy alloys in industrial-grade low-temperature impact-resistant alloy plate manufacturing, it is necessary to study the solidification microstructure characteristics of industrial-grade vacuum casting, argon-protected casting, or precision casting billets or slabs. This will help to demonstrate the practical value of the excellent properties of lightweight high-entropy alloys.

This study used Si addition for lightweight CoCrNi-based high-entropy alloy precision casting billets. Experimental investigations and simulations were conducted to study the solidification structure, heat transfer phenomena, elemental segregation, and homogenization kinetics. The information obtained from these casting microstructures strongly influences the mechanical properties of the as-cast metal and the required time for subsequent homogenization heat treatment. Therefore, it is important to understand the thermal transfer characteristics of lightweight CoCrNiSi<sub>0.3</sub> high-entropy alloys and analyze the relationship between process characteristics, cooling rate, and solidification microstructure. This will facilitate cost reduction through theoretical simulations and predictions, reducing the need for experimental trial production. Thermo-Calc software, with the latest high-entropy alloy database TCHEA6 and the Thermo-Calc DICTRA

module, was used in the research process to obtain more reliable parameter sets. The predicted parameters will be applied to the establishment of macroscopic transient heat transfer and mesoscale phase field models in COMSOL Multiphysics®.

In this study, the microstructure of a low-defect and suitable for subsequent plastic processing  $9\text{ cm} \times 9\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  precision casting billet was examined. By comparing the results of the precision casting billet with the as-cast specimens obtained from vacuum arc remelting and their homogenized counterparts, it was found that the secondary dendrite arm spacing in the precision casting billet was approximately  $170\text{ }\mu\text{m}$ , significantly higher than the  $25\text{ }\mu\text{m}$  in the vacuum arc remelted specimens. This resulted in a homogenization time of over 12 hours at  $1100^\circ\text{C}$  for the precision casting billet. Due to the limited literature on the solidification characteristics of related CoCrNi-based high-entropy alloys, a comprehensive study of the solidification science of Cantor alloys and nickel-based superalloys was conducted to infer the cooling rates of the precision casting billet and vacuum arc remelting, which fell between  $0.018 - 0.05\text{ K/s}$  and  $2.75 - 5.94\text{ K/s}$ , respectively.

In terms of macroscopic heat transfer modeling, we utilized COMSOL Multiphysics® software to simulate the precision casting billet process. We analyzed the effects of ceramic molds versus copper molds, ceramic mold thickness, and mold temperature. The copper mold used in the TCA billet had a thermal conductivity of  $400\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , while the ceramic mold had a thermal conductivity of  $1.22\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . The copper mold's high thermal conductivity allowed for the molten metal's rapid cooling, resulting in a finer dendritic microstructure. Additionally, to compare the differences between ceramic mold thicknesses of  $1\text{ mm}$  and  $4\text{ mm}$ , we selected the quarter position of the billet. We analyzed the cooling rate and temperature gradient at  $t=350\text{ s}$ . The cooling rate and temperature gradient for the  $4\text{ mm}$  ceramic mold were found to be  $0.73\text{ K/s}$  and  $4.13\text{ K/mm}$ , respectively, while for the  $1\text{ mm}$  ceramic mold, they were  $1.12\text{ K/s}$  and  $4.6\text{ K/mm}$ . It was observed that the temperature gradient and cooling rate were lower for the  $4\text{ mm}$  ceramic mold than the  $1\text{ mm}$  ceramic mold, indicating that increasing the ceramic mold thickness reduced the cooling rate and extended the solidification time.

In terms of mesoscale modeling, we also used COMSOL Multiphysics® software to establish a boundary for a rectangular block of size  $18\text{ }l_0 \times 18\text{ }l_0$ , where  $l_0 = 852\text{ }\mu\text{m}$  is the characteristic length. To simplify the model, we used CoCrNi as the solvent and Si as the solute, and we increased the nucleation sites to achieve an equiaxed dendritic growth

mode. In this study, we varied the initial solidification temperature  $T_0$  to observe the growth behavior of dendritic structures under different degrees of undercooling ( $T_0=0$  and  $T_0=0.1$ ). The results showed that as the undercooling increased, more secondary and even tertiary branches needed to grow to facilitate faster diffusion and expulsion of Si atoms, resulting in finer dendritic structures. Furthermore, we analyzed the concentration distribution of Si atoms along a scan line using COMSOL software to measure the interdendritic spacing. We obtained the average interdendritic spacing by measuring the distances between the peaks of Si concentration curves. The simulated results for  $T_0=0$  and  $T_0=0.1$  were  $164.7 \pm 81.9 \mu\text{m}$  and  $177.13 \pm 75.8 \mu\text{m}$ , respectively, which aligned with the experimental measurement of  $170 \pm 30 \mu\text{m}$ .

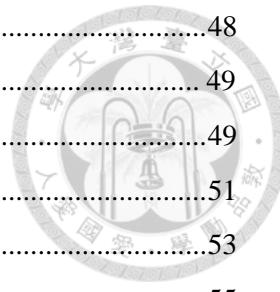
The macroscopic transient heat transfer model and mesoscale phase field method successfully simulated dendritic solidification, capturing latent heat release, thermal dissipation, quadruple symmetry dendritic growth, and solute microsegregation phenomena. Future research can continue using Thermo-Calc for experimental and simulation analysis to compare lightweight high-entropy alloys. This will aid in optimizing the thermal transfer, mass transfer, and phase transformation behaviors during solidification and homogenization processes in industrial-scale manufacturing of high-entropy alloys. Further mesoscale phase field simulations can be performed in COMSOL Multiphysics® under non-isothermal conditions to observe dendritic structure evolution and solute microsegregation phenomena. The validated computational models allow for the cost-effective exploration of a wider range of parameters, facilitating the establishment of theoretical models for controlling solidification and homogenization microstructures in lightweight high-entropy alloy processes.

**Keywords:** solidification microstructure, homogenization heat treatment, calculate phase diagram thermodynamic analysis, finite elements, heat transfer model, mesoscopic scale phase field simulation

# 目錄



摘要 .....	i
Abstract .....	iv
目錄 .....	vii
代號表 .....	xiv
Chapter 1 前言 .....	1
Chapter 2 文獻回顧 .....	3
2.1 高熵合金與中熵合金介紹 .....	3
2.1.1 高熵合金 .....	3
2.1.2 中熵合金 .....	5
2.1.3 中熵合金添加輕量型元素 .....	7
2.2 高熵合金鑄造及熱處理機械性質研究 .....	10
2.2.1 熔模精密鑄造 .....	10
2.2.2 鑄造模具對鑄件的影響與 Chvorinov's rule .....	12
2.2.3 鑄造微結構和機械性質研究 .....	14
2.2.4 高熵合金鑄造態偏析與均質化熱處理 .....	18
2.2.5 Scheil 凝固 .....	21
2.3 有限元素分析求解偏微分方程組 .....	23
2.3.1 COMSOL Multiphysics® 介紹 .....	23
2.3.2 數值方法 .....	24
2.3.3 宏觀暫態熱傳模型 .....	26
2.3.4 介觀相場模型 .....	29
Chapter 3 實驗步驟與方法 .....	38
3.1 研究流程 .....	38
3.1.1 實驗材料製備與均質化熱處理 .....	39
3.1.2 成分分析 .....	40
3.1.3 顯微結構觀察與分析 .....	41
3.2 Thermo-Calc 相圖模擬軟體 .....	42
3.2.1 Thermo-Calc 基本介紹與操作 .....	42
3.2.2 準二元平衡相圖 .....	44
3.2.3 Scheil 凝固相圖 .....	46



3.2.4 擴散動力學模擬.....	48
3.3 宏觀尺度暫態熱傳模型模擬方法 .....	49
3.3.1 热傳模組建立步驟.....	49
3.3.2 热傳偏微分方程與邊界條件設定.....	51
3.3.3 精密鑄造陶瓷模溫與模厚分析.....	53
3.3.4 精密鑄造陶瓷模具與銅模具分析.....	55
3.4 介觀尺度相場模型模擬方法 .....	56
3.4.1 介觀尺度相場模型建立.....	56
3.4.2 相場模型偏微分方程、使用參數與邊界條件設定.....	57
3.4.3 過冷度對顯微結構分析.....	61
3.4.4 二次枝臂間距量測.....	63
Chapter 4 實驗結果與討論.....	64
4.1 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 材料微結構觀察與熱處理微結構演進.....	64
4.1.1 相同合金配比下不同材質的模具微結構差異 .....	64
4.1.2 EPMA 定性定量分析結果.....	66
4.1.3 均質化熱處理.....	68
4.2 Thermo-Calc CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 材料性質預測 .....	71
4.2.1 準二元平衡相圖與 Scheil 凝固結果 .....	71
4.2.2 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 熱力學參數預測結果 .....	74
4.2.3 均質化熱處理預測結果.....	75
4.3 COMSOL 宏觀尺度暫態熱傳模型模擬精密鑄造方胚熱逸散現象 .....	78
4.3.1 陶瓷模具與銅模具比較.....	78
4.3.2 陶瓷模具模厚比較.....	82
4.3.3 陶瓷模溫比較結果.....	86
4.4 COMSOL 介觀尺度相場模型模擬 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 凝固微結構 .....	90
4.4.1 過冷度對樹枝晶結構影響結果 .....	90
4.4.2 二次枝臂間距大小之預測結果與實驗結果對比 .....	95
Chapter 5 結論 .....	97
Chapter 6 未來工作 .....	99
Chapter 7 參考文獻 .....	100

# 圖目錄

圖 2.1-1 不同 $x$ 值的 CuCoNiCrAl $x$ Fe 合金體系的硬度和晶格常數：(A) CuCoNiCrAl $x$ Fe 的硬度合金，(B) FCC 相的晶格常數，(C) BCC 相的晶格常數[8]..	4
圖 2.1-2 CoCrNi MEA 分別在 293 K、198 K、77 K 進行拉伸試驗[20].....	6
圖 2.1-3 各種材料的降伏應力破裂韌性[20] .....	6
圖 2.1-4 (a)顯微硬度，(b)鑄造 SixCoCrNi( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )合金的壓縮曲線，(c)鑄造 CoCrNiSi $_{0.4}$ 合金的典型維氏硬度壓痕形態[2] .....	8
圖 2.2-1 陶瓷外殼熔模鑄造的基本步驟[30] .....	11
圖 2.2-2 鋁的凝固時間(a)鋼模與銅模，(b)砂模[31].....	12
圖 2.2-3 IN738LC 熔模鑄件等軸凝固過程中鑄件和模具內的溫度分佈。(a)測量位置，(b) 测量數據與計算數量之間的比較[35] .....	14
圖 2.2-4 形成晶粒的樹枝晶體的示意圖[32] .....	15
圖 2.2-5 Gulliver-Scheil 微觀偏析模型中，SDAS 體積固相分率模型的示意圖[36]	15
圖 2.2-6 不同冷卻速率下製備 CoCrFeMnNi 高熵合金的一次和二次樹枝狀臂間距[42]。 .....	16
圖 2.2-7(a) $8 \times 17 \times 70 \text{ mm}^3$ 銅模真空澆鑄尺寸與 CoCrFeNiC $_x$ 鑄錠採樣方式，(b-g)鑄造宏觀結構與碳添加量(at.%C)的關係，鑄錠寬度皆為 8 mm，圖(c)中紅色圈選處為縮孔[46]。 .....	17
圖 2.2-8(a) FeCoNiCuTi $_{0.5}$ 高熵合金凝固過冷度 $\Delta T$ 影響凝固形貌的情形，(b)Thermo-Calc® 預測 FeCoNiCuTi $_{0.5}$ 高熵合金的凝固路徑，以及(c)用相場模擬等軸樹枝晶生長與 Ti 分布，圖中白線為虛擬 EDS 直線掃描路徑[49]。 .....	19
圖 2.2-9 凝固偏析與熱處理微結構演進實驗示例：(a)感應熔煉後 Cantor Alloy (表 2.2.1 的“HEA-I”樣品) 等軸樹枝晶結構，(b)感應熔煉+真空吸鑄後樹枝晶成長異向性與鐵的偏析(表 2.2.1 的“HEA-I+SC”樣品)，(c-d)經過 1100°C 持溫(c)1 小時(HEA-I+SC+A1) 和(d)6 小時 (HEA-I+SC+A2) 均質化熱處理後鐵元素分布情形[53]。20	20
圖 2.2-10 用於推導 Scheil-Gulliver 方程式的固液界面和溶液中溶質濃度關係圖[54] .....	21
圖 2.3-1 模具內溫度為 536 °C 時，模具(a)翅片(b)底座不同部分的應力分佈[62] ..	27
圖 2.3-2 破裂陶瓷外殼[62] .....	27

圖 2.3-3 相場模擬(PFS)鎳基超合金均質化元素分布以及訂定均質化熱處理製程窗口：(a)單晶板材鎳基超合金的鉻元素偏析情形，(b)將 EPMA 測定結果轉成數位資料，以做為相場模擬的初始條件，(c-d)使用(c)EPMA 測定和(d)相場模擬板材經  $1300^{\circ}\text{C}$  持溫 1 小時均質化後鉻元素的分布情形。(e)處理介穩凝固組織的均質化製程窗口，以及(f)均質化熱處理溫度、時間與鉻元素殘餘偏析量關係之預測圖[64]。

..... 29

圖 2.3-4  $\text{Al}_{12.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Co}_{17.5}\text{Fe}_{17.5}\text{Cr}_{35.0}$  高熵合金微結構觀察與相場模擬比對研究：(a)OM 觀察粗化柱狀樹枝晶結構，(b)TEM 暗場相，奈米析出 B2 相藉由所搭配的選區繞射技術鑑定，(c-e)相場模擬 B2 相（紅色）在 BCC 基底（藍色）中粗化的過程 [65]。..... 30

圖 2.3-5 在小空間域中獲得的溶質分布結果，對應不同的冷卻速率  $1.3 \times 10^5 \text{ K/s}$ 、 $3.4 \times 10^4 \text{ K/s}$ 、 $2.1 \times 10^3 \text{ K/s}$ ，從左列到右列變化，時間為  $1.4 \text{ ms}$ [66]。 ..... 31

圖 2.3-6 在大空間域中獲得的溶質分布結果，對應不同的冷卻速率  $1.3 \times 10^5 \text{ K/s}$ 、 $3.4 \times 10^4 \text{ K/s}$ 、 $2.1 \times 10^3 \text{ K/s}$ ，從左列到右列變化，其中(a)時間為  $1.7 \text{ ms}$  而(b)、(c)時間為  $2.75 \text{ ms}$ [66]。 ..... 32

圖 2.3-7 利用相位指示函數  $p$  表達固/液界面的位置[69] ..... 33

圖 2.3-8 不同  $K$  值下在成核後，在絕熱條件下，晶體向超冷熔體生長，其中  $\delta=0.04$ [69]  
..... 34

圖 2.3-9 在不同  $\delta$  值下形成晶核之後，晶體在絕熱條件下向過冷熔體生長，其中  $K=2$ [69] ..... 35

圖 2.3-10 沿樹枝晶間的低熔點原子 Nb 的濃度變化(a)實驗結果，(b)模擬結果[70]  
..... 37

圖 3.1-1(a)意鑫塊材熱處理流程圖，(b) Lab 自熔材熱處理流程圖 ..... 39

圖 3.1-2 意鑫塊材鑄態 EDS 之 Line-scan 示意圖 ..... 41

圖 3.2-1 Thermo-Calc 基本操作圖 ..... 43

圖 3.2-2 二元相圖：(a)Ni-Co 系統，(b)Ni-Cr 系統，(c)Co-Cr 系統，(d)Ni-Si 系統，(e)Cr-Si 系統，(f)Co-Si 系統圖 ..... 44

圖 3.2-3 Thermo-Calc 相圖模擬軟體預測  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中熵合金準二元平衡相圖 ... 45

圖 3.2-4 Thermo-Calc 的 Classic Scheil 以及 Scheil with back diffusion in primary phase 的操作介面圖 ..... 47



圖 3.2-5 DICTRA 模組模擬圖 .....	48
圖 3.3-1 COMSOL 精密鑄造暫態熱傳模組建立圖 .....	50
圖 3.3-2 二維熱傳模擬幾何與 line-scan 分析示意圖:(a)1 mm 陶瓷模，(b)4 mm 陶瓷模 .....	53
圖 3.3-3 陶瓷模預熱與 COMSOL 介面圖 .....	54
圖 3.4-1 介觀相場模型建立圖 .....	56
圖 3.4-2 PDE 矩陣轉換寫入 COMSOL PDE 模塊圖 .....	59
圖 3.4-3 介觀相場模型幾何邊界條件示意圖 .....	60
圖 3.4-4 COMSOL 中無因次溫度設定界面 .....	62
圖 3.4-5 COMSOL 介觀相場模型 line-scan 示意圖 .....	63
圖 4.1-1 鑄態試片 OM 影像 (a)意鑫方胚,(b)實驗室自熔材(由林新智實驗室提供) (5X 代表物鏡倍率)。 .....	64
圖 4.1-2 不同位置意鑫鑄態試片(50X 代表物鏡乘目鏡之放大倍率) .....	65
圖 4.1-3 使用文獻[37, 38, 41, 42]對(a)意鑫鑄錠 SDAS $\cong$ 170 $\mu\text{m}$ , (b)VAR 自熔材 SDAS $\cong$ 25 $\mu\text{m}$ 的冷卻速率進行反推。 .....	65
圖 4.1-4 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 意鑫鑄態塊材與 Lab 鑄態自熔材 EPMA 分析結果(由林新智實 驗室提供)。 .....	67
圖 4.1-5 意鑫塊材的 EPMA Mapping 圖(a)鑄造時，(b)在 1100°C 下均質化 15 hr , (c) 在 1100°C 下均質化 48 hr (由林新智實驗室提供)。 .....	69
圖 4.1-6 $\delta C$ 與均質化時間的關係曲線 (由林新智實驗室提供) .....	70
圖 4.2-1 (a)Thermo-Calc 相圖模擬軟體預測 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 中熵合金準二元平衡相圖， (b)液相線溫度對 Si 濃度關係式，(c)固相線溫度對 Si 濃度關係式 .....	72
圖 4.2-2 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 中熵合金平衡凝固與 Scheil 凝固之凝固區間準二元平衡相圖	72
圖 4.2-3 Thermo-Calc Scheil with back diffusion 凝固預測相圖 (冷卻速率 $T = 0.02$ .....	73
圖 4.2-4 Scheil 凝固條件在 1100°C 下均質化 Si 濃度曲線預測圖(其中 $t = 0$ , 在設定 SDAS=170 $\mu\text{m}$ 的情況下距離為 0~85 $\mu\text{m}$ ) .....	73
圖 4.2-5 時間相依熱力學參數模擬結果：(a)固相分率，(b)莫爾體積，(c)總擴散率， (d)熱導率，(e)密度，(f)凝固潛熱。 .....	74

圖 4.2-6 均質化預測，在 SDAS = 170 $\mu\text{m}$ 下假設 Co, Cr 和 Ni 分別在 1100°C 呈現相同的偏析：(a)Cr, (b)Co, (c)Ni, (d)Si。 .....	76
圖 4.2-7 均質化預測，在 SDAS = 170 $\mu\text{m}$ 下假設 Co, Cr 和 Ni 分別在 1100°C 呈現各自的偏析：(a)Cr, (b)Co, (c)Ni, (d)Si。 .....	77
圖 4.3-1 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場，4 mm 銅模具。 .....	79
圖 4.3-2 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場，4 mm 陶瓷模具。 .....	80
圖 4.3-3 處理時間 50 s、150 s、250 s、350 s、450 s、550 s 和 600 s 的二維線圖：(a)溫度，(b)固相分率，(c)冷卻速率。4 mm 銅模(左)、4 mm 陶瓷模(右) 所預測凝固時間大約分別為 200 s 和 500 s。 .....	81
圖 4.3-4 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場，陶瓷模具厚度為 1 mm。 .....	83
圖 4.3-5 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場，陶瓷模具厚度為 4 mm。 .....	84
圖 4.3-6 處理時間 50 s、150 s、250 s、350 s、450 s、550 s 和 600 s 的二維線圖：(a)溫度，(b)固相分率，(c)冷卻速率。陶瓷模厚 1 mm(左)、4 mm(右)所預測凝固時間大約分別為 350 s 和 500 s。 .....	85
圖 4.3-7 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場，4 mm 陶瓷模預熱至 1100°C。 .....	87
圖 4.3-8 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場，未預熱之 4 mm 陶瓷模。 .....	88
圖 4.3-9 處理時間 50 s、150 s、250 s、350 s、450 s、550 s 和 600 s 的二維線圖：(a)溫度，(b)固相分率，(c)冷卻速率。4 mm 陶瓷模預熱至 1100°C (左)、未進行預熱處理 (右) 所預測凝固時間大約分別為 400 s 和 500 s。 .....	89
圖 4.4-1 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 初始溫度 $T_0 = 0$ 相場樹枝晶模擬結果：(a) $t=0.2 \tau$ , (b) $t=0.4 \tau$ , (c) $t=0.6 \tau$ , (d) $t=0.8 \tau$ (其中 0 代表液相，1 代表固相)。 .....	91
圖 4.4-2 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 初始溫度 $T_0 = 0.1$ 相場樹枝晶模擬結果：(a) $t=0.2 \tau$ , (b) $t=0.4 \tau$ , (c) $t=0.6 \tau$ , (d) $t=0.8 \tau$ (其中 0 代表液相，1 代表固相)。 .....	92

圖 4.4-3 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 初始溫度 $T_0 = 0$ 溶質場樹枝晶模擬結果：(a) $t=0.2\tau$ ，(b) $t=0.4\tau$ ，(c) $t=0.6\tau$ ，(d) $t=0.8\tau$ （其中 scale bar 代表溶質 Si 之濃度）。	93
圖 4.4-4 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 初始溫度 $T_0 = 0.1$ 溶質場樹枝晶模擬結果：(a) $t=0.2\tau$ ，(b) $t=0.4\tau$ ，(c) $t=0.6\tau$ ，(d) $t=0.8\tau$ （其中 scale bar 代表溶質 Si 之濃度）	94
圖 4.4-5 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 濃度線掃描 結果：(a) EDS，(b) $T_0=0$ COMSOL 模擬，(c) $T_0=0.1$ COMSOL 模擬	95
圖 4.4-6 CoCrNiSi <sub>0.3</sub> 相場線掃描結果：(a) $T_0=0$ COMSOL 模擬，(b) $T_0=0.1$ COMSOL 模擬	96

## 表目錄

表 2.2-1 Laurent-Brocq 等人[53]探討 Cantor Alloy 凝固偏析樹枝晶與均質化熱處理條件統整	20
表 3.3-1 液相金屬熱力學參數	52
表 3.3-2 固相金屬熱力學參數	52
表 3.3-3 陶瓷模基本參數	55
表 3.3-4 銅模基本參數	55

# 代號表



## Roman Alphabet

A	surface area
a	side length
B	mold constant
C	concentration; concentration field
D	diffusion coefficient
d	thickness
f	phase fraction
G	temperature gradient
j	anisotropic modulus
K	dimensionless latent heat
k	thermal conductivity; partition coefficient
L	latent heat
m	manifestations of free energy
n	normal vector toward exterior
p	phase field; pressure
Q	heat flux; heat source
q	heat flux
R	gas constant; radius
S	area
T	temperature
t	time
u	fluid flow rate
V	volume; solidification rate
v	velocity

## Greek Alphabet

$\alpha$	variables related to the degree of supercooling
$\gamma$	driving force of the degree of supercooling
$\delta$	anisotropic intensity
$\varepsilon$	surface emissivity; anisotropic growth parameter
$\theta$	volume fraction; angle
$\kappa$	dimensionless latent heat
$\lambda$	dendrite arm spacing



$\rho$	density
$\sigma$	anisotropic growth parameter
$\tau$	characteristic time
$\varphi$	phase field

#### *Superscript*

$^0$	before homogenization heat treatment
$^m$	constant between zero to one
$^n$	positive constant

#### *Subscript*

$_0$	initial; inward; characteristic
$_1$	liquid phase
$_2$	solid phase; secondary
$_{amb}$	ambient
$_L$	liquid phase
$_m$	melting
$_p$	constant pressure
$_s$	solid phase
$_s$	solidification
$_{vd}$	viscous dissipation
$_z$	z-axis

#### *Accent*

$\cdot$	time derivative
$\sim$	dimensionless



# Chapter 1 前言

近年來，對 COCrNi 中熵合金的研究越來越受到關注。然而，雖然已經取得了一些有關其結構和性能的研究成果，但對於其微觀結構和相變化的深入理解仍然相對有限。因此，進一步的研究對於揭示 COCrNi 中熵合金的基本特性和潛在應用具有重要意義。

以 CoCrNi 系為基底，開發輕量化與高降伏強度之高熵合金為目前重要的研究方向[1]。添加價錢合宜以及質輕的元素如 Al 或 Si 等，形成輕量型高熵合金 CoCrNi(Si/Al)，不僅能減少合金整體的熔配成本和重量密度，如添加量適當，其產生的第二相能有效增加降伏強度[1-5]。過去研究利用小批量的真空電弧再熔融技術，研究 Al 或 Si 的添加固溶及第二相強化 CoCrNi 中熵合金的程度。但為了拓展輕量型高熵合金應用如工業級低溫抗衝擊合金板材製造，必須研究由工業級真空澆鑄、氣氛保護澆鑄或精密鑄造方胚或扁胚之凝固微結構特性，以讓輕量型高熵合金的優異性能產生出實際價值。

熱的液態金屬需要時間來失去熱量並凝固，而熱逸散的速率直接控制金屬凝固後的晶粒尺寸和枝晶臂間距。由於這些鑄造微結構的訊息強烈地影響鑄態金屬的機械性質和後續均質化熱處理的所需時間，故應理解輕量化 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金所使用的製程技術之熱傳特性，並且研析驗證製程特性、冷卻速率和凝固微結構的連結。為達成此研究目標，我們首先利用熱力學預測隨溫度變化的材料性能：除了和微結構分析結果比對第二相產生的種類、含量以及母相內成分偏析的程度之外，其凝固相變態過程潛熱釋放、熱導率與比熱等參數隨溫度的變化也作為宏觀尺度暫態熱傳模擬的參數採計依據。然後，在「COMSOL Multiphysics®CAE 模擬—多重物理耦合分析軟體」內部仿製方胚鑄造邊界條件，並透過有限元素法對暫態熱傳方程式進行求解，以預測方胚凝固過程溫度場和相分率場的變化。

本研究應用 COMSOL Multiphysics ®內附「廣義型偏微分方程」功能，輸入相場模型控制方程式以對凝固動力學固/液介面問題進行求解。由於相場模型允許通過對整個系統的一組吉布斯自由能暫態偏微分方程積分來解決問題，從而避免對界面處的邊界條件進行顯式處理[6]。相場模型不僅允許我們更了解介觀尺度熱傳、

質傳與固液介面能影響等材料輸送現象與凝固微結構演進的實時訊息，所驗證的計算模型能在低成本之下進行更多且更系統性的參數變異，幫助為輕量型高熵合金凝固製程與均質化熱處理微結構控制建立理論模型。





## Chapter 2 文獻回顧

### 2.1 高熵合金與中熵合金介紹

#### 2.1.1 高熵合金

大多數常規合金基於一種主元素。在主元素中添加不同種類的合金材料以改善其性能，形成以主元素為主的合金。例如，鋼基於 Fe，鋁合金基於 Al。但是，元素週期表中的元素數量是有限的，因此我們可以開發的合金家族也是有限的，如果我們跳出常規思維，不是從一個或兩個「基本」元素中設計合金，而是從多個元素中設計合金，我們會得到什麼？這個新概念於 1995 年首次提出，被命名為高熵合金(HEA)。高熵合金被定義為具有五種或更多原則元素的合金。每個主元素的濃度應在 5at% 到 35at% 之間。除主元素外，高熵合金還可以包含次要元素，每個元素低於 5at%。這些合金被命名為「HEA」，因為它們的液態或隨機固溶態的混合熵明顯高於傳統合金。因此，熵的影響在高熵中更為明顯[7-9]。其中，在熵的影響下歸納出了四個重要特性[10]:

1. 高熵效應：高熵效應傾向於形成穩定的高熵相例如固溶體，首先由葉均蔚教授所提出，然而因為金屬間化合物的相可能會形成，使高熵效應非常違反直覺，令人驚訝的是，高熵合金所形成的固溶體所形成的相並非金屬間化合物[8, 11-13]，而固溶相根據經典的物理冶金理論，也稱為終端固溶體，其中固溶體中主要元素作為溶劑，次要元素作為溶質。在高熵合金中由於等摩爾含量使我們很難區別溶質與溶劑，高熵效應主要用於解釋多元固溶體。根據最大熵產生原理(MEPP)[14]，高熵傾向於穩定高熵相，即固溶相，而不是金屬間相。金屬間化合物是通常具有較低構型熵的有序相。對於化學計量金屬間化合物，其構型熵為零。因此混合五種以上的金屬元素之高熵合金看不到共價鍵之金屬間化合物，可以一直維持具延性之合金特性。
2. 緩慢擴散效應：葉均蔚教授將緩慢擴散效應與傳統合金相比，研究了高熵合金中的空位形成與成分劃分，並比較了純金屬、不鏽鋼、和高熵合金三種合金的擴散速率，結果顯示三者的擴散速率為純金屬>不鏽鋼>高熵合金[10]，其原因為晶格上佔據了五種以上大小不一的原子，任何原子要跳躍至另一個晶格都會非常緩慢，

將使得發生相變化有新的固像顆粒形成時，顆粒無法利用快速擴散來成長，使高熵合金可以一直維持細晶粒的狀態。

3. 晶格扭曲效應：通常與一種主導元素合金進行比較，其中晶格位點主要由優勢成分佔據。對於高熵合金，如果忽略化學排序，每個元素都有同樣的可能性佔據晶格位點。由於在某些情況下，不同單元的尺寸可能非常不同，這可能導致嚴重的晶格畸變，而嚴重的晶格扭曲進而造成固溶強化也很好的證實了 BCC 高熵合金的高強度[15]。
4. 雞尾酒效應：高熵合金混合了多種金屬元素後可以獲得意想不到的性能，雞尾酒效應意味著合金性能可以通過成分變化來調整合金性能，如圖 2.1-1 所示，表明通過調整 CoCrCuNiAlx HEA 中的 Al 含量可以顯著改變高熵合金的硬度。隨著鋁的增多，最終，階段從 FCC 變為 FCC + BCC，然後變為 BCC 結構。結果，BCC 和 FCC 結構的晶格常數增加，合金的硬度也隨之增加[8]。

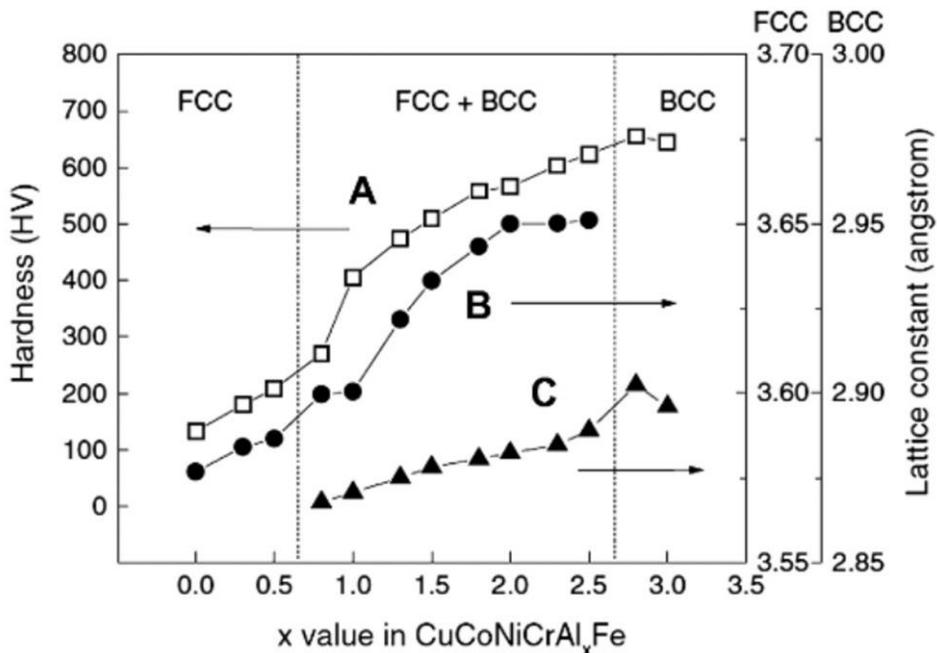


圖 2.1-1 不同 x 值的 CuCoNiCrAl<sub>x</sub>Fe 合金體系的硬度和晶格常數：(A) CuCoNiCrAl<sub>x</sub>Fe 的硬度合金，(B) FCC 相的晶格常數，(C) BCC 相的晶格常數[8]



## 2.1.2 中熵合金

傳統的高熵合金如 CoCrFeMnNi 表現出很強的溫度依賴性強度和延展性，而應變率僅具有很小的依賴性。此外，在室溫和 77 K 之間，該合金顯示出斷裂韌性  $K_{IC}$ ，裂紋起始時的值保持在  $200 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  以上，與拉伸強度從 763 MPa 增加至 1280 MPa 和延展性從 50% 增加至 70% 有關，使其成為低溫應用的理想材料，而且使其成為該溫度範圍內最耐損壞的材料之一[16]，另外有研究[17]指出，雖然等摩爾組成使熵最大化，但它不一定最小化多元成分固溶體的總吉布斯自由能，並且增加了組成元素實際上可能導致形成硬而脆的金屬間化合物。值得注意的是，我們發現三元的 CrCoNi MEA 的斷裂韌性性能甚至優於那些五元的 CrMnFeCoNi HEA，並隨著溫度在 293 至 77 K 之間的降低而進一步增強，使其成為迄今為止報導的最堅韌的金屬材料之一[18, 19]，於是 Gludovatz 等人[20]去除了 Fe、Mn 元素形成了 CoCrNi MEA，並研究其在室溫、198 K、77 K 環境中的機械性能，測量了應力 - 應變曲線。結果如圖 2.1-2 所示降伏強度和極限抗拉強度均增加了超過 50%，隨著溫度降至 77 K  $\sigma_y$  增加至 657 MPa 而  $\sigma_{UTS}$  增加至 1311 MPa。拉伸延展性降溫至 77 K 同樣增加了超過 25%， $\varepsilon_f$  達到 0.9，雖然 CoCrNi MEA 的降伏強度不是特別高，但是其突出特點是高強度、延展性，尤其是斷裂韌性，在低溫下顯著增強。這是指其損壞容限，這始終是最重要的結構材料應用特性。CrCoNi 中熵合金的這種損傷容限性能對於低溫下的機械行為來說簡直是前所未有的。對於抗拉強度為 1.3 GPa 的材料，在液氮溫度下表現出 90% 的延展性（失效應變）和超過  $430 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$  的“有效”裂紋擴展斷裂韌性，這是非常出色的，並且明顯超過了 CrMnFeCoNi HEA 的優異低溫性能[20]，另外，透過 EBSD 掃描分別在室溫、198 K、77 K 下的 CoCrNi MEA 試片都發現了些許再結晶雙晶，同時在 77 K 的試片中發現變形誘導的奈米雙晶，變形誘導的納米孿晶是一種主要的變形機制，但在 198 K 和 77 K 時強度增加，變形誘導的奈米雙晶隨著溫度的降低越來越明顯，由此可知變形誘導的奈米雙晶使 CoCrNi MEA 有著優異的低溫性能，如圖 2.1-3 所示，CoCrNi MEA 延展性優於高錳孿晶誘導塑性鋼，強度和韌性可與最好的低溫鋼相媲美，例如某些沃斯田鐵係不鏽鋼[21]和高鎳鋼[22]；此外，CrCoNi MEA 的強度、延展性和韌性超過了所有中高熵合金的性能。

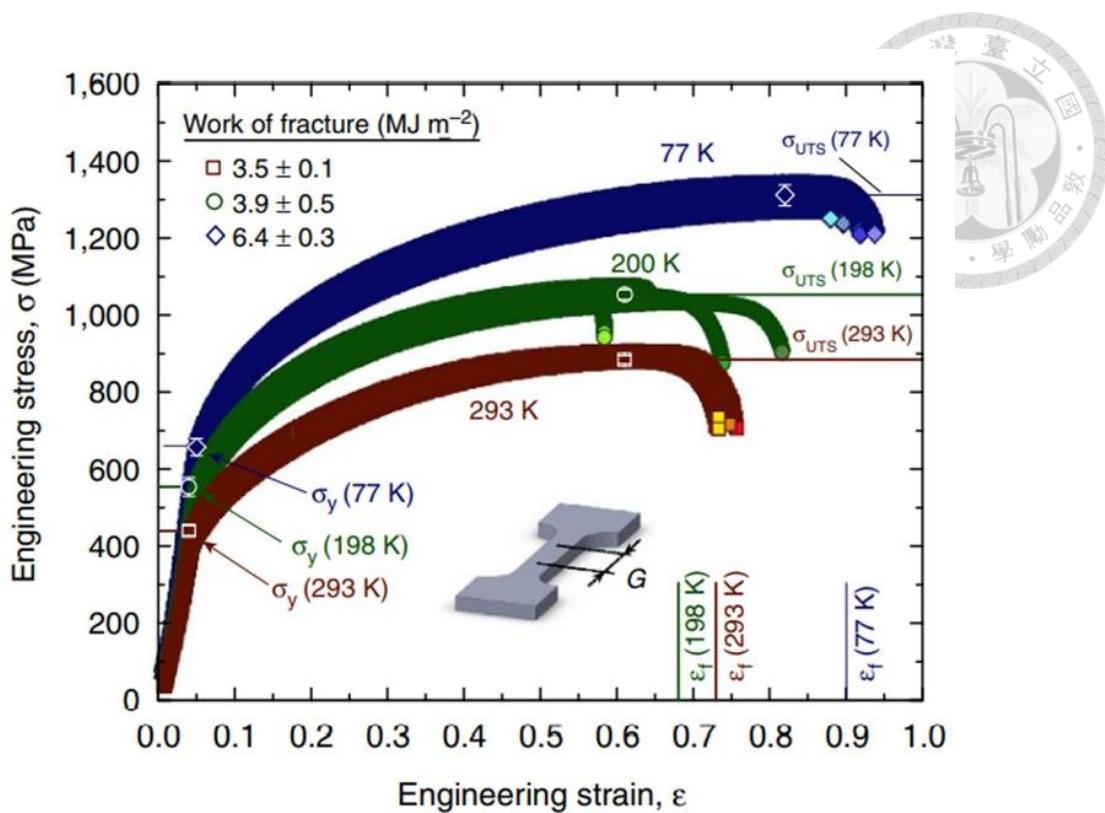


圖 2.1-2 CoCrNi MEA 分別在 293 K、198 K、77 K 進行拉伸試驗[20]

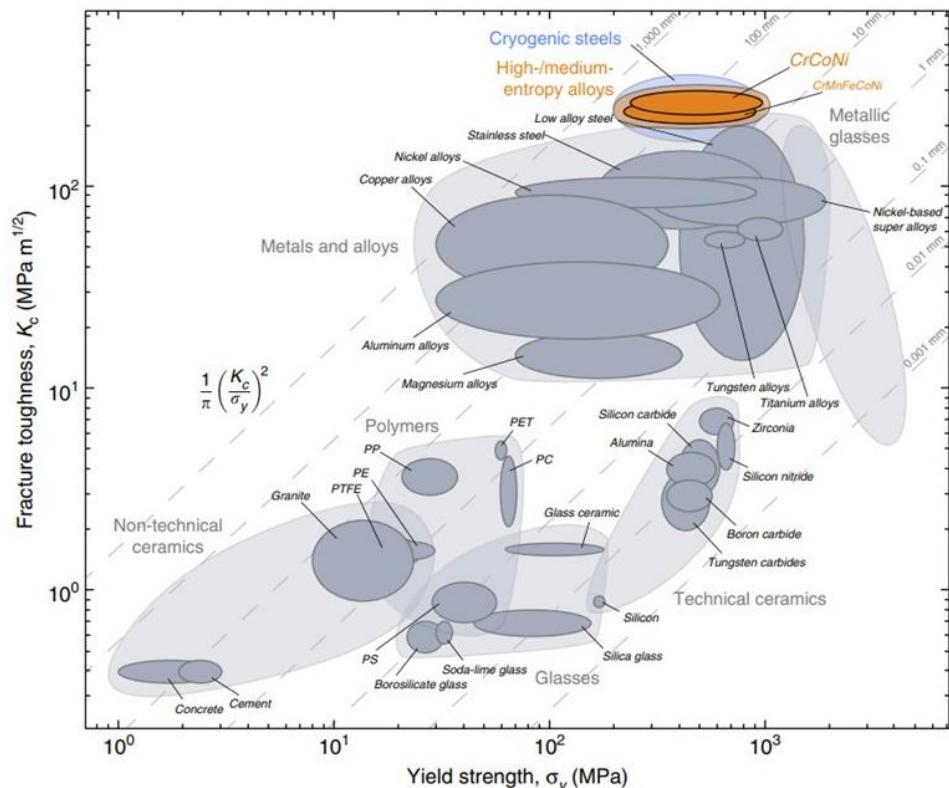


圖 2.1-3 各種材料的降伏應力破裂韌性[20]



### 2.1.3 中熵合金添加輕量型元素

傳統合金被定義為一種主要元素且沒有添加其他元素用以增強機械性能，而這種合金逐漸被市場所淘汰，近幾年科技日益發達，為了滿足工業需求，有一種新型合金名為高熵合金的合金正在開發，其優異的機械性質引起了不少科研人員的高度重視，像是 Liu 等人在 CoCrFeMnNi HEA 中添加 Nb 和 C 使強度提高到 732 MPa 同時延性保持在 32%[23]，還有 Chen 等在 CoCrFeMnNi 高熵中加入 Mo，結果表明，降伏強度從 216 MPa 提高到 715 MPa，斷裂應變從 50% 降低到 19%[24]。

