行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

添加稀土元素以改善 Ti-40AI-15Nb 鈦鋁介金屬合金之高溫 機械性質研究

<u>計畫類別:</u>個別型計畫 <u>計畫編號:</u>NSC91-2216-E-002-024-<u>執行期間:</u>91年08月01日至92年07月31日 <u>執行單位:</u>國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

<u>計畫主持人:</u> 顧鈞豪

報告類型:精簡報告

處理方式: 本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93年2月10日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

添加稀土元素以改善Ti-40Al-15Nb 鈦鋁介金屬合金 之高溫機械性質研究

計畫類別: 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號:NSC 91-2216-E-002-024

執行期間: 91年08月01日至92年07月31日

計畫主持人: 顧鈞豪 博士

本成果報告包括以下應繳交之附件: 赴國外出差或研習心得報告一份 赴大陸地區出差或研習心得報告一份 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位:國立臺灣大學材料科學與工程學研究所

中華名國九十二年八月

添加稀土元素以改善 Ti-40Al-15Nb 鈦鋁介金屬合金之高溫機械性質研究 Improving the high temperature mechanical properties of the Ti-40Al-15Nb alloy by the addition of rare earth elements.

計畫編號:NSC 91-2216-E-002-024

執行期限:91年08月01日至92年07月31日 主持人:顧鈞豪 國立臺灣大學材料科學與工程學研究所教授 計劃參與人員:楊錦添 國立臺灣大學材料科學與工程學研究所博士班研究生

中文摘要

添加微量稀土元素(Sc 或 Mm)與增加約1 at% Nb 之 Ti-40Al-15Nb 合金的研究結果顯示鑄造後之 Ti-40Al-16Nb 合金與Ti-40Al-15Nb 合金之顯微組織 相似;但均質化後之 Ti-40Al-16Nb 合金之顯微組織 與均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金相較有不同。其中 Ti-40Al-16Nb 合金在均質化後其 B2 相基地被 2相 所取代,且會有 相析出於 2相基地中。而添加 0.39wt% Sc 或 La-rich Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金的 顯微結構與相特性分析可歸納如下:(i)鑄造後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc or Mm)合金具有 2相基地,且包含有 -Ti 相與 B2 相和少量之

2 相率地, 且包召有 -11 相與 B2 相和少重之 相析出。藉由內氧化所形成之 Sc₂O₃ 與部分氧化之 La 氧化物粒子可在本研究中觀察到, 但在雙相 -TiAl 合金之文獻中所觀察到的 Ti₃(Al,Sc)介金屬相 析出物並未在此研究中發現。而部分氧化之 Sc 在

-Ti 中之固溶量係高於 Mm,(ii)添加 Sc 或 La-rich Mm 具有可降低 -transus temperature 之效果,亦即 可以穩定 $_2$ 相並抑制 B2 相或 相的生成,(iii) 在均質化後 相和 相會析出於 $_2$ 相基地中,而 B2 相則會消失。且存在於 -Ti 中部分氧化之 Sc 在均質化之後會進一步氧化成 Sc₂O₃。而就氧化析 出粒子在 Ti-40Al-16Nb 合金中之分佈型態而言,添 加 La-rich Mm 之合金的析出粒子較添加 Sc 之合金 所形成之氧化粒子分佈得較均勻且呈較不連續 狀。在 Sc 與 La-rich Mm 添加對 Ti-40Al-16Nb 合金 高溫性質之影響方面,結果顯示合金藉由添加微量 之 Sc 或 La-rich Mm 得以改善合金在 900 1150

之高溫機械性質與 800 、1000 的高溫抗氧化 性。藉由此合金成分之設計可使此合金的壓縮應力 峰值較 Ti-40Al-15Nb 合金高出 450 MPa 左右,且 900 以上之高溫強度亦有明顯增加。造成此合金 之高溫機械性質明顯改善之原因係歸因於此合金 中析出具有熱穩定性佳的微細氧化粒子析出,且這 些氧化粒子是阻止差排移動的有效障礙物。此外微 量 Sc 或 Mm 之添加可減少合金的氧化速率、增加 氧化層與合金間之黏著強度和改變高鈮含量 TiAl 合金之氧化物型態。此具有氧化物粒子散佈強化之 TiAl 基介金屬合金可以有效的將 TiAl 合金的應用 溫度由一般預期之 700 提高至 900 左右。 關鍵詞: 鈦鋁介金屬合金; 顯微結構; 機械性質; 氧 化性質; 相變態; 分散強化; 稀土。

Abstract

The effect of a slight increase in Nb content of approximately 1 at% and the effect of adding a minor Sc or La-rich misch metal (Mm) on the microstructure and phases of Ti-40Al-15Nb alloy show that the microstructures of the as-cast Ti-40Al-16Nb and the as-cast Ti-40Al-15Nb alloy are the same, but slightly differs from the homogenized Ti-40Al-15Nb alloy, in which the B2 phase matrix of the Ti-40Al-16Nb alloy is replaced by á₂ phase and ó phase precipitates after homogenization at 1100 for 72h. Microstructural analysis and phase characterizations of the Ti-40Al-16Nb allov with 0.39 wt% Sc or La-rich misch metal additions are summarized as follows: (i) The as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc or Mm) alloys have an a_2 matrix and contain a-Ti and B2 phase precipitates but few ã phase precipitates. The Sc_2O_3 or partial oxidized $(La,Al)_{1-x}O_x$ oxide dispersoids, formed by internal oxidation, are observed in this work; but Ti₃(Al,Sc) presented in the dual phases of -TiAl are not found. The solubility of the partially oxidized Sc in á-Ti is higher than that of Mm. (ii) Adding Sc and La-rich Misch metal decreases the á-transus temperature of the TiAl-Nb alloys, possibly stabilizing the a_2 phase and inhibiting the B2 or ã phase formation. (iii) After homogenization, the ó phase and ã phase precipitate in the \hat{a}_2 phase matrix, but the B2 phase is absent. The partially oxidized Sc in á-Ti may be further oxidized to Sc_2O_3 after homogenization. The distributed morphology of the oxide dispersoids in the TiAl-Nb alloy with added La-rich Mm is more uniform and discontinuous than that in the TiAl-Nb alloy with added Sc after the homogenization. Experimental results about effects of a minor addition of Sc or La-rich misch metal on the high-temperature compressive properties and isothermal oxidation behavior of a TiAl alloy with a high niobium content indicate that the high-temperature mechanical properties at temperatures from 900 to 1150 and the oxidation resistance of the alloy at 800 as well as 1000 are improved by alloying with a minor Sc and La-rich misch metal. Adding a slight amount of Sc or La-rich misch metal may significantly enhance

the high-temperature compressive peak stress of the high niobium content TiAl alloy. The peak flow stress increment measured from high temperature compression testing at 900 is around 450MPa and the high temperature strength at temperatures above 900 is also enhanced. The significant improvement in high-temperature mechanical properties is attributed to the precipitation of fine oxide particles with high thermal stability in the alloys. These particles form an effective barrier to the moving dislocations. Furthermore, adding either a minor Sc or La-rich Mm to the alloy reduces the oxidation rate, increases the strength of adhesion between the oxide layers and the alloys and changes the morphology of the oxide layers formed in the TiAl alloy with a high niobium content. The TiAl alloys with oxide dispersoids strengthening may effectively increase the application temperature from intended temperature to 900 . 700

Keywords: Titanium aluminide alloy; Microstructure; Mechanical properties; Oxidation properties; Phase transformation; Dispersion strengthening; Rare earths;

一、 計畫緣由與目的:

過去之研究結果顯示均質化後和熱輥 軋後的含高 Nb 之 Ti-40Al-15Nb 合金(with real composition of Ti-40.12Al-14.74Nb(at%)) 其拉伸強度分別在 850 與 800 左右 有一高強度之展現(其中均質化後 Ti-40Al-15Nb合金在850 之UTS 接近700 MPa),此優異高強度展現之現象即一般 所稱之流變應力異常現象【1】,但是均質 化後與熱輥軋加工後之 Ti-40Al-15Nb 合金 之基地為 B2 相,但 B2 相之硬度較 $_2$ 與 相低而擴散係數較 ,與 相高【2.3】, 此二性質不利於高溫應用,因此其抗潛變 性與高溫強度在 900 後將大幅下降,且由 本論文中之研究可知 Ti-40Al-15Nb 之高溫 強度過了此異常高峰之強度值之溫度後(T),不論是其壓縮強度或拉伸強 \geq 900 度均大幅下降【4-6】, TiAl 合金在開發之 早期其應用之目標當初係設定於中低溫使 700),如噴射引擎之低溫渦輪葉 用(T 片和汽車引擎之 exhaust valves 應用上,因 此就本論文中新開發之 Ti-40Al-15Nb 合金 而言,其已能與早期階段發展或稱實際應 用,而達到一般 TiAl 合金之應用要求【4】, 但是對於更高溫的應用如運輸工具中之渦 輪增壓器等類似構件則為近年來的研究重 點【7-12】,而此類構件在工作效率較佳 之操作溫度下其局部溫度往往會接近到 900 1000 左右,因此在不犧牲 Ti-40Al-15Nb 合金原本之加工性與抗氧化 性之情況下,希望能提升 Ti-40Al-15Nb 合 金在 T \geq 900 時之高溫強度即是本論文 中第五章的研究重點。

根據過去之研究顯示添加少量的 Sc 或 稀土元素對於鋁合金【13-14】, 鈦合金 【14-16】和鎂合金【17-19】中可產生均勻 分佈且穩定性佳之析出物或析出粒子,在 這些合金系統中這些熱穩定性佳之析出物 或析出粒子在高溫時為有效阻止差排移動 之障礙,因此對於提升這些合金系統之強 度與抗潛變性將有明顯的幫助;而就鈦鋁 之研究而言,如前面所提及之 TiAl 合金的 強化機構中,在過去之研究上為了使鈦鋁 介金屬合金達到預期之使用溫度,大多數 之文獻表示鈦鋁介金屬合金中如能產生細 且均勻之析出物或散佈粒子是一種最有效 之方法,由過去之研究可知在鈦鋁合金或 介金屬(FeAl, Fe₃Al, NiAl)中添加 Ce, Dy, Er、Nd、La、Y 等稀土元素,這些元素大 多會以細小之析出物或氧化物粒子分佈於 合金中【20-23】,這些氧化物具有高度熱 穩定性,顆粒微細且可降低合金中氧原子 固溶度之功效,因而可增加鈦合金或介金 屬之高溫強度與延性;另外,由過去之對 於 Ti-48Al 之研究結果顯示【24】,在二元 雙相 Ti-48Al 合金中添加微量 Sc(0.4 at%)其會在層狀結構中其 / 2之相邊界 上析出 Ti₃(Al.Sc), 此等析出物之析出可使 Ti-48Al 合金之降伏強度提高 110 MPa 之 多。 由上述討論可知微量之 Sc 與稀土元素 添加入介金屬化合物中能有效率的改善高 温強度 , 雖是如此但截至今日對於 Sc 與稀 土元素添加對於 TiAl 介金屬合金之研究仍 是甚少【20,22,24】,即使有,也都著重於 此類元素微量添加對於二元相或雙相鈦

鋁介金屬化合物之影響,而對於微量 Sc 或 稀土元素添加對高 Nb 含量合金之研究截 至今日可說是沒有,另一方面在 Nb 含量之 研究上有文獻【11,25】指出當 TiAl 合金中 之 Nb 含量添加超過一臨界添加量(如 15 at% Nb for Ti-40Al 合金),該合金在長時 間恆溫熱處理後可於基地中析出具高熱穩 定性與高熔點之相,在Nb-Al-V系統之 研究中顯示 相能有效的增加該合金系統 之高溫強度【26】,根據上述之高溫析出 與分散強化機制,在 Ti-40Al-15Nb 合金中 合金元素設計上稍微增加大約 1 t%Nb 和 添加微量之 Sc 或 La-rich Mm 於合金,藉 此詳細探討微量之第四元素(Sc 或 La-rich misch metal)添加與微量 Nb 含量改變對高 Nb 含量合金 (high Nb containing alloy) 之 Ti-40Al-15Nb 合金的顯微結構與高溫機械 性質與高溫氧化行為之影響,並將本研究 中之結果與添加微量 Sc 或稀土元素之雙相

-TiAl 的研究結果互相比較。

二、實驗方法

2.1 材料準備:

本實驗所用之四種合金其名義上之 成份(nominal compositions)分別為 Ti-40Al-14.74Nb(at%) (referred to as Ti-40Al-15Nb), Ti-40Al-15.89Nb(at%) (referred to as Ti-40Al-16Nb), Ti-40Al-15.89Nb-0.39wt%Sc (referred to as Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc)與Ti-40Al-15.89Nb-0.39wt%Mm (referred to as Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm)等四種成份 之合金,而本次實驗所需之合金係利用非 消耗性電極之真空電弧熔煉爐於氬氣之 保護氣氛下熔鑄而成,而原料鈦、鋁和鈮 的純度分別為 99.8%、99.9%和 99.9%;另 外 Sc 與 Mm (misch metal; 打火石合金) 之添加係分別採用 Al-2.13wt%Sc 合金與 成份為 La: 85.7 wt%, Ce: 12 wt%, Pr: 2 wt%, Nd: 0.3 wt%,之 La-rich misch metal 作為 Sc 與 Mm 之添加來源。為了確保合 金成份之均匀性,每一塊鑄錠皆經10次 左右之重熔後再鑄成 120g 左右之合金鑄

塊(簡稱為 as-cast Ti-40Al-15Nb alloy, as cast Ti-40Al-16Nb alloy, as-cast Ti-40Al-16Nb -0.39 wt%Sc alloy 與 as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%Mm alloy)此四種 合金之部分合金鑄塊於鑄造後再於 1100

進行 72hr 之均質化(分別稱為 homogenized Ti-40Al-15Nb alloy, homogenized Ti-40Al-16Nb alloy, homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%Sc alloy 與 homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%Mm alloy)。

2.2 材料分析

合金顯微組織之觀察分別以掃描式電 子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM) 加以觀察,掃描式電子顯微鏡係利用背向 散射電子像之方式呈像,使用之儀器為 Philips XL30 掃描式電子顯微鏡,其中各相 的對比以其原子序之大小呈現,B2 相最 淺,其次為2相,相顏色最深,其缺點 是無法看出晶界位置。而合金之層狀結構 與氧化析出粒子係利用穿透式電子顯微鏡 加以觀察,所用的儀器為 JEOL100 CX 穿 透式電子顯微鏡。氧化粒子之成份分析係 利用 FEG-TEM (Philips Tecnich 30) 加以 分析。本實驗的相鑑定除了以微觀金相觀 察伴隨 EPMA 成份分析外,還有利用 X 光 繞射作定性分析。此外,高溫氧化後試片 表面氧化物的型態也是以相同的方式來鑑 定。分析的儀器為 Philips 1710 X 光繞射 儀,操作條件為:銅靶(特性波長 1.5406 ·A),操作電壓為 30 kV,電流為 20 mA, 掃瞄速率為 0.02 degree 2 /s。 鑑定的試片 如有經切割或其他加工,為避免殘留應力 而造成繞射峰偏移或變寬之現象,試片表 面皆研磨至 1000 號砂紙以上。