等原子百分比之 CoCrNi 中熵合金，因相較於 Cantor alloy 更容易產生奈米級變形雙晶，故在低溫和常溫下有比其他高熵合金系統和大部分工程合金優越的機械性質[25, 26]。然而，CoCrNi 中熵合金為 FCC 結構，有降伏強度不足的問題。因此，以 CoCrNi 系為基底，開發輕量化與高降伏強度之高熵合金為目前重要的研究方向[1]。添加價錢合宜以及質輕的元素如 Al 或 Si 等，形成輕量型高熵合金 CoCrNi(Si/Al)，不僅能減少合金整體的熔配成本和重量密度，如添加量適當，其產生的第二相能有效增加降伏強度[1-5]。Lu 等人[4]利用真空電弧再熔融配置 $(\text{CoCrNi})_{100-x}\text{Al}_x$  合金( $x = 0\text{-}30$  at.%)，其鑄造微結構從單相 FCC ( $x < 12$  at.%)、雙相 FCC+BCC 結構( $12 \leq x < 22$  at.%)、過渡至單相 BCC 結構( $x \geq 22$  at.%)，其中雙相 FCC+BCC 結構之 $(\text{CoCrNi})_{81}\text{Al}_{19}$  合金配方有最好的鑄錠壓縮降伏強度和破壞應變量。Yi 等人[2]則對 $(\text{CoCrNi})_{100-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0\text{-}12$  at.%)鑄錠分析相成分與壓縮性質，發現如果矽添加到  $x \geq 9$  at.%，FCC 樹枝晶間產生了富含矽的“FCC2”第二相，壓縮降伏強度也有明顯提升如圖 2.1-4 所示，而其原因可能為隨著 Si 含量的增加促使柱狀晶轉換為等軸晶而使晶粒細化所致。 $(\text{CoCrNi})_{100-x}\text{Al}_x$  與 $(\text{CoCrNi})_{100-x}\text{Si}_x$  合金鑄錠壓縮強度、破壞應變量和第二相體積分率整理如表 2.1-1。雖然這些研究已證明 Al 或 Si 的添加能有效對 CoCrNi 中熵合金導入適量的固溶強化及第二相強化機制，但這些研究如同大多數高熵合金的研究，僅使用小批量的真空電弧再熔融技術。對於工業級真空澆鑄或氬氣保護澆鑄量造 CoCrNi 中熵合金方胚或扁胚的技術探討相當少見，此鑄錠鑄造的微結構控制技術，尤其是凝固過程中柱狀晶/樹枝晶微結構轉換，對於後續塑性加工形成高熵合金板材是一項非常重要的步驟。

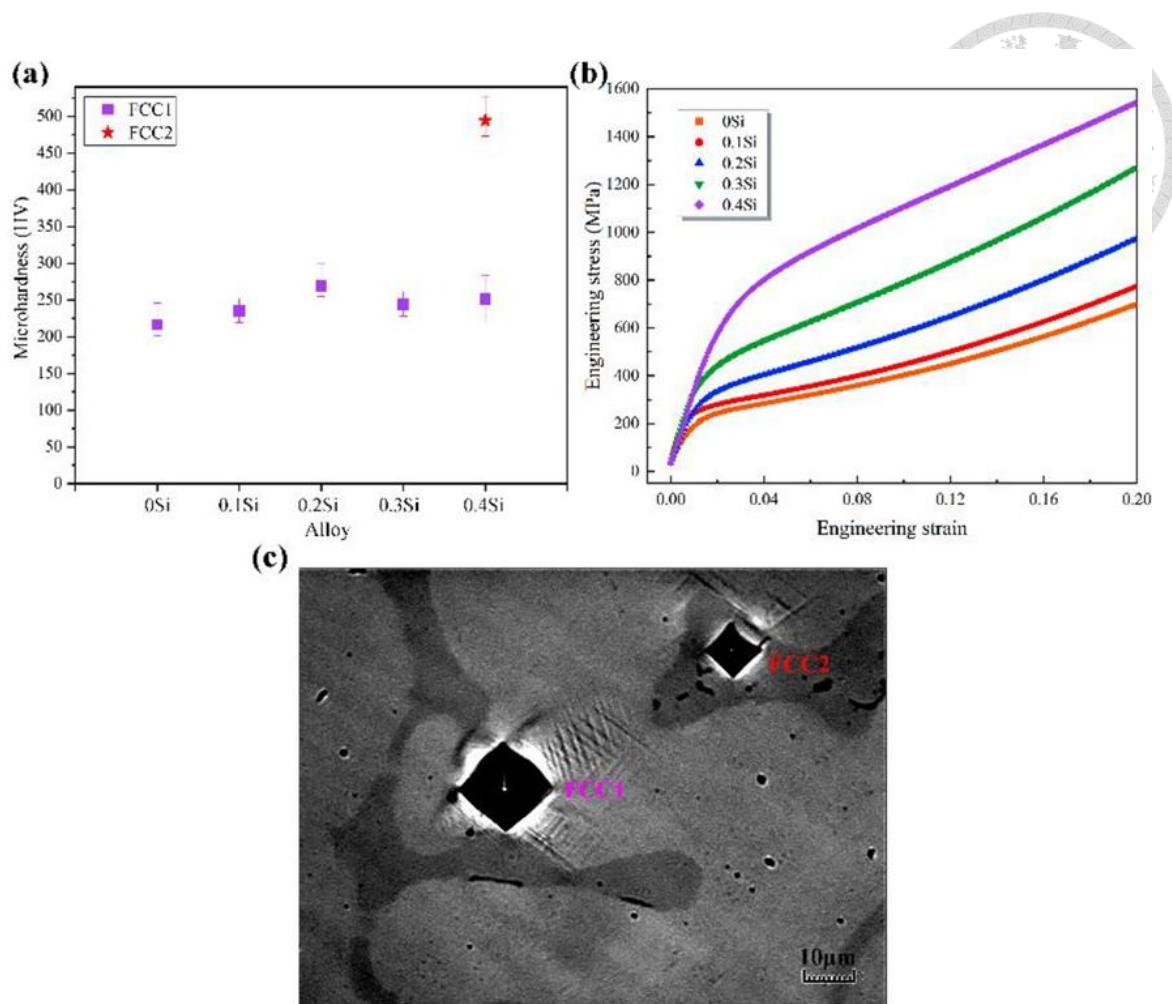


圖 2.1-4 (a)顯微硬度，(b)鑄造  $\text{SixCoCrNi}(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$ 合金的壓縮曲線，(c)鑄造  $\text{CoCrNiSi}_{0.4}$  合金的典型維氏硬度壓痕形態[2]

表 2.1-1  $(CoCrNi)_{100-x}Al_x$  與  $(CoCrNi)_{100-x}Si_x$  合金鑄錠機械性質量測整理

$(CoCrNi)_{100-x}M_x$ M=Al or Si	Compressive Yield Strength [MPa]	Compressive Fracture Strength [MPa]	Compressive Fracture Strain [%]	Volume Fraction of BCC or FCC2 Phase [%]	Reference
Al <sub>0</sub>	204.1	-	>50	0	[4]
Al <sub>4</sub>	219.4	-	>50	0	[4]
Al <sub>8</sub>	236.7	-	>50	0	[4]
Al <sub>12</sub>	359.6	-	>50	6.3, BCC	[4]
Al <sub>13</sub>	488.5	-	>50	9.7, BCC	[4]
Al <sub>14</sub>	512.5	-	>50	11.5, BCC	[4]
Al <sub>15</sub>	555.7	2470.5	44.3	15.4, BCC	[4]
Al <sub>16</sub>	760.5	2433.7	34.6	24.2, BCC	[4]
Al <sub>17</sub>	913.8	2383.8	29.1	36.6, BCC	[4]
Al <sub>19</sub>	1226.0	2542.0	22.0	65.9, BCC	[4]
Al <sub>22</sub>	1531.8	2543.6	18.2	100, BCC	[4]
Al <sub>25</sub>	1792.0	2455.9	10.1	100, BCC	[4]
Al <sub>30</sub>	1765.5	2623.6	10.2	100, BCC	[4]
Si <sub>3</sub>	241.3	-	>30	0	[2]
Si <sub>6</sub>	278.3	-	>30	0	[2]
Si <sub>9</sub>	375.1	-	>30	7.8, FCC2	[2]
Si <sub>12</sub>	603.3	-	>30	17.8, FCC2	[2]



## 2.2 高熵合金鑄造及熱處理機械性質研究

### 2.2.1 熔模精密鑄造

熔模精密鑄造是一種高精度、高品質的鑄造工藝，通常用於製造複雜形狀、高精度的金屬零件。它的過程是通過製作一個熔模來製造產品，這個熔模是由高溫熔化的蠟或塑料製成的，並用於形成一個中空的形狀，稱為熔模。一旦熔模製作完成，它會被填充上金屬，然後冷卻和固化，形成最終的零件。熔模精密鑄造相較於其他鑄造方法，具有許多優點。首先，它可以製造出複雜形狀的零件，這些形狀對於其他鑄造方法來說是難以實現的。其次，它可以製造出高精度的零件，通常具有優異的表面品質和尺寸精度。此外，由於熔模的表面光滑，可以減少表面處理的需求，提高生產效率[27, 28]。

熔模鑄造是一種常見的金屬鑄造工藝，其過程主要分為三個部分[29]。

1. 模具製備：模具是熔模鑄造的核心組成部分，其製備需要考慮到鑄件形狀、尺寸和表面品質等因素。模具材料一般選用耐熱、抗氧化、抗侵蝕的材料，如石膏、石墨、陶瓷等。首先，根據鑄件的形狀和尺寸，製作出鑄型，即外形和尺寸與鑄件相同的模型，然後，在鑄型表面塗上薄層的耐火塗料，使得鑄型表面平整、光滑，且不易附著熔融金屬。接著，在鑄型的表面上用特殊設備將鑄件的精度加工出來，使鑄型的精度和表面質量達到要求，最後，在製好的鑄型上進行烘乾和燒結，以提高其強度和耐熱性。
2. 熔煉：熔煉是熔模鑄造的重要步驟，其目的是將金屬材料加熱至熔點，使其變成液態，便於澆注進鑄型中。熔煉一般採用電爐或燃氣爐進行，根據不同的金屬材料和要求，可以採用不同的熔煉工藝和爐型。在熔煉過程中，需要對熔體進行一些必要的處理，如去氧、合金化、精煉等，以提高其純度和機械性能。
3. 淬注：澆注是熔模鑄造的最後一個步驟，其目的是將熔體澆注進鑄型中，使其冷卻凝固後形成鑄件。首先，需要控制熔體的溫度和澆注速度，以確保熔體能夠充分填滿鑄型，同時避免鑄件出現縮孔和疏鬆等缺陷。接著，需要進行冷卻和凝固處理，以確保鑄件的結構和性能達到要求。

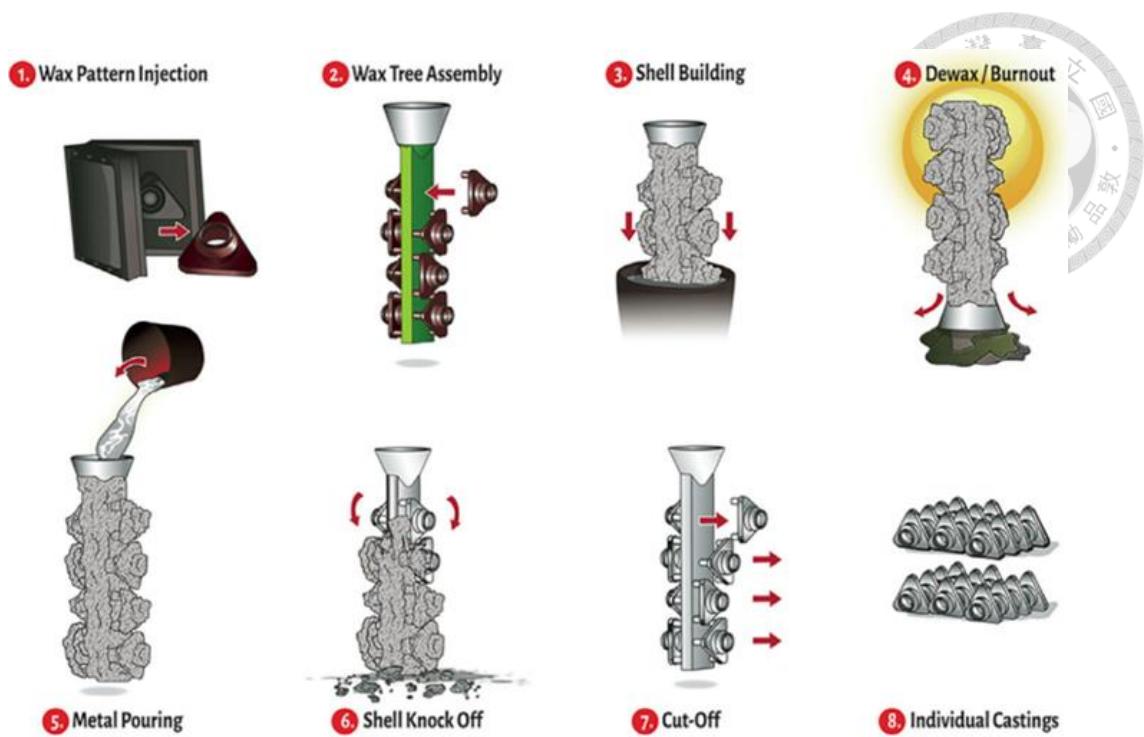


圖 2.2-1 陶瓷外殼熔模鑄造的基本步驟[30]



## 2.2.2 鑄造模具對鑄件的影響與 Chvorinov's rule

金屬-模具界面熱傳遞(Metal-Mold Interfacial Heat Transfer)指的是在金屬鑄造過程中，金屬與模具界面之間的熱傳遞，這個熱傳遞過程在確定鑄件冷卻速率、凝固行為和整體品質方面起著至關重要的作用。金屬與模具之間存在一種界面熱傳遞阻力。即使在鑄造金屬與模具保持接觸的情況下，由於低溫金屬的塑性和表面氧化物生長的時間依賴性，這種熱傳遞阻力通常會隨時間變化。Ho 等人[31]對鑄件進行了界面熱傳遞的研究，對於頂部冷卻或底部冷卻的鑄件，固化的初始階段會出現界面熱傳系數的迅速下降，這是由於界面一致性的變化所致。在固化的後期階段，金屬和冷卻塊在底部冷卻的鑄件中可能保持非一致接觸，而在頂部冷卻的鑄件中則可能產生界面間隙。在界面間隙的情況下，熱傳系數受界面分離的大小影響。另一方面，只要界面接觸壓力保持相對穩定，對於接觸的金屬-冷卻塊面來說，最終的熱傳導主要取決於模具的機械精度以及材料的特性。另外，作者分別將熔融鋁湯倒入鋼模、銅模以及砂模以研究熱導率對凝固時間的影響，如圖 2.2-2 所示，可以看到由於砂模的熱導率遠低於銅模與鋼模，因此砂模鑄件所需之凝固時間遠高於銅模與鋼模鑄件，而對於砂鑄件需要注意的是，如果界面熱傳導足夠高，使用 Chvorinov's rule 則是一種快速有效的替代數值模擬的方法。然而，如果在鑄造界面出現明顯的間隙形成，仍然可能需要進行熱流的數值模擬。

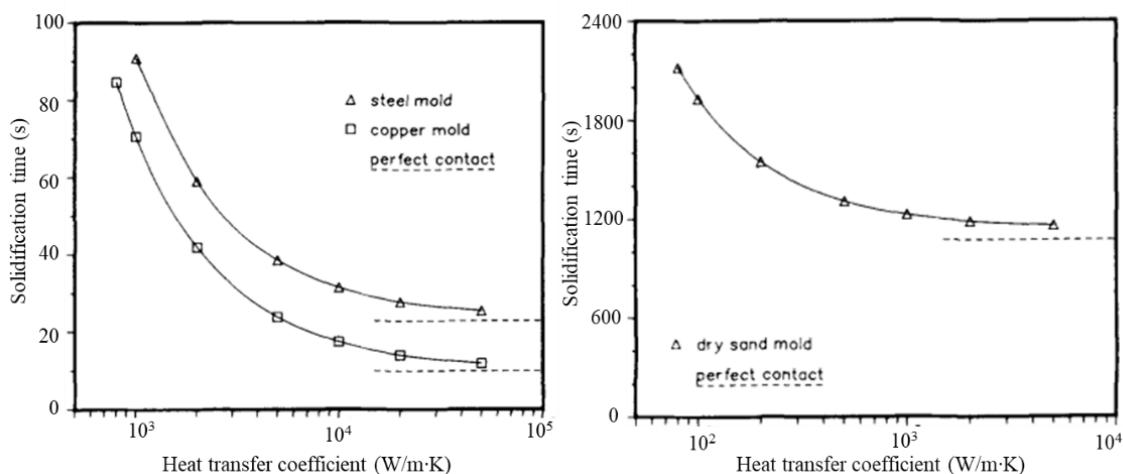


圖 2.2-2 鋁的凝固時間(a)鋼模與銅模，(b)砂模[31]

Chvorinov's rule[32]是金屬鑄造領域中一個經驗法則，用於估算鑄件的凝固時間。該法則於 1948 年由俄羅斯科學家 N.N. Chvorinov 提出。這個法則提供了一個簡

單的關係式，用於描述鑄件的凝固時間和幾何尺寸之間的關係，根據 Chvorinov's rule，凝固時間取決於鑄件體積和凝固界面的面積。通常，凝固時間與鑄件體積的  $n$  次方成正比，其中  $n$  是一個介於 1.5 和 2 之間的常數，可以根據具體的鑄造條件進行調整，這個法則的使用可以快速估算鑄件的凝固時間，提供生產規劃和工藝設計的參考依據。然而，需要注意的是，Chvorinov's rule 是一個經驗法則，其準確性可能受到鑄造材料和幾何形狀的限制。在實際應用中，需要結合實驗數據和模擬方法來更準確地預測鑄件的凝固時間。其中 Chvorinov's rule 經驗式如下：

$$t_s = B \left( \frac{V}{A} \right)^n \quad \text{Eq. 2.2.1}$$

其中  $t_s$  為總凝固時間、 $B$  為模常數、 $V$  為鑄件體積、 $A$  為鑄件表面積而  $n$  為一正常數。

另外，在鑄件體積相同以及鑄件表面積相等的情況下，模常數是決定總凝固時間的關鍵，而模常數的公式可以表示為：

$$B = \left[ \frac{\rho_m L}{(T_m - T_0)} \right]^2 \left[ \frac{\pi}{4kpc} \right] \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

其中  $T_m$  為熔化溫度、 $T_0$  為初始溫度、 $L$  為凝固潛熱、 $k$  為熱導率、 $\rho_m$  表示為金屬參數、 $\rho$  為密度、 $c$  為熱容量。



### 2.2.3 鑄造微結構和機械性質研究

冷卻速率對 SDAS 以及機械性質影響：鑄件的機械性能受凝固過程的參數和由此產生的鑄件顯微組織影響，其中，凝固時的溫度梯度和冷卻速率大大的影響了其顯微結構[33]，隨著溫度梯度和冷卻速率的增加，二次枝臂間距 SDAS 減小且有晶粒細化的趨勢，此外，更發現到 SDAS 和微細孔洞有著一定程度的相關性，因為微細孔洞和 SDAS 均受凝固時間的影響[34]，而細小的微細孔洞不但可以減少退火時間還可以提高抗疲勞性，使材料的機械性質有顯著的提升。Franke 等人[35]利用 ProCAST 鑄造模擬分析軟體研究等軸凝固 IN738LC 熔模鑄件的凝固熱力學參數（冷卻速率、溫度梯度、凝固速率）和二次枝晶臂間距，再利用 Thermo-Calc 模擬軟體得到一系列的熱力學參數用於模擬，並與實驗做對照，如圖 2.2-3 所示量測了模中心到模壁四個點的溫度，可以看到其模擬數據與實驗數據相差甚微，也應證了模擬的必要性，最後比較了不同條件下施加不同冷卻速率以提出了 SDAS 與冷卻速率相關性的函數模型為  $\lambda_2 = 46 \cdot (Gv)^{-1/3}$  ( $\lambda_2$  單位為  $\mu\text{m}$ ，而  $G$  單位則為  $\text{K/mm}$ ， $v$  單位為  $\text{mm/s}$ ），說明數值模型可以進一步研究工藝條件對鑄件微觀結構的影響，也有助於更精確實際鑄造所需的邊界條件。

圖 2.2-4 說明一次枝臂間距(PDAS)和二次枝臂間距(SDAS)的定義，不過若是完美的等軸晶凝固一般是以 SDAS 為量測依據。圖 2.2-5 則顯示 Gulliver-Scheil 微觀偏析模型中，SDAS 體積固相分率模型。

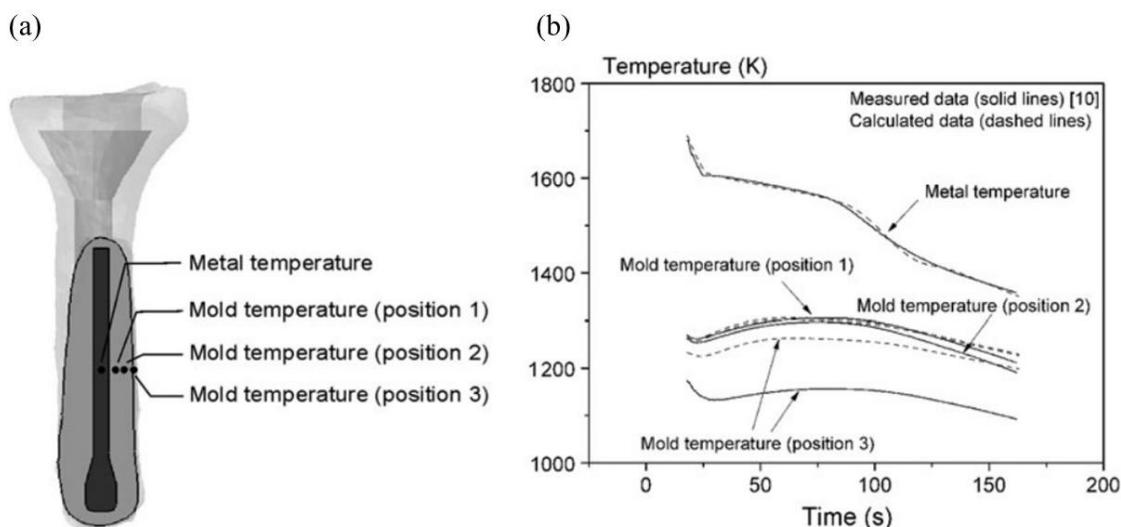


圖 2.2-3 IN738LC 熔模鑄件等軸凝固過程中鑄件和模具內的溫度分佈。(a)測量位置，(b) 測量數據與計算數量之間的比較[35]

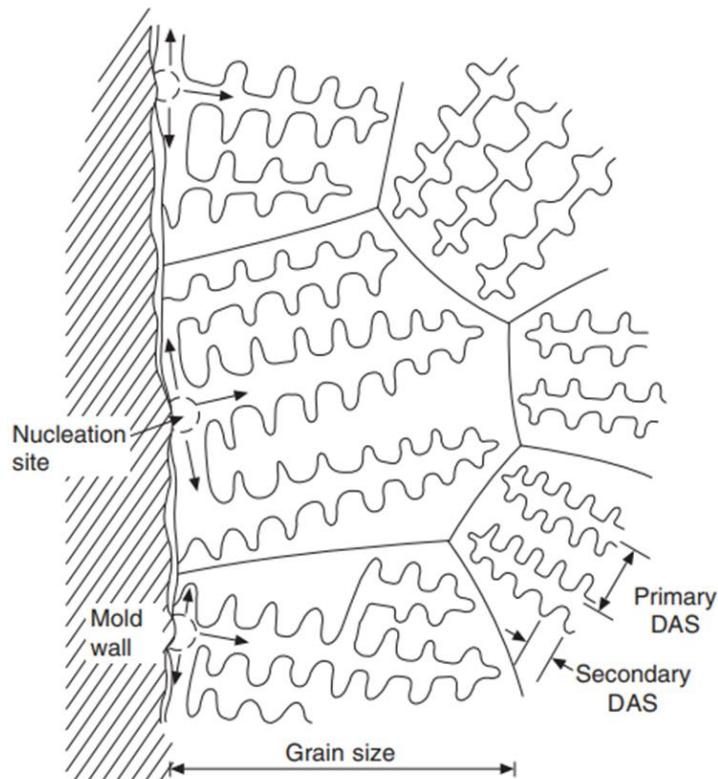


圖 2.2-4 形成晶粒的樹枝晶體的示意圖[32]

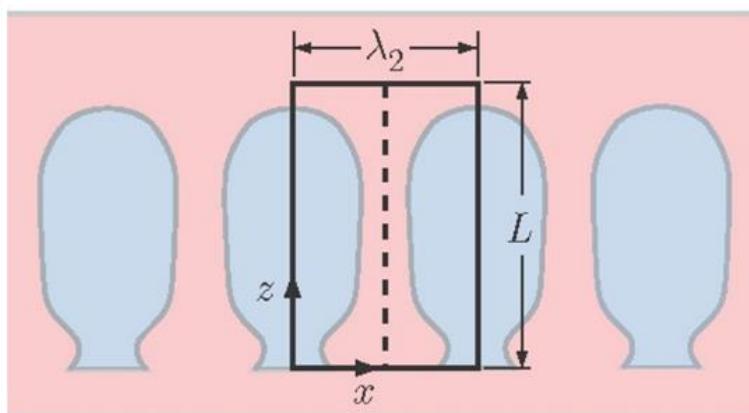


圖 2.2-5 Gulliver-Scheil 微觀偏析模型中，SDAS 體積固相分率模型的示意圖[36]

一般來說，高熵合金的力學性能受其凝固微觀結構的顯著影響。為了揭示 CoCrFeMnNi HEA 在凝固過程中的相形成，對 CoCrFeMnNi HEA 的凝固過程進行更深入的研究是非常必要的。凝固形成合金時，將因為冷卻速率的影響，而造成樹枝晶尺寸上的差異，並認為二次枝臂間距(secondary dendrite arm spacing, SDAS) $\lambda_2$ 可表示為 $\lambda_2 = K\dot{T}^{-m}$  ( $\lambda_2$ 單位為  $\mu\text{m}$ ，而  $\dot{T}$ 單位則為  $\text{K/s}$ )，而  $m$ 通常介於 0 和 1 之間。Zhang 等人[37]利用傳統鑄造、區域熔融液態金屬再冷卻、吸鑄、噴鑄和雷射表面重熔等不同凝固製程以增加冷卻速率的可操作範圍，並且歸納出鎳基超合金有  $\lambda_2 =$

30.53 $\dot{T}^{-0.22}$  的關係。Kavoosi 等人[38]則研究鋯石和氧化鋁陶瓷模具對精密鑄造 IN738LC 鎳基超合金的顯微組織、宏觀組織和凝固行為的影響。方法為將兩個陶瓷模具中凝固的IN738LC 鎳基超合金的實驗冷卻曲線、SDAS 等晶粒形貌與ProCAST 鑄造模擬分析軟體—三維細胞自動機有限元素耦合方法[39, 40]得出的微結構預測進行比較。實驗與模擬皆預測出用氧化鋁陶瓷模具有較小的晶粒尺寸和析出物尺寸，但會產生較大的溫度梯度，其SDAS與冷速的關係則歸納為 $\lambda_2 = 45\dot{T}^{-0.33}$ 。Nawrocki等人[41]為Inconel 713C設計階梯形精密鑄造鑄件，比較不同條件下施加不同冷卻速率以提出了SDAS與冷卻速率相關性的函數模型為 $\lambda_2 = 40.568\dot{T}^{-0.478}$ ，並且在實務上闡述鑄件直徑對 SDAS 的顯著影響。Zheng 等人[42]則利用定向凝固機控制 Cantor Alloy 凝固時的溫度梯度( $G$ )和凝固速率( $V$ )，並且 $\dot{T} = G \times V$ 。如圖 2.2-6 在控制 $\dot{T}$ 分別為 0.03 K/s、0.06 K/s、0.3 K/s 與 0.6 K/s 的條件下，其 SDAS 分別被量測為 150 μm、90 μm、50 μm 與 10 μm。且對定向凝固後的材料進行拉伸試驗，比較最大 SDAS 和最小 SDAS 的兩個樣品，其降伏強度分別從 270 MPa 提升至 428 MPa，且抗拉強度從 392 MPa 提升至 584 MPa，說明微結構的細化能明顯提升 Cantor Alloy 的強度。

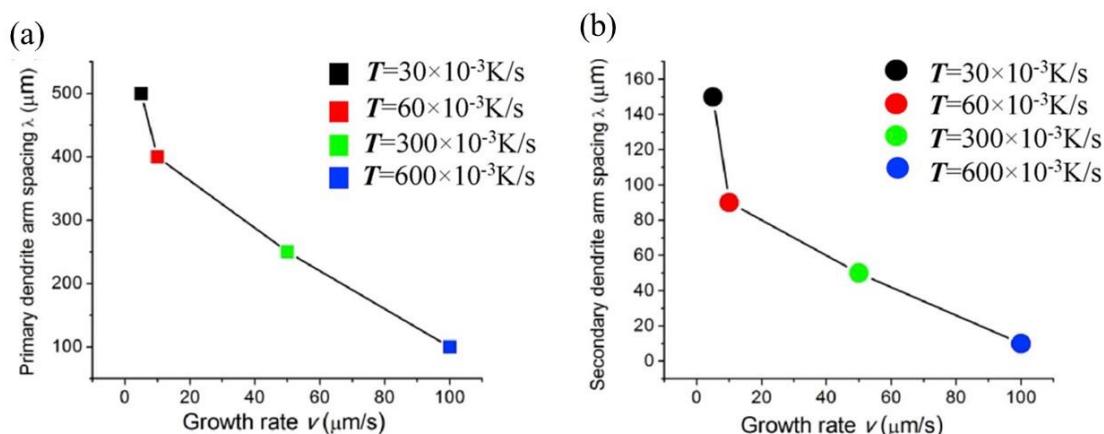


圖 2.2-6 不同冷卻速率下製備 CoCrFeMnNi 高熵合金的一次和二次樹枝狀臂間距[42]。

柱狀晶至等軸樹枝晶之凝固微結構轉換：高熵合金與大多數工程合金的澆鑄鑄錠凝固微結構轉換趨勢相似。這些合金的凝固組織受到液相溫度梯度、晶粒成長速率以及溶質原子傳遞等多種因素的影響。在凝固過程中，隨著液相的冷卻，高熵合金和工程合金的凝固組織逐漸由均勻的液相轉變為固相，進而出現結晶核，晶粒逐漸生長。晶粒的生長速率取決於液相溫度梯度和晶粒生長方向的熱傳導方向，當晶粒大小增加時，其生長速率也會隨之降低。同時，溶質原子的傳遞也對凝固微結構轉換產生了重

要的影響，其濃度分佈對晶粒生長和凝固偏析都有著關鍵性的影響。[\[43, 44\]](#)。液態合金在冷模表面凝固之後，溶質傳遞和溫度梯度有利於異向性晶粒成長形成柱狀晶，並會因為鑄胚尺寸增大、冷卻速率降低而粗化[\[45, 46\]](#)。柱狀晶往鑄錠中心方向持續生長，直到組成過冷區重合促使柱狀晶停止生長，轉由大量等軸樹枝晶在芯部成核與成長。為減少嚴重的鑄造缺陷例如熱裂[\[47\]](#)和不均勻孔洞產生[\[36, 48\]](#)造成鑄胚無法進行後續塑性加工，探討 Al、Si 或 C 添加如何抑制 CoCrNi 中熵合金柱狀晶帶寬度而促進等軸樹枝晶生長變得極為重要。例如，C 在 CoCrNi[\[45\]](#)或是 CoCrFeNi[\[46\]](#)合金為重要的成長抑制溶質，進而增加組成過冷程度和柱狀晶—等軸樹枝晶之凝固微結構轉換效果，如圖 2.2-7。而 Al 或 Si 的添加是否促進方胚製造之等軸樹枝晶生成、細化第二相的產生、以及抑制鑄造缺陷，值得進一步用冶金學理和實驗深入探討。

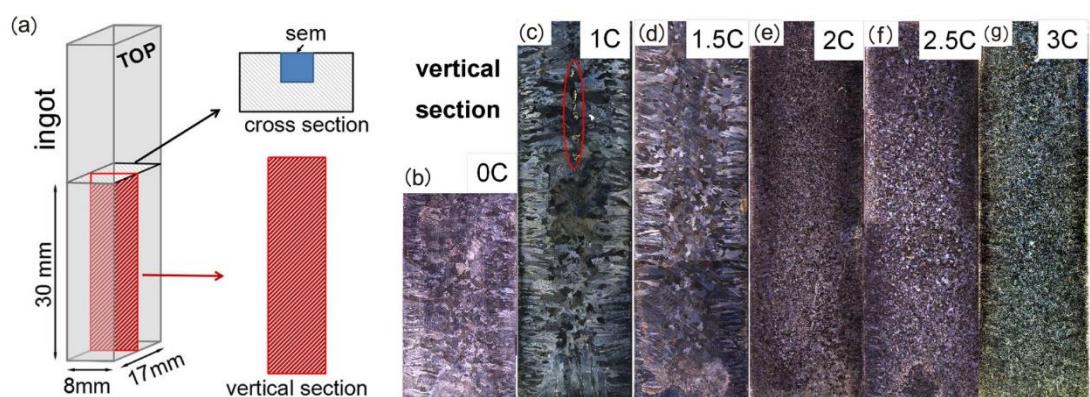


圖 2.2-7(a)  $8 \times 17 \times 70 \text{ mm}^3$  銅模真空澆鑄尺寸與  $\text{CoCrFeNiC}_x$  鑄錠採樣方式，(b-g)鑄造宏觀結構與碳添加量(at.%C)的關係，鑄錠寬度皆為 8 mm，圖(c)中紅色圈選處為縮孔。[\[46\]](#)



## 2.2.4 高熵合金鑄造態偏析與均質化熱處理

介穩凝固條件與偏析： 合金在凝固過程中，其固相溶質成分與凝固後期的溶質成分通常會有顯著的差異，這種現象被稱為凝固偏析。凝固偏析的出現不僅會導致材料物性的不均勻，而且凝固樹枝晶間的溶質富集區域通常具有較高的脆性和較低的熔點，從而降低了材料的可靠性。為了解決凝固偏析問題，一種有效的方法是通過晶粒細化來減少凝固偏析帶來的影響。對於凝固製程製造多晶材料而言，晶粒細化不僅可以減少凝固偏析，還可以提高材料的強度、硬度和耐磨性等物理性能，從而擴大材料的應用範圍。因此，在合金製造過程中，減少凝固偏析現象，促進晶粒細化是實現高品質、高性能材料的關鍵因素之一。Rahul 等人利用[49]熔體助熔技術控制 FeCoNiCuTi<sub>0.5</sub> 材料之凝固過冷度  $\Delta T$ ，顯示增大凝固過冷度  $\Delta T$  有利於凝固組織的細緻化，如圖圖 2.2-8(a)。金相圖中深灰色區域為樹枝晶，淺灰色區域則為樹枝晶間較晚凝固的區域，利用 EDS 分析方法則測得主要被分配到枝晶間區域的元素為 Cu 和 Ti。圖 2.2-8(b)為 Thermo-Calc® 預測 FeCoNiCuTi<sub>0.5</sub> 高熵合金的凝固路徑，說明 Scheil 介穩凝固條件的凝固溫度範圍約有 300°C（平衡凝固僅 100°C），且預測枝晶間晶出低熔點 L1<sub>2</sub> 第二相，低熔點相的產生會影響後續熱處理與塑性加工的製程參數選擇[36]。此外，此研究也搭配 MICRESS® 微結構演進相場模擬軟體[50, 51]運算並比對實驗結果，其 Cu、Ti 元素在凝固過程中分配的趨勢與實驗相符，顯示熱力學分析和相場動力學模擬有助於預測高熵合金介穩凝固微結構和元素偏析現象。

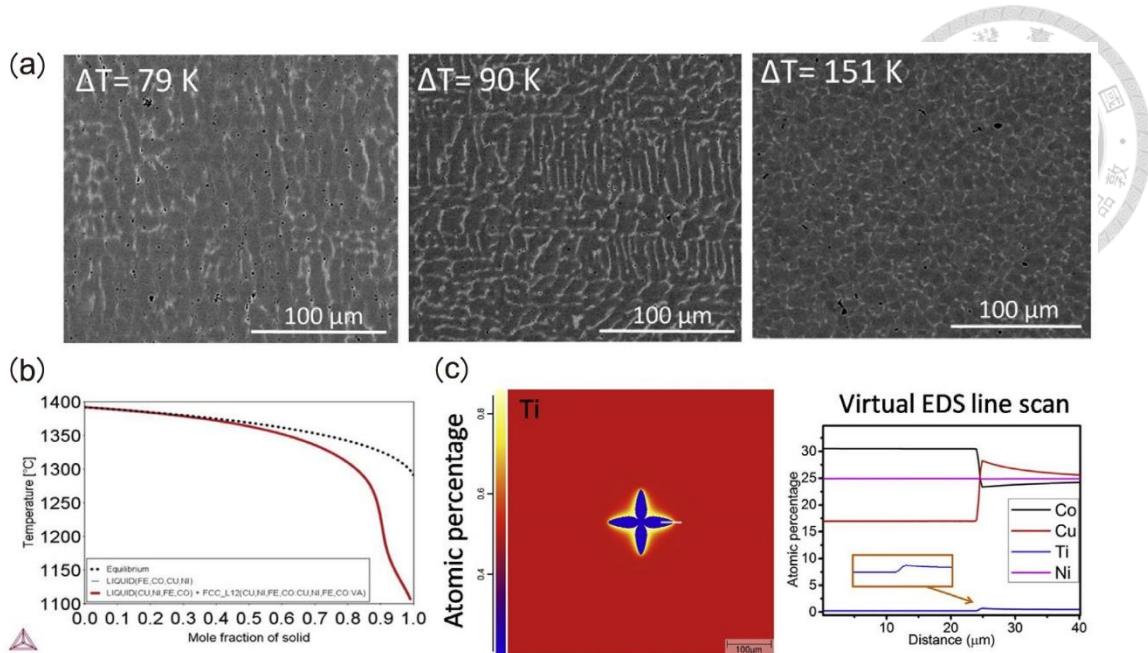


圖 2.2-8(a) FeCoNiCuTi<sub>0.5</sub> 高熵合金凝固過冷度  $\Delta T$  影響凝固形貌的情形，(b)Thermo-Calc® 預測 FeCoNiCuTi<sub>0.5</sub> 高熵合金的凝固路徑，以及(c)用相場模擬等軸樹枝晶生長與 Ti 分布，圖中白線為虛擬 EDS 直線掃描路徑[49]。

相穩定性與均質化熱處理參數：均質化熱處理是一種重要的熱處理方法，其能夠改善高熵合金的結構與性能，提高熱穩定性、延展性與韌性。研究表明均質化熱處理可以消除元素偏析，在高熵合金中一樣適用。Su 等人[47]在半固態合金中進行現場成像和 LBM-DEM 模擬研究均質化對半固態合金流變特性的影響，並發現均質化能夠改善半固態合金的流變行為。此外，均質化熱處理還可以減少樹枝晶的曲率[47, 48]、增加材料拉伸延展性、也會改變高熵合金鑄胚介穩狀態之各相分率至接近熱力學平衡的狀態。Kao 等人[52]評估 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 系高熵合金中 Al 的添加量（改變 x）對鑄態與均質化後主要相的轉變之趨勢，發現如果  $x$  落在  $0.45 \leq x \leq 0.88$  之區間，鑄態具有 FCC+BCC 雙相結構。而均質化後具有 FCC+BCC 雙相結構的  $x$  區間則擴增至  $0.30 \leq x \leq 1.17$ 。Laurent-Brocq 等人[53]則探討 Cantor Alloy 凝固偏析樹枝晶的均質化：藉由 1100°C 持溫 6 小時，足以將枝晶間富含 Mn 與 Ni 元素之偏析現象消除，如表 2.2-1 以及圖 2.2-9。

表 2.2-1 Laurent-Brocq 等人[53]探討 Cantor Alloy 凝固偏析樹枝晶與均質化熱處理條件統整

樣品代號	製程			材料分析	
	熔煉*	鑄造	均質化條件	元素偏析	
				微結構特徵	
<b>HEA-I</b>	感應	-	-	樹枝狀	樹枝晶
<b>HEA-I+SC</b>	感應	真空吸鑄	-	異向性樹枝 狀	富含 Co, Cr, Fe; 樹
<b>HEA-I+TR</b>	感應	雙滾軋鑄造	-	板材邊緣均 質 中心則樹枝 狀	枝間富 Mn, Ni
<b>HEA-I+SC+A1</b>	感應	真空吸鑄	1100°C/1 小時	均質	
<b>HEA-I+SC+A2</b>	感應	真空吸鑄	1100°C/6 小時	均質	

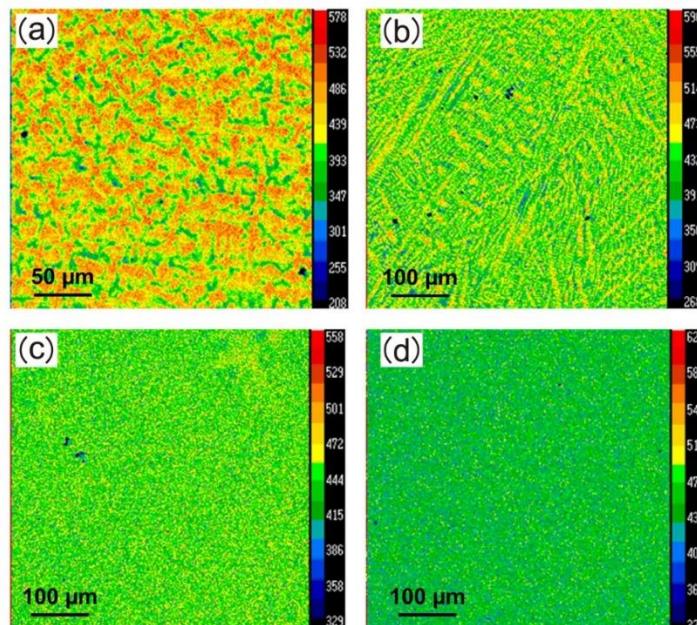


圖 2.2-9 凝固偏析與熱處理微結構演進實驗示例：(a)感應熔煉後 Cantor Alloy(表 2.2.1 的“HEA-I”樣品)等軸樹枝晶結構，(b)感應熔煉+真空吸鑄後樹枝晶成長異向性與鐵的偏析(表 2.2.1 的“HEA-I+SC”樣品)，(c-d)經過 1100°C 持溫(c)1 小時(HEA-I+SC+A1)和(d)6 小時 (HEA-I+SC+A2) 均質化熱處理後鐵元素分布情形[53]。



## 2.2.5 Scheil 凝固

Scheil 凝固是一種金屬合金凝固過程的數值類比方法，通常用於預測固溶體的生成和成分分佈等。該方法最早由德國物理學家 Scheil 和 Gulliver 在 20 世紀 20 年代提出，因此得名 Scheil 凝固。在相圖上，通過利用槓桿法則可以計算出固相和液相在給定溫度下的比例。這種情況假設液體已經完全混合，而固體中則已經發生了完全擴散。然而，在合金溶液凝固的情況下，溶質會在液體中發生擴散重新分佈，並且溶質在液體中的濃度也會發生變化。因此，Gulliver-Scheil 提出了四個假設來描述液態凝固時的情況：

1. 在固體中，溶質無法擴散，因此其擴散係數為零。
2. 不論溫度如何，液體都會完全擴散，因此溶質擴散係數為無限大。
3. 固液介面存在局部平衡。
4. 固相線和液相線呈直線，因此分配係數通常為常數。然而，如果使用計算相圖的熱力學軟體，則無需做出此假設。

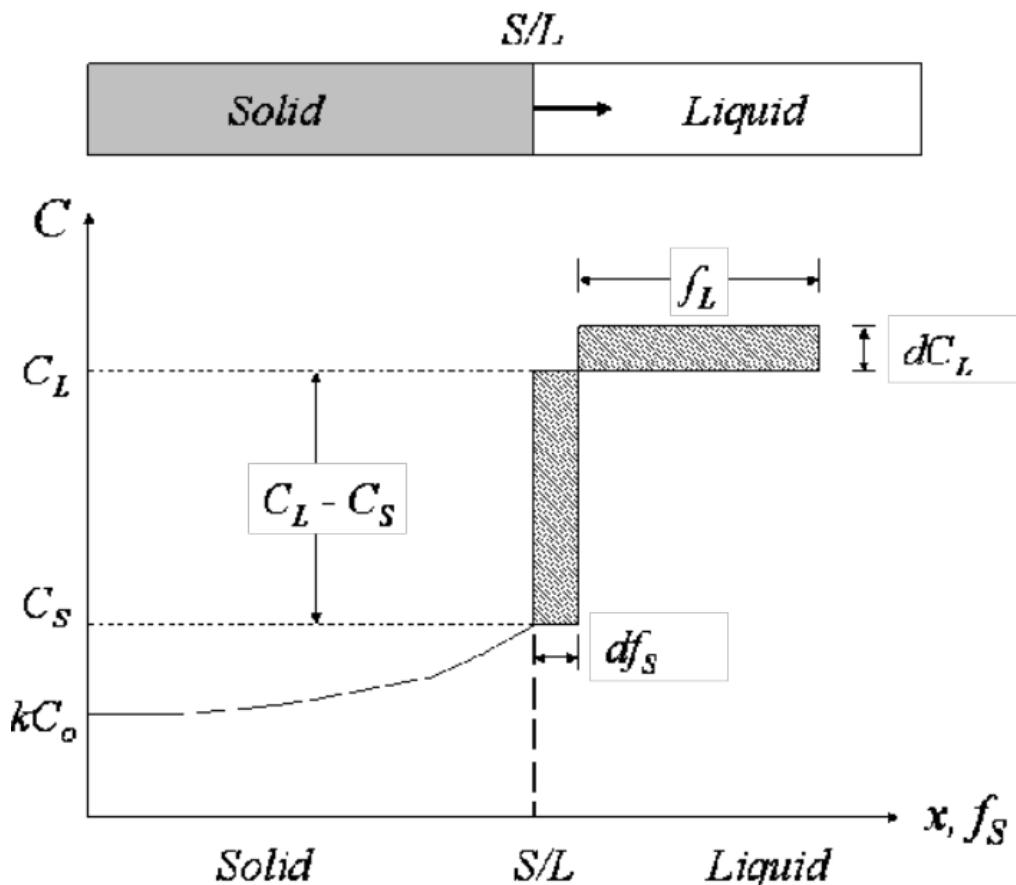


圖 2.2-10 用於推導 Scheil-Gulliver 方程式的固液界面和溶液中溶質濃度關係圖[54]



其中利用圖 2.2-10 的兩塊灰色面積相同區域可以推導出 Eq. 2.2.3，並假設分配係數  $k$  和固體中溶質、液體中溶質的關係式為 Eq. 2.2.4:

$$(C_L - C_s)df_s = f_L dC_L \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad \text{Eq. 2.2.4}$$

另外  $f_s + f_L = 1$  (固相與液相分率和等於 1) 並將 Eq. 2.2.4 代入 Eq. 2.2.3，因此可將 Eq. 2.2.5 改寫為：

$$C_L(1 - k)df_s = (1 - f_s)dC_L \quad \text{Eq. 2.2.5}$$

再根據溶液的初始狀態 (固相分率為零的狀態，即  $f_s = 0$ ) 對應的邊界條件為  $C_L = C_0$ ，即可透過移項積分得到 Eq. 2.2.6:

$$(1 - k) \int_0^{f_s} \frac{df_s}{(1 - f_s)} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \quad \text{Eq. 2.2.6}$$

令  $(1 - f_s) = v$ ，則  $-df_s = dv$ ，即可將上式修改為：

$$(1 - k) \int_1^{1-f_s} \frac{-dv}{v} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \quad \text{Eq. 2.2.7}$$

$$(k - 1) \left[ \ln \frac{1 - f_s}{1} \right] = (k - 1) [\ln(1 - f_s)] = \left[ \ln \frac{C_L}{C_0} \right] \quad \text{Eq. 2.2.8}$$

$$(1 - f_s)^{(k-1)} = \frac{C_L}{C_0} \quad \text{Eq. 2.2.9}$$

最後就得到了 Scheil Equation:

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad \text{Eq. 2.2.10}$$

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad \text{Eq. 2.2.11}$$



## 2.3 有限元素分析求解偏微分方程組

### 2.3.1 COMSOL Multiphysics® 介紹

COMSOL Multiphysics® 是一個強大的模擬軟體平台，可以用於模擬多學科的科學、工程和製造應用中的複雜問題。其中包括材料科學的熱傳應用，COMSOL 使用了有限元素方法 (Finite Element Method, FEM) 來解決這些問題。有限元素方法是一種將連續物理系統分割為有限數量的元素的技術，並將其轉換為一個線性系統，從而求解問題。對於材料科學中的熱傳應用，這種方法可以很好地描述物質中的能量傳輸和溫度分佈。COMSOL 使用有限元素方法來解決熱傳應用中的方程，例如熱傳導方程和 Navier-Stokes 方程，這些方程描述了流體中的溫度和壓力場。COMSOL 還提供了大量的材料模型和物理模型，可以用於描述不同材料和物理系統的熱性質。在 COMSOL 中，用戶可以通過編寫自定義的代碼來定制模型和方程，或者使用內置的模型和工具箱。用戶可以進行各種熱傳應用的模擬，例如

1. 热傳導：模擬物體的溫度分佈，並預測熱傳導率、熱阻、熱容等熱力學性質。
2. 热膨胀：模擬物體在不同溫度下的膨脹和收縮，並預測材料的熱膨脹係數。
3. 热輻射：模擬物體的輻射熱傳輸，並預測吸收、反射和穿透等輻射特性。
4. 對流：模擬流體中的溫度場和壓力場，並預測對流傳熱率和流體力學性質。

COMSOL 還提供了用於模擬材料性質的模型和工具箱，例如材料庫、材料參數擬合和材料測試等。這些工具可以用於模擬材料的熱力學性質、機械性質[55]。



## 2.3.2 數值方法

### 2.3.2.1 有限元素法

有限元素法(Finite Element Method, FEM)是一種數值分析方法，可用於求解複雜的物理問題，例如結構力學、流體力學、熱力學、電磁學等[56]。有限元素法的基本思想是將一個複雜的問題分割成許多小的單元，對每個小單元進行簡單的數學模型的建立，最後將這些小模型合併成整個系統的模型，進行求解。因此，有限元素法不僅可以簡化問題，而且可以更準確地描述系統的行為。在有限元素法中，將待求解系統分割成有限的單元，每個單元都可以用一個簡單的數學模型來描述，對於每個單元首先需要選擇一個形狀簡單的基本元素，例如三角形、四邊形、六邊形等，然後再將這些基本元素進一步劃分成更小的單元。接下來，在每個單元內部建立數學模型，例如偏微分方程或差分方程等，並且利用邊界條件將各個單元連接在一起，形成整個系統的模型。為了求解這個模型，需要使用數值方法，通常是將連續的問題轉化為離散的問題，例如在時間和空間上都進行離散化。這樣，原始問題就可以轉化為一個線性方程組，並且可以使用求解線性方程組的方法來得到解[57]。有限元素法的優點在於它可以處理各種形狀和大小的單元，從而可以應對各種複雜的問題。此外，有限元素法還具有良好的計算效率和可擴展性，可以用於大型問題的求解。有限元素法是一個廣泛應用的工具，例如，在工程學中，可以使用有限元素法來預測結構在不同負載下的變形和應力分佈[58]。然而，有限元素法也存在一些缺點，它需要大量的計算資源，包括計算機記憶體和處理器時間。



### 2.3.2.2 加勒金法(Galerkin's method)

Bubnov-Galerkin 法又稱為 Galerkin 法，為數值分析中加權殘值法的一種，其中加權殘值法是一個求取線性與非線性偏微分方程近似解的一個方法，首先要假設一個能滿足微分方程和邊界條件的場變數解，並且其場變數解代入方程運算後之殘值平均須為零，則此解即為方程式之解。

根據上述加權殘值法，假設一統御方程式如下：

$$L(\phi) - f = 0 \quad \text{Eq. 2.3.1}$$

其中  $L$  為微分運算子、 $\phi$  為場變數、 $f$  為已知函數，求解區域為  $\Omega$  其邊界為  $S$ ，再假設在  $S$  上有適當的邊界條件則  $\phi$  之近似值解  $\tilde{\phi}$  可假設為：

$$\phi \approx \tilde{\phi} = \sum_{i=1}^m N_i C_i \quad \text{Eq. 2.3.2}$$

其中  $C_i$  為已知參數、 $N_i$  為已知函數、 $m$  則為未知參數個數。求得  $\tilde{\phi}$  再將其代入 Eq. 2.3.1 即可得：

$$L(\phi) - f = R \quad \text{Eq. 2.3.3}$$

其中  $R$  為殘值。加權殘值法是藉由估計  $C_i$  使整個區域的誤差值來到最小，並將所有誤差值加權平均，使整個區域的誤差加權平均為零。因此使用此方法須選擇  $m$  個獨立加權函數  $W_i$ ，同時須要求下列方程式成立：

$$\int_{\Omega} [L(\tilde{\phi}) - f] W_i d\Omega = \int_{\Omega} R W_i d\Omega = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad \text{Eq. 2.3.4}$$

而加勒金法之加權函數與  $\tilde{\phi}$  之近似函數相同，即為  $W_i = N_i$ ，而近似函數  $N_i$  則為元素之內插函數，可針對誤差較大或求解區域作更細緻的網格切割，從而得到更精確之結果，因此可得：

$$\int_{\Omega} [L(\tilde{\phi}) - f] N_i d\Omega = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad \text{Eq. 2.3.5}$$



### 2.3.3 宏觀暫態熱傳模型

由於適用在高熔點合金鑄胚製造的砂模鑄造與精密鑄造製程成本較高，應用試錯方法最佳化工藝參數在經濟上是不可行的。為了克服這個問題，材料製程建模方法因此建立以減少試製失敗的風險，進而節省研發成本。在熔模精密鑄造中，模具由於內部壓力而受到應力熔融金屬和由於澆注時和凝固過程中模具邊界的溫度變化而產生的熱應力。凝固模式和凝固時間對該過程生產的鑄件的材料性能有主要影響，Hamilton 等人[59]研究了宏觀和微觀模型，以使用具有相關空間和時間變數輸入的建模來確定熔模鑄造過程中的缺陷，還研究了微觀結構行為和正在分析的各種鑄件中的微孔隙率分佈，他們得出結論，模擬所使用的模型可用於控制影響鑄造性能的輸入參數。Sabau 等人[60]進行了傳熱的數值的對比以及對熔模鑄造過程中陶瓷外殼發生的變形現象進行研究，在取得 A356 鋁合金的實驗溫度數據以及熱傳後，進行傳熱對比模具-空氣介面處的係數，發現模擬結果與實驗結果吻合。Reikher 等人[61]則利用 Flow-3D 軟體模擬了鋁熔湯通過狹窄通道的流動，並藉由量測枝晶間距確定了凝固特性。他們觀察到模具填充對鑄件品質有很大影響，且對通風通道中熔融金屬流動和凝固的模擬分析得出結論：金屬流動長度隨著通道厚度、壁溫和初始入口速度的增加而增加。這些結果可用於在模具設計之前預先確定通風通道的長度。Behera 等人[62]則使用陶瓷外殼作為模具，對產生的熱應力進行數值研究，並發現在整個凝固過程中，如圖 2.3-1 所示模具表面的應力分佈高度集中在基部和翅片區域，如圖 2.3-2 所示這些區域在熱應力和施加載荷應力下都有更大的開裂可能性。再使用 COMSOL Multiphysics® 軟體模擬 Al-7%Si 合金的凝固過程，還對比了鑄件和環境空氣之間的傳熱係數對凝固模式和凝固時間的影響，其模擬結果和實驗數據相差不到 5%，使模擬和實驗成為了相輔相成的存在。

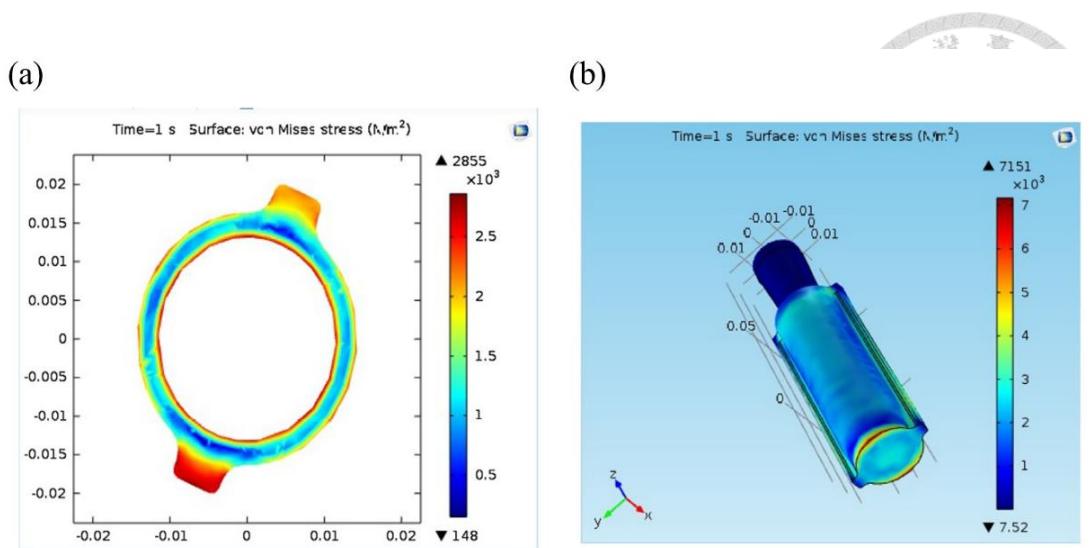


圖 2.3-1 模具內溫度為  $536^{\circ}\text{C}$ 時，模具(a)翅片(b)底座不同部分的應力分佈[62]

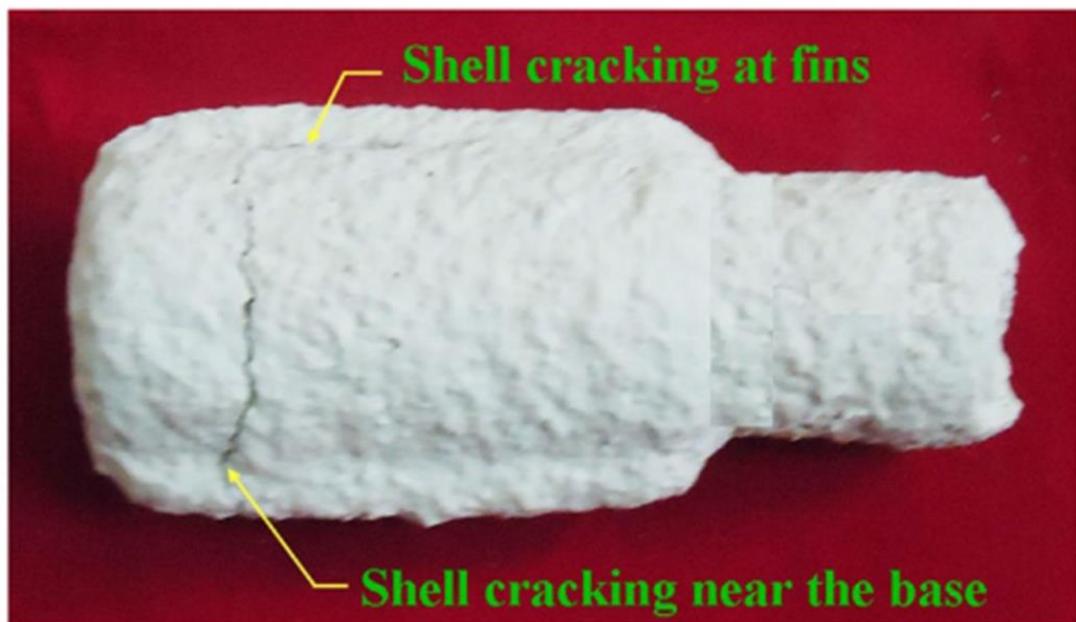


圖 2.3-2 破裂陶瓷外殼[62]

宏觀熱傳是研究熱在宏觀尺度上傳遞的學科，主要關注物體之間的熱傳導、對流和輻射等現象。熱傳是指熱量由高溫物體流向低溫物體的過程，其重要性在於幾乎所有的自然和工程現象都與熱傳有關。熱傳過程可以通過傳熱方程和熱傳係數等物理量來描述。其中，傳熱方程則描述了熱流通量與物體的溫度場分佈之間的關係。熱傳係數則是描述了物質對熱流的阻力，是熱傳過程中一個重要的參數。Behera 等人[62] 在熔模研究了鑄造過程中，陶瓷殼必須能夠承受高溫和機械應力，因此熱傳分析是確定陶瓷殼是否能夠承受這些條件的關鍵，在進行熱傳分析時，可以使用宏觀熱傳公式。



這些公式考慮了熱傳導、對流和輻射三種方式的熱傳，並結合了材料物理性質，例如熱導率、比熱和密度。其中模具-空氣中間層的總傳熱係數及輻射熱傳系數公式如下：

$$h_0 = h_{\text{conv}(0)} + h_{\text{rad}(0)}$$

Eq. 2.3.10

$$h_{\text{rad}(0)} = \sigma \varepsilon (T_2^2 + T_a^2)(T_2 + T_a)$$

Eq. 2.3.11

其中  $h_{\text{conv}(0)}$  為對流熱傳系數、 $h_{\text{rad}(0)}$  為輻射熱傳系數、 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} (\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$  為斯特凡波茲曼常數、 $\varepsilon$  為表面發散率以及  $T_a$  則為環境溫度。由於金屬的導電性非常高，因此，整個鑄件的溫度分佈可以假設是均勻的，金屬的溫度變化受時間影響，因此，金屬可被認為是系統和熱能的變化其熱通量公式如下：

$$\delta Q = \int_t^{t+\delta t} \rho V C_p dT$$

Eq. 2.3.12

其中  $V$  為鑄件體積、 $\rho$  為密度而  $C_p$  為定壓熱容量。將金屬熔湯流入模具中，金屬熔湯與陶瓷模接觸，在凝固過程發生熱傳反應，其熱傳偏微分方程如下：

$$\frac{\delta(\rho C_p dT)}{\delta t} + \nabla(\rho C_p u T) = \nabla(K \Delta T) + S_T$$

Eq. 2.3.13

其中  $\rho$  為密度， $C_p$  為定壓熱容量、 $u$  為流體流速、 $K$  為熱導率而  $S_T$  為黏性耗散、邊界傳熱和潛熱貢獻的源項，綜上所述，熔模鑄造陶瓷殼的熱力學分析是一個複雜的過程，需要結合熱傳和機械應力分析來確保陶瓷殼的性能。宏觀熱傳公式在這方面發揮了重要作用，但也需要考慮材料的微觀結構和特性以提高分析精度。



### 2.3.4 介觀相場模型

相場方法用於凝固建模，使用相場變數和相對應的控制方程來描述材料狀態，(固相或液相)作為時間的函數，可以在不追蹤固液界面的情況下求熱量、溶質的擴散方程。該方法已應用於各種問題，包括樹枝晶生長於純材料，樹枝晶、共晶和包晶生長於合金中以及快速凝固過程中的溶質捕獲[63]。在介觀尺度之下，合金初始凝固之固相溶質成分與凝固後期之溶質成分有明顯的差異，是為凝固偏析。Rettig 等人[64]將熱處理溫度和升溫速率兩項關鍵參數，以及 EPMA 偵測鑄態鎳基超合金元素偏析數據導入 MICRESS® 相場模擬軟體(圖 2.3-3)，其電腦模擬均質化熱處理消除鑄態元素偏析之趨勢與實驗數據相符。而藉由大量使用經實驗結果交互驗證後的相場動力學計算，能提供完整的均質化熱處理參數操作範圍，避免均質化熱處理時間過長或是初熔，幫助增進實驗與製程參數設計的精準度(圖 2.3-3 (e)-(f))。

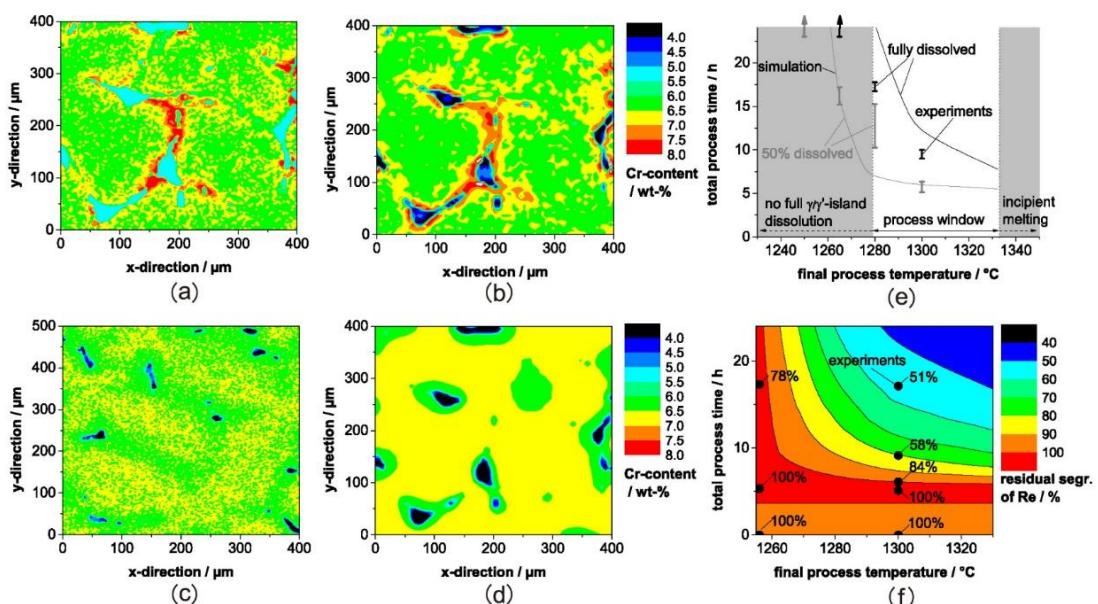


圖 2.3-3 相場模擬(PFS)鎳基超合金均質化元素分布以及訂定均質化熱處理製程窗口：(a)單晶板材鎳基超合金的鉻元素偏析情形，(b)將 EPMA 測定結果轉成數位資料，以做為相場模擬的初始條件，(c-d)使用(c)EPMA 測定和(d)相場模擬板材經 1300°C 持溫 1 小時均質化後鉻元素的分布情形。(e)處理介穩凝固組織的均質化製程窗口，以及(f)均質化熱處理溫度、時間與鉸元素殘餘偏析量關係之預測圖[64]。

相場動力學方法也適合預測晶粒及第二相之成長與粗化。Li[65]等人對 AlCoCrFeNi 高熵合金進行含 B2(鎳鋁有序 BCC 結構)奈米析出物在 BCC 基底中微結構演進的研究，以評估含鋁量對於 B2 奈米析出動力學及離相分解行為的影響。藉由比對銅模吸鑄材料 TEM 微結構觀察以及用 COMSOL Multiphysics® 有限元素分析軟

體解相場動力學偏微分方程式和考慮兩相彈性能對析出物形狀的影響，可算得 Al<sub>12.5</sub>Ni<sub>17.5</sub>Co<sub>17.5</sub>Fe<sub>17.5</sub>Cr<sub>35.0</sub> 材料中的方形 B2 析出於 BCC 基底中最能減緩析出物粗化速度，如圖 2.3-4 藉由採用宏觀尺度暫態熱傳分析以及介觀尺度相場模型分析，能有效掌握輕量型高熵合金製程特性一如鑄造時溫度場的變化、均質化溫度/時間的選用—與微結構的相關性，將進一步幫助提升工業級輕量化低溫抗衝擊高熵合金板材製造的機械優異性和產品良率。

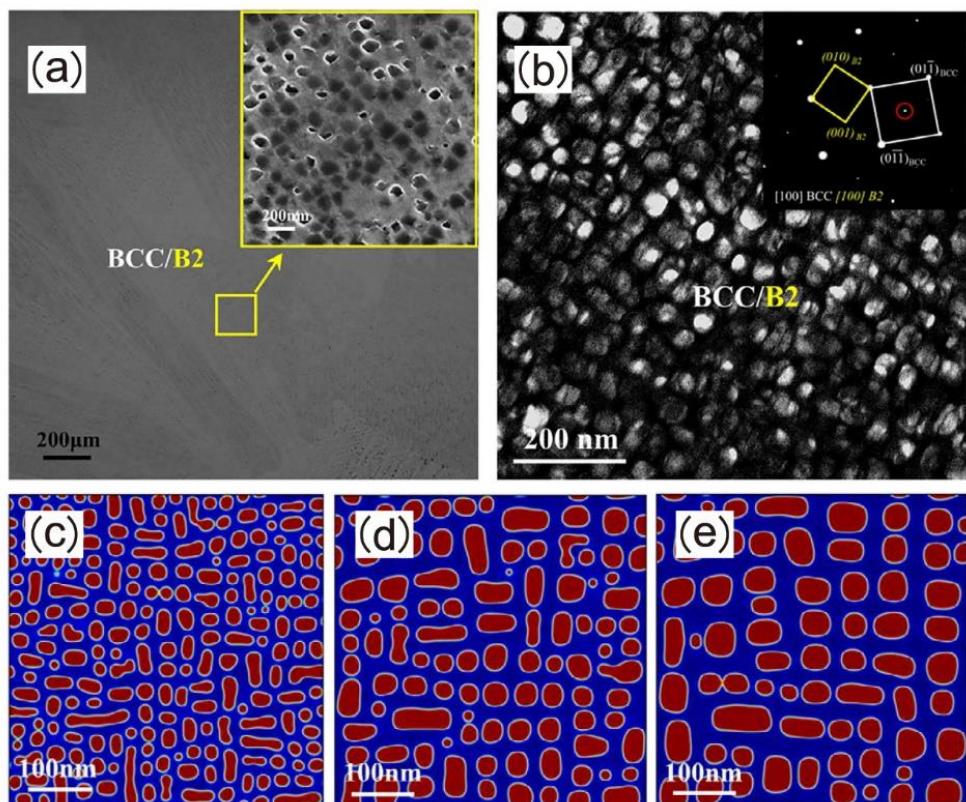


圖 2.3-4 Al<sub>12.5</sub>Ni<sub>17.5</sub>Co<sub>17.5</sub>Fe<sub>17.5</sub>Cr<sub>35.0</sub> 高熵合金微結構觀察與相場模擬比對研究：(a)OM 觀察粗化柱狀樹枝晶結構，(b)TEM 暗場相，奈米析出 B2 相藉由所搭配的選區繞射技術鑑定，(c-e)相場模擬 B2 相（紅色）在 BCC 基底（藍色）中粗化的過程[65]。

Loginova 等人[66]利用相場模擬方法研究非等溫條件下二元合金的凝固過程，非等溫凝固是指凝固過程中存在溫度梯度，這對於合金的結晶過程和結構形成有重要影響。在文章中，作者使用相場模擬方法，這是一種基於連續場的凝固模型，可以描述材料的凝固行為和相變化過程。這種方法基於相場理論，將材料的凝固過程建模為一個連續的凝固界面的運動，該界面隨著時間推移而改變，作者考慮了二元合金的成分差異和溫度梯度對凝固界面的影響，同時也考慮了相場變數的演化方程和能量方程，並使用合適的邊界條件和初值來模擬非等溫凝固過程，其中此模型以兩種方式進行建



模(a)等溫模型與熱平衡耦合，忽略空間溫度變化，其中 $\dot{T}$ 表示冷卻速率、S 表示領域的面積、 $\Delta\tilde{H}$ 和 $\tilde{c}$ 在界面遠離處評估得到的組成；(b)非等溫模型採用熱方程的 Neumann 邊界條件。施加在外邊界的熱流Q與 $\dot{T}$ 之間的關係為 $Q = \frac{\tilde{c}Ta}{4}$ ，其中 a 為計算領域的邊長。冷卻速率方程如下：

$$\frac{dT}{dt} = -\dot{T} + \frac{\Delta\tilde{H}}{\tilde{c}dt} \left[ \frac{1}{S} \int_S \phi(x, y, t) dS \right] \quad \text{Eq. 2.3.14}$$

Loginova 等人[66]為研究空間域的大小以及冷卻速率對樹枝晶生長的影響，作者將空間域分成大空間域其邊長為 $6.9 \times 10^{-5}$  m，而小空間域的邊長為 $2.28 \times 10^{-5}$  m，在針對大小兩個空間域分別以 $1.3 \times 10^5$  K/s、 $3.4 \times 10^4$  K/s、 $2.1 \times 10^3$  K/s 三個大小不同的冷速進行冷卻並觀察其樹枝晶的生長情形，如圖 2.3-5 和圖 2.3-6 所示。其中在最低冷卻速率下圖 2.3-5(c)和圖 2.3-6(c)，溫度上升減少了熔體的過冷度，從而形成了最不發展的晶體。在這種情況下，固化過程受到固相和液相中溶質變化的驅動，隨著拔熱速率的增加，計算域大小對晶體生長的影響越大。在小空間域中計算得到的樹枝晶形態圖 2.3-5(b)只包含一次枝臂，S/L 界面上沒有波動。而在大空間域中計算得到的對應形態圖 2.3-6(b)則具有發展完善的二次枝臂，另外，在大空間域中以最高冷卻速率獲得的形態，如圖 2.3-6(a)所示。樹枝晶的生長呈現幾乎圓形的形狀，其原因為對於非常高的冷卻速率，二元合金的凝固主要受熱傳導的控制，當熔體快速凝固時，組成沒有時間發生變化並引起不穩定性。結論而言，對於低冷卻速率和許多晶核而言，空間溫度變化很小，可以忽略不計，因此等溫方法是適用的。然而，當冷卻速率較高且晶核較少時，非等溫效應變得明顯，此時空間溫度差異與相圖中固相和液相之間的差異將納入計算。

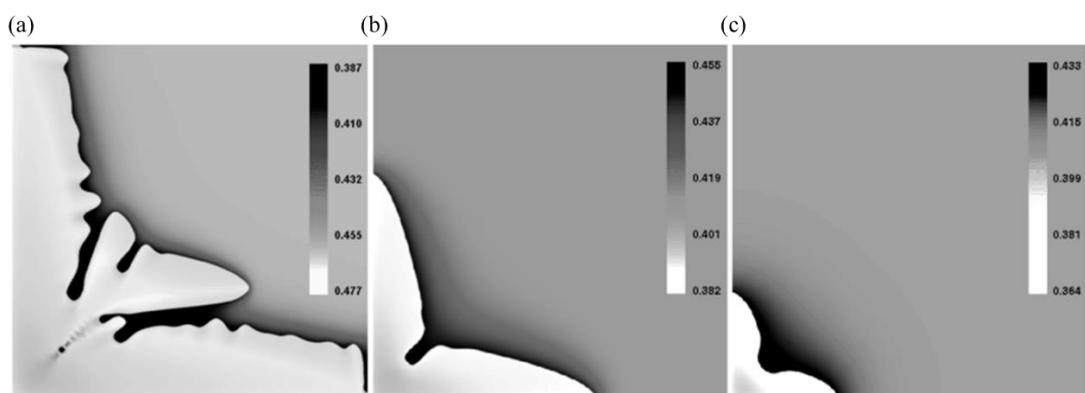


圖 2.3-5 在小空間域中獲得的溶質分布結果，對應不同的冷卻速率 $1.3 \times 10^5$  K/s、 $3.4 \times 10^4$  K/s、 $2.1 \times 10^3$  K/s，從左列到右列變化，時間為 1.4 ms[66]。

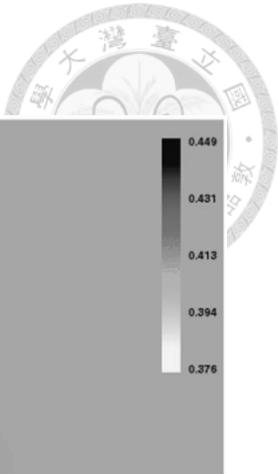


圖 2.3-6 在大空間域中獲得的溶質分布結果，對應不同的冷卻速率  $1.3 \times 10^5$  K/s、 $3.4 \times 10^4$  K/s、 $2.1 \times 10^3$  K/s，從左列到右列變化，其中(a)時間為 1.7 ms 而(b)、(c)時間為 2.75 ms[66]。

晶體生長是自然界中迷人的自發圖案形成現象之一。例如，雪花具有各種非常美麗和複雜的形狀，盡管它們是在幾乎相同的條件下形成的。此外，樹枝狀結構通常在金屬凝固[67]或超飽和溶液中的晶化中出現[68]。Kobayashi 等人[69] 使用了數值模擬方法，模擬了樹枝狀晶體在不同條件下的生長過程，探究了晶體型態和生長速度隨參數變化的情況。其中，引入了一個包括異向性的類似模型，並證明了它能夠通過數值模擬描述逼真的樹枝狀圖案，引入的模型方程可以通過數值模擬展現出各種逼真的樹枝狀圖案。並且還討論了生長形式與某些物理參數（如無因次潛熱或異向性強度）之間的關係。該模型包括兩個變量；一個是相場  $p(r, t)$ ，另一個是溫度場  $T(r, t)$ 。變量  $p(r, t)$  是位置  $r$  和時間  $t$  處的排序參數， $p = 0$  表示液相， $p = 1$  表示固相。固液界面由連接值 0 和 1 的  $p$  的陡峭層表示。圖 2.3-7 顯示了相場  $p$  描述晶體形狀的方式。而各向異性可以通過假設  $\varepsilon$  取決於外部的方向來引入介面處的法線向量，所以  $\varepsilon$  表示為向量  $\nu = (\nu_i)$  滿足  $\varepsilon(\lambda\nu) = \varepsilon(\nu)$  對於  $\lambda > 0$  的函數，外部法向量在介面處則由  $-\nabla p$  表示，進而推導出相場方程式如下：

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( |\nabla p|^2 \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu} \right) + \nabla \cdot (\varepsilon^2 \nabla p) + p(1-p) \left( p - \frac{1}{2} + m \right) \quad \text{Eq. 2.3.15}$$

其中  $\tau$  為一個微小的正常數、 $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu_i} \right)_i$ 、 $m$  則代表熱力學驅動力。同時，文中假設  $m$  為溫度的函數，可被表示為 Eq. 2.3.16，再考慮各向異性將  $\sigma$  定義為 Eq. 2.3.17

$$m(T) = (\alpha/\pi) \tan^{-1} [\gamma (T_e - T)] \quad \text{Eq. 2.3.16}$$

$$\sigma(\theta) = 1 + \delta \cos[j(\theta - \theta_0)] \quad \text{Eq. 2.3.17}$$



其中為  $\alpha < 1$  的正常數、 $\delta$  為各向異性強度、 $j$  為各向異性模數，最後由焓守恆定義溫度場方程式如下：

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + K \frac{\partial p}{\partial t}$$

Eq. 2.3.18

其中  $T$  被無量綱化，使得特徵冷卻溫度為 0，平衡溫度為 1。 $K$  是一個無量綱潛熱，與潛熱成正比，與冷卻強度成反比。為簡單起見，固體和液體區域的擴散常數相同。Eq.2.3.18 是一個熱傳導方程，具有沿移動介面的熱源，因為只有當介面通過該點時， $K \frac{\partial p}{\partial t}$  才具有非零值，這意味著潛熱在那裡被釋放。所有的模擬均使用 Eq. 2.3.15 和 Eq. 2.3.18，在分別改變無量剛潛熱  $K$  以及各向異性強度  $\delta$  的情況下，利用數值實驗和模擬結果對比，發現有很好的一致性。如圖 2.3-8 隨著  $K$  值的增加，晶體的凸性被破壞且分支變得更細，首先，我們可以看到一個六邊形形狀，然後是邊緣中心的凹陷，之後凹陷變成了縫隙，接下來在縫隙的頂部出現了褶皺。當  $K=2.0$  時我們可以得到一個典型的雪花狀圖案。如圖 2.3-9 可以看到當側分支生長比其他側分支更長時，新的側分支也會從它生長出來，且隨著  $\delta$  增加一次支臂的生長速率隨之增加，同時，也很明顯地看到分枝結構對  $\delta$  非常敏感。

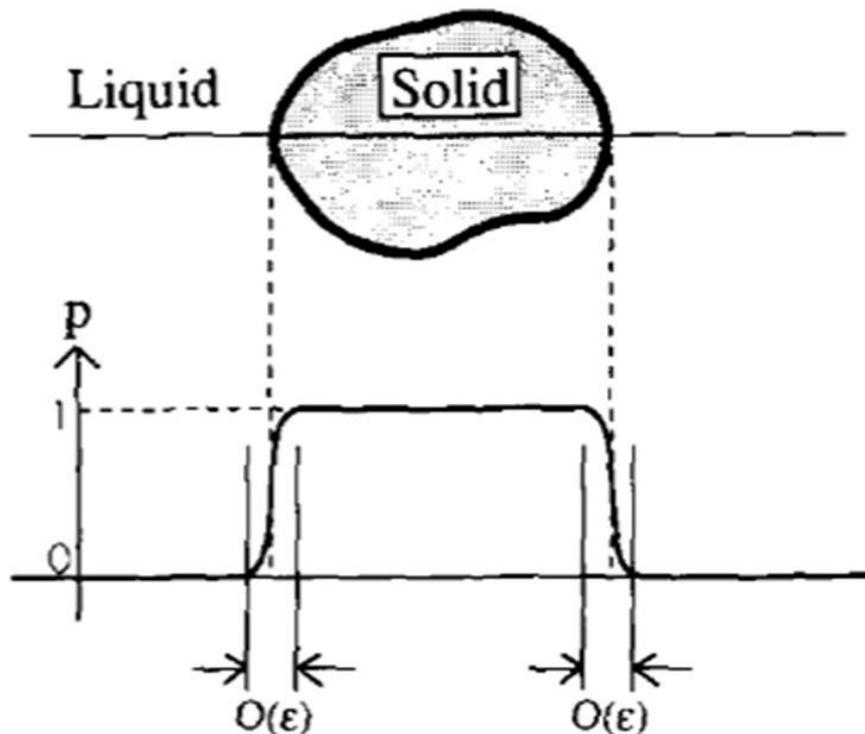
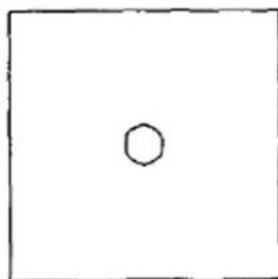


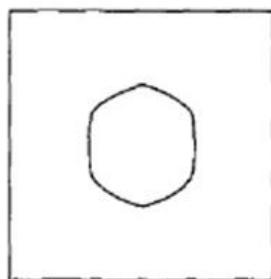
圖 2.3-7 利用相位指示函數  $p$  表達固/液界面的位置[69]