2.3 硬度測試:

所採用之設備為 Akashi MVK-E Vickers 微硬度儀,其測試之程序為將試片經研 磨後抛光成鏡面,以微小維克氏硬度機 (Vickers),荷重 500g 加以測量。每一 實驗數據均以測量 10 次後加以平均所的 之值。

2.4 高溫壓縮測試:

高溫壓縮試驗係利用 Duffers Scientific 公司所開發之 Gleeble 2000 加 以進行,測試溫度範圍為 900~1150 應變速率為 10⁻³ s⁻¹, 而實驗係在氬氣氣氛 保護中進行高溫壓縮試驗(真空度為2x 10^{-2} torr 左右)。而其操作步驟程序約為 下述之六大步驟:(1)準備試片(2) 點焊試片:本實驗係點焊 R-type 熱電偶 (3) 裝夾具及試片(4) 設定程式(5) 試片室抽真空(6)執行程式。而試片加 溫方式係採用電阻式加熱,升溫速率為 /sec。三種不同成分之測試試片 10 (homogenized Ti-40Al-15Nb allov. homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 與 homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm alloys)利用放電加工方式製作出圓 柱型試片,壓縮試片尺寸為直徑 6mm, 高 9mm。測試溫度範圍為 900 ~ 1150

,應變速率為 10⁻³/sec 壓至最大工程壓 縮應變量為 0.65 或 0.75,由此三合金之 壓縮實驗結果分別取真實應變量為 2%、5%與 10%時之流變應力與壓縮峰值 強度進行分析比較。壓縮後試片之破斷 面分析係以 LEO-1530 FEG-SEM (場發 射鎗掃描式電子顯微鏡)加以分析。 2.5 高溫氧化試驗:

均質化處理後的試片利用放電加 工之方式切成 10 mm x 10 mm x 1mm 的試片。切好試片先以砂紙研磨表面, 再以氧化鋁粉抛光至鏡面,最後以丙酮 清洗乾淨,並秤重。將準備好之試片置 於高溫爐中於大氣下進行高溫之恆溫 氧化測試,選定的測試溫度為800、 1000 兩個溫度測試,恆溫氧化每隔一 段時間取出一次,並計算單位面積重量 增加,以評估氧化速率。上述氧化測試 完後之試片分別以 LEO-1530 FEG-SEM + EDS 觀察試片表面型態與 鑑定氧化相,由於試片觀察係利用 FEG-SEM 在低電壓 (3 keV)下進行, 因此觀察時無須做鍍碳處理(以利導 電),直接觀察。

三、結果與討論

3.1 鑄造後之合金的顯微結構觀察與相特 性研究

圖 1. 所示之顯微結構分別為(a) as-cast Ti-40Al-15Nb 與 as-cast Ti-40Al-16Nb, (b)(c) as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Sc, (d)(e) as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm 合金, 由圖 1(a) the as-cast Ti-40Al-15 Nb 與 Ti-40Al-16Nb 合金之 SEM 背向散射 電子像可知此兩合金鑄造後之組織皆如同 圖 1(a)所示為一在白色之 B2 基地中分散灰 色針狀魏德曼組織與黑色顆粒狀之 相所 構成,且由過去之研究【4】顯示,此針狀 之魏德曼組織係由序化之 🤈 相與 相交 互排列所構成之結構,且其間存在有特定 之方位關係,而圖 1(b)(c)與圖 1(d)(e)分別 為 the as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 之背向散射電 子相,由圖 1(b)與圖 1(d)之較低倍率的背 向散射電子像觀察得知添加 Sc 與 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金其鑄造組織在灰色之基 地中分佈著黑色長條且不規則狀之相與白 色網狀之相所構成。

圖 2 為 as-cast Ti-40Al-15Nb 與 Ti-40Al-16Nb 添加了 Sc 與 Mm 之 Ti-40Al-16Nb alloys 之 XRD 分析,由分析 之結果可看出 as-cast Ti-40Al-15Nb 與 Ti-40Al-16Nb 此兩合金之 Matrix 為 B2 phase,除此之外 XRD 之分析結果可觀察 到 $_2$ 相與 相之 peak 存在,此分析結果 與圖 1(a)之 SEM 背向散射電子像之顯微組 織相契合,另外由圖2中可知當在 Ti-40Al-16Nb 合金添加 Sc 與 Mm 時其 2 相 , 而 原 本 在 Matrix 轉變為 Ti-40Al-15Nb 與 Ti-40Al-16Nb 中為相對量 較高之 B2 相在添加了 Sc 與 Mm 後其 x-ray 之相對強度大幅下降,甚至在添加了 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金中之 XRD 分析可看 出 B2 相之 peak 幾乎不存在,由此可知添 加微量 Sc 與 Mm 具有穩定 相與擴大 相 區之功效,而使含高 相穩定元素(ie.Nb) 之 Ti-40Al-16Nb 合金之 B2 相基地被取而 代之成 2相,另外由圖2中可看到 相之 peak 存在,添加了微量 Sc 與 Mm 之

Ti-40Al-16Nb 但卻無法像圖 1(a)中可觀察 到於 B2 中析出 相, 而在此圖 1(b)(d)(e) 中背向散射電子相中無法觀察到有 相析 出於 2相之基地中,可能係因此時的 相 析出非常的細,因此不易利用 SEM 背向散 射電子像加以觀察到,此可能由後續之均 質化後之組織加以證實,由圖2無法正確 地得知圖 1(b)與圖 1(d)中之黑色相究竟為 何種相,但藉由 EPMA 的成份分析結果可 知白色網狀之相其成份為鋁含量接近 40at%, Nb 含量接近 18 at% 由成份判斷其 應為 B2 phase, 且由其體積百分率與圖 2 之 XRD 分析相較其應為 B2 相, 而添加 Sc 與 Mm 後之 Ti-40Al-16Nb 其鑄造組織中所 生成之黑色長條狀相其為一富鈦之相,其 鈦 含 **S** 量 at% 左右, 由其相原子序對比與 成份分析結果判定其應為 -Ti 相。圖 1(c) 與圖 1(e)分別為添加了 Sc 與 Mm 後之 Ti-40Al-16Nb 合金之鑄造組織之較高倍率 的背向散射電子像,由此二圖可知,此黑 色之 -Ti 內有較深黑色之析出相存在, 經 EMPA 之證實其為一包含部分氧化狀態之 Sc 或 Mm 的 -Ti 相, 但就 Sc 或 Mm 於其 中之固溶含量而言,此 -Ti中之黑色析出 物中之 Sc 固溶度遠較 Mm 高出許多,即 Mm 在熔鑄之過程中絕大部分之 Mm 都以 圓形之氧化粒子析出而固溶於 -Ti 相之 Mm 已非常微量。另外在圖 1(c) 2基地中 可看見有 rose-like 與矩形或 cubic 形狀之黑 色析出物存在,此類之析出物由圖 3 之 FEG-SEM 的 EDX 分析可知其為一富 Sc 之 氧化物,且由 EPMA 分析可判斷此富 Sc 之氧化物應為 Sc₂O₃: 此分析結果與過去之 研究結果【24】有很重要之不同點存在。 由過去之研究結果顯示 Ti-48Al 之二元鈦 鋁中添加 Sc 係以 Ti₃(Al,Sc)之析出物型式 析出,但由本研究結果證實當 Sc 添加於含 高鈮含量之 TiAl-Nb 合金中時,所添加之 Sc 係以 Sc₂O₃ 之型態析出。圖 1(e) as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 之較高倍 SEM BEI,由圖中可知在 2之基地中分佈有很 微細之球狀析出物,由圖 3(b)之 EG-EDAX 分析與 EPMA 之分析其應為 La₂O₃ 之析出 物,由上述之實驗結果可知添加 Sc 與 Mm 進入 Ti-40Al-16Nb 合金中,其會在鑄造組 織中析出 Re₂O₃ 型式之氧化物,因在真空 熔煉係在惰性氣體 Ar 氣之保護下進行,所 以氧分壓相當低,因而此氧化物之形成係 藉由內部氧化(internal oxidation)所形成, 即氧原子之來源係由原材料中而來。但由



圖 1. 不同化學組成之 as-cast TiAl-Nb 合金之 SEM 背向散射電子像: (a) as-cast Ti-40Al-15Nb 或 Ti-40Al-16Nb 合金, (b)(c)as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%Sc 合金, (d)(e)as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm 合金。



圖 2. 不同化學組成之 as-cast TiAI-Nb 合金之 X 光繞射分析。



圖 3. FEG-SEM EDX 光譜分析圖: (a) blacky rose-like, cubic-like particulate of the as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Sc alloy, (b) white granular particulate of the as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm alloy.