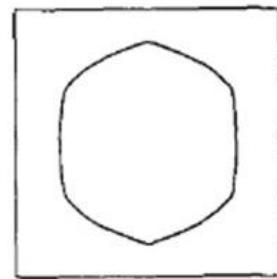
$K = 0.8$



time = 0.040000

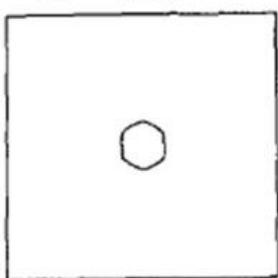


time = 0.120000

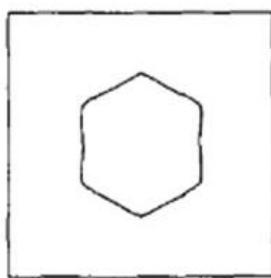


time = 0.200000

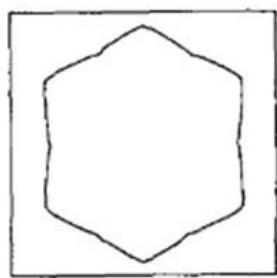
$K = 1.0$



time = 0.050000



time = 0.150000

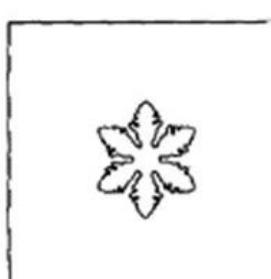


time = 0.250000

$K = 1.6$



time = 0.040000

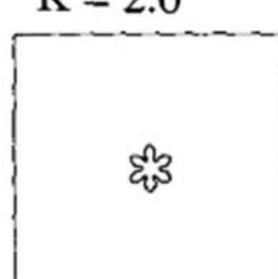


time = 0.160000



time = 0.360000

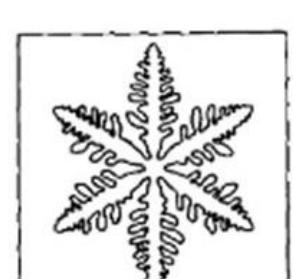
$K = 2.0$



time = 0.080000



time = 0.240000

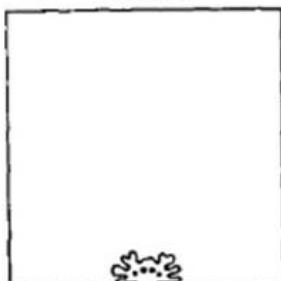


time = 0.480000

圖 2.3-8 不同  $K$  值下在成核後，在絕熱條件下，晶體向超冷熔體生長，其中  $\delta=0.04$ [69]



$\delta = 0.000$



time = 0.200000



time = 0.800000

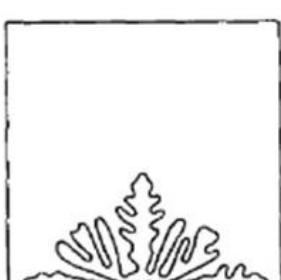


time = 1.400000

$\delta = 0.005$



time = 0.200000

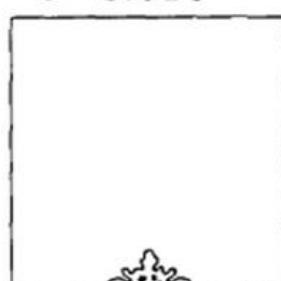


time = 0.800000



time = 1.400000

$\delta = 0.010$



time = 0.200000

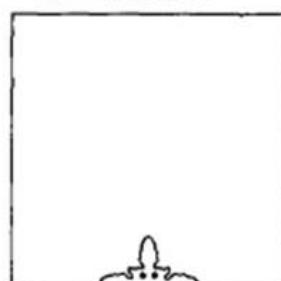


time = 0.800000

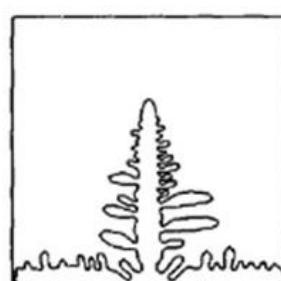


time = 1.400000

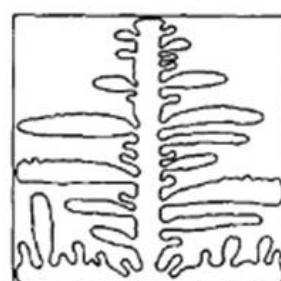
$\delta = 0.020$



time = 0.200000



time = 0.800000



time = 1.400000

圖 2.3-9 在不同  $\delta$  值下形成晶核之後，晶體在絕熱條件下向過冷熔體生長，其中  $K=2$ [69]

另外為研究 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金介觀尺度凝固、均質化以及析出反應，參考了 Acharya 等人[70]模擬了 IN718 鎳基超合金（假設是以 Ni 為基質，Nb 為溶質的二元合金）的凝固枝晶生長過程，在雷射融化粉末沉積(Laser powder bed fusion)過程中，液態金屬熔體在快速凝固過程中會形成不同的微觀結構，如晶粒、組織等。Phase Field 方法是通過將材料微觀結構表示為一個連續函數（稱為相場），用數學方程描述相場的演化和變化。通過對相場方程的求解，可以預測 LPBF 過程中微觀結構的形成和演化，如晶粒生長、晶界移動、元素偏析[71]等現象。溶質原子(Nb)在液態中的溶解度比較大，因此當樹枝狀晶體生長時，溶質原子(Nb)會被排至樹枝晶間。因此，樹枝晶周圍的間隙會呈現(Nb)濃度週期性增加的現象，而一次之臂間距(PDAS)是從濃度輪廓計算出來的，實驗測得的樹枝晶一次之臂間距在 1 到 3 μm 之間，而數值模擬的 PDAS 範圍從 1 到 4 μm。圖 2.3-10(a)顯示了沿著樹枝晶間的溶質原子 Nb 的濃度變化，從實驗圖的週期可以用來確定二次枝晶臂間距(SDAS)通常在 800 nm 至 1 μm 之間變化，模擬結果也顯示週期性行為，與實驗中濃度變化的趨勢相符，如圖 2.3-10 (b)所示。模擬結果中濃度變化的幅度較小，但週期在 1 到 1.25 μm 之間變化，與實驗測量的 SDAS 值相符。其中溶質場關係式如下：

$$\tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \nabla \cdot (\varepsilon^2 \nabla \varphi) + \varphi(1 - \varphi) \left( \varphi - \frac{1}{2} + m \right) \quad \text{Eq. 2.3.19}$$

$$m = \frac{\alpha}{\pi} \tan^{-1}(\gamma(T_e - T)) \quad \text{Eq. 2.3.20}$$

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} \sigma(\theta) \quad \text{Eq. 2.2.21}$$

$$\sigma(\theta) = 1 + \delta \cos(j(\theta - \theta_o)) \quad \text{Eq. 2.3.22}$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\partial \varphi / \partial y}{\partial \varphi / \partial x} \right) \quad \text{Eq. 2.3.23}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + \kappa \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad \text{Eq. 2.3.24}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot \tilde{D} \left[ \nabla C + \frac{(1-k)C}{(1-\phi) + k(1+\phi)} \nabla \phi \right] \quad \text{Eq. 2.3.25}$$

$$\tilde{D} = \left[ \frac{(1-\phi)D_L + k(1+\phi)D_S}{(1-\phi) + k(1+\phi)} \right] \quad \text{Eq. 2.3.26}$$

其中， $\varphi(x, y, t)$ 為相場， $m$ 和 $\alpha$ 為過冷度( $T_e - T$ )相關的變數， $\gamma$ 為過冷度驅動力正比常數， $\sigma(\theta)$ 、 $\theta$ 、 $\varepsilon$ 為凝固各異向性成長(anisotropic growth)的變數， $T(x, y, t)$ 為溫



度場， $C(x, y, t)$ 為溶質場代表了溶質濃度， $\tilde{D}$ 為其中變數。 $j$ 為各向異性模數， $\delta$ 為各向異性強度， $\theta_0$ 為初始角度， $T_e$ 為無因次平衡溫度，設定為 1(characteristic cooling temperature 設定為 0)。 $\kappa$ 為無因次的潛熱。 $k$ 為平衡分配係數， $D_s$ 、 $D_L$  分別是固態和液態的擴散係數。

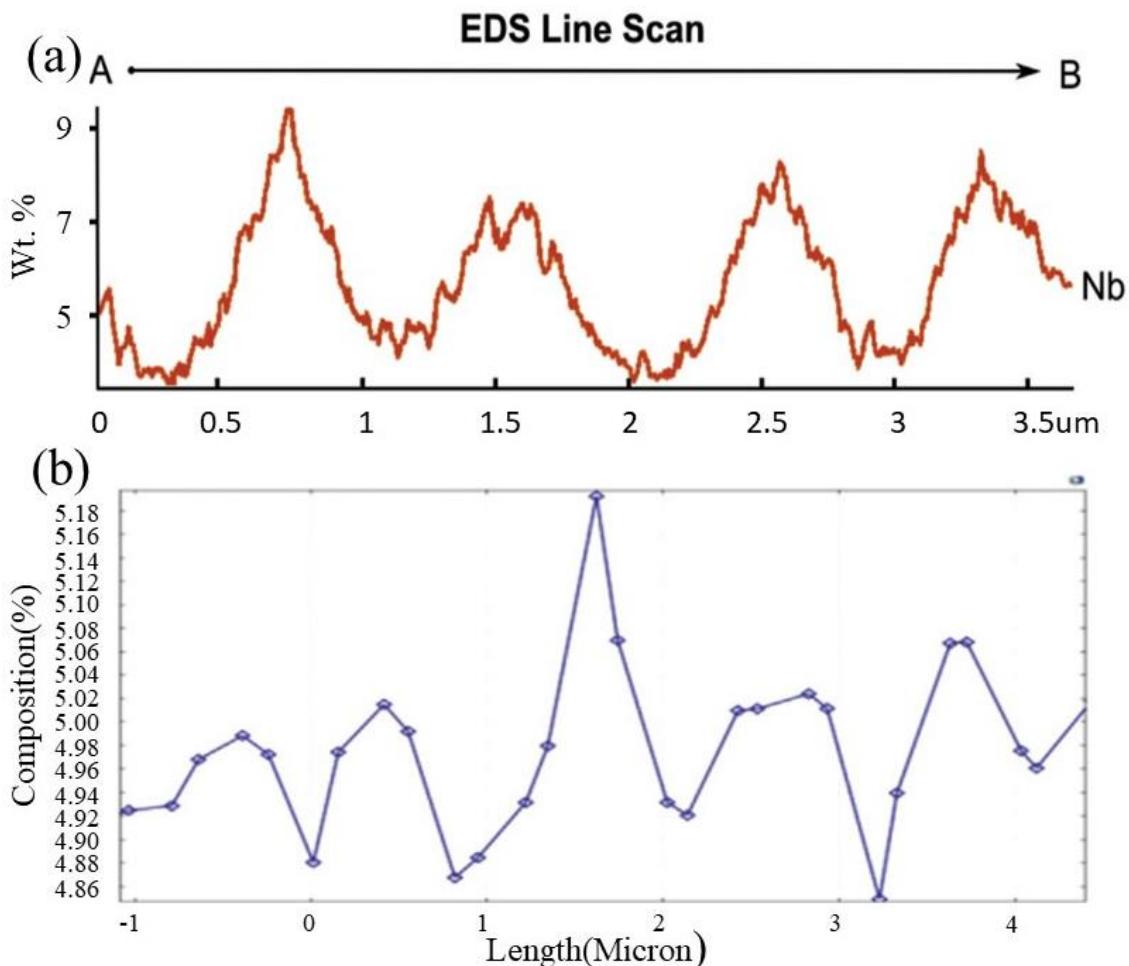
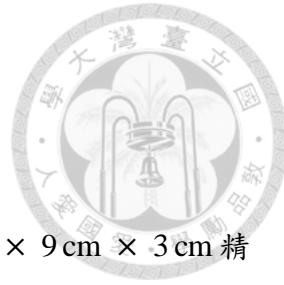


圖 2.3-10 沿樹枝晶間的低熔點原子 Nb 的濃度變化(a)實驗結果，(b)模擬結果[70]



## Chapter 3 實驗步驟與方法

### 3.1 研究流程

本研究合金樣品選用意鑫合金工業股份有限公司提供之  $9\text{ cm} \times 9\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  精密鑄造陶瓷模製扁方胚  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中熵合金及同樣合金配方下真空電弧再熔煉水冷銅模金屬錠，並藉由比對在同樣合金配方下精密鑄造陶瓷模製扁方胚和真空電弧再熔煉水冷銅模金屬錠微結構之相異性，來驗證輕量化中熵合金冷卻速率和凝固微結構的連結。我們比較意鑫(TCA)公司所提供的  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  扁胚以及 Lab 相同配比的自熔材：意鑫公司透過真空感應熔煉(Vacuum induction melting, VIM)後注入陶模進行精密鑄造；而“Lab 料”則是透過真空電弧再熔融 (Vacuum arc remelting, VAR)後注入銅模由林新智實驗室完成。根據兩者熔煉方式以及注入不同材質的模，產生冷卻速率的快慢，在顯微鏡下可以明顯比較出兩者所形成的樹枝晶大小差異。比較出樹枝晶差異後我們想透過均質化消除非平衡凝固與組成過冷造成的樹枝晶並使內部成分均勻，達到原組成分配比。

本研究的目的是研究當添加 Si 來輕量化，經過運算可以得知添加 9.09 at% Si 可以達到 10.7% 的輕量化效果，同時對  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中熵合金精密鑄造方胚的凝固組織、熱傳現象、元素偏析以及均質化動力學進行實驗研究以及模擬探討。主要分成兩個部分，第一是宏觀尺度熱傳模擬，將宏觀尺度所需參數輸入進「COMSOL Multiphysics® CAE 模擬—多重物理耦合分析軟體」，並使用 Thermo-Calc 軟體所推出最新高熵合金數據庫 TCHEA6.1 以及 Thermo-Calc 動力學計算以獲得更可靠的參數組，於 COMSOL 宏觀尺度熱傳模擬時將密度、熱導率和比熱設定為溫度的函數，同時考慮精密鑄造陶瓷模低熱導率邊界條件的影響，第二個部分則是 COMSOL 介觀尺度相場模擬，其中參考 Acharya 等人於 2017 年在 Acta Materialia 期刊發表「雷射鎢基超合金粉末床熔化過程中微觀結構的預測」之論文[70]所歸納的 COMSOL 模擬用合金凝固相場方程組及改用  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中熵合金之 Thermo-Calc 相關參數。這些鑄造微結構的訊息強烈地影響鑄態金屬的機械性質和後續均質化熱處理的所需時間，故應理解輕量化  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中熵合金所使用的製程技術之熱傳特性，並且研析驗證製程特性、冷卻速率和凝固微結構的連結，以利後續藉由理論模擬預測來減少實驗試製的成本。



### 3.1.1 實驗材料製備與均質化熱處理

本研究合金樣品選用意鑫工業股份有限公司提供之  $9\text{ cm} \times 9\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  精密鑄造陶瓷模製扁方胚  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中熵合金由台灣大學林新智教授實驗室進行試片製備、均質化熱處理以及試片分析，首先將鑄造態之試片置於高溫爐中，在  $1100^\circ\text{C}$  下分別持溫  $1$ 、 $3$ 、 $5$ 、 $10$ 、 $15$ 、 $20$ 、 $25$ 、 $48$  小時進行均質化處理，使熔煉完鑄造態的偏析相熔回基地當中，取出後進行水淬。後續由  $\text{SiC}$  砂紙進行研磨，砂紙上顆粒大小由大到小，而其餘試片在 #4000 砂紙研磨完後，會以  $1\text{ }\mu\text{m}$  及  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  之氧化鋁懸浮液以轉速約  $200\text{ rpm}$  抛光，直到在光學顯微鏡底下觀察無刮痕，再以去離子水與丙酮超音波震洗試片約  $15\text{ min}$ ，吹乾表面放入真空皿抽真空，靜待分析。

另外，為研究不同熔煉方式以及注入不同材質的模所造成的微結構差異，我們使用同樣合金配方下真空電弧再熔煉水冷銅模金屬錠，合金樣品由台灣大學新智教授實驗室協助配置，其中試片的製備大致與意鑫塊材的製備流程相同，而自熔材則是在  $1100^\circ\text{C}$  下持溫  $5$  小時進行均質化處理。意鑫塊材熱處理流程圖與 Lab 相同配比的自熔材熱處理流程圖如圖 3.1-1 所示。

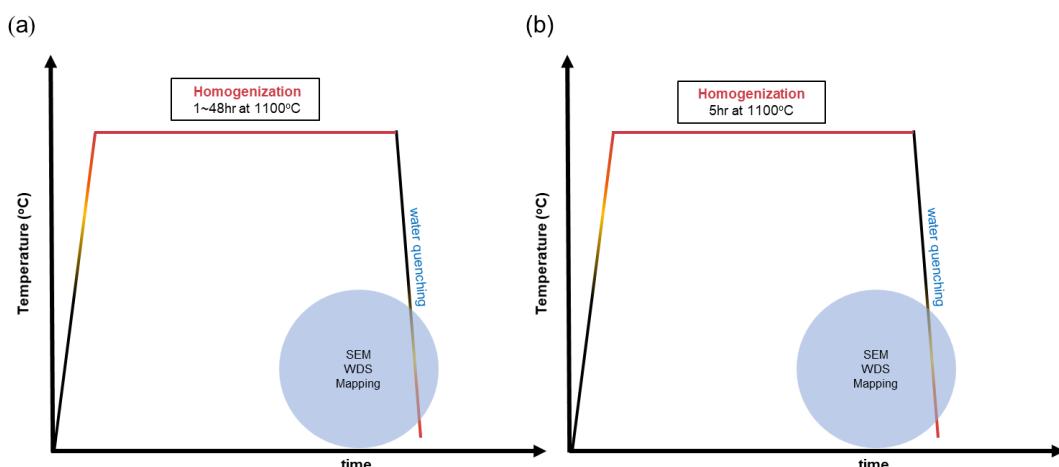


圖 3.1-1(a)意鑫塊材熱處理流程圖，(b) Lab 自熔材熱處理流程圖



### 3.1.2 成分分析

成分分析的部分同樣由林新智實驗室完成，本實驗使用電子微探儀 EPMA。(Electron Probe X-ray Microanalyzer)與配備之波長色散光譜儀 WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer)觀察顯微組織結構與定量成分分析，使用型號為 JEOL JXA-8530F PLUS FE-EPMA 之電場發射電子微探儀。透過電子束入射待測試片表面產生非彈性碰撞，激發特徵 X-ray，使特徵 X-ray 入射至特定晶面間距之分析單晶體，符合布拉格繞射之 X-ray 會產生繞射，並被計數器搜集及放大訊號。其中藉由搜集待測試片 X-ray 計數率與合適標準片之技術率相比較，透過 ZAF 修正求得試片中各元素之重量百分比(wt%)組成，後續再透過軟體換算成原子百分比(at%)，以利透過原子組成鑑定化合物。

本實驗將意鑫塊材與 Lab 自熔材之鑄態與均質化後的樣品皆藉由切片、研磨、拋光之後，利用場發射電子微探儀聚焦電子束在試片上，並收集各種元素的 X-ray。利用收集不同波長紀錄 WDS 光譜，以對試片作定量分析，以獲得更準確的成分比例。之後再進行各項如 line-scan、成分 mapping 等一系列分析。其中 line-scan 與 mapping 分析用來比較均質化前後各元素的偏析情況，最後再將實驗結果與模擬結果做對照。



### 3.1.3 顯微結構觀察與分析

掃描式電子顯微鏡(SEM)的運作原理是透過加速能量為 5~30 keV 的電子束對材料表面進行激發，產生約 5~50 nm 的二次電子以及約 500 nm 的背向散射電子。這些產生的電子會被二次電子偵測器與背向散射電子偵測器接收，以進行成像。然而，由於背向散射電子所經過的路徑比二次電子長，因此解析度較差。此外，材料原子序愈高，反射後由偵測器接收之背向散射電子也愈多，因此影像愈亮。相反地，材料原子序愈低，影像愈暗。SEM 同時配備了能量分散光譜儀(EDS)，可透過接收特徵 X 光進行材料成分分析鑑定。

本研究所使用的 SEM 型號為 Nova Nano SEM 450、JEOL JSM-7800F Prime，針對意鑫塊材之鑄態使用 EDS 之 Line-scan 分析樹枝晶與枝晶間 Si 成分含量，並藉由量測波峰與波峰之間的距離來確定 SDAS 大小並將其結果與模擬端作對照，其 Line-scan 示意圖如圖 3.1-2 所示。

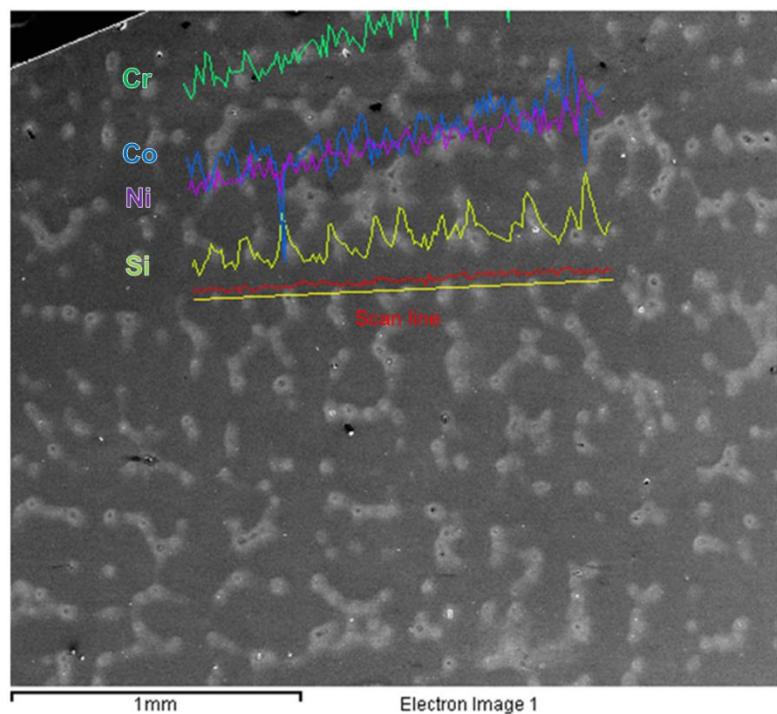


圖 3.1-2 意鑫塊材鑄態 EDS 之 Line-scan 示意圖



## 3.2 Thermo-Calc相圖模擬軟體

### 3.2.1 Thermo-Calc 基本介紹與操作

Thermo-Calc 是一種基於 CALPHAD (Calculation PHAse Diagram) 開發出來的相圖模擬軟體，可用於模擬和預測合金系統的相變化、相平衡和熱力學性質，對材料研究、開發及製程改良提供了許多幫助。

使用 Thermo-Calc 進行相圖模擬需要先建立相圖模型，該模型可以通過輸入元素成分、熱力學參數等參數進行設置。然後，可以使用該模型進行各種相圖計算，如等溫截面圖、凝固路徑、凝固溫度預測、等溫相圖和等熵相圖等。此外，Thermo-Calc 還可以與其它軟體和模擬工具集成使用，例如 MATLAB、Python 和 COMSOL Multiphysics 等。這些功能使 Thermo-Calc 成為一個非常強大的工具，可用於設計和優化材料和製程，並提高生產效率和產品品質。

本研究使用最新高熵合金數據庫 TCHEA6 以及 Thermo-Calc 動力學計算以獲得更可靠的參數組，其操作步驟如下：

1. 首先選擇所需模式如單軸平衡、相圖、Scheil 凝固、擴散等
2. 將 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金的組成成分輸入，並輸入溫度、壓力
3. 最後則是選擇所需預測的相圖

其預測結果將後續應用在宏觀尺度暫態熱傳模型以及介觀尺度相場模型的建立。

圖 3.2-1 為 Thermo-Calc 的操作圖

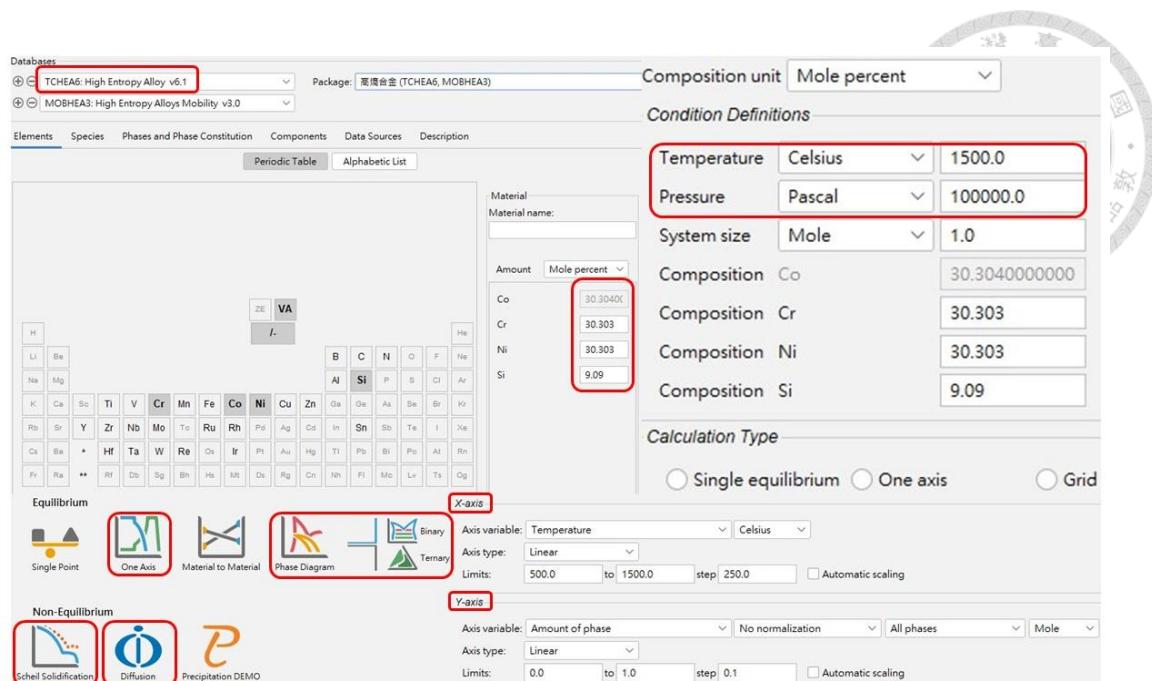


圖 3.2-1 Thermo-Calc 基本操作圖



### 3.2.2 準二元平衡相圖

Thermo-Calc 是一種用於熱力學計算和相平衡預測的軟件，可以用於計算和預測二元合金系統中的相平衡和相圖。首先，利用 Thermo-Calc 分別輸出 Ni-Co、Ni-Cr、Co-Cr、Ni-Si、Cr-Si、Co-Si 六個二元相圖，如圖 3.2-2 所示，可以發現只有 Si 的分配係數較小，其他 Co-Ni 系統等的分配係數都接近 1，所以認為 Si 可以當作 CoCrNi 系統的溶質，因此本研究利用相圖模組並以 CoCrNi 作為溶劑 Si 作為溶質，預測出 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金的準二元平衡相圖，如圖 3.2-3 所示。

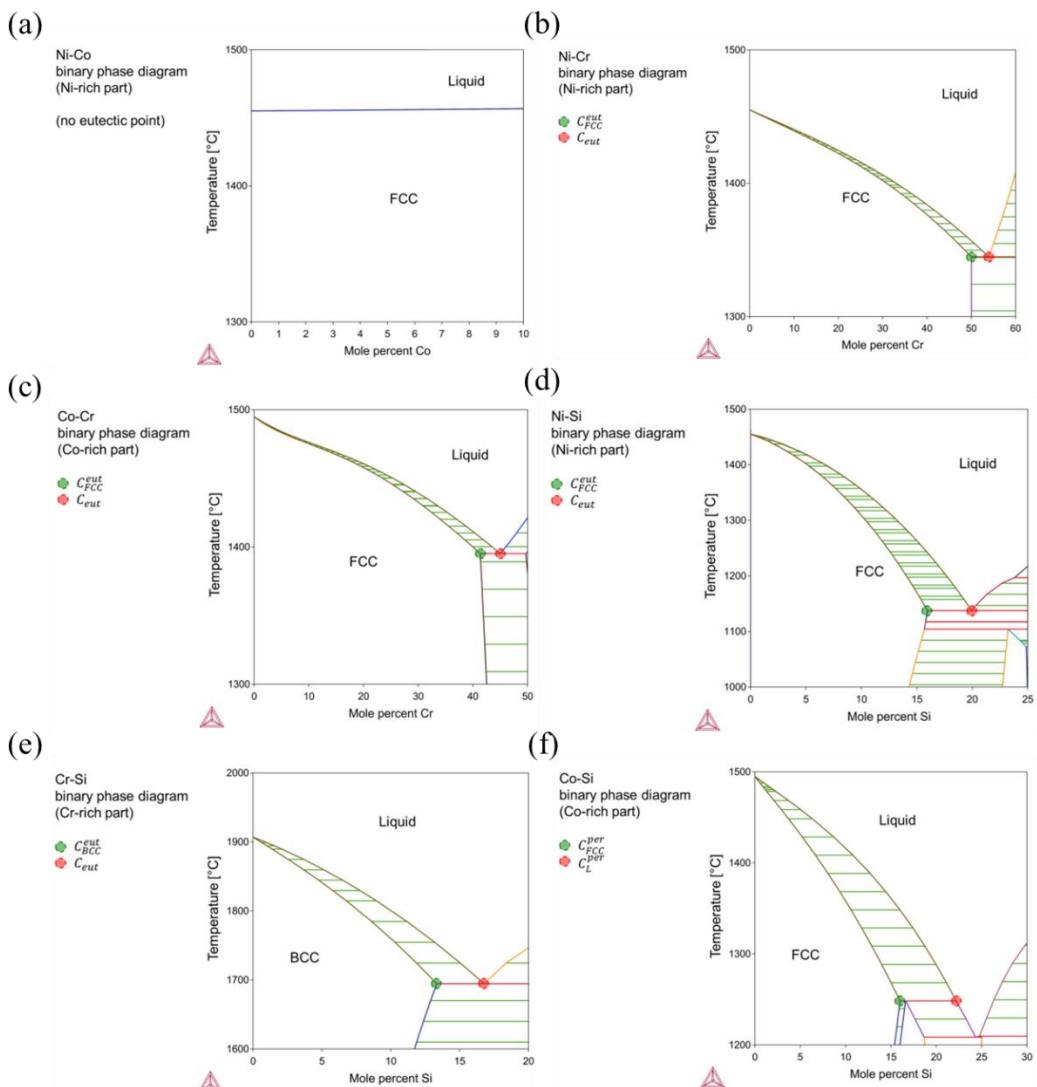


圖 3.2-2 二元相圖:(a)Ni-Co 系統，(b)Ni-Cr 系統，(c)Co-Cr 系統，(d)Ni-Si 系統，(e)Cr-Si 系統，(f)Co-Si 系統圖

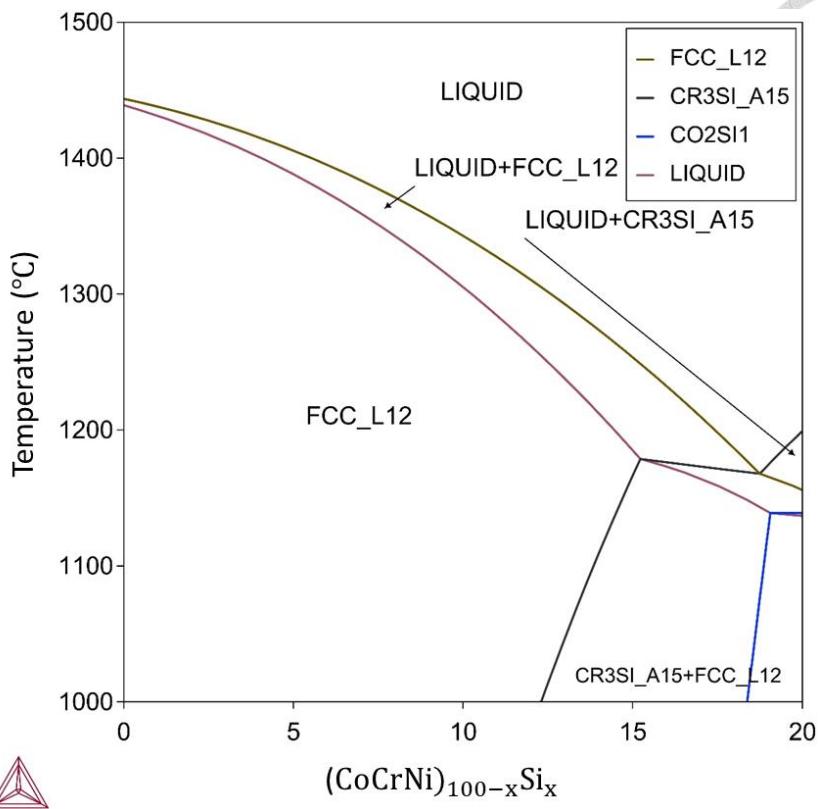


圖 3.2-3 Thermo-Calc 相圖模擬軟體預測  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中矽合金準二元平衡相圖



### 3.2.3 Scheil 凝固相圖

2.2.3 節中講到 Scheil 凝固模型是一種簡化模型，它假設在凝固過程中每個元素在液相中的平衡分配行為可以延續到整個凝固過程，然後假設固相中每個元素的分佈隨著凝固的進行而發生變化。這個模型的優點是計算簡單快速，通常用於預測固溶體的生成和成分分佈等。因此本研究利用 Thermo-Calc 相圖模擬軟體中的 Scheil 凝固模組預測 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金的熱力學參數，並用以作為 COMSOL 宏觀及介觀尺度模型的模擬參數。

另外，本研究在 Thermo-Calc 中所使用的 Scheil 凝固模組可分為兩種，分別為 Classic Scheil 以及 Scheil with back diffusion in primary phase，其中 Classic Scheil 假設  $D_S = 0$ 、 $D_L = \infty$ ，而 Scheil with back diffusion 是一種固態相變的過程中，溶質元素在固相中的擴散現象，且溶質元素的擴散方向與 S/L 界面的移動方向相反。當一個溶液在快速冷卻時，固態相的結晶速率快於溶質元素的擴散速率，因此在結晶過程中，固態晶體中的溶質元素分佈不均勻，形成了類似分區的現象。

Scheil with back diffusion 假設在結晶過程中，固態相的成長速率與固態晶體中的溶質元素濃度有關(即溶質元素的濃度會影響晶體的生長速率  $D_S > 0$ )。當固態相成長時，溶質元素會被排除到固態相與液相的界面，進一步影響固態晶體的生長速率。Scheil Back Diffusion 常用於分析合金的相變過程中的元素分佈情況，尤其是當合金中存在多種元素時，可以用該方法計算各元素在固態晶體中的分佈情況，因此本研究利用此凝固模組來評估 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金的偏析情形。其中 Thermo-Calc 的 Classic Scheil 以及 Scheil with back diffusion 的操作介面圖如圖 3.2-4 所示，其中二次枝臂的計算公式則是參考 Kavoosi 等人[38]研究鋯石和氧化鋁陶瓷模具對精密鑄造 IN738LC 鎳基超合金的顯微組織、宏觀組織和凝固行為的影響所歸納出的關係式  $\lambda_2 = 45\dot{T}^{-0.33}$ 。

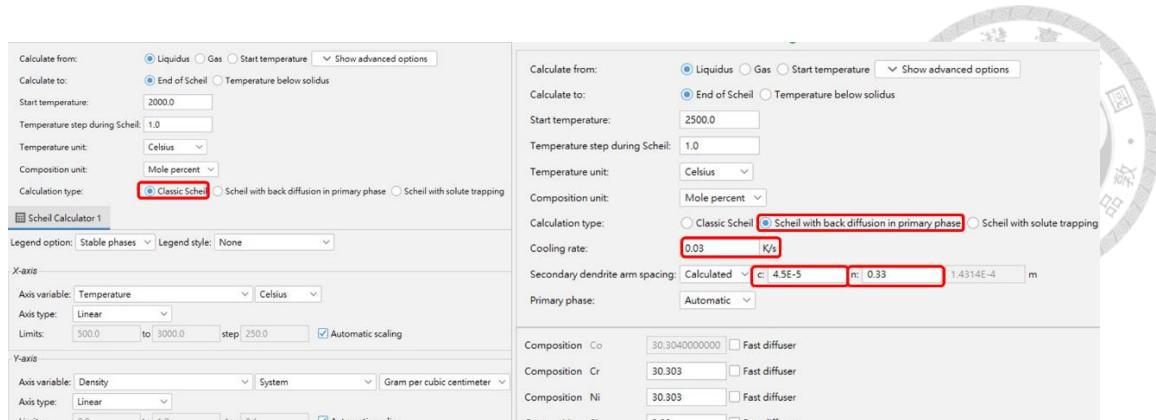


圖 3.2-4 Thermo-Calc 的 Classic Scheil 以及 Scheil with back diffusion in primary phase 的操作介面圖



### 3.2.4 擴散動力學模擬

Thermo-Calc 是一款用於材料類比的軟體，其中 DICTRA 模組是用於類比固態材料的均質化過程。DICTRA 模組基於擴散控制的理論，可以預測均質化過程中的組織演變和相變[72]。

本研究利用 DICTRA 模組預測意鑫模塊的均質化過程，其中經由實驗端量測意鑫塊材的二次枝臂大小大約為 170  $\mu\text{m}$ ，我們利用 Thermo-Calc 得到 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金固相重量分率與各成分之間的關係，其中二次枝臂隨著固相分率的增加而成長，因此我們將固相重量分率乘上 SDAS 大小的一半就可以得到不同固相分率之濃度圖譜，再將各成分濃度與樹枝晶大小隨著固相分率的增加加以繪圖並得到其關係式，最後再輸出 Si 成分的均質化結果，其均質化溫度及時間分別為 1100°C 以及 0、1、2、4、8、12、24、48 小時，最後將均質化模擬結果與實驗結果做對比，其中將均質化溫度設定為 1100°C 的原因，主要的考量是太低溫，熵的效應( $G=H-TS$ )不明顯，容易有分相出現或是均質化處理要做很久；而太高溫則容易有氧化的問題出現，或是氧隨著晶粒間擴散至材料中，造成材料機械性質下降。而 DICTRA 模組模擬圖如圖 3.2-5 所示。

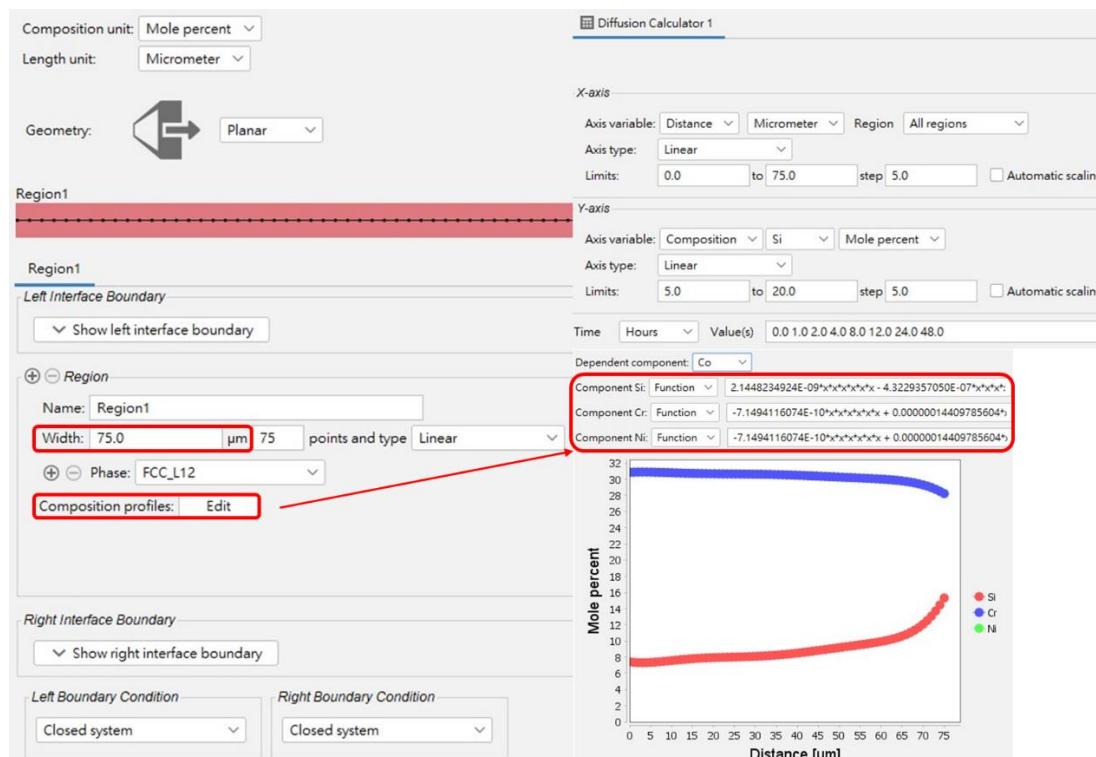


圖 3.2-5 DICTRA 模組模擬圖



### 3.3 宏觀尺度暫態熱傳模型模擬方法

#### 3.3.1 熱傳模組建立步驟

模擬精密鑄造暫態熱傳現象使用程式為 COMSOL Multiphysics® Ver. 6.1，其建模步驟如下：

1. 由於意鑫塊材為 9 cm × 9 cm 之精密鑄造方胚因此選擇 2D 固體與流體熱傳模組再選擇時間相依並輸入模擬時所需之參數，參數和模擬介面之設定先參考 COMSOL 範例[73]之“Continuous Casting — Apparent Heat Capacity Method”、 “Phase Change”以及 Thermo-Calc 相圖模擬軟體之數據。
2. 建立長 9 cm\* 寬 9 cm 塊材之邊界並在塊材外加上邊長 1 mm、4 mm 之陶瓷模，並加以設定陶瓷模之參數。
3. 新增固相合金材料與液相合金材料之材料參數。
4. 建立相變態材料並加以設定其相變態溫度及潛熱。
5. 於陶瓷模上建立表面對環境熱輻射通量。
6. 最後則是由 COMSOL 軟體計算並輸出溫度對位置、溫度梯度對位置、相指示對位置以及冷卻速率之二維線圖及二維組圖。

圖 3.3-1 為精密鑄造暫態熱傳模組建立圖

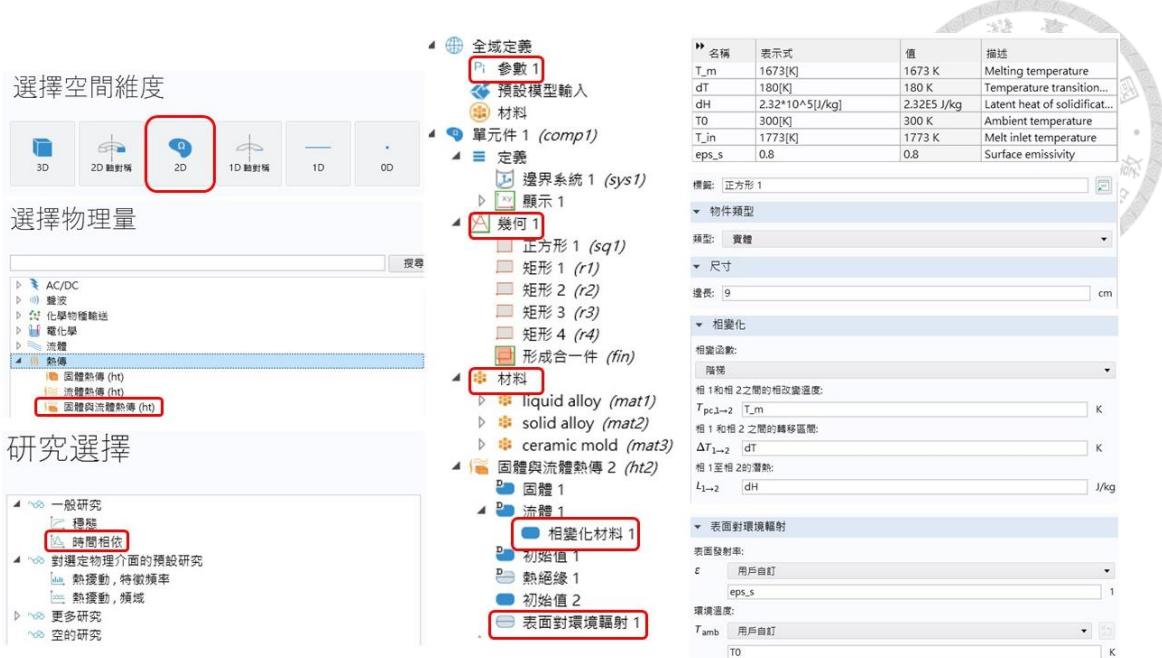


圖 3.3-1 COMSOL 精密鑄造暫態熱傳模組建立圖



### 3.3.2 热傳偏微分方程與邊界條件設定

本研究利用 Thermo-Calc 相圖模擬軟體預測熱力學參數隨溫度變化的材料性能，除了和微結構分析結果比對第二相產生的種類、含量以及母相內成分偏析的程度之外，其凝固相變態過程潛熱釋放、熱導率與比熱等參數隨溫度的變化也作為宏觀尺度暫態熱傳模擬的參數採計依據。然後，在「COMSOL Multiphysics® CAE 模擬－多重物理耦合分析軟體」內部仿製方胚鑄造邊界條件，並透過有限元素法對暫態熱傳方程式進行求解，以預測方胚凝固過程溫度場和相分率場的變化。其中 COMSOL Multiphysics® 內附熱傳控制偏微分方程如下：

$$d_z \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + d_z \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = d_z Q + q_0 + d_z Q_{vd} \quad \text{Eq. 3.3.1}$$

$$\mathbf{q} = -d_z k \nabla T \quad \text{Eq. 3.3.2}$$

$$\rho = \frac{p_A}{R_s T} \quad \text{Eq. 3.3.3}$$

其中  $d_z$  為單位厚度， $\rho$  為密度， $C_p$  為定壓熱容量， $q$  為熱通量， $\mathbf{u}$  為液體流速， $Q$  為熱源， $q_0$  為向內熱通量， $Q_{vd}$  為黏性耗散， $k$  為熱導率， $R_s$  為氣體常數， $T$  為溫度。由於此 COMSOL 建模使用的材料會發生凝固相變態，所以使用到表觀(apparent)熱容法，其參數處理如以下方程式所述：

$$\rho = \theta_1 \rho_1 + \theta_2 \rho_2 \quad \text{Eq. 3.3.4}$$

$$C_p = \frac{1}{\rho} (\theta_1 \rho_1 C_{p,1} + \theta_2 \rho_2 C_{p,2}) + L_{1 \rightarrow 2} \frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \quad \text{Eq. 3.3.5}$$

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \frac{\theta_2 \rho_2 - \theta_1 \rho_1}{\theta_1 \rho_1 + \theta_2 \rho_2} \quad \text{Eq. 3.3.6}$$

$$k = \theta_1 k_1 + \theta_2 k_2 \quad \text{Eq. 3.3.7}$$

$$\theta_1 + \theta_2 = 1 \quad \text{Eq. 3.3.8}$$

最後利用「表面對環境熱輻射」邊界條件模擬陶瓷模熱逸散至外的現象其方程式如下：

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = d_z \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T^4) \quad \text{Eq. 3.3.9}$$

其中  $\mathbf{n}$  為法向量， $\mathbf{q}$  為熱通量， $\varepsilon$  為表面發散率（取 0.8）， $T_{amb}$  為環境溫度（取 300K）。

另外，上述方程式中所使用的參數如熱導率、密度以及定壓熱容量皆為溫度之函



數，因此在 COMSOL 中以函數的形式表示，如表 3.3-1 和表 3.3-2 所示，其中表 3.3-1 中液相材料的起始溫度為 1356°C 和表 3.3-2 中固相材料的終結溫度為 1176°C 之凝固區間數據來自 Thermo-Calc 相圖模擬軟體以 Scheil 凝固方式得到 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金的溫度對固相分率數據。

表 3.3-1 液相金屬熱力學參數

參數	起始溫度	終結溫度	函數	
$k_1$ 液相熱導率	1356°C	1500°C	$5.6915 \times 10^{-3}T + 16.533$	W/(m · K)
$\rho_1$ 液相密度	1356°C	1500°C	$-7.6977 \times 10^{-4}T + 7.9786$	kg/m <sup>3</sup>
$C_{p1}$ 液相定壓熱容量	1356°C	1500°C	$1.5639 \times 10^{-2}T + 18.105$	J/(kg · K)

表 3.3-2 固相金屬熱力學參數

參數	起始溫度	終結溫度	函數	
$k_2$ 固相熱導率	500°C	1176°C	$-4.8717 \times 10^{-5}T^2 + 1.0567 \times 10^{-1}T - 32.568$	W/(m · K)
$\rho_2$ 固相密度	500°C	1176°C	$1.6320 \times 10^{-7}T^2 - 7.4471 \times 10^{-4}T + 7.9527$	kg/m <sup>3</sup>
$C_{p2}$ 固相定壓熱容量	500°C	1176°C	$-3.5145 \times 10^{-3}T^2 + 8.2961T - 4731.1$	J/(kg · K)



### 3.3.3 精密鑄造陶瓷模溫與模厚分析

由於模具厚度會影響到鑄造品的冷卻速度、凝固時間以及收縮率等物理性質，進而影響鑄造品的尺寸精度、表面品質等。過厚的模具壁會增加鑄造品冷卻時間，使鑄造品收縮較大，容易出現表面缺陷；過薄的模具壁會導致模具的耐用度下降、易變形，並可能造成產品尺寸不精確，因此本研究將針對 1 mm、4 mm 之陶瓷模厚進行研究分析。

本研究利用 COMSOL 模擬軟體在原先所建立好的模型外加上一層 1 mm、4 mm 之陶瓷模，並沿著 scan-line 進行一系列分析如圖 3.3-2 所示，最後計算並輸出組圖包含：溫度對時間、溫度梯度、冷卻速率、相分率

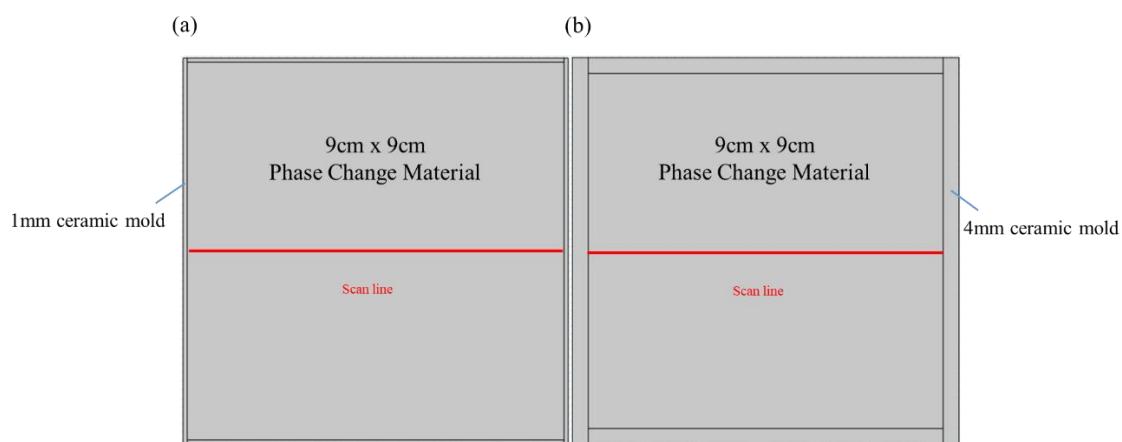


圖 3.3-2 二維熱傳模擬幾何與 line-scan 分析示意圖:(a)1 mm 陶瓷模，(b)4 mm 陶瓷模

另外，模具的溫度對鑄造品的凝固時間、晶粒結構、金屬流動性、表面品質等都有顯著影響。通常情況下，模具溫度應根據鑄造品的材料和形狀等因素適當調整。模具溫度過高會導致鑄造品凝固時間延長，尺寸精度差、結晶粗大、表面質量差；模具溫度過低會導致鑄造品凝固時間縮短，易產生縮孔、氣孔、冷隙等缺陷。因此，為了預防縮孔現象的產生，我們在實務上會包一些隔熱（保溫）材料在陶瓷殼外面，或是在冒口處加上發熱劑使冒口處冷卻較慢，使金屬熔湯能夠往鑄件補充，而通過模具溫度控制系統調節模具溫度也可以確保鑄造品的品質和生產效率。因此本研究同樣利用 COMSOL 模擬軟體針對 4 mm 陶瓷模進行預熱處理，將陶瓷模預熱至 1100°C 如圖 3.3-3 所示，並和未預熱之陶瓷模進行比較，最後計算並輸出組圖包含：溫度對時間、溫度梯度、冷卻速率、相分率。



圖 3.3-3 陶瓷模預熱與 COMSOL 介面圖



### 3.3.4 精密鑄造陶瓷模具與銅模具分析

2.2.2 節中提到鑄造模具對鑄件的影響，因此為了比較意鑫公司所提供的精密鑄造陶瓷模製扁方胚，以及台灣大學林新智教授實驗室使用同樣合金配方下真空電弧再熔融水冷銅模金屬錠兩者間的差異，而本研究針對使用不同模具的情況下進行比較，利用 COMSOL 模擬軟體在原先建立好之模型外添加 4 mm 之模具，再分別將陶瓷模具與銅模具之熱力學基本參數鍵入如表 3.3-3 與表 3.3-4 所示，最後計算並輸出組圖包含：溫度對時間、溫度梯度、冷卻速率、相分率。

表 3.3-3 陶瓷模基本參數

參數	單位	值
$k$ 陶瓷熱導率	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	1.22
$\rho$ 陶瓷密度	$\text{kg}/\text{m}^3$	2760
$C_p$ 陶瓷定壓熱容量	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	1050

表 3.3-4 銅模基本參數

參數	單位	值
$k$ 銅熱導率	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	400
$\rho$ 銅密度	$\text{kg}/\text{m}^3$	8920
$C_p$ 銅定壓熱容量	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	385



## 3.4 介觀尺度相場模型模擬方法

### 3.4.1 介觀尺度相場模型建立

介觀尺度相場模型仍用 COMSOL Multiphysics® Ver. 6.1 建立，分別參考兩篇文獻內容，研究模擬了純 Ni 金屬[74]與 IN718 鎳基超合金（假設是以 Ni 為基質，Nb 為溶質的二元合金）[70] 的凝固枝晶生長過程。其中介觀尺度相場模型參數和模擬介面之設定參考 IN718 鎳基超合金[70] 的凝固枝晶生長過程，並使用其廣義偏微分方程，再使用 COMSOL Multiphysics® 有限元素分析軟體建立長  $18 l_0$ 、寬  $18 l_0$  塊材之邊界，其中  $l_0 = 852 \mu\text{m}$  為特徵長度。此相場模型同樣模擬中熵合金 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 凝固行為，並以 CoCrNi 為溶劑，Si 為溶質並設定初始 Si 濃度  $C_0 = 0.0909$ ，這樣設定的合理性在於 CoCrNi 中熵合金本身的凝固區間非常窄，幾乎可視為單一純金屬。圖 3.4-1 為介觀尺度相場模型建立圖：

The screenshot shows the COMSOL Multiphysics software interface with the following details:

- Project Tree:**
  - Cr Ni new cubics new ml.k 20230320.mph (root)
  - 全局定義 (Global Definitions) -> 參數 1 (Parameter 1) highlighted with a red box.
  - 材料 (Materials)
  - 組件 1 (Component 1) -> 定義 (Definitions)
    - 變量 1 (Variables) -> 步驟 1 (Step 1) -> 邊界坐標系 1 (System 1) -> 視圖 1 (View 1) -> 線向 1 (Line 1) highlighted with a red box.
      - 矩形 1 (r1)
      - 圓 1 (c1)
      - 圓 2 (c2)
      - 圓 3 (c3)
      - 形成合一件 (fin)
    - 廣義型偏微分方程 (General PDE) -> 幾何型偏微分方程 1 (Geometric PDE 1) highlighted with a red box.
      - 零通量 1
      - 初始值 1
      - 初始值 2
      - 初始值 3
      - 初始值 4
  - 網格 1 (Mesh 1)
  - 研究 1 (Study 1) -> 步驟 1: 瞬態 (Transient) -> 求解器規劃 (Solver Planning)
  - 結果 (Results)
- Parameter Table:**

名稱	表示式	值	描述
K	1.69	1.69	$L/C_p(T_l-T_s)$
TAU	0.0003(s/m^2)	3E-4	fitting parameter
EPS	0.01	0.01	anisotropy coefficient
DELTA	0.02	0.02	anisotropy strength
ANGLE0	1.57	1.57	initial angle
ANISO	4	4	symmetry order
ALPHA	0.9	0.9	supercooling correlatio...
GAMMA	10.0	10	supercooling correlatio...
TEQ	1.0	1	dimensionless equilibri...
Dl	$1.18 \times 10^{-8}(\text{m}^2/\text{s})$	1.18E-8	
Ds	$1.38 \times 10^{-12}(\text{m}^2/\text{s})$	1.38E-12	
k	0.8146	0.8146	partition coefficient
I02	$(3.97 \times 10^{-6})^4(1.83 \times 10^{-1})[\text{m}^4\text{m}]$	7.2651E-7	
tao	$1.83 \times 10^{-1}[\text{s}]$	0.183	time
c0	0.0909	0.0909	initial concentration
ml	-9.26[KJ]^100	-926	liquidus slope
L	$1.71 \times 10^{-9}[\text{J}/\text{m}^3]$	1.71E9	latent heat
Cp	$4.86 \times 10^{-6}([\text{J}/(\text{K} \cdot \text{m}^3)])$	4.86E6	heat capacity
- 尺寸與外型 (Dimensions and Geometry):**
  - 寬度: 18
  - 高度: 18
  - 方程式 (Equations):
 
$$\begin{aligned} & -\theta_{\text{tax}} * \epsilon_{\text{2}} + \epsilon_{\text{1}} * \epsilon_{\text{0}} * \theta_{\text{tax}} \\ & -\theta_{\text{tax}} * \epsilon_{\text{2}} - \epsilon_{\text{1}} * \epsilon_{\text{0}} * \theta_{\text{tax}} \\ \Gamma & -\dot{x}_x \\ & -\dot{x}_y \\ & -c_x * D_{\text{ba}} - D_{\text{p}} * \theta_{\text{tax}} \\ & -c_y * D_{\text{ba}} - D_{\text{p}} * \theta_{\text{tax}} \end{aligned}$$
- 來源項 (Source Terms):**
  - d(epsilon\_2,x)\*theta\_x + d(epsilon\_2,y)\*theta\_y + theta\*(1-theta)\*(theta-0.5+m)
  - f 0
  - d(Dba,x)\*cx + d(Dba,y)\*cy + d(Dp,x)\*cx + d(Dp,y)\*cy
- 阻尼或質量係數 (Damping or Mass Coefficients):**

TAU	0	0
d <sub>s</sub>	-K	1
0	0	1

圖 3.4-1 介觀相場模型建立圖



### 3.4.2 相場模型偏微分方程、使用參數與邊界條件設定

在 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金凝固模型中，我們仍以 Kobayashi 的論文[69]建構相場和溫度場方程式，另外參考 Acharya 在一份 2017 年的論文[70]中使用的溶質場方程式如下：

$$\tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \nabla \cdot (\varepsilon^2 \nabla \varphi) + \varphi (1 - \varphi) \left( \varphi - \frac{1}{2} + m \right) \quad \text{Eq. 3.4.1}$$

$$m = \frac{\alpha}{\pi} \tan^{-1}(\gamma(T_e - T)) \quad \text{Eq. 3.4.2}$$

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} \sigma(\theta) \quad \text{Eq. 3.4.3}$$

$$\sigma(\theta) = 1 + \delta \cos(j(\theta - \theta_o)) \quad \text{Eq. 3.4.4}$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\partial \varphi / \partial y}{\partial \varphi / \partial x} \right) \quad \text{Eq. 3.4.5}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + \kappa \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad \text{Eq. 3.4.6}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot \tilde{D} \left[ \nabla C + \frac{(1 - k)C}{(1 - \varphi) + k(1 + \varphi)} \nabla \varphi \right] \quad \text{Eq. 3.4.7}$$

$$\tilde{D} = \left[ \frac{(1 - \varphi)D_L + k(1 + \varphi)D_S}{(1 - \varphi) + k(1 + \varphi)} \right] \quad \text{Eq. 3.4.8}$$

其中， $\varphi(x, y, t)$ 為相場， $m$ 和 $\alpha$ 為過冷度( $T_e - T$ )相關的變數， $\gamma$ 為過冷度驅動力正比常數， $\sigma(\theta)$ 、 $\theta$ 、 $\varepsilon$ 為凝固各異向性成長(anisotropic growth)的變數， $T(x, y, t)$ 為溫度場， $C(x, y, t)$ 為溶質場代表了溶質濃度， $\tilde{D}$ 為其中變數。 $j$ 為各向異性模數， $\delta$ 為各向異性強度， $\theta_o$ 為初始角度， $T_e$ 為無因次平衡溫度，設定為 1(characteristic cooling temperature 設定為 0)。 $\kappa$ 為無因次潛熱。 $k$ 為平衡分配係數， $D_S$ 、 $D_L$  分別是固態和液態的擴散係數。另外 Eq. 3.4.6 之溫度場方程為經過無因次化後的結果，為求得 $\kappa$ 值我們參考 Acharya 在一份 2017 年的論文[70]，並將無因次化的過程進行推導，其中未無因次化的溫度場方程關係式為 Eq. 3.4.9，為區分無因次化前後之參數我們將無因次化後之參數標上 $\sim$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \nabla^2 T + \frac{L}{C_p} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad \text{Eq. 3.4.9}$$

其中 $\alpha_T$ 為熱擴散係數， $L$ 為潛熱， $C_p$ 為定壓熱容量，根據 Acharya 在一份 2017 年的論文[70]推得 $\tilde{T} = \frac{T - T_S}{T_L - T_S}$ 、 $\tilde{x} = x/l_0$ 、 $\tilde{t} = t/\tau$ 、 $l_0^2/\tau = \alpha_T = \frac{k}{\rho C_p}$ ，其中 $l_0$ 為特徵長度，



$T_L$ 為液相溫度， $T_S$ 為固相溫度， $\tau$ 為特徵時間， $k$ 為熱導率，因此將 $x$ 、 $t$ 轉換成無因次化形式並同乘上 $\tau$ 得到 Eq. 3.4.10:

$$\frac{\partial T}{\partial(t/\tau)} = \frac{\tau\alpha_T}{l_0^2} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial(x^2/l_0^2)} + \frac{\partial^2 T}{\partial(y^2/l_0^2)} \right) + \frac{L}{C_p} \frac{\partial\varphi}{\partial(t/\tau)} \quad \text{Eq. 3.4.10}$$

再將 $T$ 代入得到 Eq 3.4.11，簡單整理後得到 Eq 3.4.12:

$$\frac{\partial\tilde{T}(T_L - T_S) + T_S}{\partial\tilde{t}} = \left( \frac{\partial^2\tilde{T}(T_L - T_S) + T_S}{\partial\tilde{x}^2} + \frac{\partial^2\tilde{T}(T_L - T_S) + T_S}{\partial\tilde{y}^2} \right) + \frac{L}{C_p} \frac{\partial\varphi}{\partial\tilde{t}} \quad \text{Eq. 3.4.11}$$

$$\frac{\partial\tilde{T}}{\partial\tilde{t}} = \left( \frac{\partial^2\tilde{T}}{\partial\tilde{x}^2} + \frac{\partial^2\tilde{T}}{\partial\tilde{y}^2} \right) + \frac{L}{C_p(T_L - T_S)} \frac{\partial\varphi}{\partial\tilde{t}} \quad \text{Eq. 3.4.12}$$

最後將 Eq. 3.4.12 與 Eq. 3.4.6 作對比即可得  $\kappa = \frac{L}{C_p(T_L - T_S)}$ ，再將 Thermo-Calc 相圖模擬軟體中的 Scheil 凝固所得的相關物理參數代入即可求得  $\kappa = 1.69$ 。又根據 Acharya 在一份 2017 年的論文[70]，文中所使用 IN718 鎳基超合金之二次枝臂間距為 1  $\mu\text{m}$ ，然而 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金所量測到的二次枝臂間距約為 150  $\mu\text{m}$ ，因此為了達到相同的模擬尺度，我們將  $\tau$  值乘以 10000 倍使  $l_0$  為 100 倍，最終得到的  $\tau = 1.83 \times 10^{-1}$  s 和  $l_0 = 852 \mu\text{m}$ 。

本研究所使用的相場、溫度場和溶質場廣義偏微分方程需轉換成矩陣再以 PDE 的形式寫入 COMSOL，如圖 3.4-2 所示：

$$\text{Phase-field equation: } \tau_c \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left( \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{y}} \right) + \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left( \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{x}} \right) + \nabla \cdot (\varepsilon^2 \nabla \varphi) \right] + \varphi (1 - \varphi) \left[ \varphi - \frac{1}{2} + m \right].$$

$$\text{Temperature field equation: } \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + K \frac{\partial \phi}{\partial t}$$

$$\text{Concentration field equation: } \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \tilde{D} \left[ \nabla c + \frac{(1-k)c}{(1-\phi+k\phi)} \nabla \phi \right].$$

da

$\Gamma$

$f$

$$\begin{aligned} & \xrightarrow{\text{轉換成矩陣}} \begin{bmatrix} \tau_c & 0 & 0 \\ -K & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \\ \frac{\partial T}{\partial t} \\ \frac{\partial c}{\partial t} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\varepsilon^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{y}} & \varepsilon^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{y}} + \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{x}} \\ -\frac{\partial T}{\partial \tilde{x}} & -\frac{\partial T}{\partial \tilde{y}} \\ -\frac{\partial c}{\partial \tilde{x}} \tilde{D} - \tilde{D} \cdot \frac{(1-k)}{(1-\phi+k\phi)} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{x}} & -\frac{\partial c}{\partial \tilde{y}} \tilde{D} - \tilde{D} \cdot \frac{(1-k)}{(1-\phi+k\phi)} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{y}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \\ \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial \tilde{y}} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{y}} + \varphi (1 - \varphi) \left[ \varphi - \frac{1}{2} + m \right] \\ 0 \\ \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \tilde{x}} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial \tilde{y}} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \left[ \tilde{D} \cdot \frac{(1-k)}{(1-\phi+k\phi)} \right]}{\partial \tilde{x}} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial \left[ \tilde{D} \cdot \frac{(1-k)}{(1-\phi+k\phi)} \right]}{\partial \tilde{y}} \cdot \frac{\partial c}{\partial \tilde{y}} \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

#### ▼ 守恆通量

-thetax*epsilon2+epsilon*epsilononp*thetay	x
-thetay*epsilon2-epsilon*epsilononp*thetax	y

#### Γ

-Tx	x
-Ty	y
-cx*Dba-Dp*thetax	x
-cy*Dba-Dp*thetay	y

#### ▼ 來源項

d(epsilon2,x)*thetax+d(epsilon2,y)*thetay+theta*(1-theta)*(theta-0.5+m)	
f 0	
d(Dba,x)*cx+d(Dba,y)*cy+d(Dp,x)*cx+d(Dp,y)*cy	

#### ▼ 阻尼或質量係數

TAU	0	0
$d_a$	-K	1
	0	0

圖 3.4-2 PDE 矩陣轉換寫入 COMSOL PDE 模塊圖

由於意鑫塊材的晶粒非常粗大，兩兩晶粒間的距離來到毫米等級，因此我們將介觀尺度相場模型的邊界設定為長  $18l_0$ 、寬  $18l_0$  之塊材，又為了使生長方式接近於等軸晶，我們增加成核點並使兩兩成核點之間的距離為  $5l_0$ ，使模擬塊材晶粒間也達到毫米等級，如圖 3.4-3 所示，最後計算並輸出組圖包含：相場、溫度場以及溶質場。

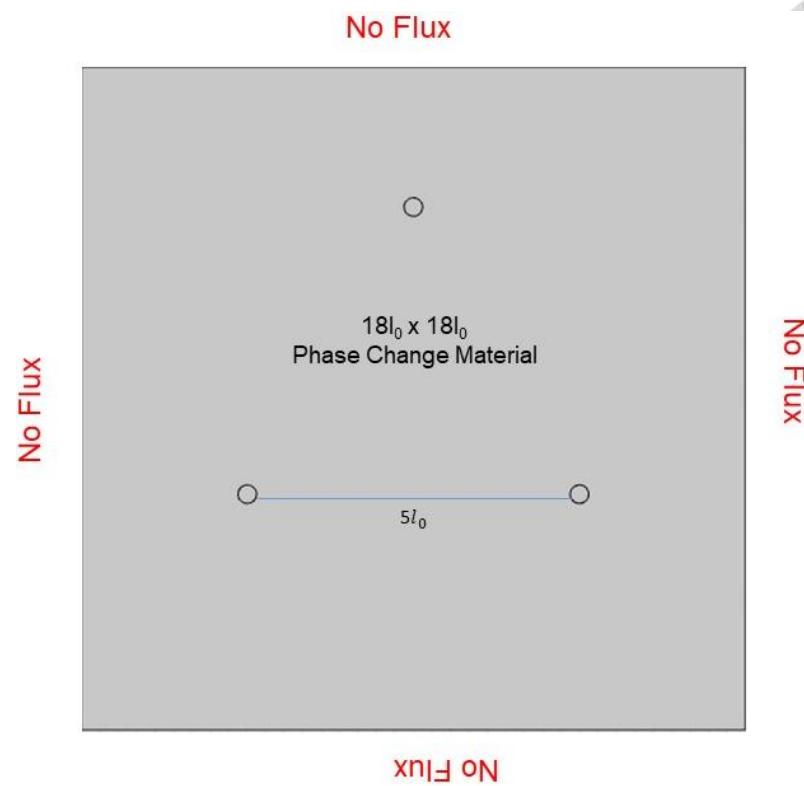


圖 3.4-3 介觀相場模型幾何邊界條件示意圖



### 3.4.3 過冷度對顯微結構分析

過冷度對樹枝晶成長過程有重要的影響。樹枝晶是一種顯微結構形態，常見於快速凝固的金屬合金和其他凝固過程中的結晶材料中。以下是過冷度對樹枝晶成長的幾個主要影響[75]：

1. 樹枝晶的形態：過冷度的增加可以影響樹枝晶的形態。較高的過冷度傾向於產生更細長的樹枝晶，而較低的過冷度則傾向於產生較短粗的樹枝晶。這是因為在過冷條件下，晶體生長速率增加，並且生長方向更受限制。
2. 樹枝晶的分枝細節：過冷度的變化也會影響樹枝晶的分枝細節。較高的過冷度可以導致更多的次級分枝和細小的分支結構，形成更複雜的樹狀結構。這是因為在過冷條件下，晶體表面的局部不穩定性增加，促使更多的次級分枝產生。
3. 樹枝晶的生長速率：過冷度的增加通常會提高樹枝晶的生長速率。高過冷度下，晶體生長速率增加，並且樹枝晶生長得更快。這可以導致樹枝晶生長方向更加偏向於正對著凝固界面。

因此，過冷度對樹枝晶大小的影響是非常重要的，它可以用來控制晶體的生長和調節晶粒尺寸，從而改變晶體的物理性質和力學性能。

本研究針對介觀相場模型進行不同初始溫度的模擬，進而觀察顯微組織的改變，其中 $T_0$ 為溫度的初始值，而 $T_0 = 0$ 表示為固相溫度(actual  $T = 1176^{\circ}\text{C}$ )、 $T_0 = 1$ 表示為液相溫度(actual  $T = 1356^{\circ}\text{C}$ )，在 COMSOL 軟體模擬凝固的模式則是將溫度瞬間冷至所設定之 $T_0$ 溫度，因此我們分別將 $T_0$ 設定為 0 以及 0.1 而其相對應的實際溫度分別為  $1176^{\circ}\text{C}$  和  $1194^{\circ}\text{C}$ ，並觀察不同過冷度下樹枝晶的生長情況，COMSOL 模擬介面如圖 3.4-4 所示：



圖 3.4-4 COMSOL 中無因次溫度設定界面



### 3.4.4 二次枝臂間距量測

凝固偏析是指在固態金屬晶體中，由於不同元素的偏好度不同而導致成分的分佈。不均勻現象，而二次枝臂通常會在凝固過程中形成凝固偏析，因為枝臂生長的速度比主晶體生長的速度更快，因此會更快地將元素分離出來，導致成分分佈的不均勻。因此本研究透過 COMSOL 模擬軟體沿著 scan-line 方向分析溶質原子(Si)的濃度分佈，同時輸出 Si 原子濃度對位置的二維線圖，並藉由量測波峰與波峰之間的距離取平均，即可得到二次枝臂間距，最後再將預測結果與實驗結果做對比，其中 COMSOL 介觀相場 line-scan 示意圖如圖 3.4-5 所示：

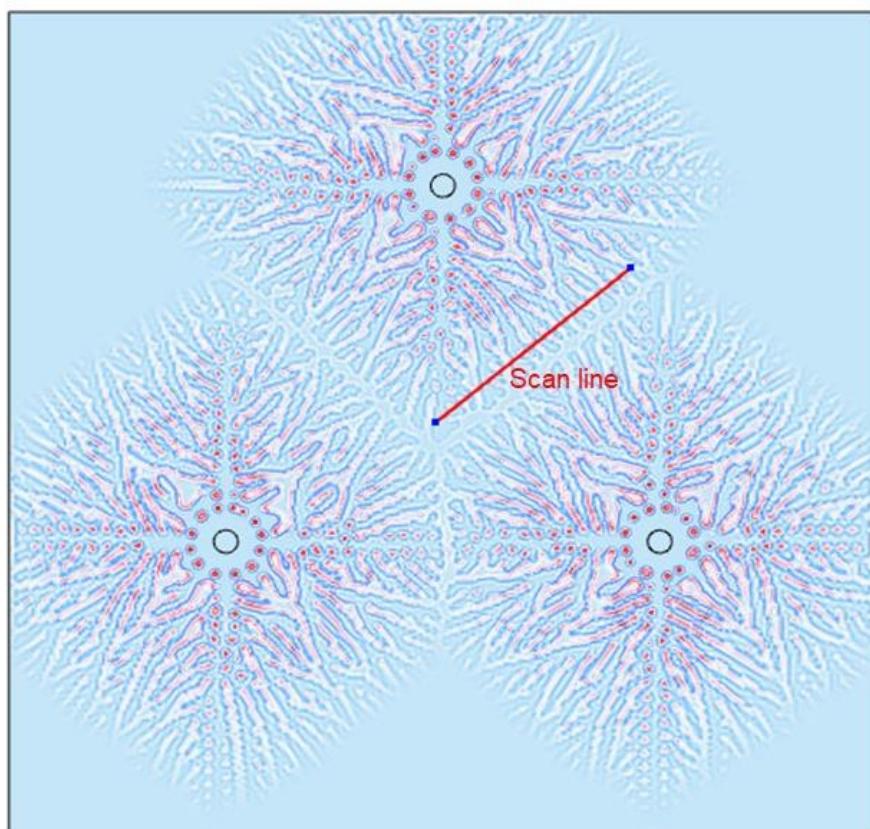


圖 3.4-5 COMSOL 介觀相場模型 line-scan 示意圖



## Chapter 4 實驗結果與討論

### 4.1 CoCrNiSi<sub>0.3</sub>材料微結構觀察與熱處理微結構演進

#### 4.1.1 相同合金配比下不同材質的模具微結構差異

實驗端結果由台灣大學林新智教授實驗室協助完成，2.2.2 節講到鑄造模具對鑄件的影響，因此利用光學顯微鏡對意鑫塊材以及實驗室自熔材進行觀測，如圖 4.1-1 以及圖 4.1-2 OM 影像所示，組成成分相同的中熵合金 CoCrNiSi<sub>0.3</sub>，意鑫公司在熔煉時將合金液體注入陶模中，而台灣大學林新智實驗室自熔材則是將合金液體注入水冷銅模中。陶模之導熱度較差（約  $1.22 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ），而銅模之導熱度較佳（約  $400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ），因此在凝固形成合金時，將因為冷卻速率的影響，而造成樹枝晶大小的差異。陶模因冷卻速率較慢造成粗大的樹枝晶，二次枝晶臂間距約為  $170 \pm 30 \mu\text{m}$ ，銅模則因冷卻速率較快造成細小的樹枝晶，二次枝晶臂間距約為  $25 \pm 5 \mu\text{m}$ 。如果用 Kavoosi 等人[38]的精密鑄造 IN738LC 鎳基超合金顯微組織之歸納  $\lambda_2 = 45\dot{T}^{-0.33}$ ，可回推意鑫料  $\dot{T}$  約為  $0.018 \text{ K/s}$ 、Lab VAR 料  $\dot{T}$  約為  $5.94 \text{ K/s}$ ；Nawrocki 等人[41]的 Inconel 713C 歸納為  $\lambda_2 = 40.568\dot{T}^{-0.478}$ ，可回推意鑫料  $\dot{T}$  約為  $0.15 \text{ K/s}$ 、Lab VAR 料  $\dot{T}$  約為  $2.75 \text{ K/s}$ 。Zheng 等人[42]利用定向凝固機控制 Cantor Alloy 之  $\dot{T}$  分別為  $0.03 \text{ K/s}$ 、 $0.06 \text{ K/s}$ 、 $0.3 \text{ K/s}$  與  $0.6 \text{ K/s}$  的條件下，其 SDAS 分別被量測為  $150 \mu\text{m}$ 、 $90 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$  與  $10 \mu\text{m}$ ，以這些數據回推意鑫料  $\dot{T}$  約為  $0.018 \sim 0.05 \text{ K/s}$  之間、Lab VAR 料  $\dot{T}$  約為  $2.75 \sim 5.94 \text{ K/s}$  之間，其文獻反推冷速圖如圖 4.1-3 所示。

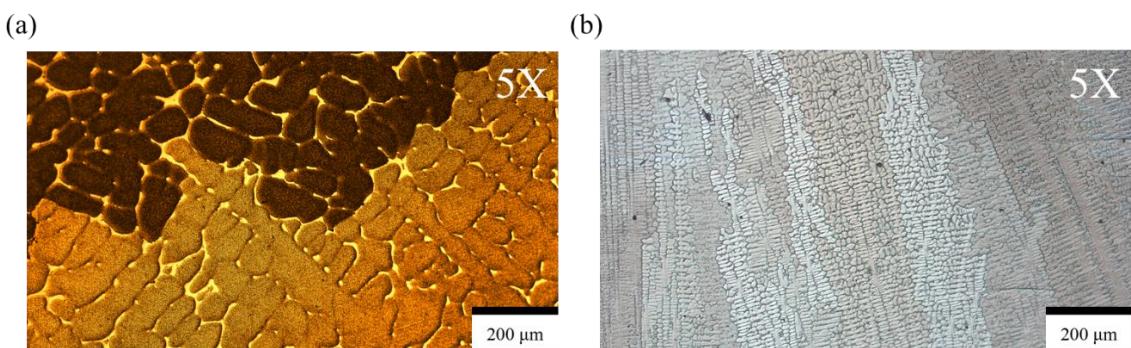


圖 4.1-1 鑄態試片 OM 影像 (a)意鑫方胚，(b)實驗室自熔材（由林新智實驗室提供）(5X 代表物鏡倍率)。

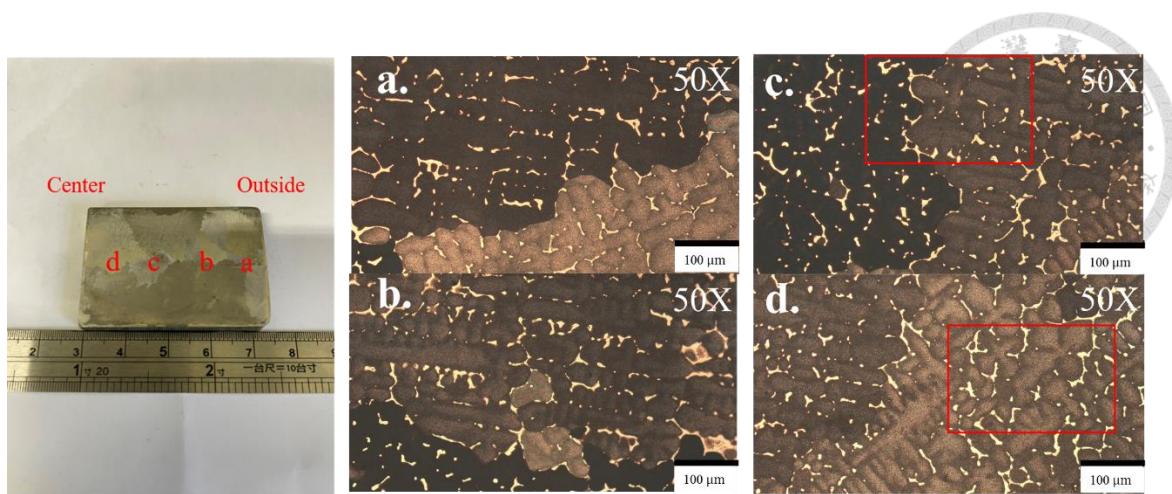


圖 4.1-2 不同位置意鑫鑄態試片(50X 代表物鏡乘目鏡之放大倍率)

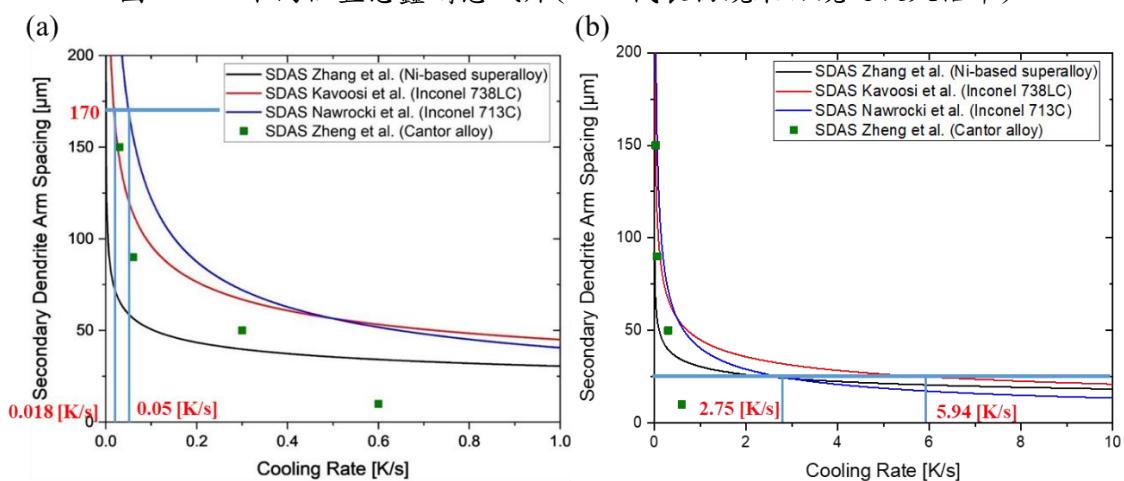


圖 4.1-3 使用文獻[37, 38, 41, 42]對(a)意鑫鑄錠  $SDAS \approx 170 \mu\text{m}$  , (b)VAR 自熔材  $SDAS \approx 25 \mu\text{m}$ 的冷卻速率進行反推。