圖 4 (c), (d)中所觀察到的白色圓球狀富 La 氧化物尺寸係屬次微米級,因此有必要再 針對該析出相之化學成份進行分析,確認 是否為 La₂O₃,並摒除在鑄造狀態下利用 FEG-SEM 與 EPMA 進行分析時,因電子 非彈性碰撞所造成之梨子型效應,此部分 之分析結果將在 3.2 節中加以討論。

3.2 均質化後之合金的顯微結構觀察與相 特性研究

圖 4 所示為均質化後之合金的顯微結構 分別為(a) Ti - 40 Al - 15 Nb, (b) Ti-40Al-16Nb, (c)(d)Ti-40Al-16Nb -0.39wt%Sc, (e)(f) Ti-40Al-16Nb-0.39wt %Mm, 由圖 4(a) the homogenized Ti-40Al-15Nb 背向散射電子像可知此合金 在(_{2+B2+})三相區範圍內經過 1100 ,72hr 均質化處理後,原本 the as-cast Ti-40Al-15Nb 顯微結構 (i.e.圖 1(a)) 中之 魏德曼針狀析出物開始發生分解而分別在 B2 基地, B2 基地與針狀魏德曼組織之邊 界和針狀魏德曼結構內層狀 2與ã相之邊 界處開始析出 granular ã 相【4】 , 另外藉 由比較圖 5 中 the homogenized Ti-40Al-15Nb 與圖 2 中 the as-cast Ti-40Al-15Nb之XRD分析之各相相對強度 可得經均質化處理後之 Ti-40Al-15Nb 其最 強之繞射峰仍然為來自基地之 B2 相,且由 2, B2 與 ã 相等相之相對繞射峰之強度可 知,鑄造後之 Ti-40Al-15Nb 合金經均質化 ã 相之繞射峰相對於 B2 與 2 有增強之趨 勢,此結果與圖 4(a)合金經均質化後之背 向散射電子像相較可獲得相對應之結果。 圖 4(b)為 Ti-40Al-16Nb 合金經 1100, 72hr 均質化後之背向散射電子像,與 the



圖 4. 不同化學組成之 homogenized TiAl-Nb 合金之 SEM 背向散射電子像: (a) as-cast Ti-40Al-15Nb, (b)Ti-40Al-16Nb 合金,(c)(d)as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金,(e)(f)as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm 合金。

homogenized Ti-40Al-15Nb 合金相較其顯 微結構發生了很大的轉變,由圖 4(b)與圖 1(a)相較可知經均質化後此合金之顯微組 織係由灰色之基地中分佈有白色之析出 相,再進一步藉由圖5中 the homogenized Ti-40Al-16Nb 之 XRD 分析結果可知 Ti-40Al-16Nb 合金經均質化後其基地會由 原本之 B2 相轉變成 2相,而均質化後之 Ti-40Al-16Nb 合金其 ,相基地中所析出之 白色析出物應該為具有 D8b 結構之 Nb₂Al(ó)相, 根據過去 Nb 含量對於 TiAl 合金系統之研究結果【11.25】顯示,當其 Nb 含量添加超過臨界量 15at%Nb 時經高 溫時效其會在 ã 相基地中析出高熔點之 相,所以由上述之討論可知當 Ti-40Al 合金 中添加入 Nb 之含量略高於 15at% Nb 時, 經均質化後可析出高熔點 相,即藉由高 溫時效與略增加 Nb 含量(~1at%)使 Nb 含量



圖 5. 不同化學組成之 homogenized TiAl-Nb 合金之 X 光繞射分析。

略高於 15at%即可使 Ti-40Al-15Nb 合金中 因添加大量相穩定元素而產生之較軟且 抗 潛 變 性 較 差 之 B2 相 基 地 轉 變 成 Ti-40Al-16Nb 中之具較佳抗潛變性與較高 強度之(2+ã)基地並析出高熔點之 相。由圖 4(c)(d)與圖 4(e)(f)分別為 the hom -ogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 與 homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 之 SEM 背向散射電子像,由 the as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc (**B** 1(b)) the as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm(圖 1(d)) 與 the homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt %Sc(圖4(c))與the homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm(圖4(e))之低倍率SEM images 相較可知,添加 Sc 與 Mm 之 Ti-40 Al-16Nb 合金經均質化其仍為灰色之基 地,分佈有長條狀之黑色析出相與白色條 狀析出相,另外藉由比較圖2與圖5中之 鑄造狀態與均質化後之添加了 Sc 與 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金之繞射峰可知經均質化 後 相之繞射峰有相對上升之趨勢,由比 較圖 1(c)(e)與圖 4(d)(f)可知造成 相之繞 射峰上升的原因乃是添加 Sc 與 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金經均質化後會於灰色 2 相基地中析出具有較深黑色之 相,且由 圖 4(d)與 圖 4(f)相較可知 the homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 其 2 相中析出 之 相的尺寸與體積分率是較 the homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 高

出許多。另外就長條狀黑色 -Ti 與白色網 狀之 B2 相而言添加 Sc 與 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金的鑄造組織(圖 1(b)(c)(d)(e)) 經均質化後(圖 4(c)(d) (e)(f))其高溫相 -Ti之量會變少,且 -Ti 內之黑色析出物會消失,而白色網狀之 B2 相會由白色條狀之 相所取代,這可由比 較添加 Sc 與 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金於 鑄造後(圖 2)與(圖 4)均質化後之 XRD 分析 可進一步證實鑄造合金中 B2 相之繞射峰 消失不見而於均質化後之 XRD patten 中會 相之繞射峰出現。另外由 the homogen 有 -ized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金與 the homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm 合 金其 EPMA 之相成分分析結果顯示,由鑄 造狀態與均質化後之各相相成份分析結果 相較可知,鑄造組織中之 -Ti的 Ti 含量 由原本的 94 at%左右降至 66 at%左右;而 Al 含量相對的由 1.28 at%增加至 32at%左 右,這表示在均質化過程中藉由原子擴散 可使不穩定的高溫相 -Ti 轉變成穩定的 相結構 (e.g. 2相或相),而鑄造組織 中之網狀 B2 相則由成份近似 33~34 at% Ti, 35 at% Al與29~31 at% Nb含長條狀 相所 取代。在進一步比較此兩種合金的氧化物 分佈型態之前,需先針對圖 4(c),(d)中所觀 察到的次微米級白色圓球狀之富 La 氧化 物的化學成份進行分析,確認是否為 La₂O₃, 並 摒 除 在 鑄 造 狀 態 下 利 用 FEG-SEM 與 EPMA 進行分析時,因考量 到分析後 Al, Nb 含量偏高與電子非彈性碰 撞所造成之梨子型效應,因此有必要利用 TEM 薄區試片搭配 Philis Tecnich 30, 300 keV 之場發射鎗穿透式電子顯微鏡 (FEG-TEM)的 EDX 光譜分析進行確認,打 點分析之過程中至少選擇10點左右之小圓 球析出物進行分析,最後綜合歸納得到兩 種 EDX 光譜分析結果,如圖 6 (a)與(b)所 示,由圖 6 中之分析結果可知此白色球狀 的氧化物並非單純的 La 氧化物,其內含有 高含量之 Al 或 Nb, 但大部分皆是含 Al 之 氧化物型態較多,這可證明在以FEG-SEM 進行分析時所得之能譜中含有較高含量的 Al 與 Nb, 大部分訊號應確實由析出粒子而