#### 4.1.2 EPMA 定性定量分析結果

EPMA 的試片製作方式是先將樣品切下適當大小之試片透過#240、#400、#800、#1000、#1500、#2500、#4000 砂紙將試片表面氧化物和其他髒東西去除後，使用 0.3  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$  氧化鋁粉液進行拋光，並以超音波震盪機將多 餘的氧化鋁粉去除後就可作為 EPMA 觀察試片。

自 EPMA 影像如圖 4.1-4 中，我們觀察到無論是意鑫熔煉材，還是 Lab 自熔材，其內部含有 dendritic 及 interdendritic 兩個區域，從圖中可以看意鑫熔煉材的樹枝晶明顯比 Lab 自熔材要來的粗大。再分別對意鑫以及 Lab 自熔材的微觀結構，檢測鑄造材之樹枝晶結構中 dendritic 與 interdendritic 的成分組成，如表 4.1-1 所示。在不同熔煉材內可以看到由於分配係數  $k < 1$  因此 dendritic 的組成成分低於原組成成分，而 interdendritic 的 Ni 及 Si 含量提升。這是由於金屬凝固過程中 Ni 和 Si 被排除至剩餘液體的空間，並且凝固時間不足以讓 Ni 和 Si 反向擴散回成核點。富含 Ni 和 Si 的剩餘液體最後凝固形成非平衡微觀偏析組織，在 EPMA 下即為 interdendritic 區域。

總結而言，EPMA 影像觀察到意鑫熔煉材和 Lab 自熔材的內部結構都含有 dendritic 和 interdendritic 兩個區域。在這兩種熔煉材中，樹枝晶(dendritic)的成分組成較接近原組成成分，而 interdendritic 區域的 Ni 和 Si 含量則相對提升。這種差異是由於凝固過程中 Ni 和 Si 被排除至剩餘液體並形成非平衡組織所導致的，凝固時間不足以使其反向擴散回已凝固的樹枝晶內。

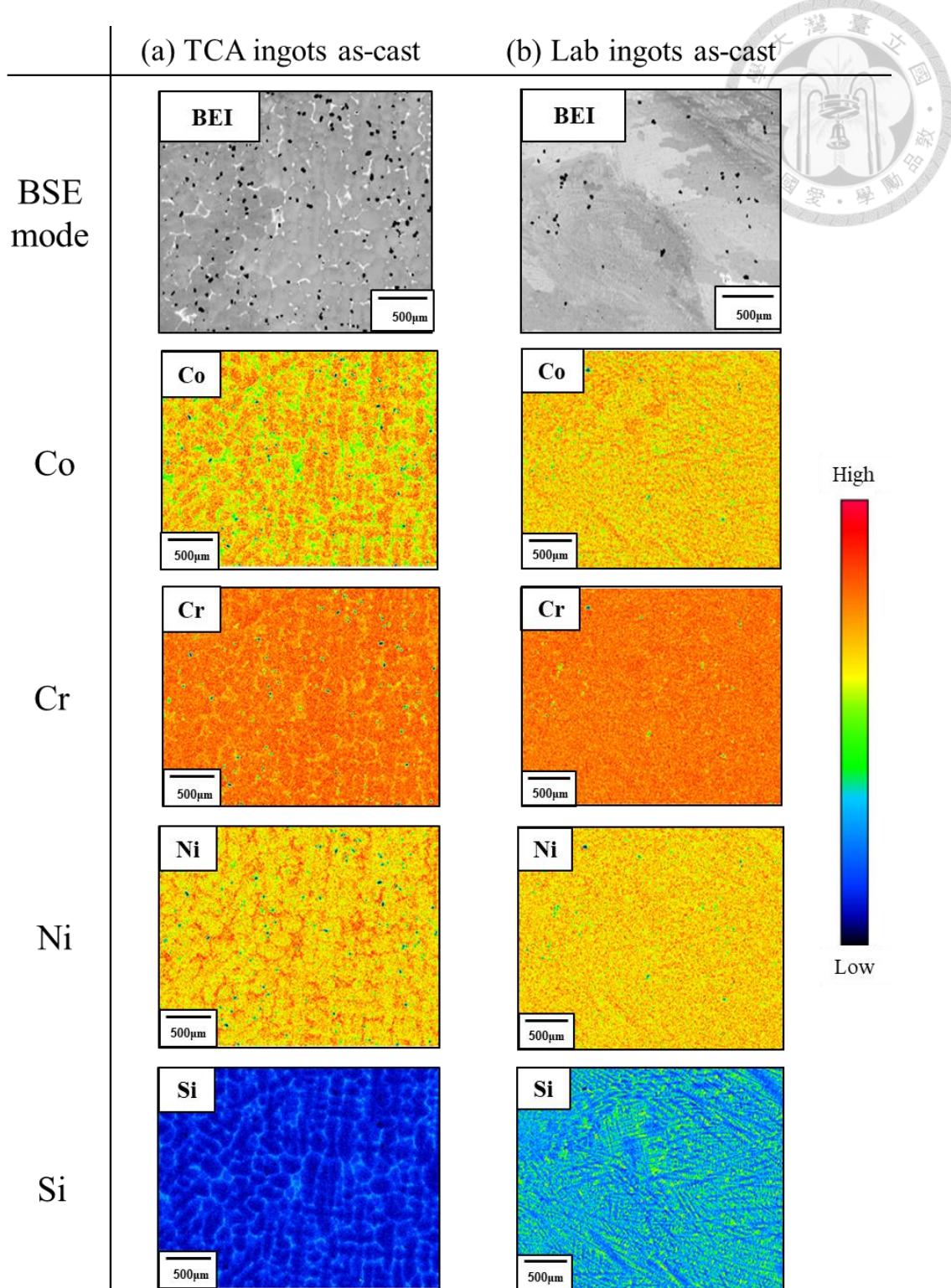
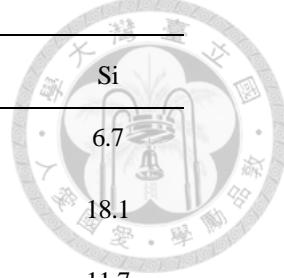


圖 4.1-4 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 意鑫鑄態塊材與 Lab 鑄態自熔材 EPMA 分析結果（由林新智實驗室提供）。

表 4.1-1 意鑫鑄錠和實驗室 VAR 鑄錠的 EPMA 元素 EDS 分析(at%)（由林新智實驗室提供）



	Region	Co	Cr	Ni	Si
TCA	Dendritic	31.1	32.9	29.3	6.7
	Interdendritic	20.2	28.7	33.0	18.1
Lab	Dendritic	26.5	29.8	32.0	11.7
	Interdendritic	21.2	26.9	33.6	18.3

#### 4.1.3 均質化熱處理

將意鑫鑄造態的試片置於高溫爐中，其中意鑫塊材在 1100°C 下分別持溫 1、3、5、10、15、20、25、48 小時進行均質化處理，使熔煉完鑄造態的偏析相熔回基地當中，取出後水淬。

自圖 4.1-5 可得知意鑫公司的塊材在 1100°C 經過 15 小時均質化後，內部雖然仍然存在樹枝晶微觀結構，但是其各成份的偏析狀況得到了極大的改善，當均質化時間延長到 48 小時後，內部的樹枝晶結構被完全消除。如表 4.1-2 所示，EPMA 檢測均質化 15 和 48 小時，其中 Co, Cr 與 Ni 的成分在 15 小時的均質化後出現明顯變化，且與鑄態相比，其中 Si 成分逐漸接近合金設計之值。可以看到 dendritic 中 Si 含量隨均質化時間增加到 48 小時後，幾乎達到了設計之合金成分。另外，圖 4.1.4 為利用 line-scan 之數據得到  $\delta C$  對時間圖，隨著均質化時間增加  $\delta C$  將趨近於 0，表示內部無組成上的差異已達成完全均質化：自未經均質化的  $\delta C = 1.0 \rightarrow$  1 小時均質化的  $\delta C = 0.959 \rightarrow$  3 小時的  $\delta C = 0.913 \rightarrow$  5 小時的  $\delta C = 0.880 \rightarrow$  10 小時的  $\delta C = 0.300 \rightarrow$  15 小時的  $\delta C = 0.252 \rightarrow$  20 小時的  $\delta C = 0.199 \rightarrow$  25 小時的  $\delta C = 0.187 \rightarrow$  48 小時的  $\delta C = 0.051$ ， $\delta C$  已趨近於 0。其中  $\delta C$  公式如下[36]：

$$\delta C \equiv \frac{C_{Si,max} - C_{Si,min}}{C_{Si,max}^0 - C_{Si,min}^0} \quad \text{Eq. 4.1.1}$$

其中  $C_{Si,max}^0$ 、 $C_{Si,min}^0$  分別為均質化熱處理前 Si 濃度的最高和最低值， $C_{Si,max}$ 、 $C_{Si,min}$  分別為不同的均質化時間下的 Si 濃度最高值和最低值。

自圖 4.1-6 中可將其均質化實驗分為三個階段：(1)1 到 5 小時樹枝晶初始消除，(2)10-25 小時樹枝晶大幅消除，(3)48 小時樹枝晶完全消除。其中，在均質化 10 小

時時， $\delta C$ 大幅下降，也證實了均質化 10 小時開始大幅消除內部樹枝間距，並改善各成分的偏析情況。而在均質化 48 小時時， $\delta C$ 也來到 0.051 趨近於 0，表示已達完全均質化，而值得注意的是在圖 4.1-5(c)的 mapping 圖中觀察到富 Cr 的 particle 出現且對應於富 Cr 之區域也可以看到 Si 的成分上升，而從 3.2.2 節中利用 Thermo-Calc 所預測的 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 準二元平衡相圖之兩相區中可以看到 Cr<sub>3</sub>Si+FCC\_L12 共晶相，因此可以合理推測其富 Cr 的 particle 為 Cr<sub>3</sub>Si。

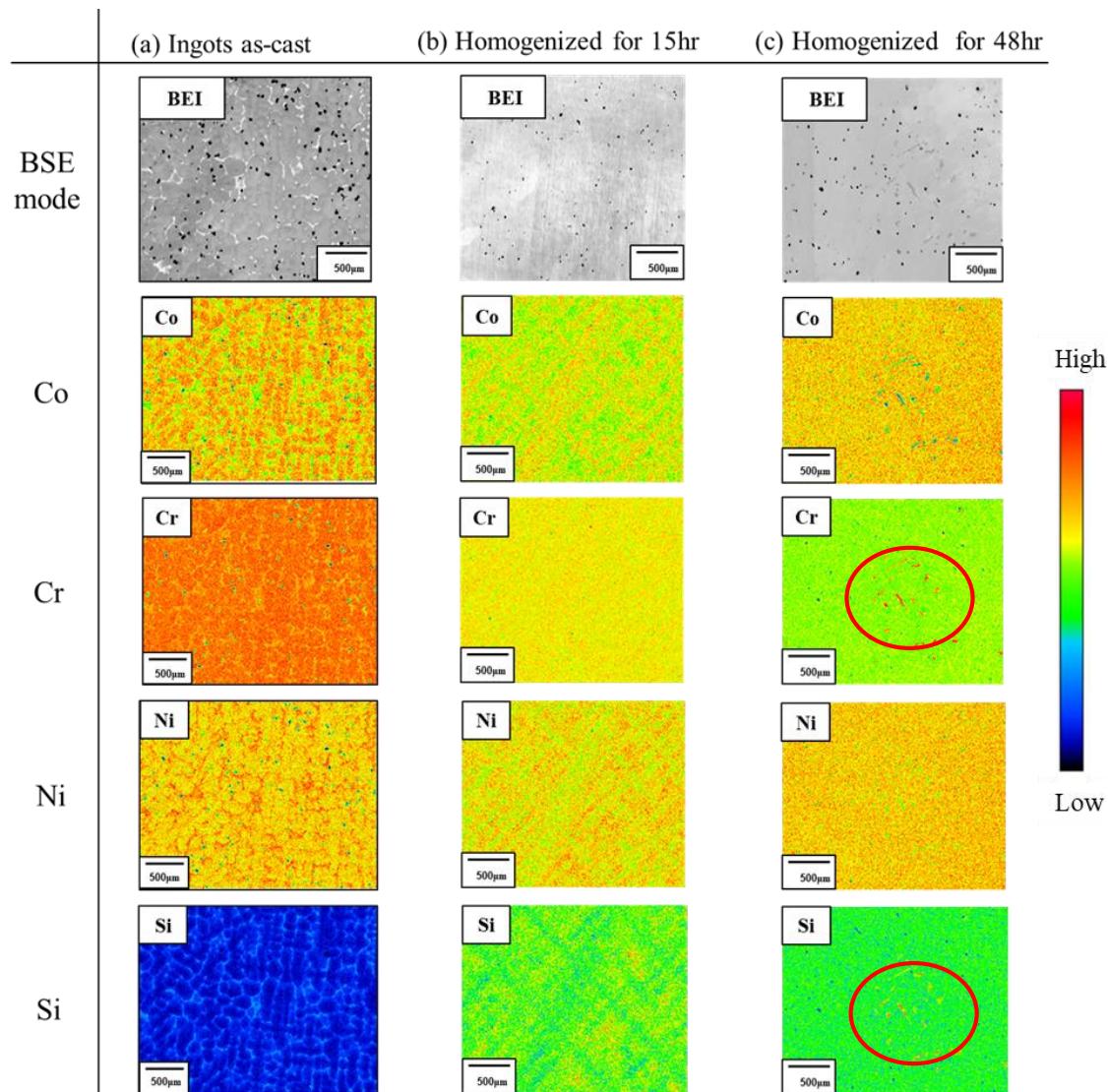


圖 4.1-5 意鑫塊材的 EPMA Mapping 圖(a)鑄造時，(b)在 1100°C 下均質化 15 hr，(c) 在 1100°C 下均質化 48 hr (由林新智實驗室提供)。

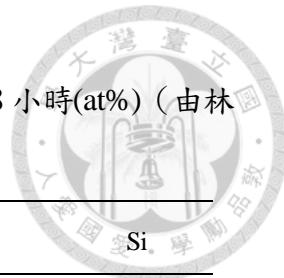


表 4.1-2 EPMA 元素 EDS 分析分別在  $1100^{\circ}\text{C}$  下均質 15 小時和 48 小時(at%) (由林新智實驗室提供)

	Region	Co	Cr	Ni	Si
TCA (15hr)	Dendritic	30.52	32.41	29.00	8.07
	Interdendritic	30.74	31.37	29.64	8.25
TCA (48hr)	Matrix	29.85	31.03	30.35	8.77
	Partical	10.09	50.97	22.85	16.07

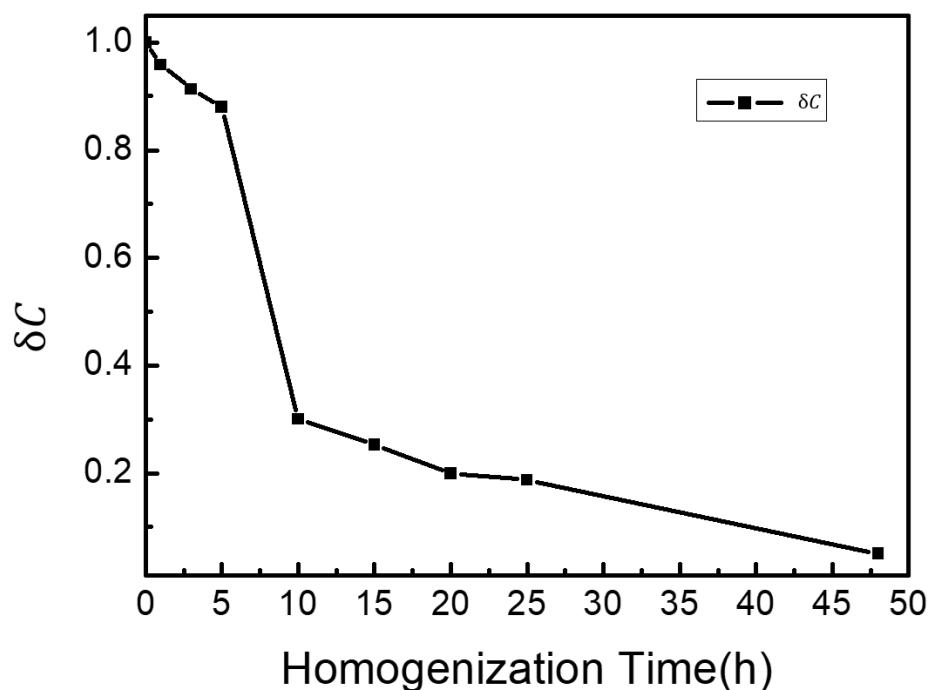


圖 4.1-6  $\delta C$  與均質化時間的關係曲線 (由林新智實驗室提供)



## 4.2 Thermo-Calc CoCrNiSi<sub>0.3</sub>材料性質預測

### 4.2.1 準二元平衡相圖與 Scheil 凝固結果

利用 Thermo-Calc 相圖模擬軟體輸入合金成分 Co(30.3 at%)、Cr(30.3 at%)、Ni(30.3 at%)、Si(9.09 at%)再利用相圖模組將 CoCrNi 作為溶劑 Si 作為溶質，預測出 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中矽合金的準二元平衡相圖，如圖 4.2-1(a)所示。其中從圖中可以看到共晶區域為 Cr<sub>3</sub>Si+FCC\_L12。另外，使用 WebPlotDigitizer 4.5 撷取圖 圖 4.2-1 (a)之液相線以及固相線的溫度對 Si 濃度數據，再利用 Excel 將打點數據重新製圖並得到液相線及固相線的 Si 濃度對溫度的關係式，如圖 4.2-1 (b)、(c)所示。在得到液相線及固相線的 Si 濃度對溫度的關係式後，可求得 k 值(分配係數)是一個用於描述元素偏析的物理量，它表示在一個兩相共存的體系中，元素在兩相之間分配的相對比例，其關係式如下：

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad \text{Eq. 4.2.1}$$

其中  $C_S$  為固相濃度、 $C_L$  為液相濃度。

圖 4.2-2 顯示平衡凝固與 Scheil 凝固之凝固區間分別為 33°C、180°C 從 Scheil 凝固的固相分率數據得到凝固區間 180°C，可求得平均 k 值為 0.8146，其中為求取非平衡凝固條件平均溶質濃度與濃度的關係，需對以下公式作定積分再除以  $f_S$  得到  $\bar{C}_S$ 。

$$\bar{C}_S = \frac{\int_0^{f_S} C_S(f_S) df_S}{f_S} \quad \text{Eq. 4.2.2}$$

其中  $\bar{C}_S$  為平均固相濃度、 $f_S$  為固相分率。而 k 值後續會應用到介觀尺度相場模型的建立。

圖 4.2-3 顯示 Scheil with back diffusion 的固相溫度比 Scheil 要來的高且比 Equilibrium 低，由圖中可以知道在冷卻速率  $\dot{T} = 0.02$  K/s 的情況下  $D_S > 0$ ，並在凝固過程中已凝固的固相中的 Si 原子可以向成核點擴散，而當固相成分與液相成分存在差異時，反向擴散會導致固相溫度的變化，因此使 Scheil with back diffusion 的固相溫度高於 Scheil 凝固之預測值。



圖 4.2-4 顯示利用 DICTRA 模組預測意鑫模塊在  $t = 0$  的 Si 的濃度曲線，並以此曲線方程式作為 Si 的 composition profile function，再加以輸出不同均質化時間 Si 成分的均質化結果。

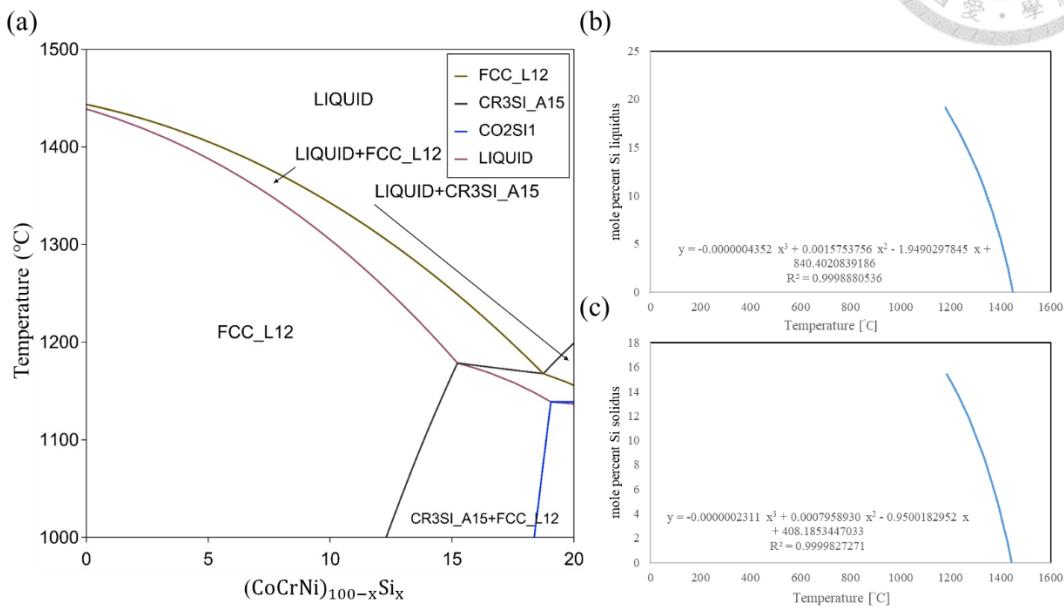


圖 4.2-1 (a) Thermo-Calc 相圖模擬軟體預測  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中矽合金準二元平衡相圖，(b)液相線溫度對 Si 濃度關係式，(c)固相線溫度對 Si 濃度關係式

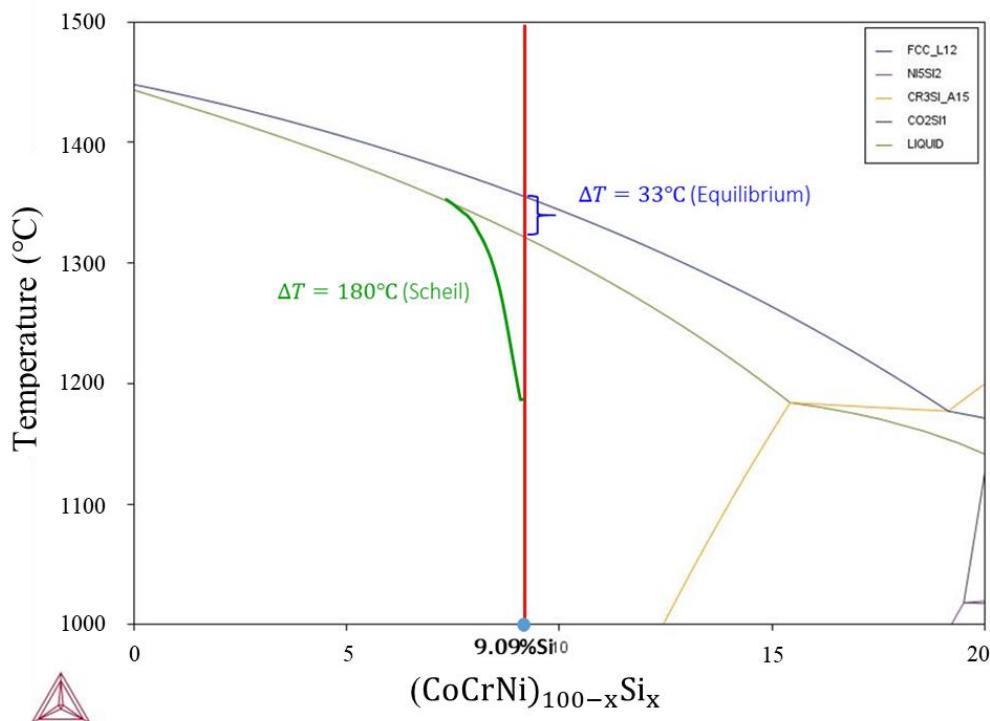


圖 4.2-2  $\text{CoCrNiSi}_{0.3}$  中矽合金平衡凝固與 Scheil 凝固之凝固區間準二元平衡相圖

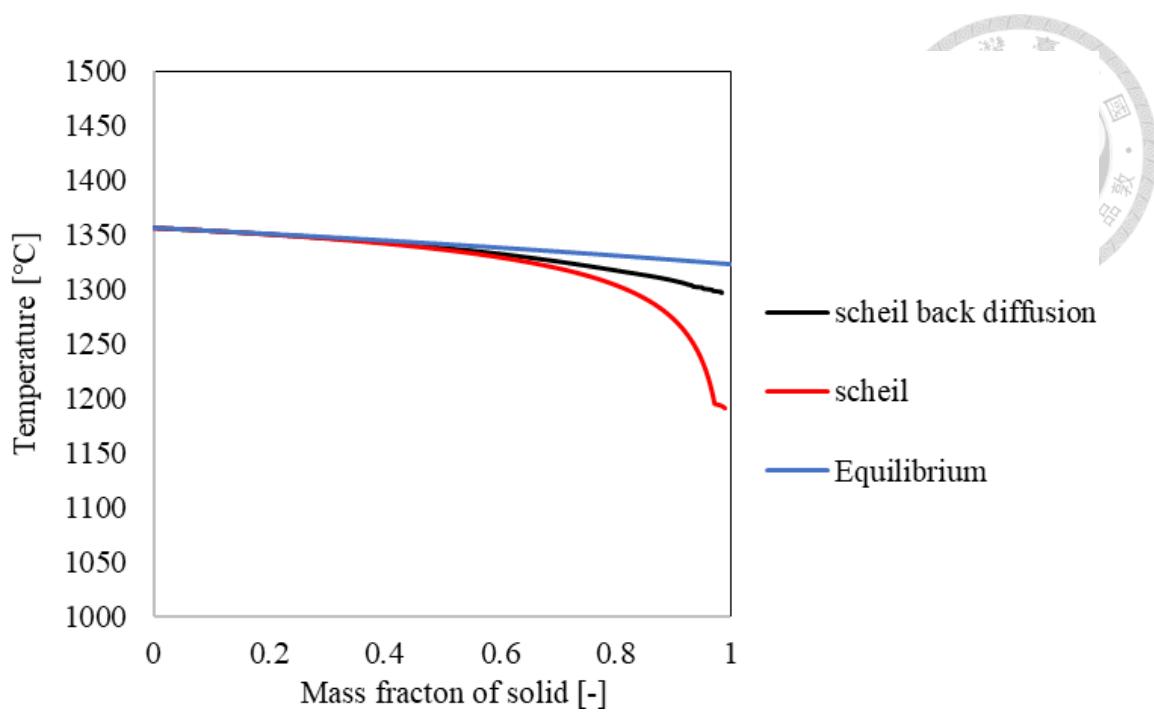


圖 4.2-3 Thermo-Calc Scheil with back diffusion 凝固預測相圖（冷卻速率 $\dot{T} = 0.02$  K/s）

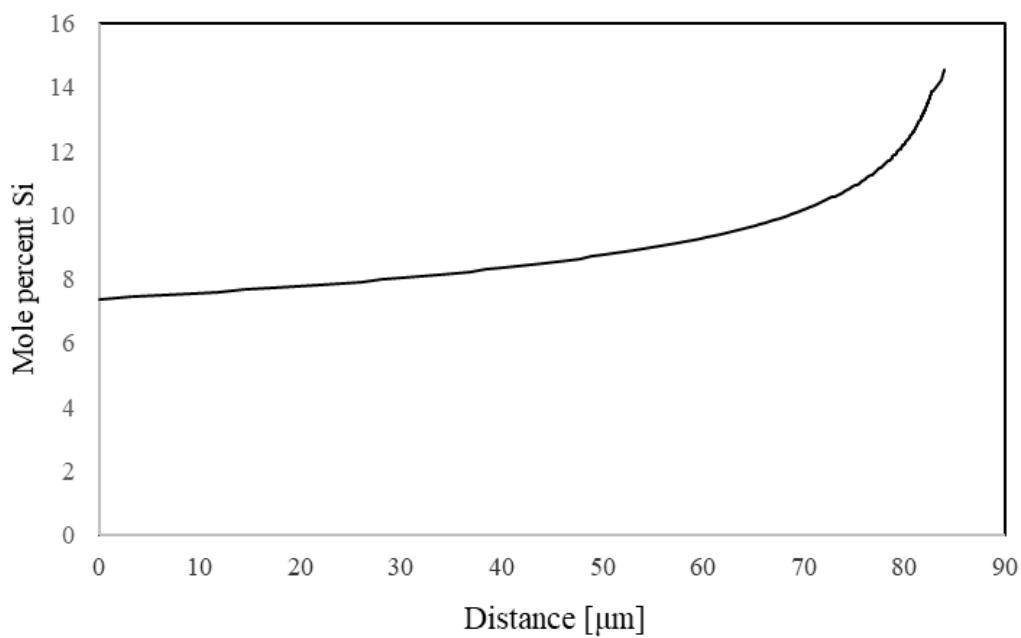


圖 4.2-4 Scheil 凝固條件在 1100°C下均質化 Si 濃度曲線預測圖(其中 $t = 0$ ,在設定 SDAS=170μm的情況下距離為 0~85 μm)



#### 4.2.2 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 热力学参数预测结果

圖 4.2-5 為利用 Thermo-Calc 相圖模擬軟體之單軸平衡與 Scheil 凝固相圖模組織。熱力學參數預測結果，其中 Scheil 凝固熱力學參數預測結果更加符合真實凝固情形，因此宏觀熱傳模型與介觀相場模型均採用 Scheil 凝固之數據如由固相分率所得之半固態區間溫度 180 °C，而熱導率、密度則以及凝固潛熱則以函數形式在 COMSOL 中建立。

另外，圖 4.2-5(c) 中的(FCC\_L12,x,y,z) 所代表的意思分別為，其中 x 為 diffusing element、y 為 gradient element、z 為 reference element。

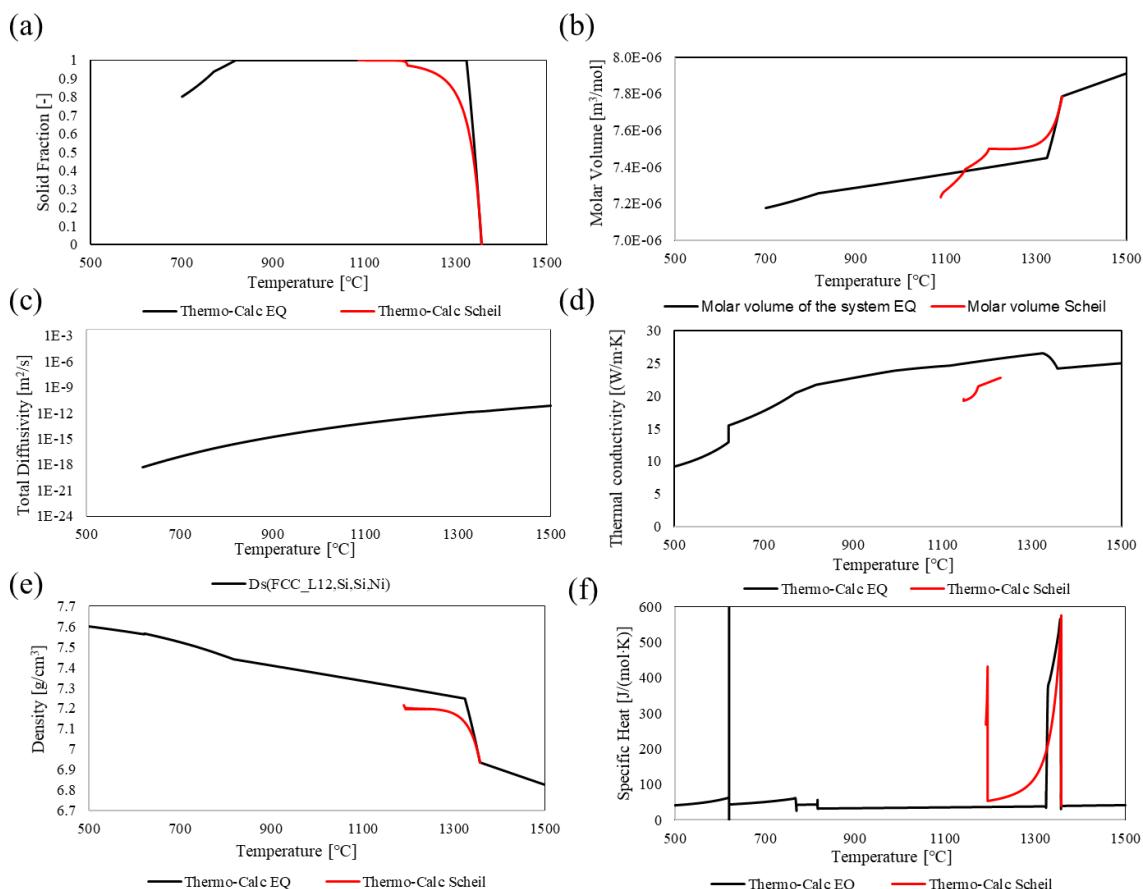


圖 4.2-5 時間相依熱力學參數模擬結果：(a)固相分率，(b)莫爾體積，(c)總擴散率，(d)熱導率，(e)密度，(f)凝固潛熱。



### 4.2.3 均質化熱處理預測結果

圖 4.2-6 顯示藉由 Thermo-Calc 相圖模擬軟體均質化預測功能，假設 Co、Cr、Ni 作為溶劑 Si 作為溶質，其中 Co、Cr、Ni 呈現將 CoCrNi 視為單一純金屬以 Co 的偏析情形作為 Cr、Ni 偏析基準的情形下 Si 的偏析情況。其中 Co 的成分濃度與樹枝晶大小隨著固相分率增加的關係式如下：

$$C_{Co} = C_{Cr} = C_{Ni} = \frac{100 - C_{Si}}{3} \quad \text{Eq. 4.2.1}$$

另外圖 4.2-7 顯示假設 Co、Cr、Ni 分別呈現各自偏析的情況(直接用 Thermo-Calc 計算而不是利用上述公式進行計算)下 Si 的偏析情形，從圖 4.2-7 (a)中可以看到 Cr 的成分明顯上升，而 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 準二元平衡相圖中的共晶相為 Cr<sub>3</sub>Si + Fcc\_L12，因此我們推測 Cr 的成分上升與 Cr<sub>3</sub>Si 有間接關係，最後再比較圖 4.2-6 與圖 4.2-7 可以發現的 Si 偏析情況可以發現兩種假設並不會影響 Si 的偏析情況，其模擬結果在 12 小時後完成均質化，與實驗端結果在均質化時間來到 48 小時才完成均質化之結果有所落差，初步推測模擬軟體所使用的  $D$  (擴散係數) 值大於真實情形，因為均質化所需時間與擴散係數成反比，所以進一步推測模擬軟體所使用的擴散係數值約為實際的 4 倍。

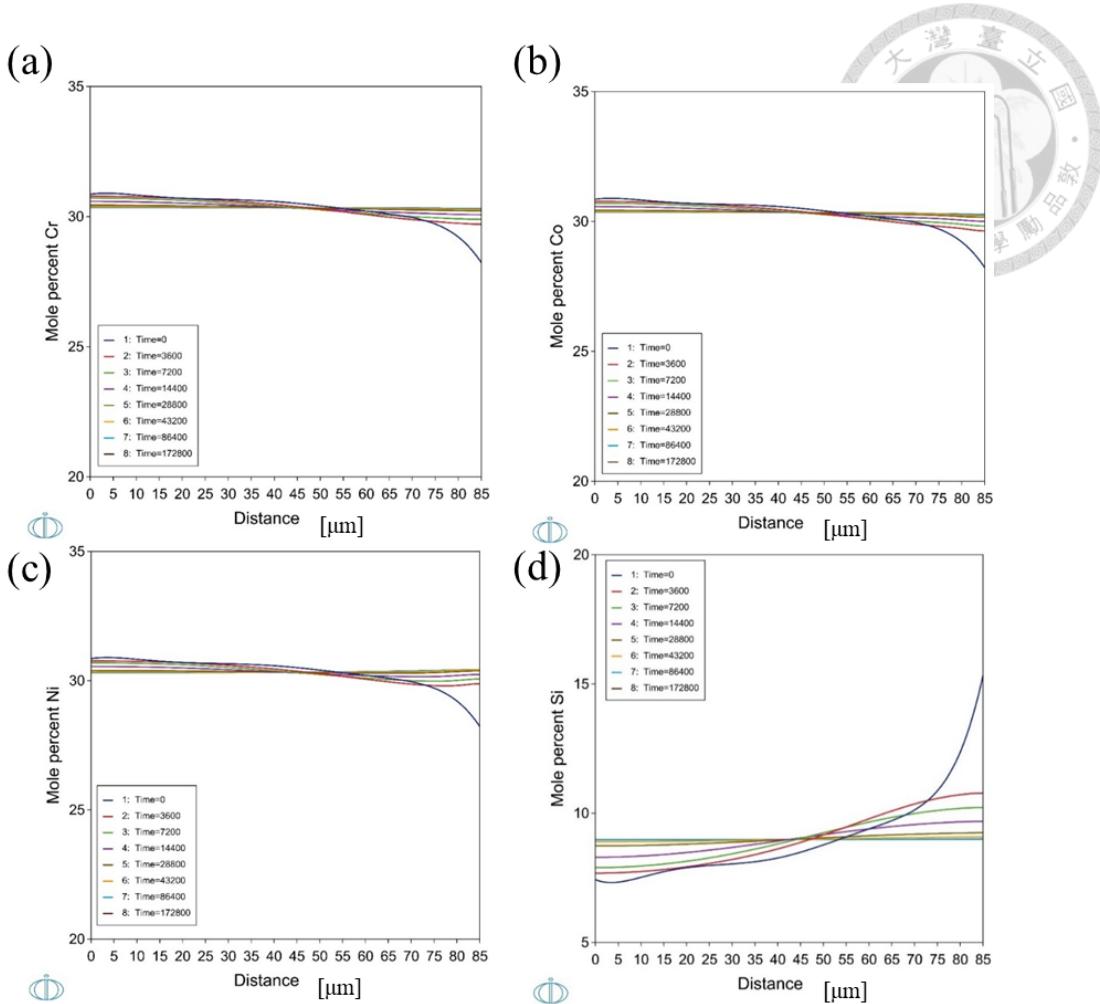


圖 4.2-6 均質化預測，在 SDAS = 170  $\mu\text{m}$ 下假設 Co，Cr 和 Ni 分別在 1100  $^{\circ}\text{C}$  呈現相同的偏析：(a)Cr，(b)Co，(c)Ni，(d)Si。

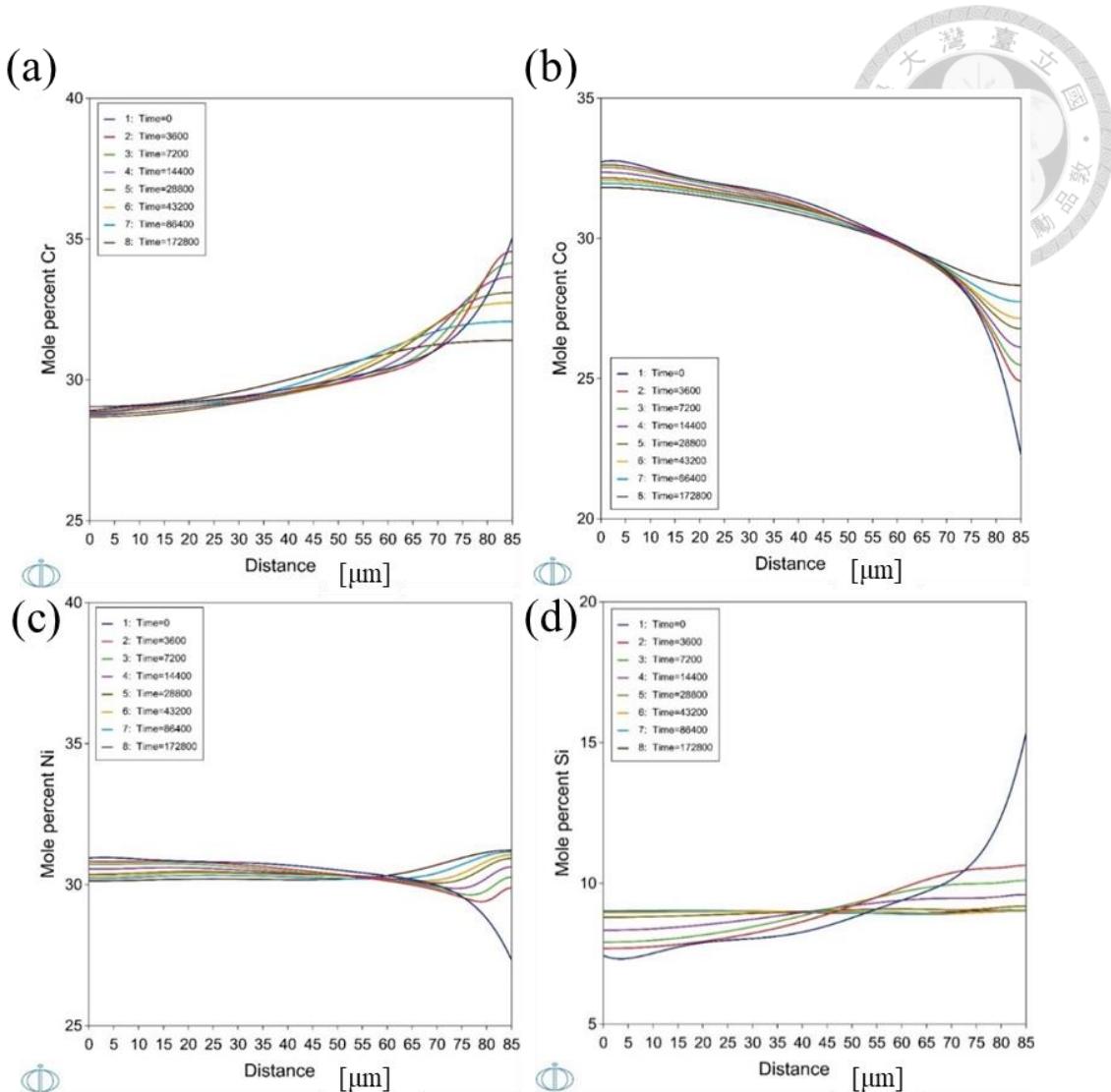


圖 4.2-7 均質化預測，在 SDAS = 170  $\mu\text{m}$ 下假設 Co，Cr 和 Ni 分別在 1100°C 呈現各自的偏析：(a)Cr，(b)Co，(c)Ni，(d)Si。