來,但由此FEG-TEM之EDX光譜分析結 果顯示此含 Al 之 La 氧化物其並非完全氧 化,因為其氧化物中之氧含量的原子百分 比並不高大約在 12 at% 25 at%範圍 內,因此為方便後續的討論,往後討論到 此白色圓球狀析出物時,皆以部分氧化之 La 氧化物稱之,且將其表示成(La,Al)_{1-x}O_x 之化學式,另外就添加 Sc 與 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金其在鑄造狀態與均質化 後所形成之氧化物散佈粒子之型態可由圖 1(c)(e) 與 圖 4(d)(f) 相 較 得 知 the homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 之 氧化物粒子之分佈型態與鑄造狀態相似並 無太大改變;但 the homogenized Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 之氧化物粒子析 出較鑄造狀態前之量來得多且微細,其原 因歸納如下: (i) 這是因為如前面所述, 在 -Ti 中固溶相當高濃度之部分氧化狀 態之 Sc, 所以經過長時間的均質化後這些 原本固溶於 -Ti 中之 Sc 會藉由 internal oxidization 而再進一步氧化形成細小日近 似 cubic 狀態之 Sc₂O₃氧化物,但此些新形 成之 Sc₂O₃ 氧化物為群落式、且不均匀; (ii) 另外據推測此可能是因 Sc₂O₃ 會如 Cu-Cu₂O 複合材料一般, Cu₂O 會溶解入 Cu基中而使其在均質化之過程中在鑄造組 織中的少量且較粗之 Sc₂O₃ 會進行 Sc₂O₃ + Al Sc + Al₂O₃ 而固溶回基地中之 Sc 會再 與基地中之氧原子再度反應而析出細小之 cubic 狀的 Sc₂O₃, 而造成原本分佈於 the as-cast Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金基地 中之較粗大的 rose-like 或矩形狀之 Sc₂O₃ 似乎消失不見了,但造成此現象之真正機 構仍在研究中。圖 7 (a)與(b)分別顯示均質 化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金之 TEM 明視野像, 由圖 7 (a)可知析出粒子 Sc₂O₃ 會析出於合金之 2 相基地,但值得 注意的是在圖 7 (b)中可發現在圖 4(d)中所 觀察到之較大深灰色析出相應為 lamellar 層狀結構,但在利用 FEG-TEM 進行均質 化 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金之氧化 粒子的成份鑑定時,並無發現 lamellar 層狀 結構存在於基地中,且在Ti-40Al-16Nb-

0.39wt%Mm 合金中所觀察到的少量且微 細的針狀黑色析出物(圖4(f))確實是針狀 相析出;另外由圖7(b)亦可觀察到有



圖 6 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm 合金 基地中之白色圓球狀析出粒子之 FEG-TEM EDX 光 譜分析圖可分為兩大類: (a) 含 Al 之部分氧化粒 子(La,Al)_{1-x}O_x之 EDS, (b)含 Al 與 Nb 之部分氧化 粒子(La,Al,Nb)_{1-x}O_x之 EDS 分析圖。



圖 7 質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Sc 合金其氧 化物析出粒子之 TEM 明視野像: (a) 析出粒子 Sc₂O₃ 由 2 相基地析出, (b) 析出粒子 Sc₂O₃ 析出 於 lamellar 層狀結構中。

 Sc_2O_3 粒子析出於 2 與 相柱狀晶交互排 列所構成的層狀結構組織之界面內,所以 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金 的 Sc_2O_3 氧化物粒子會分別析出於 2 相基 地與魏德曼層狀結構組織之界面上。

3.3 高溫壓縮性質:

圖 8 為均質化後之 Ti-40Al-15Nb, 均質 化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 與均質化 後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金在 900

~ 1150 間其2%壓縮應變的流變應力 對溫度之作圖,顯示2%真實應變下之流 變應力隨溫度之增加而持續的下降;另外 由圖中可知 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M(M = Sc 或 Mm) 合金經均質化後,在 900 1150 測試溫度內其 2 %應變之流變應力 較均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金為高,此 乃因在塑性變形之初期差排與分散氧化粒 子的交互作用較不頻繁,因而由散佈粒子 所造成的加工硬化所佔之比率較小;所以 造成 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金經均質化後較均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金有較高 2 %應變之流變 應力的原因可能有下列原因: (a)因前二 合金之基地為 🤈 相 , 而後者之基地為 B2 相,因 2與 相較 B2 相硬,且不易發生 變形,因此有較高2%真實應變之流變應 力值:(b)添加 Sc 或 Mm 之 Ti-40Al-16Nb 合金經均質化後會於 ,相之基地中析出

相與相;而Ti-40Al-15Nb合金經均質 化後只會於B2相基地中析出相,由過去 對於TiAl-Nb與NbAl-V合金系統【11,26】 之研究發現高熔點的相可以有效的提升 合金之降伏應力,且由過去之研究發現 Ti-40Al-15Nb合金的相在接近1150左 右會回溶入基地中【4】,但相之熔點(近 似1870)較相高出許多,因此相的 存在也是造成均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M(M = Sc或 Mm)合金有較高2%應變之流變應力的另 一因素。除此之外由圖5-13中可知均質化 後之Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc合金較均質 化後之Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm合金有 較高2%應變之流變應力乃歸因於如前所 述經均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金較均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %Mm 合金其在 2相中有較高的 相體積 分率,因而使其有較高2%應變之流變應 力,另外可能係因添加 La-rich Mm 之合金 其氧化粒子大量析出且均匀分佈因此可大 量降低基地中的氧含量,而使基地較易變 形因而使其基地的延性與變形能力增加,



圖 8 均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金與 Ti-40Al-16 Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金其 2%真實應變 下之流變應力(2%)對變形溫度之作圖。

而上述之說明可由圖 9 之合金於 900 的 熱穩定測試結果獲得進一步證明,由圖 9 中可知就合金之硬度而言為均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金最高,均質 化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39 wt% Mm 合金次 之,均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金最小, 且由圖 9 之測試結果可知隨著時間之增加 合金初期硬度會隨時效溫度的增加先些微 下降,而後即隨測試之時間增加而上升, 初期之硬度值下降可能係因基地的晶粒成 長而發生軟化之現象,但隨著時效時間之 增加基地中會析出更多的 相而使硬度漸 漸提升。圖 10 為均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金、均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %Sc 合金與均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39 wt% Mm 合金在 900 ~1150 間其10% 應變之流變應力對溫度之作圖,由圖 5-15 可知均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金的 10%應變之流變



圖 9 均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金與 Ti-40Al-16 Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金其在 900 溫度 下時效,其維氏硬度值對時效時間之作圖。

應力值明顯的皆較均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金高出許多,此乃因均質 化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%M (M = Sc or Mm)合金,除了基地強度較均質化後之 Ti-40Al-15Nb 為高外,其 2相基地中尚存 在有熱穩定佳之氧化粒子散佈強化,這兩 個因素造成前二合金較後者對於差排的阻 擋能力大,且此氧化粒子之析出除會藉由 粒子與差排間之交互作用來直接改善合金 的性質外,更可產生間接性之的善效果, 亦即會伴隨著發生次結構的改善【15】, 因而使此二合金在高溫時有較大之加工硬 化率與溫度,但由圖 10 可知隨著溫度之上 升,均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% M(M=Sc or Mm) 合金與均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金間之 10%應變下的流變 應力值差距會逐漸變小,此乃因隨著溫度 的上升,由於高溫熱活化影響會使得氧化 粒子強化之能力下降,而使得兩者的差距 漸下降,另外就10%應變之流變應力而言 均質化後之 Ti-40Al-16Nb -0.39wt% Mm 合 金會較均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Sc 合金稍高,這可能係由下敘的幾個原因 所造成:(1)均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%Mm 合金其析出之氧化粒子(亦即 (La,Al)_{1-x}O_x)的尺寸較細小且散佈較不連 續且分散均匀,而均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 的氧化粒子(亦 即 Sc₂O₃)析出雖亦微細但其分散較成連續 狀,為一個群落一個群落式之分散,較不 均匀,所以前者硬脆且較不連續之析出物 (亦即(La,Al)_{1-x}O_x)對於裂縫與差排的阻擋 能力高,因而使添加La-rich Mm 之合金有 較高的強度。(2)均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金內之氧化粒子與均質化 後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金相較, 其顆粒較小且為數眾多,如此可增加差排 與氧化粒子交互作用的機會,因而可增加 差排滑移的障礙數,而能增加阻擋差排滑 動的機會。(3)均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金中之氧化 物粒子(亦即(La,Al)_{1-x}O_x)的形狀為近似圓 球形沒有銳角,但均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Sc 合金的氧化粒子 (亦即 Sc₂O₃) 其形狀為 cubic 或矩形狀具 有銳角,圓球形粒子較不容易在材料變形 之過程中引起裂縫或類似缺口的狀況,因 而有較高之強度,另外若將添加 Sc 或 La-rich Mm 之合金想像為顆粒強化複合材 料時,材料其應力()係符合混合率(rule of mixture) 之觀念,即符合 = TiAl X p × fp 之關係式,其中 TiAl 與 f_{TiA1} + 。分別為 TiAl 合金之基地強度與散佈粒 子之強度,而f_{TiAl}與f_p分別為合金之基地

子之强度,而 $f_{TiAl} 與 f_p 分別為合金之基地$ 的體積分率與散佈粒子的體積分率,就上式可知 TiAl 合金中之合金基地的體積分率 $(<math>f_{TiAl}$)係較合金中之散佈氧化析出粒子的 體積分率(f_p)高出許多,且對於 Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%M(M=Sc 或 Mm) 兩合金而言其 $TiAl \times f_{TiAl}$ 值之大小幾乎 相同,所以造成上述兩合金在高應變量(10%應變)下之強度會有些許差異,其主要 由方程式中之 , × f_p 項所控制,尤其是

p, 而此強化項可利用 Orown-looping 機 制加以說明,由上述之討論可知該強化機 制與氧化物粒子的種類、尺寸、形狀與大 小分佈等因素有很大的關係;另外由圖 9 可知就基地之強度而言依次為均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 大於均質化後之 Ti-40Al-16Nb 也大於均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm,但由圖 10 可 知在添加 La-rich Mm 之合金的 10 %應變 下之流變應力係高於添加 Sc 之合金,由此 可知合金強化之機制主要確實由析出粒子 之性質所控制,另一方面此亦意味著析出 粒子所承受的應力比率係高於 TiAl 合金之 基材。圖 11 為均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M(M = Sc 或 Mm)合金與均質化 後之 Ti-40Al-15Nb 合金在 900 1150

間其壓縮峰值應力(peak stress)對溫度 之作圖,由圖 11 可知其曲線與圖 5-15 相 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金與均質化後 之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金其在 1150 時之峰值應力幾乎相同,此乃因在 此高溫熱活化之情況下基地已失去其強度 而變軟,此時造成散佈強化之氧化物粒 子,如同分佈於泥漿中之石子一般並無強 化的效果,而失去了散佈強化的效果。另 外如前述由過去之研究顯示均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金因存在有流變應力異常 現象而使其在 850 左右有一高強度展現 (其 UTS 可達 666.4 MPa 左右),但此合 金之強度在溫度≥900 以上時,其抗拉強 度與壓縮峰值應力皆大幅下降,但藉由添 加微量 Sc 與 La-rich Mm 和增加 1 at% Nb 可使 Ti-40Al-15Nb 合金 Ti-Al 相圖之 2相 區得以有被其穩定擴大之效果因而使基地 由 B2 相轉為 2 相基地並可在均質化後得 以析出高熔點的 相,除此之外加入 Sc 與 La-rich Mm 於此高 Nb 含量之 TiAl 合金中 會藉由內氧化(internal oxidization)之作 用而析出微細氧化粒子,而形成類似氧化 物粒子散佈強化之 TiAl 介金屬基複合材 料,經過此巧妙處理後如圖11所示,可使 Ti-40Al-15Nb 合金在 900 之壓縮峰值應 力由原本之 400 MPa 提升至 900 MPa 左 右,且即使溫度上升至1000 時,其壓縮 峰值應力仍可維持在接近 500 MPa,仍然 具有足夠之高溫強度,因此藉由添加微量 Sc或Mm和增加1 at% Nb可使均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金在在 T ≥ 900 的高温強 度明顯大幅增加,因而可使此高 Nb 之 TiAl 合金的操作使用溫度由 800 再往上提升 至 900 左右, 而可高於一般鈦鋁合金的操 作溫度甚多。



圖 10 均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金其 10 %真實 應變下之流變應力(10%)對變形溫度之作圖。



圖 11 均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金其壓縮峰值應 力(compressive peak stress)對變形溫度之作圖。

3.4 變形試片與破斷面分析:

圖 12 顯示均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm) 三合金在應變速率 10⁻³/s,測試溫度在 900~1150 間與 Ar 氣 氛保護下進行壓縮測試後之壓縮圓餅 (pancake)的實體圖,由圖 12 可知均質化 後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 與均質化後 之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金在 900



圖 12 均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金與均質化後 之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt % M (M = Sc 或 Mm)合金 於壓縮應變速率為 10⁻³/s 溫度為 900 至 1150 的 條件下壓縮至最大工程應變量 (e_c) 為 0.65 或 0.75 後之壓縮試片實體圖。

壓縮後之圓餅壓縮至工程壓縮應變(e) 為 0.65 (65 %) 時,其圓板上之裂紋會出 現放射狀之開裂,然而當測試溫度增加至 T ≥ 1000 且壓縮量(e_c)達 75%時,其壓 縮後之圓餅仍不會開裂且變形之試片表面 沒有任何之裂紋被發現:由此可知 Ti-40Al-16Nb 合金添加 Sc 或 Mm 會使其 下之塑性變形能力稍微變差,但當加 900 工溫度上升至 1000 以上時, 其加工變形 能力與均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金相 似,亦即 Sc 或 Mm 之添加會增加 Ti-40Al-16Nb 合金的高溫強度,但會稍微 降低其中低溫(T≤900)的延性 圖 13(a), (b), (c)分別顯示均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金、均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Sc 與均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm 合金在室溫下壓縮後的破斷面。在常 溫下,均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金與均 質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M(M = Sc 或 Mm) 合金其破斷面的破壞模式主要為 一穿晶劈裂破壞模式(transgranular cleavage fracture),由圖 13(a)顯示均質化 後之 Ti-40Al-15Nb 合金其裂縫傳播主要係 晶粒之劈裂平台 (cleavage 沿著等軸)層狀結構之長條狀劈 facets) 與($_2$ + 裂平台 (elongated cleavage facets)傳播, 但由圖 13(b)與圖 13(c)可知添加 Sc 或 La-rich Mm 之合金,其破斷面仍為一脆性 與劈裂破壞模式,但是不存在如圖 13(a)中