## 4.3 COMSOL宏觀尺度暫態熱傳模型模擬精密鑄造方胚熱逸散現象

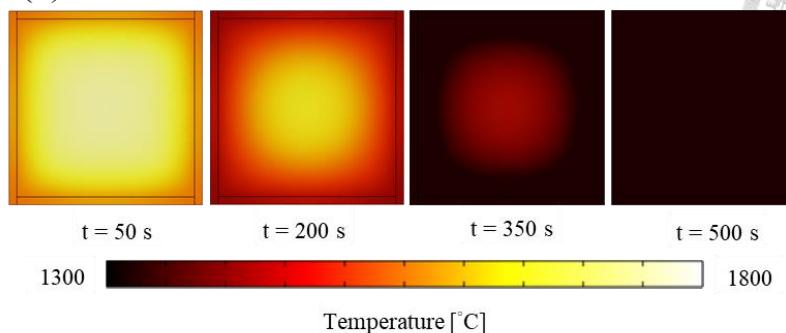
### 4.3.1 陶瓷模具與銅模具比較

圖 4.3-1 與圖 4.3-2 分別顯示了精密鑄造 4 mm 銅模和 4 mm 陶瓷模利用 COMSOL 軟體輸出組圖包含：溫度對時間、溫度梯度、冷卻速率、相分率，其中由於銅模的熱導率為  $400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  而陶瓷模之熱導率為  $1.22 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，在高的熱導率下金屬熔湯倒入模具中使其可以快速降溫，進而形成較細小的樹枝晶顯微結構，因此對比兩個組圖可以發現，4 mm 銅模之冷卻速率要比 4 mm 陶瓷模來的快且凝固時間大幅降低。

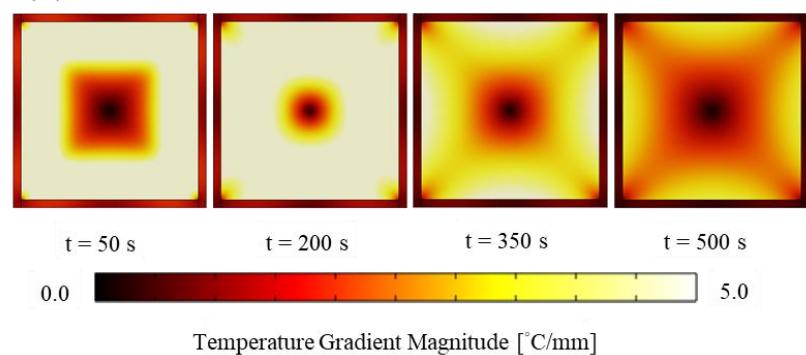
另外，從圖 4.3-3 之二維線圖中可以看到銅模之冷卻速率約為  $0.6 - 1.8 \text{ K/s}$ ，再對比於 4.1.1 節之文獻來反推真空電弧再熔融水冷銅模之冷卻速率約為  $2.75 - 5.94 \text{ K/s}$ ，而造成其預測數據之差異原因推測為，VAR 自熔材之試片尺寸遠小於意鑫鑄胚之  $9 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$ ，且我們仍以精密鑄造的熔煉條件做模擬因此未考慮到使用 VAR 熔煉須將溫度梯度之參數納入考量，不過我們仍然可以從以下組圖和線圖中看出使用不同材質之模具對鑄件的影響。



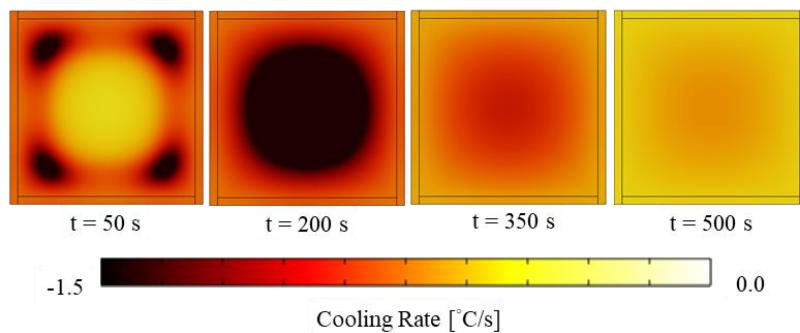
(a) Temperature Field



(b) Temperature Gradient Magnitude Field



(c) Cooling Rate Field



(d) Liquid Fraction Field

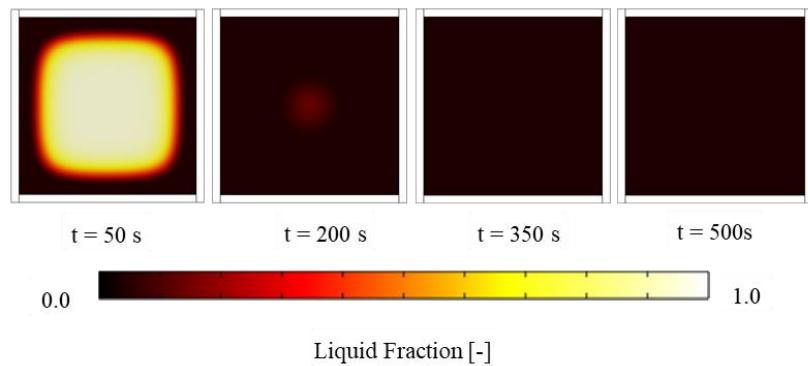
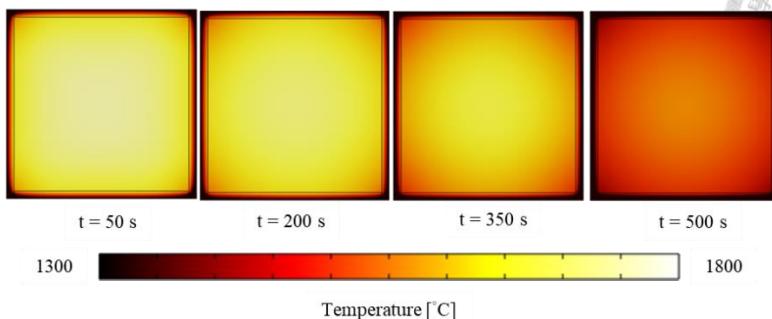


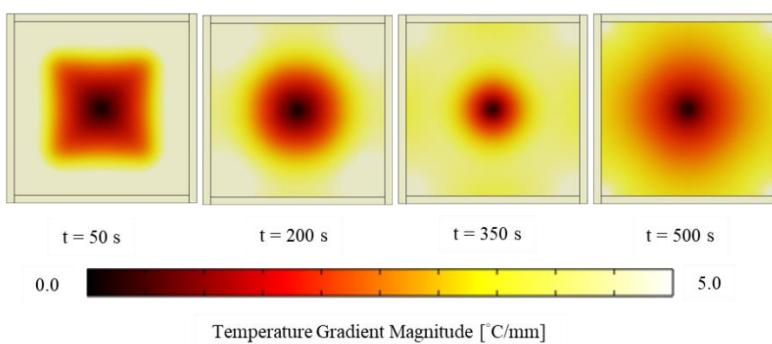
圖 4.3-1 處理時間  $50\text{ s}$ 、 $200\text{ s}$ 、 $350\text{ s}$  和  $500\text{ s}$  的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場， $4\text{ mm}$  銅模具。



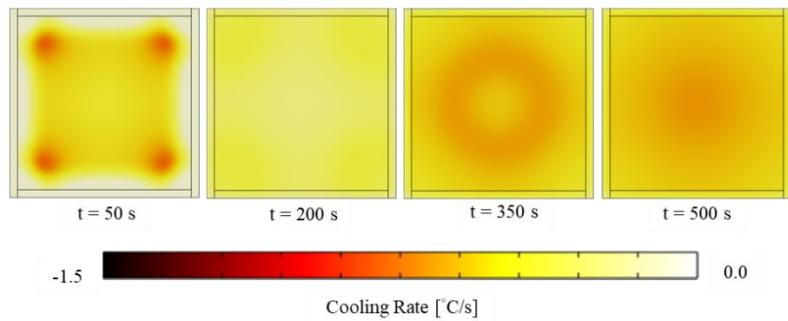
(a) Temperature Field



(b) Temperature Gradient Magnitude Field



(c) Cooling Rate Field



(d) Liquid Fraction Field

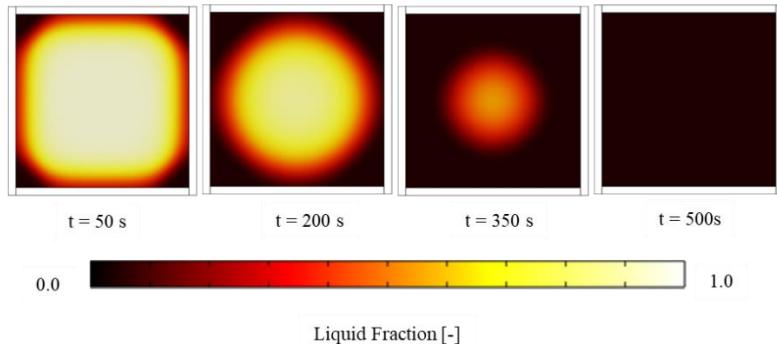


圖 4.3-2 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c) 冷卻速率場，(d)液相分率場，4 mm 陶瓷模具。

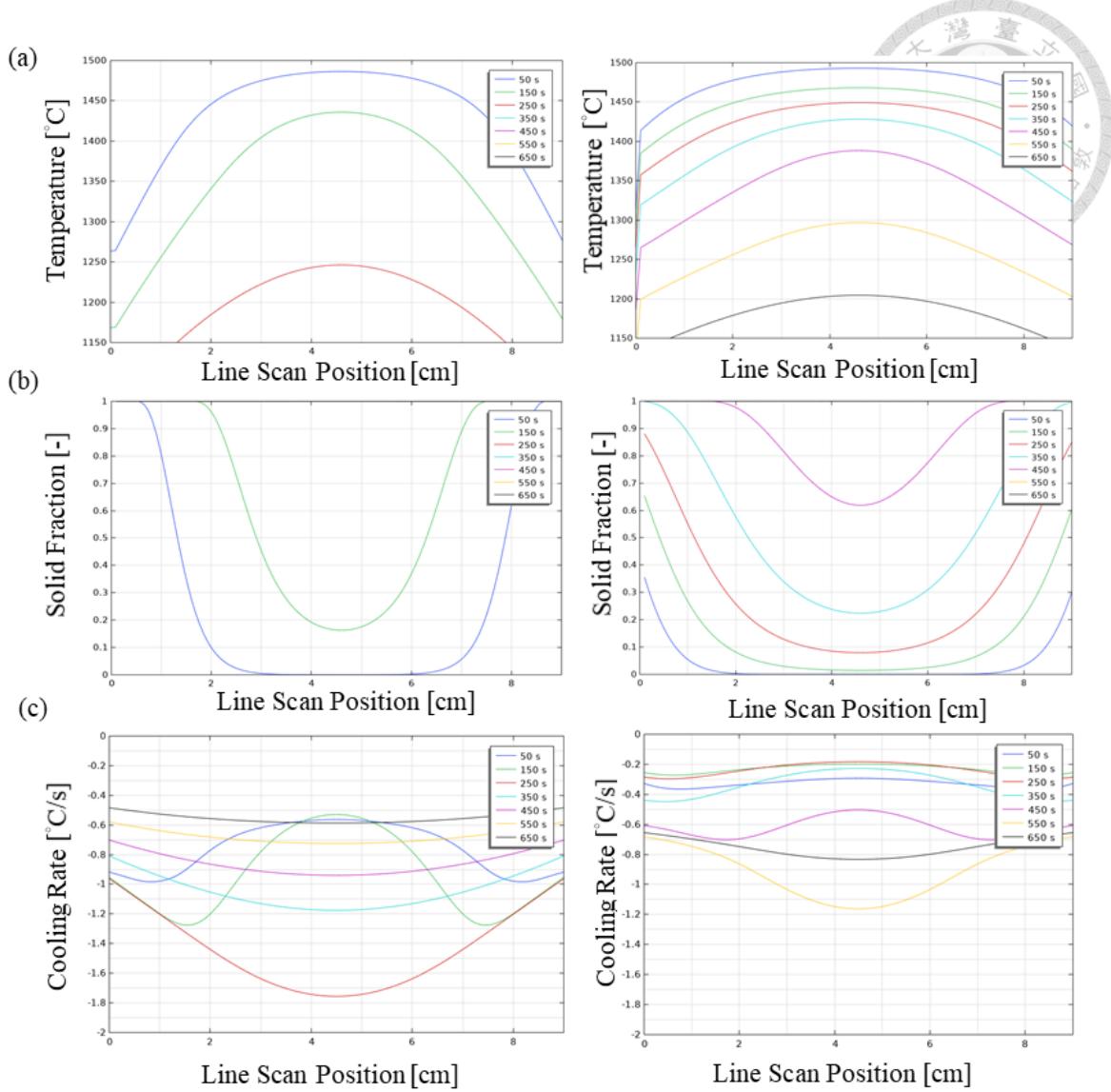


圖 4.3-3 處理時間 50 s、150 s、250 s、350 s、450 s、550 s 和 600 s 的二維線圖：(a) 溫度，(b) 固相分率，(c) 冷卻速率。4 mm 銅模(左)、4 mm 陶瓷模(右) 所預測凝固時間大約分別為 200 s 和 500 s。



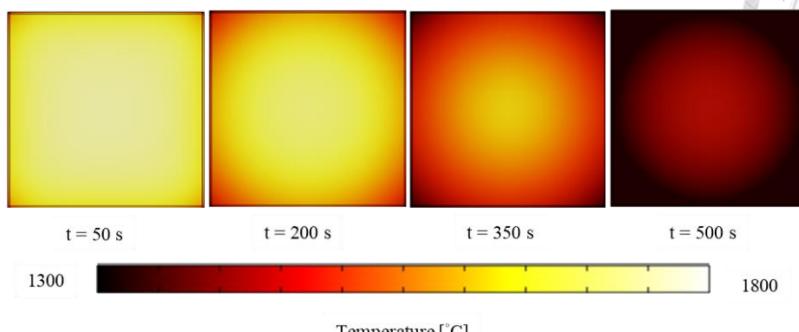
### 4.3.2 陶瓷模具模厚比較

3.3.3 節提到，精密鑄造陶瓷模具厚度會影響到鑄造品的冷卻速度、凝固時間以及收縮率等物理性質，進而影響鑄造品的尺寸精度、表面品質等。因此我們利用 COMSOL 模擬軟體在原先所建立好的模型外加上一層 1 mm 之陶瓷模，進行計算並輸出組圖包含：溫度對時間、溫度梯度、冷卻速率、液相分率，如圖 4.3-4 所示，並從圖 4.3-4 (a)的溫度場中看到溫度隨時間緩慢降溫，且模具中心的溫度始終高於模壁，圖 4.3-4 (b)溫度梯度的部分在  $t < 350$  s 靠近模具壁時冷卻得非常快，因此溫度梯度非常大，而  $t > 350$  s 由於潛熱的排出而使溫度梯度變小，圖 4.3-4 (c)的冷卻速率隨著時間的遞增越來越快，而圖 4.3-4 (d)的液相分率組圖中可看出加有陶瓷模之模型，金屬由模壁向中心凝固，說明邊界條件設定合理。另外 4 mm 陶瓷模之模擬結果如圖 4.3-5 所示，其組圖趨勢大致和 1 mm 陶瓷模一致。為了檢驗陶瓷模增厚對於溫度場和相分率場的影響，我們將 1 mm 與 4 mm 陶瓷模之組圖進行比較，首先從溫度場組圖中可以看到在  $t = 500$  s 時 1 mm 陶瓷模的溫度比 4 mm 陶瓷模的溫度要來的低，而從液相分率場組圖的對比中可以更明顯看到 1 mm 陶瓷模在  $t = 350$  s 時已完全凝固，然而 4mm 陶瓷模的液相分率場組圖中顯示在  $t = 350$  s 時仍有些許液相存在，由此可知陶瓷模具厚度的增加會降低冷卻速率以及使凝固時間增加。

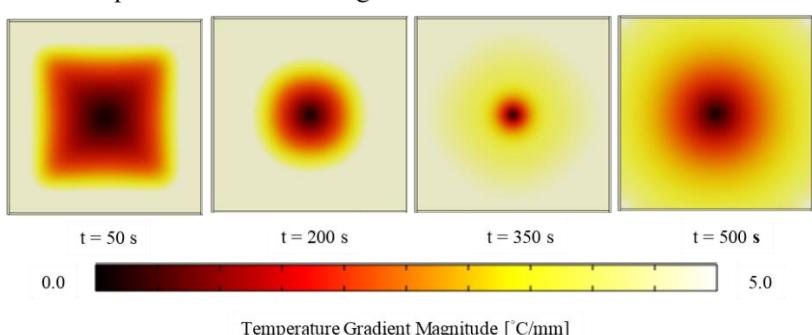
另外，為了直接比較 1 mm 陶瓷模和 4 mm 陶瓷模熱傳計算結果，我們沿 2D 試片中央拉一割線作為 line-scan 分析，並輸出溫度、固相分率和冷卻速率的動態變化，如 1 mm 陶瓷模以及 4 mm 陶瓷模如圖 4.3.3。其中 4 mm 冷速大約預測在 0.2–0.7 K/s 而 1 mm 之冷速預測大約在 0.4–1.0 K/s，由此數據可發現 4 mm 陶瓷模的冷卻速率約比 1 mm 陶瓷模還低 30%，趨勢上符合精密鑄造熱傳特性。而 4 mm 冷速大約預測在 0.2–0.7 K/s，高於 4.1.1 節提到之文獻反推的冷卻速率 0.018 - 0.05 K/s，因此合理推測意鑫公司所使用之陶瓷模具厚度遠高於 4 mm 或者為使用多層陶瓷模且陶瓷模間具有氣隙進而讓熱導率更低於所使用的  $1.22 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。



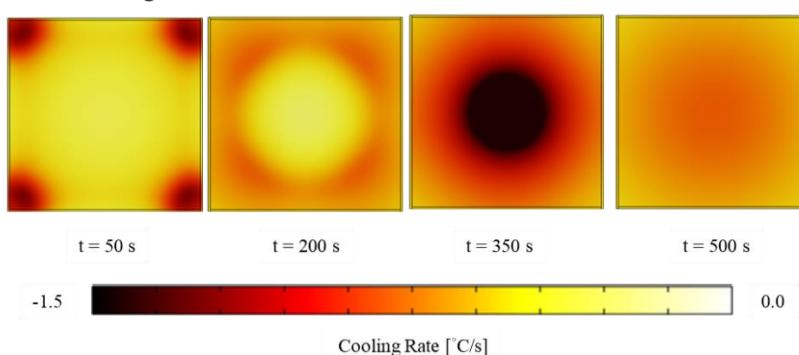
(a) Temperature Field



(b) Temperature Gradient Magnitude Field



(c) Cooling Rate Field



(d) Liquid Fraction Field

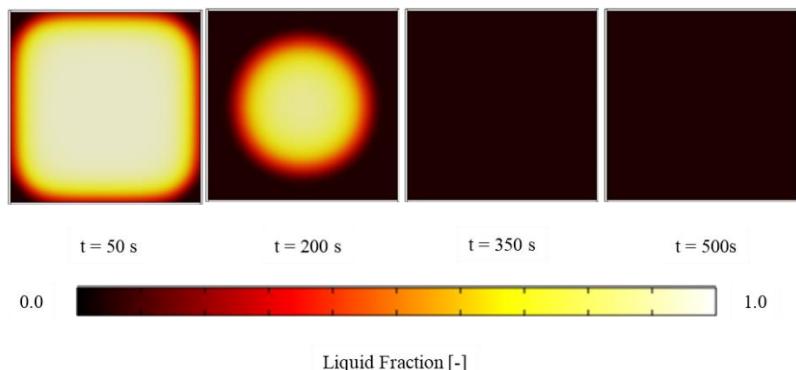
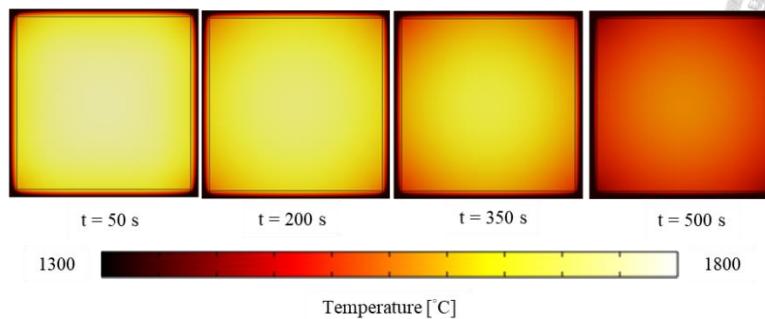


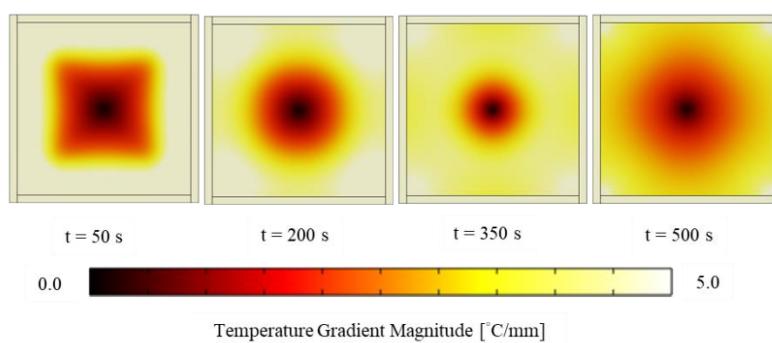
圖 4.3-4 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c) 冷卻速率場，(d)液相分率場，陶瓷模具厚度為 1 mm。



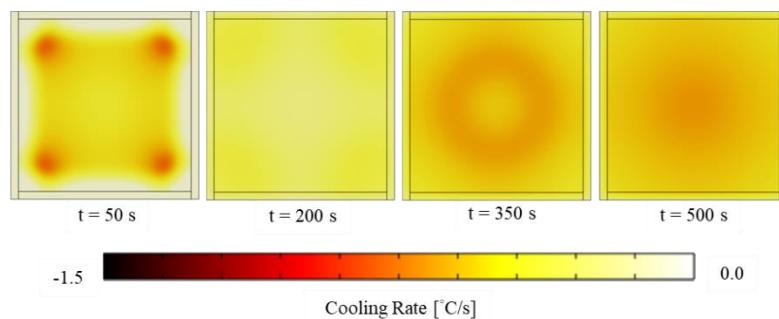
(a) Temperature Field



(b) Temperature Gradient Magnitude Field



(c) Cooling Rate Field



(d) Liquid Fraction Field

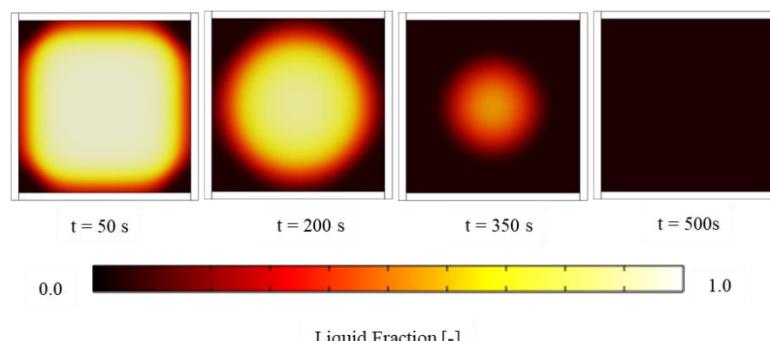


圖 4.3-5 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c) 冷卻速率場，(d)液相分率場，陶瓷模具厚度為 4 mm。

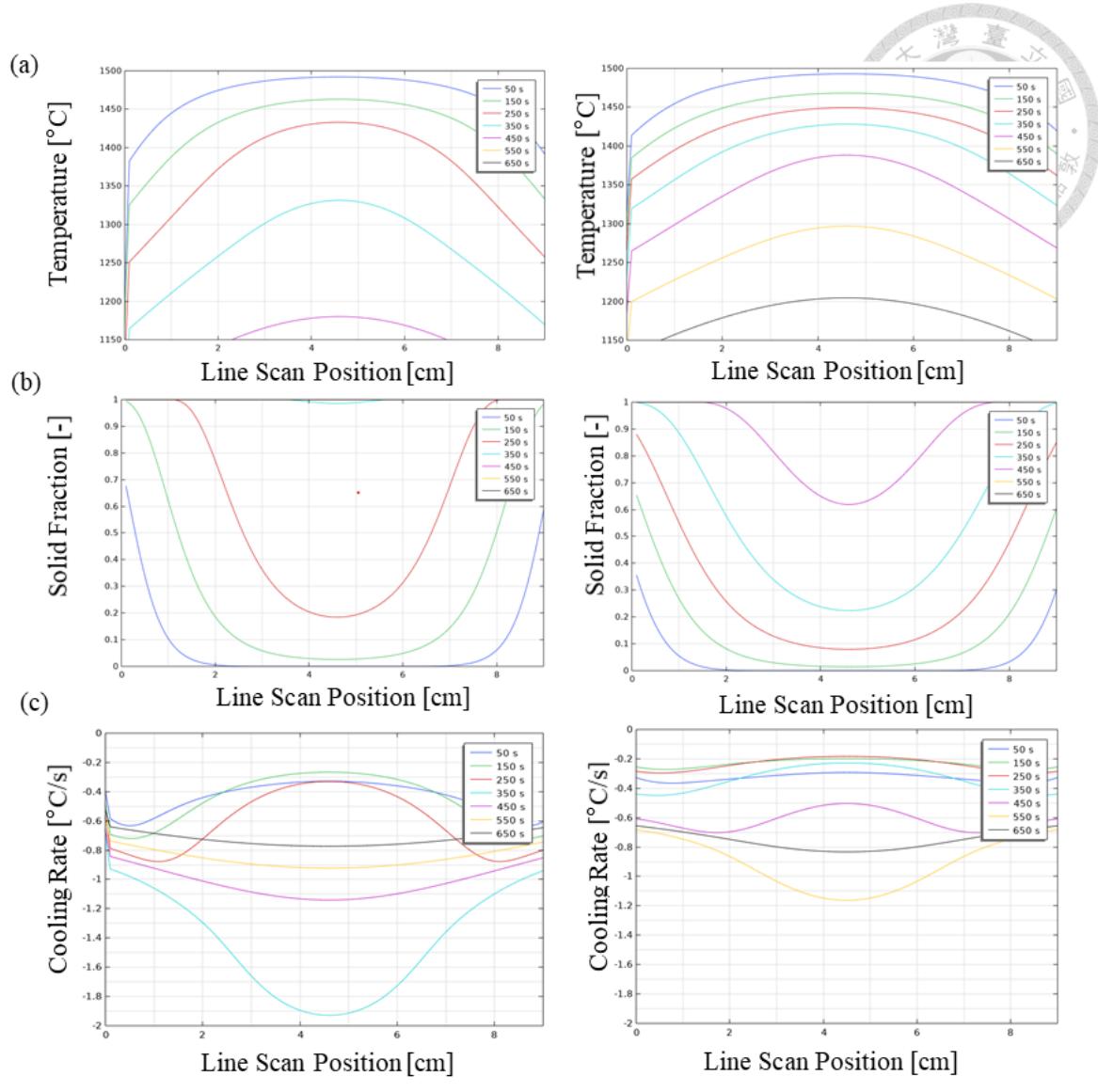


圖 4.3-6 處理時間 50 s、150 s、250 s、350 s、450 s、550 s 和 600 s 的二維線圖：(a) 溫度，(b)固相分率，(c)冷卻速率。陶瓷模厚 1 mm(左)、4 mm(右)所預測凝固時間大約分別為 350 s 和 500 s。



### 4.3.3 陶瓷模溫比較結果

3.3.3 節講到，模具的溫度對鑄造品的凝固時間、晶粒結構、金屬流動性、表面品質等都有顯著影響。因此本研究同樣利用 COMSOL 模擬軟體針對 4 mm 陶瓷模進行預熱處理，並和 4 mm 陶瓷模未進行預熱處理之結果進行比較，其中將 4 mm 陶瓷模預熱至 1100°C 之結果如圖 4.3-7 所示，另外 4 mm 陶瓷模未進行預熱之模擬結果如圖 4.3-8 所示。4.3.1 節提到陶瓷模具厚度的增加會降低冷卻速率以及使凝固時間增加，而將圖 4.3-7 與圖 4.3-8 之組圖進行對比，與沿 2D 試片中央拉一割線作為 line-scan 分析，並輸出溫度、固相分率和冷卻速率的動態變化之分析結果，如圖 4.3-9 所示，可以發現冷卻速率進一步地降低且凝固時間增加。

另外我們參考了文獻[76]說明，其中陶瓷模預熱的優點有：

1. 提高鑄件填充性能：預熱可以改善陶瓷模的熱傳導性和溫度穩定性，從而提高鑄件的填充性能。這有助於確保鑄件填充的均勻性和完整性。
2. 控制尺寸變化：預熱處理可以減少陶瓷模在鑄件冷卻過程中的熱收縮，有助於更好地控制鑄件的尺寸。透過適當的預熱程序，可以減少因熱脹冷縮而引起的尺寸偏差。
3. 晶粒細化：隨著預熱溫度的增加，由於黏結劑元素的擴散和預熱模具表面的異質成核導致晶粒細化，進而提高機械性能。
4. 提高表面品質：適當的預熱可以減少模具表面的氣體釋放，從而減少鑄件的氣孔和缺陷。這可以提高鑄件的表面質量，使其更平滑且無明顯瑕疵。

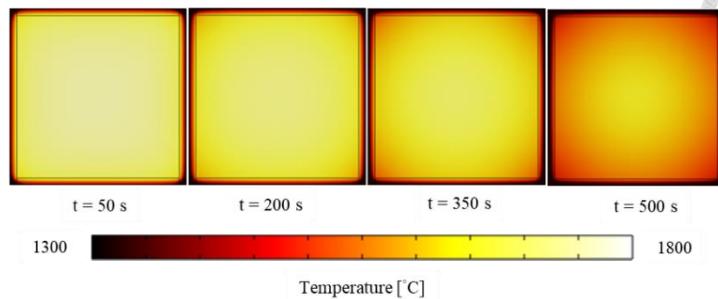
而未預熱的優點有：

1. 節省時間和成本：預熱處理需要額外的時間和能源成本。如果在特定的製程中預熱不是必需的，則跳過預熱步驟可以節省生產時間和成本。
2. 應用靈活性：某些情況下，預熱處理可能不適用或限制了陶瓷模的應用範圍。在這些情況下，未預熱可以提供更大的應用靈活性。

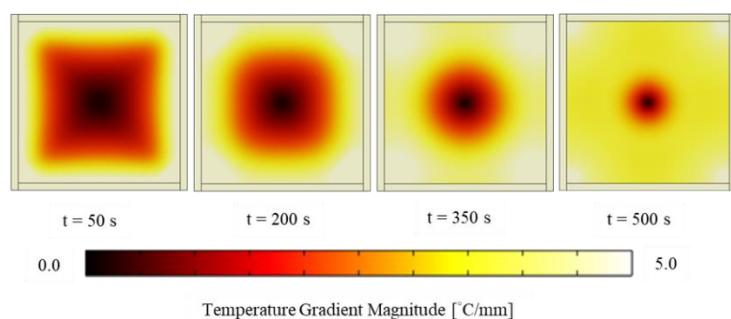
因此綜合考慮以上因素，最佳的做法是根據具體的需求和製程要求來決定是否進行預熱處理。



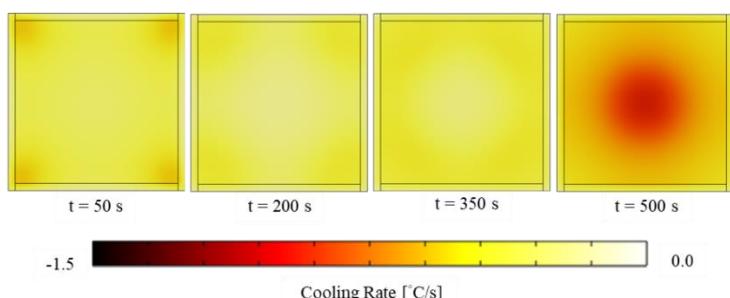
(a) Temperature Field



(b) Temperature Gradient Magnitude Field



(c) Cooling Rate Field



(d) Liquid Fraction Field

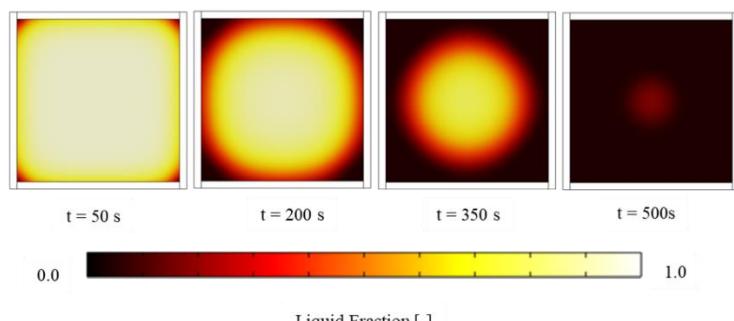
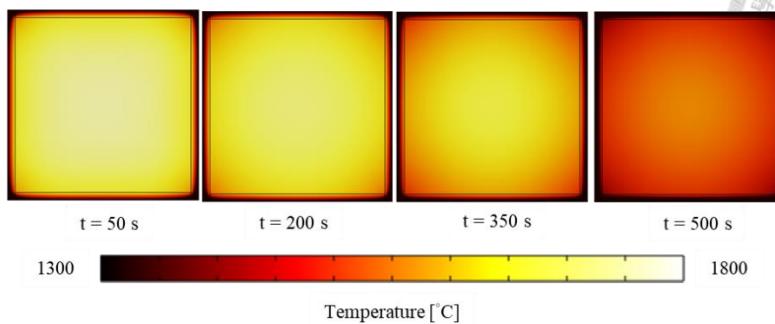


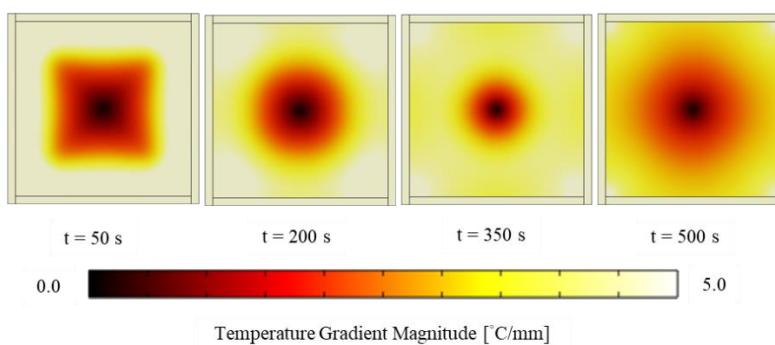
圖 4.3-7 處理時間 50 s、200 s、350 s 和 500 s 的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c) 冷卻速率場，(d)液相分率場，4 mm 陶瓷模預熱至 1100°C。



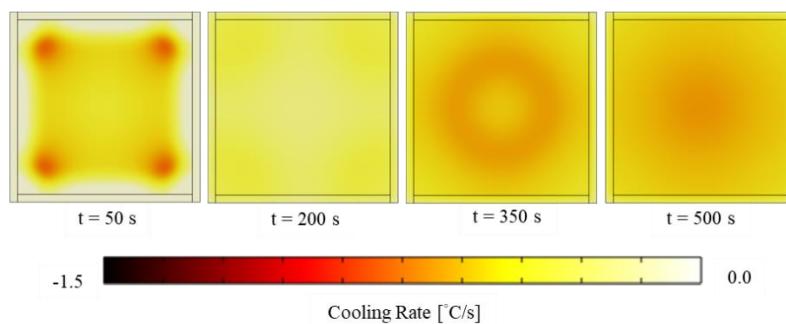
(a) Temperature Field



(b) Temperature Gradient Magnitude Field



(c) Cooling Rate Field



(d) Liquid Fraction Field

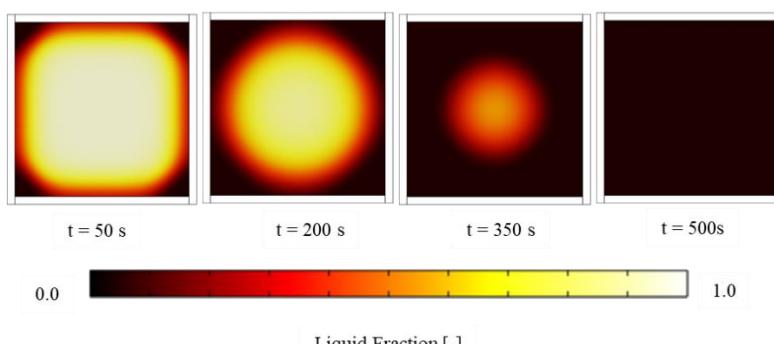


圖 4.3-8 處理時間  $50\text{ s}$ 、 $200\text{ s}$ 、 $350\text{ s}$  和  $500\text{ s}$  的各種 2D 場：(a)溫度場，(b)溫度梯度場，(c)冷卻速率場，(d)液相分率場，未預熱之  $4\text{ mm}$  陶瓷模。

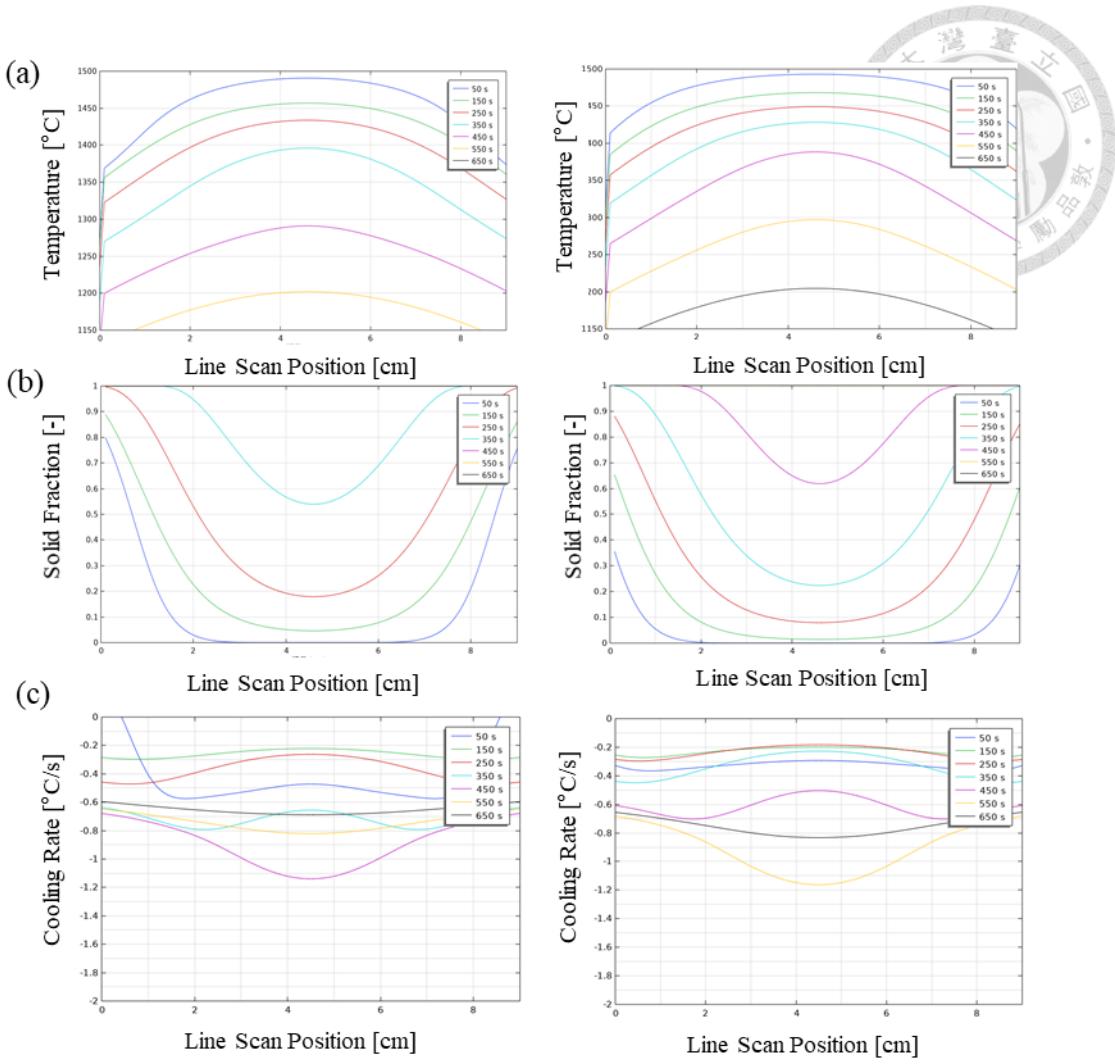


圖 4.3-9 處理時間 50 s、150 s、250 s、350 s、450 s、550 s 和 600 s 的二維線圖：(a) 溫度，(b) 固相分率，(c) 冷卻速率。4 mm 陶瓷模預熱至 1100°C (左)、未進行預熱處理 (右) 所預測凝固時間大約分別為 400 s 和 500 s。