之 translamellar 與 delaminating 的破壞模 式,此乃因添加 Sc 或 Mm 之合金中不存在 層狀之魏德曼組織所致(雖然在添加 Sc 之 合金中可觀察到層狀結構 , 但其體積分率 非常微量,所以不易在破斷面中被觀察 到)。另外由圖 13(b)與圖 13(d)可分別觀 察到具銳角之矩形狀 Sc₂O₃ 與圓形 (La,Al)1-xOx 之氧化物粒子,且其周圍亦可 觀察到氧化粒子脫落後所留下的基地 /Sc₂O₃ 或基地/(La,Al)_{1-x}O_x 間的界面通常是 相當的平滑,且由此圖中可看到裂紋會沿 這些氧化物粒子之界面傳播,這暗示如同 二元鈦鋁 Ti-47.5Al-0.25Nd 合金中之 Nd₂O₃ 一樣, (La,Al)1-xOx 或 Sc2O3 氧化粒子與基 地間之介面可能亦為一非契合界面 (incoherent interface) 其界面間鍵結相當 弱,因此材料發生破壞時氧化粒子會藉由 界面脫離(interface debinding)的方式與基 地分開,因此其氧化物粒子脫附後所留下 之凹洞的界面表面通常相當平滑,圖13(d) 為裂縫在均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %Mm 合金中傳播之情形,由圖中可知當裂 縫傳播過(La,Al)_{1-x}O_x 時其會發生折曲甚至 被阻擋下來,這代表(La,Al)1-xOx 粒子之楊 氏係數與硬度皆較基地高,此現象在添加 Sc 之合金中亦可觀察到,此現象可使裂縫 傳播至散佈粒子與基地間之界面時得以使 裂縫尖端之能量會被吸收(藉由沿粒子界 面傳播 , 而將裂縫尖端之能量轉成產生凹 洞之新表面)而使裂縫之能量下降因而會 阻止裂缝向内部在進一步傳播,且相對的 增加合金之強度。 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc或Mm) 合金在 900 壓縮後之破斷面分別如圖 13(e)與(f)所示,由圖中可知在 900 破壞 後之試片表面主要之破壞模式為延性破 壞,這表示添加 Sc 與 Mm 之合金在 900 顯示出顯著的塑性變形(considerable plasticity),但由圖 13(e)與(f)可知添加 Sc 與 Mm 之合金在 900 壓縮後仍可觀察到 有穿晶劈裂平台(cleavage facets)的存在, 但這些劈裂平台之尺寸明顯的有改變,與 室溫下變形後之破斷面相較有明顯的差 異;室溫破斷面上所觀察到之劈裂平台其 尺寸相對較大且平坦光滑。此 900 破斷面 分析結果與圖 12 中添加 Sc 或 Mm 之合金 壓縮至工程應變量 0.65 仍不會碎裂的結果 相對應,因此 900 應為添加 Sc 與 Mm 之 合金的延性與脆性轉變溫度(BDTT),此 結果亦表示均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%M(M = Sc 或 Mm)合金的延性與脆 性轉換溫度(BDTT)(亦即 900)是比 均質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金的延性與脆 性轉換溫度(850)略高。



圖 13 均質化後之合金於 25 和 900 溫度下壓縮 後之壓縮試片的 SEM 破斷面分析: (a) 均質化後 之 Ti-40Al-15Nb 合金在 25 下之破斷面,(b) 均 質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金在 25 下 之破斷面,(c),(d) 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %Mm 合金在 25 下之破斷面,(e) 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金在 900 下之破斷面 和(f) 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金 在 900 下之破斷面。

3.5 恆溫氧化與循環氧化試驗:

圖 14 與圖 15 分別顯示 Ti-40Al-16Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M(M=Sc 或 Mm)合金在 800 與 1000 之大氣環境下 進行恆溫氧化測試後其試片之重量變化對 時間作圖之曲線。圖 14 顯示 Ti-40Al-16Nb 合金經長時間暴露在 800 之空氣的過程 中其試片重量增加(weight gain)速率係高 於 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M(M = Sc 或 Mm)合金的重量增加速率,但值得注意的 是 800 恆溫氧化試驗之初期階段(0 24 小時) Ti-40Al-16Nb-0.39wt% Mm 合金 之重量增加似平較 Ti-40Al-16Nb 合金稍 高,但超過此階段後 Ti-40Al-16Nb 合金整 體之氧化試片重量增加如前所述皆是較 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm) 合金高出許多;造成 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %Mm 合金之初始階段的氧化速率稍高於 Ti-40Al-16Nb 合金之氧化速率原因可能係 因氧化初期由於 La-rich Mm 內之稀土元素 成份或大量部分氧化之(La,Al)1-xOx 粒子之 存在,而使得此些具較高氧化能力之元素 或粒子會繼續藉由內氧化而使 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金之氧化速 率得以稍被促進或加強,因而使其氧化速 率稍高於 Ti-40Al-16Nb 合金, 此亦是 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金之氧化速 率在 0 ~ 144 小時內皆稍高於 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金之原因:但在 800 氧化超過 24 小時後 Ti-40Al-16Nb 合 金之氧化試片重量增加皆高於 Ti-40Al-16 Nb-0.39wt% Mm 合金之原因可能係因 Ti-40Al-16Nb 合金在此階段開始有微裂縫 在氧化層中形成而使其氧化速率上升。而 促進 Ti-40Al-16Nb 合金在 800 測試時易 於氧化層中形成裂縫之原因可能係歸因於 此恆溫氧化測試之過程中測試冷卻與秤重 完後之試片在每一次量測後同一試片會被 重放回大氣爐中,而冷熱循環促進了裂縫 之生成。圖 15 為 Ti-40Al-16Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M=Sc 或 Mm) 合金在 1000 進行恆溫氧化後之重量增加 曲線。由圖 15 可知 Ti-40Al-16Nb 合金在 1000 下經過48小時之曝露其試片之重量 增加因氧化層的剝離(spallation) 而開始 發生重量減少(lost weight),在1000 進 行恆溫氧化的過程中 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %M(M = Sc 或 Mm)合金在氧化之初期 24 小時) 其氧化速率與在 800 測 (0) 試時的結果相似皆會稍高於 Ti-40Al-16Nb 合金,但在長時間之氧化過程中 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc或 Mm)



圖 14 均質化後之 Ti-40Al-16Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金於 800 下進 行恆溫氧化測試後其單位面積之重量增加對時間 之作圖。



圖 15 均質化後之 Ti-40Al-16Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金於 1000 下進 行恆溫氧化測試後其單位面積之重量增加對時間 之作圖。

合金皆沒有發生重量減低(lost weight)的 現象;這代表此二合金的氧化層與合金基 材間之黏著性較強(stronger adherence), 因此使得此二合金在 1000 之抗氧化性增 加,另外就 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合 金與 Ti-40Al-16Nb- 0.39wt%Sc 合金在 1000 氧化時之氧化重量增加速率相較時 可發現後者之氧化速率與 800 的結果相 反,反而稍高於前者,此乃因在 1000 下 進行氧化測試時氧化膜厚度之增加速率相 較於 800 時相對會較快,因而存在於合金