## 4.4 COMSOL 介觀尺度相場模型模擬 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 凝固微結構

### 4.4.1 過冷度對樹枝晶結構影響結果

3.4.3 節中講到，過冷度對樹枝晶成長過程有重要的影響，本研究針對介觀相場模型進行不同初始溫度的模擬，進而觀察在凝固過程中樹枝晶結構與溶質分部的差異，為了簡化模型，在這裡先假設這個合金是以 Co、Cr、Ni 為溶劑，Si 為溶質的二元合金。其中  $\tau$  為特徵時間、 $T_0$  為溫度的初始值，而  $T_0 = 0$  表示為固相溫度  $T_0 = 1$  表示為液相溫度，在 COMSOL 軟體模擬凝固的模式則是將溫度瞬間冷至所設定之 ( $T_0$ ) 溫度，而初始溫度  $T_0 = 0$  以及  $T_0 = 0.1$  的凝固過程在  $t = 0.2\tau$ 、 $0.4\tau$ 、 $0.6\tau$ 、 $0.8\tau$  的固相和液相轉變情形如圖 4.4-1 和圖 4.4-2 所示。圖中一次枝晶臂隨著時間逐漸增長，但除了軸方向以外的維度增長不明顯，二次枝晶臂的間距從  $t = 0.2\tau$  到  $0.8\tau$  也沒有顯著改變，對比圖 4.4-1 與圖 4.4-2 可以明顯看到過冷度的降低會使樹枝晶粗大化。

圖 4.4-3 與圖 4.4-4 則分別展示了圖 4.4-1 與圖 4.4-2 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金的凝固過程在  $t = 0.2\tau$ 、 $0.4\tau$ 、 $0.6\tau$ 、 $0.8\tau$  時的溶質(Si)濃度轉變情形。圖中同樣可以看出過冷度的降低會使樹枝晶粗大，其原因為在較大的過冷度下，為了使溶質能夠更快速的擴散至液相，因此需要長出更多二次枝臂甚至三次枝臂以加速 Si 原子的排出，才能在短時間完全固化，所以在初始溫度  $T_0 = 0$  之樹枝晶較為細小，且溶質在凝固過程中會出現分離和富集的現象，並根據固相和液相之間的相互作用力和溶解度的差異，溶質在凝固過程中會被分配到不同的相中。固相結構對溶質的吸附能力較低，因此溶質更傾向於分離至液相，並在液相中富集。這也解釋了為什麼在枝晶內的溶質濃度逐漸降低的現象會出現，其結果符合凝固學理表現。

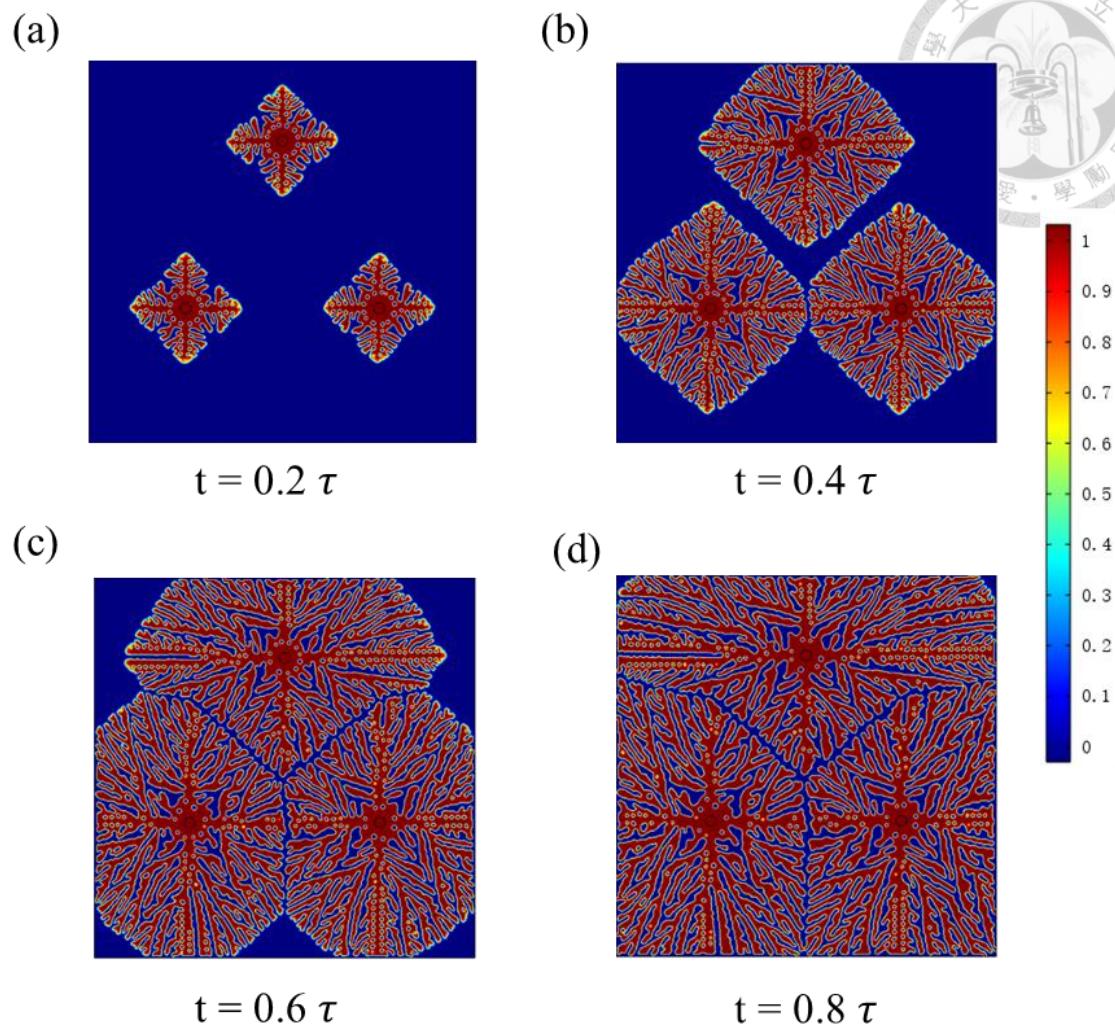
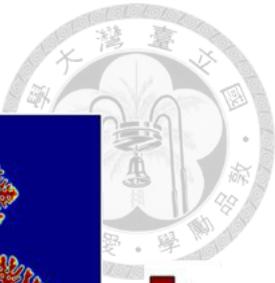


圖 4.4-1 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 初始溫度  $T_0 = 0$  相場樹枝晶模擬結果：(a)  $t=0.2 \tau$ ，(b)  $t=0.4 \tau$ ，(c)  $t=0.6 \tau$ ，(d)  $t=0.8 \tau$ （其中 0 代表液相，1 代表固相）。

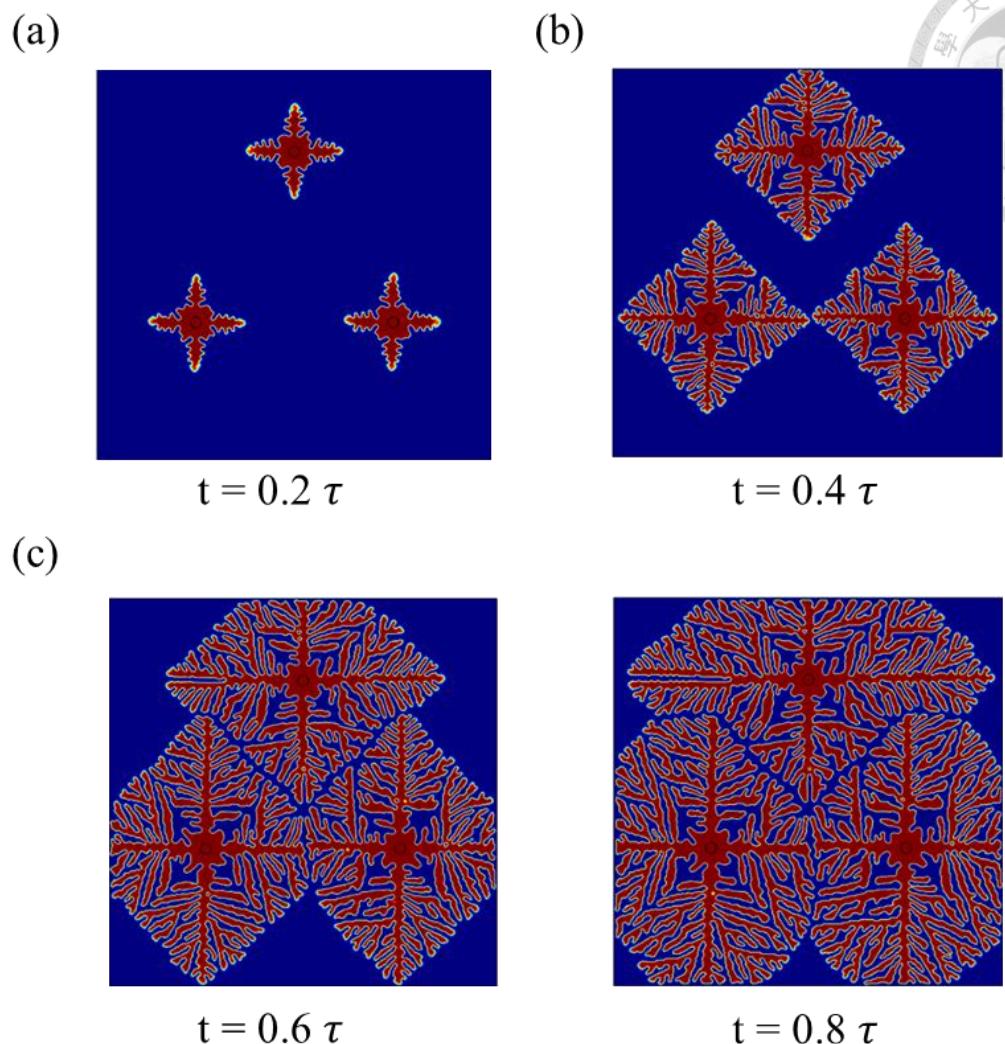


圖 4.4-2 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 初始溫度  $T_0 = 0.1$  相場樹枝晶模擬結果：(a)  $t=0.2\tau$ ，(b)  $t=0.4\tau$ ，(c)  $t=0.6\tau$ ，(d)  $t=0.8\tau$ （其中 0 代表液相，1 代表固相）。

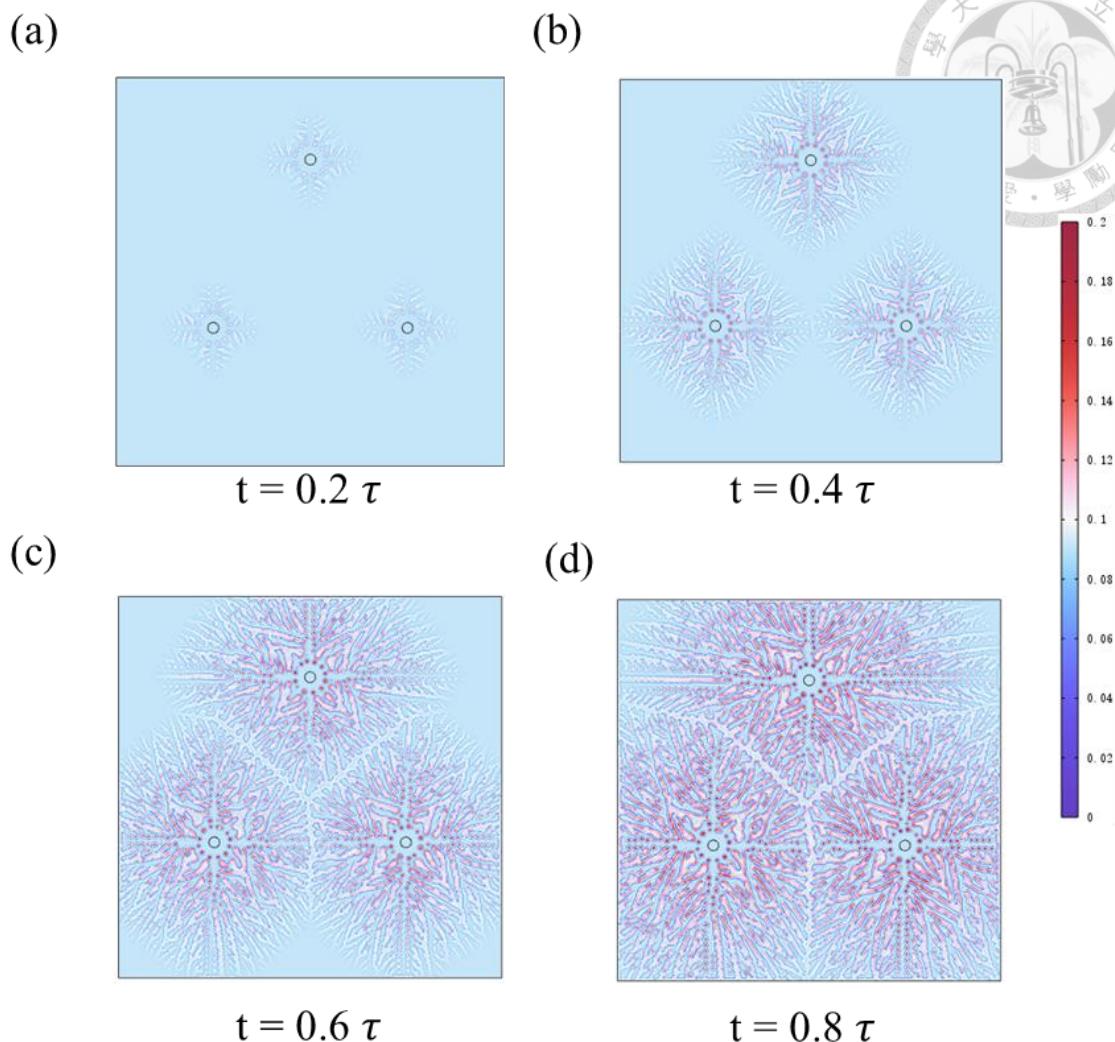


圖 4.4-3 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 初始溫度  $T_0 = 0$  溶質場樹枝晶模擬結果：(a)  $t=0.2 \tau$ ，(b)  $t=0.4 \tau$ ，(c)  $t=0.6 \tau$ ，(d)  $t=0.8 \tau$ （其中 scale bar 代表溶質 Si 之濃度）。

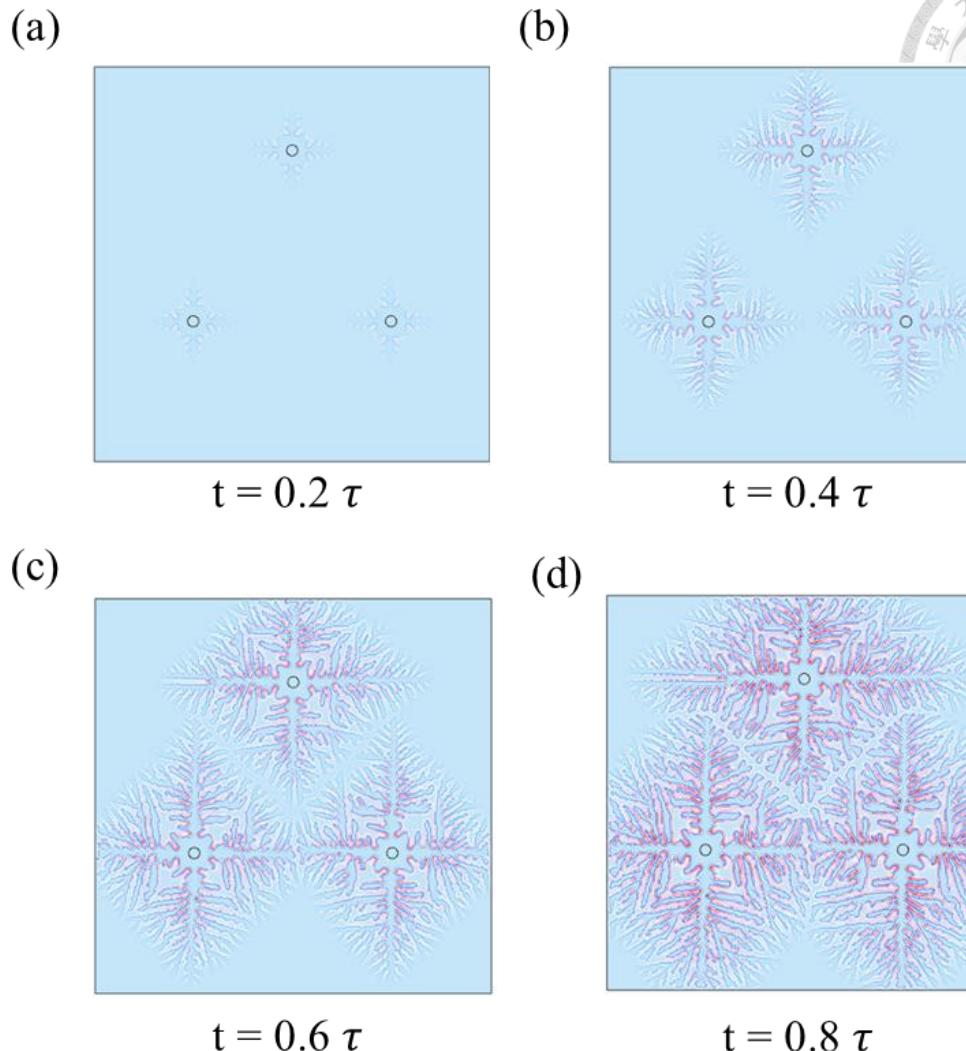


圖 4.4-4 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 初始溫度  $T_0 = 0.1$  溶質場樹枝晶模擬結果：(a)  $t=0.2 \tau$ ，(b)  $t=0.4 \tau$ ，(c)  $t=0.6 \tau$ ，(d)  $t=0.8 \tau$ （其中 scale bar 代表溶質 Si 之濃度）



#### 4.4.2 二次枝臂間距大小之預測結果與實驗結果對比

圖 4.4-5(a)顯示 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 中熵合金 EDS 各成分析結果，我們藉由量測 Si 濃度的波峰與波峰間距得到 SDAS 為  $170 \pm 30 \mu\text{m}$ ，而圖 4.4-5 (a)、(b)則分別顯示初始溫度  $T_0 = 0$  與  $T_0 = 0.1$  之 COMSOL 介觀相場濃度線掃描結果，同樣藉由量測波峰與波峰之間的距離取平均得到 SDAS 分別為  $164.7 \pm 81.9 \mu\text{m}$  以及  $177.13 \pm 75.8 \mu\text{m}$ ，其結果再次應證過冷度的降低會使樹枝晶粗大化，且 SDAS 大小之預測值大致與實驗結果吻合，驗證了介觀尺度相場模型所使用之參數與邊界條件與實際凝固情形能合理地相互對照。

圖 4.4-6 說明 COMSOL 相場線掃描預測結果，從線圖中可以發現利用  $T_0 = 0.1$  的模擬結果反推 SDAS 大小與濃度場之預測結果有落差，推測為由於潛熱的釋放造成回熔再熾(recalescence)，同理溫度場線掃描的預測結果數據也因為回熔再熾而接近於 1 (液相溫度)。後續可將宏觀熱傳模擬的熱逸散條件套用到介觀相場模擬，並參考意鑫精密鑄造時的連續冷卻的條件，比較介觀尺度回熔再熾現象和宏觀熱逸散之間的關聯。

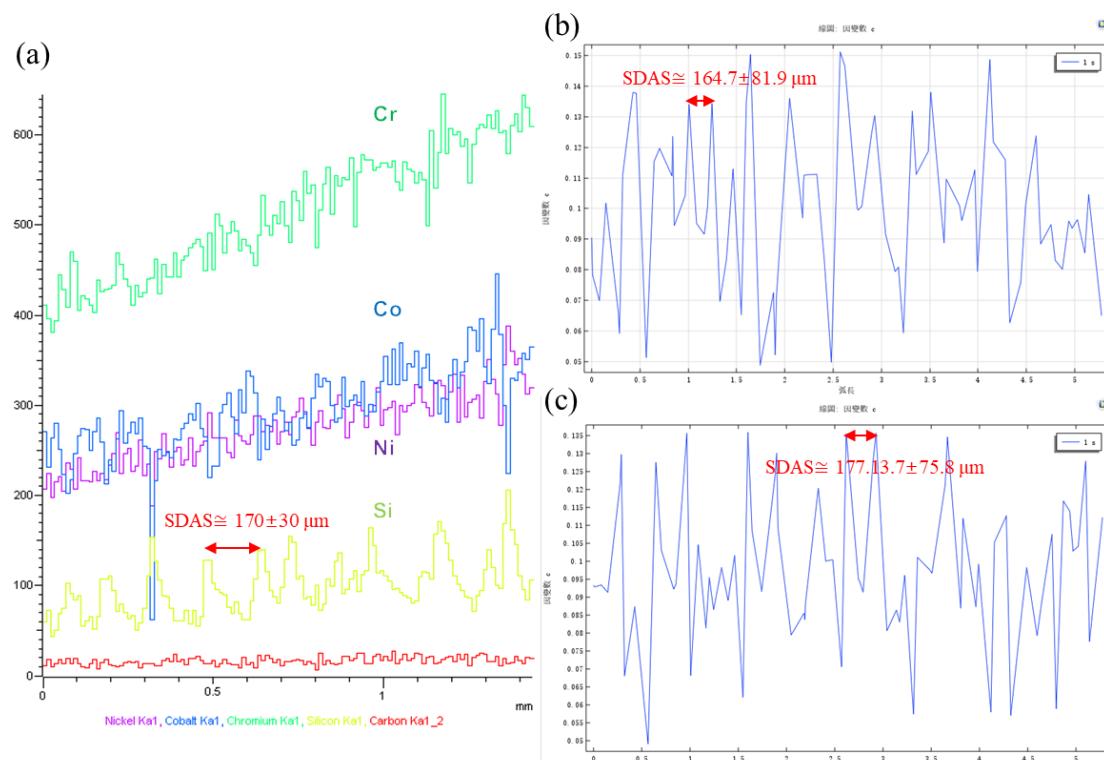


圖 4.4-5 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 濃度線掃描 結果：(a) EDS，(b)  $T_0=0$  COMSOL 模擬，(c)  $T_0=0.1$  COMSOL 模擬

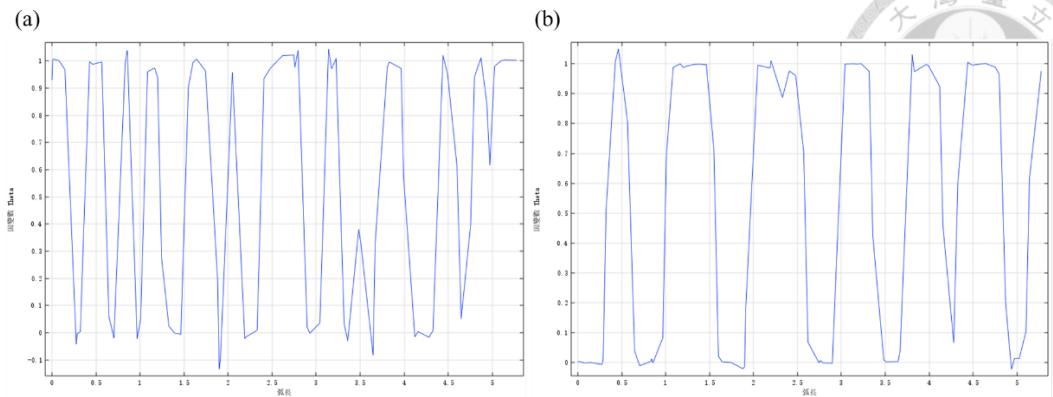
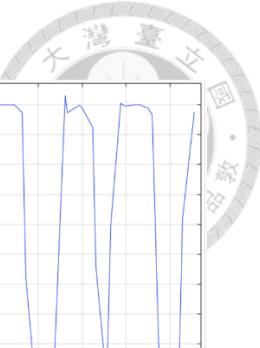


圖 4.4-6 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 相場線掃描結果：(a)  $T_0=0$  COMSOL 模擬，(b)  $T_0=0.1$  COMSOL 模擬



## Chapter 5 結論

1. 利用 EPMA 檢測鑄造材之樹枝晶結構中 dendritic 與 inter-dendritic 的成分組成。在不同熔煉材內可以看到 dendritic 的組成成分較接近原組成成分，而 inter-dendritic 的 Ni 及 Si 含量提升，且 Si 含量提升的幅度最為明顯。這是由於金屬凝固過程中 Ni 和 Si 被排除至剩餘液體的空間，並且凝固時間不足以讓 Ni 和 Si 反向擴散回已凝固的枝晶內。富含 Ni 和 Si 的剩餘液體最後凝固形成非平衡微觀偏析組織，在 EPMA 觀測下即為 inter-dendritic 區域。
2. 利用 Thermo-Calc 計算相圖熱力學軟體之 Scheil 凝固預測功能也發現 Si 在凝固末期有明顯的正向偏析，其他 Co、Cr、Ni 等元素的相互分配較不明顯，因此有利於將「Co、Cr、Ni 等元素」視為等效固態溶劑，而 Si 本身為明顯被分配的等效固態溶質，進一步用 Thermo-Calc 繪製出  $(\text{CoCrNi})_{100-x}\text{Si}_x$  準二元相圖。
3. 1100°C 均質化溫度之實驗結果和利用 Thermo-Calc 相圖模擬軟體均質化預測功能將 CoCrNi 作為溶劑 Si 作為溶質之結果作比對，可得知實驗上均質化所需時間比預測得還稍微更長一些，原因推測為模擬軟體所使用的擴散係數值約為實際的 4 倍。
4. 實際量測意鑫精密鑄造方胚以及 Lab VAR 料的 SDAS(各約 170  $\mu\text{m}$  與 25  $\mu\text{m}$ )，反推冷卻速率( $\dot{T}$ )各約為 0.018 - 0.05 K/s 和 2.75 – 5.94 K/s 的範圍。「0.018 - 0.05 K/s」的精密鑄造方胚冷速範圍，稍低於「COMSOL 宏觀尺度暫態熱傳模型模擬精密鑄造方胚熱逸散現象」模擬結果，因此實際操作時陶瓷模厚可能高於 4 mm，或是已使用多層陶瓷模讓熱導率更低於所使用的 1.22 W/(m · K)。然而，我們也考慮到用相關文獻反推  $\dot{T}$  數據有一個分布，如針對輕量型高熵合金進行定向凝固實驗，或是在實驗室進行精密鑄造的操作，更能精準獲得  $\dot{T}$  和 SDAS 的關係，另外，COMSOL 宏觀尺度暫態熱傳模型模擬的精密鑄造方胚，溫度梯度於 0.0 – 2.0



K/mm 區間，此相對低的溫度梯度有利於等軸樹枝晶生成。

5. 藉由參考針對陶瓷模預熱之相關文獻，歸納出預熱之幾項優點，其中包含提高鑄件填充性能、更精確的控制尺寸變化、晶粒細化、提高表面質量和增加使用壽命等，而經過預熱處理進而降低冷卻速率以及增加凝固時間之結果亦符合精密鑄造熱傳特性，另外，是否要進行預熱處理應根據具體的需求和製程要求來決定。由於所研究的輕量型高熵合金之初晶相為 FCC，在{100}面下觀察為 4 重對稱結構，將 COMSOL 軟體內部之「廣義型偏微分方程」功能輸入相場方程式以建立介觀尺度相場模型，並且輸入各向異性模數為 4 和其他 CoCrNiSi<sub>0.3</sub> 合金熱力學參數，同時增加成核點也可合理地模擬出 4 重對稱的等軸樹枝晶組織。
6. 進一步對相分率場以及濃度場偏微分方程式進行求解，同時比對在不同過冷度大小的情況下樹枝晶的生長變化，可得知過冷度的降低會使樹枝晶粗大化。
7. 藉由 COMSOL line-scan 功能針對 Si 濃度在 dendritic 及 interdendritic 區域的變化，可利用峰值間距得到 SDAS 大小並與實驗結果作對比，其 SDAS 大小大致與實驗結果吻合，驗證了介觀尺度相場模型所使用之參數與邊界條件與實際凝固情形能合理地相互對照。



## Chapter 6 未來工作

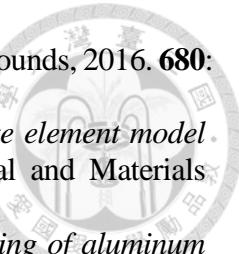
1. 研究不同 C 含量下，輕量型高熵合金在不同凝固與熱處理製程參數之顯微組織分析。
2. 用有限元素分析預測宏觀層級溫度場、濃度場、相變態分率隨時間的變化，並且比較二維有限元素分析和三維有限元素分析熱傳現象的異同。
3. 直接進行熔配實驗並使用熱電偶對重要位置進行量測，再觀察宏觀 FEM 模型溫度變化與利用熱電偶所得之數據的匹配程度。
4. 研究使用 COMSOL 軟體以真空電弧再熔融之熔煉條件進行水冷銅模之結果再與精密鑄造陶瓷模之結果進行比較。
5. 使用 COMSOL 軟體模擬陶瓷模具中含有氣隙的熱傳模型。
6. 以設定邊界條件為連續冷卻的方式模擬相場並與恆溫相變態之相場結果進行比較，比較方式包含二次枝臂間距以及溶質偏析幅度。
7. 本研究目前只用到 COMSOL 解二元合金相場模型，如多成分、多相、非等溫相場問題，若 COMSOL 無法負荷可能用 MICRESS 等商用相場軟體解決，並用 Thermo-Calc 預測數據優化 MICRESS 軟體性能。



## Chapter 7 參考文獻

1. Lee, D., et al., *Precipitation and grain-boundary strengthening of Al-added CoCrNi medium-entropy alloys*. Materials Letters, 2019. **250**: p. 127-130.
2. Yi, H., et al., *Significant Improvement the Mechanical Properties of CoCrNi Alloy by Tailoring a Dual FCC-Phase Structure*. Materials, 2020. **13**(21): p. 4909.
3. Chang, H., et al., *Novel Si-added CrCoNi medium entropy alloys achieving the breakthrough of strength-ductility trade-off*. Materials & Design, 2021. **197**: p. 109202.
4. Lu, W., et al., *Effects of Al addition on structural evolution and mechanical properties of the CrCoNi medium-entropy alloy*. Materials Chemistry and Physics, 2019. **238**: p. 121841.
5. Hu, G.W., et al., *Tailoring grain growth and solid solution strengthening of single-phase CrCoNi medium-entropy alloys by solute selection*. Journal of Materials Science & Technology, 2020. **54**: p. 196-205.
6. Souhar, Y., et al., *Three-dimensional mesoscopic modeling of equiaxed dendritic solidification of a binary alloy*. Computational Materials Science, 2016. **112**: p. 304-317.
7. Tsai, M.-H. and J.-W. Yeh, *High-entropy alloys: a critical review*. Materials Research Letters, 2014. **2**(3): p. 107-123.
8. Yeh, J.W., et al., *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*. Advanced engineering materials, 2004. **6**(5): p. 299-303.
9. Jien-Wei, Y., *Recent progress in high entropy alloys*. Ann. Chim. Sci. Mat, 2006. **31**(6): p. 633-648.
10. Zhang, Y., et al., *Microstructures and properties of high-entropy alloys*. Progress in materials science, 2014. **61**: p. 1-93.
11. Cantor, B., et al., *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **375**: p. 213-218.
12. Zhang, Y., X. Yang, and P. Liaw, *Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys*. Jom, 2012. **64**: p. 830-838.
13. Zhang, Y., et al., *Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys*. Advanced engineering materials, 2008. **10**(6): p. 534-538.
14. Martyushev, L.M. and V.D. Seleznev, *Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology*. Physics reports, 2006. **426**(1): p. 1-45.
15. Yeh, J.-W., et al., *Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004. **35**: p. 2533-2536.
16. Gludovatz, B., et al., *A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications*. Science, 2014. **345**(6201): p. 1153-1158.
17. Zhang, F., et al., *An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations*. Calphad, 2014. **45**: p. 1-10.
18. Wu, Z., et al., *Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures*. Acta Materialia, 2014. **81**: p. 428-441.
19. Schuh, B., et al., *Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a*

- nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation.* Acta Materialia, 2015. **96**: p. 258-268.
20. Gludovatz, B., et al., *Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures.* Nature communications, 2016. **7**(1): p. 10602.
  21. Read, D. and R. Reed, *Fracture and strength properties of selected austenitic stainless steels at cryogenic temperatures.* Cryogenics, 1981. **21**(7): p. 415-417.
  22. Strife, J. and D. Passoja, *The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel.* Metallurgical Transactions A, 1980. **11**: p. 1341-1350.
  23. Gao, N., et al., *Strengthening of a CrMnFeCoNi high-entropy alloy by carbide precipitation.* Journal of Alloys and Compounds, 2019. **792**: p. 1028-1035.
  24. Qin, G., et al., *Strengthening FCC-CoCrFeMnNi high entropy alloys by Mo addition.* Journal of materials science & technology, 2019. **35**(4): p. 578-583.
  25. Laplanche, G., et al., *Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi.* Acta Materialia, 2017. **128**: p. 292-303.
  26. Sathiyamoorthi, P., et al., *Effect of Annealing on Microstructure and Tensile Behavior of CoCrNi Medium Entropy Alloy Processed by High-Pressure Torsion.* Entropy, 2018. **20**(11).
  27. Najafi, H., J. Rassizadehghani, and S. Norouzi, *Mechanical properties of as-cast microalloyed steels produced via investment casting.* Materials & Design, 2011. **32**(2): p. 656-663.
  28. Pattnaik, S., D.B. Karunakar, and P.K. Jha, *Influence of injection process parameters on dimensional stability of wax patterns made by the lost wax process using Taguchi approach.* Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2013. **227**(1): p. 52-60.
  29. Pattnaik, S., D.B. Karunakar, and P.K. Jha, *Developments in investment casting process—a review.* Journal of Materials Processing Technology, 2012. **212**(11): p. 2332-2348.
  30. Kanyo, J.E., et al., *An overview of ceramic molds for investment casting of nickel superalloys.* Journal of the European Ceramic Society, 2020. **40**(15): p. 4955-4973.
  31. Ho, K. and R.D. Pehlke, *Metal-mold interfacial heat transfer.* Metallurgical Transactions B, 1985. **16**: p. 585-594.
  32. Campbell, J., *Complete casting handbook: metal casting processes, metallurgy, techniques and design.* 2015: Butterworth-Heinemann.
  33. Kurz, W. and D. Fisher, *Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing.* Acta Metallurgica, 1981. **29**(1): p. 11-20.
  34. MINICHMAYR, R. and W. EICHLSEDER, *Lebensdauerberechnung von Gussbouteilen unter Berücksichtigung des lokalen Dendritenarmabstandes und der Porosität.* Giesserei, 2003. **90**(5): p. 70-75.
  35. Franke, M.M., et al., *Numerical determination of secondary dendrite arm spacing for IN738LC investment castings.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2011. **42**: p. 1847-1853.
  36. Dantzig, J.A. and M. Rappaz, *Solidification.* 2009, London: EPFL Press.
  37. Zhang, Y., B. Huang, and J. Li, *Microstructural evolution with a wide range of solidification cooling rates in a Ni-based superalloy.* Metallurgical and materials transactions A, 2013. **44**(4): p. 1641-1644.
  38. Kavoosi, V., et al., *Influence of cooling rate on the solidification behavior and*



- microstructure of IN738LC superalloy.* Journal of Alloys and Compounds, 2016. **680**: p. 291-300.
39. Gandin, C.A., et al., *A three-dimensional cellular automation-finite element model for the prediction of solidification grain structures.* Metallurgical and Materials Transactions A, 1999. **30**(12): p. 3153-3165.
40. Gu, C., et al., *Predicting grain structure in high pressure die casting of aluminum alloys: A coupled cellular automaton and process model.* Computational Materials Science, 2019. **161**: p. 64-75.
41. Nawrocki, J., et al., *Effect of cooling rate on macro- and microstructure of thin-walled nickel superalloy precision castings.* Journal of Manufacturing Processes, 2020. **49**: p. 153-161.
42. Zheng, H., et al., *Microstructure evolution and mechanical property of directionally solidified CoCrFeMnNi high entropy alloy.* Intermetallics, 2020. **119**: p. 106723.
43. Zhang, X., et al., *A three-dimensional cellular automaton model for dendritic growth in multi-component alloys.* Acta Materialia, 2012. **60**(5): p. 2249-2257.
44. Easton, M.A. and D.H. StJohn, *A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles.* Acta Materialia, 2001. **49**(10): p. 1867-1878.
45. Liu, X.W., et al., *Columnar to equiaxed transition and grain refinement of cast CrCoNi medium-entropy alloy by microalloying with titanium and carbon.* Journal of Alloys and Compounds, 2019. **775**: p. 1068-1076.
46. Liu, X.W., et al., *The Role of Carbon in Grain Refinement of Cast CrFeCoNi High-Entropy Alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2018. **49**(6): p. 2151-2160.
47. Su, T.C., et al., *Rheological transitions in semi-solid alloys: In-situ imaging and LBM-DEM simulations.* Acta Materialia, 2020. **191**: p. 24-42.
48. Altuhafi, F.N., et al., *Triaxial Compression on Semi-solid Alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2021. **52**: p. 2010–2023.
49. Rahul, M.R., S. Samal, and G. Phanikumar, *Metastable microstructures in the solidification of undercooled high entropy alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 2020. **821**: p. 153488.
50. Böttger, B., J. Eiken, and M. Apel, *Phase-field simulation of microstructure formation in technical castings – A self-consistent homoenthalpic approach to the micro-macro problem.* Journal of Computational Physics, 2009. **228**(18): p. 6784-6795.
51. Böttger, B., J. Eiken, and M. Apel, *Multi-tertiary extrapolation scheme for efficient coupling of thermodynamic data to a multi-phase-field model.* Computational Materials Science, 2015. **108**: p. 283-292.
52. Kao, Y.F., et al., *Electrical, magnetic, and Hall properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(5): p. 1607-1614.
53. Laurent-Brocq, M., et al., *Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy.* Acta Materialia, 2015. **88**: p. 355-365.
54. Gulliver, G., *The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys.* J. Inst. Met, 1913. **9**(1): p. 120-157.
55. Multiphysics, C., *Introduction to comsol multiphysics®.* COMSOL Multiphysics, Burlington, MA, accessed Feb, 1998. **9**(2018): p. 32.
56. Johnson, C., *Numerical solution of partial differential equations by the finite element method.* 2012: Courier Corporation.

57. Hughes, T.J., *The finite element method: linear static and dynamic finite element analysis*. 2012: Courier Corporation.
58. Zienkiewicz, O.C., R.L. Taylor, and J.Z. Zhu, *The finite element method: its basis and fundamentals*. 2005: Elsevier.
59. Hamilton, R., et al., *Multiscale modeling for the prediction of casting defects in investment cast aluminum alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **343**(1-2): p. 290-300.
60. Sabau, A., *Numerical simulation of the investment casting process*. Transactions of American Foundry Society, 2005. **113**: p. 407-417.
61. Reikher, A. and K.M. Pillai, *A fast simulation of transient metal flow and solidification in a narrow channel. Part II. Model validation and parametric study*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013. **60**: p. 806-815.
62. Behera, M.M., S. Pattnaik, and M.K. Sutar, *Thermo-mechanical analysis of investment casting ceramic shell: A case study*. Measurement, 2019. **147**: p. 106805.
63. Boettinger, W.J., et al., *Phase-field simulation of solidification*. Annual review of materials research, 2002. **32**(1): p. 163-194.
64. Rettig, R., et al., *Optimization of the Homogenization Heat Treatment of Nickel-Based Superalloys Based on Phase-Field Simulations: Numerical Methods and Experimental Validation*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015. **46**(12): p. 5842-5855.
65. Li, J.L., et al., *Phase-field simulation of coherent BCC/B2 microstructures in high entropy alloys*. Acta Materialia, 2020. **197**: p. 10-19.
66. Loginova, I., G. Amberg, and J. Ågren, *Phase-field simulations of non-isothermal binary alloy solidification*. Acta materialia, 2001. **49**(4): p. 573-581.
67. Fisher, J. and B. Chalmers, *Principles of Solidification*. 1964, Wiley New York.
68. Honjo, H. and Y. Sawada, *Quantitative measurements on the morphology of a NH<sub>4</sub>Br dendritic crystal growth in a capillary*. Journal of Crystal Growth, 1982. **58**(2): p. 297-303.
69. Kobayashi, R., *Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth*. Physica D: Nonlinear Phenomena, 1993. **63**(3): p. 410-423.
70. Acharya, R., J.A. Sharon, and A. Staroselsky, *Prediction of microstructure in laser powder bed fusion process*. Acta Materialia, 2017. **124**: p. 360-371.
71. Nie, P., O. Ojo, and Z. Li, *Numerical modeling of microstructure evolution during laser additive manufacturing of a nickel-based superalloy*. Acta Materialia, 2014. **77**: p. 85-95.
72. Borgenstam, A., et al., *DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys*. Journal of phase equilibria, 2000. **21**: p. 269-280.
73. COMSOL Multiphysics® v. 5.6 <https://www.comsol.com>. COMSOL Multiphysics® v. 5.6.
74. Wang, S.L., et al., *Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification*. Physica D: Nonlinear Phenomena, 1993. **69**(1): p. 189-200.
75. Huang, S.-C. and M. Glicksman, *Overview 12: fundamentals of dendritic solidification—II development of sidebranch structure*. Acta Metallurgica, 1981. **29**(5): p. 717-734.
76. Kim, M.-G., S.-Y. Sung, and Y.-J. Kim, *Microstructure, metal-mold reaction and fluidity of investment cast-TiAl alloys*. Materials transactions, 2004. **45**(2): p. 536-541.