基地與氧化層介面間或氧化層內之應力調 節粒子相對顯得重要,也正是因前者之合 金相對於後者有較多可以繼續進行內氧化 之粒子因而對於此氧化皮膜之應力調節性 較佳且較後者有較佳之氧化層介面黏著 性,因而其抗氧化能力在1000 下稍優於 後者,但此差異性在經長時間氧化測試後 會漸消失(圖15)。圖16為顯示上述三合 金在 800 與 1000 經過恆溫氧化後之氧 化試片實體圖,由圖中可知此三合金在經 過 144 小時長時間恆溫氧化後其試片表面 呈灰色狀態,且由圖 16 可明顯發現 Ti-40Al-16Nb 合金在氧化過程中其氧化層 易傾向於發生剝離(flake off),由 Ti-40Al-16Nb 於 800 氧化後之試片巨視 外觀得以進一步驗證圖 14 中的結果與說 明。另外圖 16 中顯示 Ti-40Al-16Nb-0.39 wt%M (M = Sc或Mm) 兩合金在 1000 恆溫氧化測試 144 小時後, 傾向在表面形 成外觀為黃色且與基材黏著性很強之氧化 層,而由圖 16 可知 Ti-40Al-16Nb 合金在 1000 經過 144 小時氧化後可由試片表面 觀察得知其氧化層係由三層不同顏色之氧 化層所構成,最外層為灰色層其次為黃色 層而最內層為白色層;而最外面的兩層氧 化層與內部的白色氧化層的黏著性很差, 氧化層很容易從此層之界面剝離。圖 17 與 圖 18 分別為 Ti-40Al-16Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金在 800 與 1000 恆溫氧化試驗 144 小時後氧化試片 表面之 FEG-SEM 表面型態觀察與 EDS 分 析,而由於 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合 金其在 800 與 1000 恆溫氧化 144 小時 後之 FEG-SEM 表面型態觀察、EDS 分析 結果與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金相同 (由圖 16 可知),因此在後續之討論中我 們將以圖 18 的 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金之分析結果作為 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %M (M = Sc 或 Mm) 合金之分析結果以 方便說明。圖 17(a)與(b)和圖 18(a)與(b)分 別為 Ti-40Al-16Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc或Mm) 合金在 800 歷經 144 小時恆溫氧化後之 SEM 表面型態 觀察與 EDS 分析結果 由圖 17(a)與圖 18(a)



圖 16 均質化後之 Ti-40Al-16Nb 合金(左)、 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金(中)與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金(右)於 800 和 1000 恆 溫氧化 144 小時後之氧化試片實體圖。

可知此三合金在 800 經 144 小時恆溫氧 化後其 SEM 表面型態非常相似;且由圖 17(b)與圖 18(b)之試片表面 EDS 分析結果 可知此三合金之表面 EDS 圖亦非常相似, 且 EDS 分析可知此三合金在 800 長時間 氧化後,其表面氧化層係包含 TiO₂與 Al₂O₃ 兩種氧化物,但主要係由 Al₂O₃ 佔大部分, 即為一富 Al₂O₃ 之氧化層。而圖 17(c),(d), (e),(f) 和圖 18(c),(d),(e),(f) 分 別 為 Ti-40Al-16Nb 合金與 Ti-40Al-16Nb-0.39wt %M(M = Sc 或 Mm)合金在 1000 經 144 小時恆溫氧化後之 SEM 表面型態與 EDS 分析結果。由 Ti-40Al-16Nb 合金之 1000



圖 17 Ti-40Al-16Nb 合金在 800 與 1000 之大氣 環境下恆溫氧化 144 小時後其氧化皮膜之 SEM 表 面型態觀察與 EDX 光譜分析: (a) 800 下恆溫氧 化 144 小時後其氧化皮膜之 SEM 表面型態與 (b)EDX 光譜分析, (c), (d) 1000 下恆溫氧化 144 小時後其氧化皮膜之 SEM 表面型態觀察, (e)與(f) 分別為(c)中標記區域 A 和 B 之 EDX 光譜分析圖。



圖 18 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金在 800 與 1000 之大氣環境下恆溫氧化 144 小時後其氧化皮 膜之 SEM 表面型態觀察與 EDX 光譜分析: (a) 800

下恆溫氧化 144 小時後其氧化皮膜之 SEM 表面 型態與(b)EDX 光譜分析, (c), (d) 1000 下恆溫氧 化 144 小時後其氧化皮膜之 SEM 表面型態觀察,(e) 與(f)分別為(c)中標記區域 1 和 2 之 EDX 光譜分析 圖。

經 144 小時恆溫氧化後之試片表面觀察可 看到大塊之氧化層碎片從氧化層表面剝離 (圖 17(c)),這種氧化層剝離的行為係由 合金基材與氧化物間之熱配錯應力 (thermal misfit stress)與方向性應變 (orientation strain)所造成,這些作用太 大時皆會導致氧化層發生剝離。而 Ti-40Al-16Nb 合金在 1000 氧化後其氧化 試片最上層區域 (upper region;圖 17(c)之 marker A)的EDX 能譜如圖 17(e)所示,由 圖中可知該氧化層係由 TiO₂、Al₂O₃ 與 Nb₂O₅所構成;另外 Ti-40Al-16Nb 合金在 氧化後其氧化試片的剝離區 1000 (spallation region;圖 17(c)之 marker B) 的 EDX 能譜如圖 17(f)所示,由圖中可知剝 離區亦為由 TiO₂ Al₂O₃與 Nb₂O₅所構成, 但此區之氧化層為一富 Al₂O₃ 化合物之氧 化物層 圖 17(d)為顯示 Ti-40Al-16Nb 合金 在 1000 經 144 小時恆溫氧化後其氧化試 片最上層區域 upper region 的高倍率 SEM 二次電子像觀察圖 , 由圖 17(d)可明顯的看 出該氧化層之結構為多孔的(porous)且含 有很多可與外界連通之空隙(voids),這

空孔或空隙將提供一個可供離子快速擴散 的路徑,因而使得合金的氧化速率變快且 氧化層變脆性。Ti-40Al-16Nb-0.39wt% M (M = Sc 或 Mm) 合金在 1000 經 144 小 時恆溫氧化後其氧化試片之低倍率的 SEM 表面型態觀察如圖 18(c)所示,由圖中可看 到其氧化層之最外層係由粗大短柱狀晶體 (pillar-like crystal)所構成(marker 1), 另外會有一由細小多角形晶體 (polygonal crystal)所構成的緻密層(densely packed layer)(marker 2)形成於上述最外層之粗 大短柱狀晶層的下面,由區域1(圖17(c) 之 marker 1) 之 EDX 能譜圖(圖 18(e)) 顯 示最外層粗大之短柱狀晶係為純 TiO2 所構 成,而由區域2(圖 18(c)之 marker 2)之 EDX 能譜圖(圖 18(f))可知在最外層 TiO2 氧化層下之具細小晶粒的緻密層係由富含 Al₂O₃的 TiO₂與 Al₂O₃的混合層所構成;圖 18(d)顯示氧化試片最外層(圖 18(c)之 marker 1)之SEM 二次電子像,由該圖中 可看出粗大之短柱狀晶所構成之氧化層排 列的非常緊密沒有任何空隙或空孔存在, 此高緻密化之 TiO2 氧化層將可有效的阻止 金屬離子的向外擴散與氢離子的向內擴 散。因此總結上述的結果與討論可知,與 Sc 或 La-rich Mm 周圍之元素 Ti、Al、Nb 相較,稀土元素Sc或Mm 會優先氧化並形 成氧化粒子於氧化層之下或氧化層與合金 基地之界面間,所以引發 Sc 或 Mm 等稀土 元素可以抑制 Ti 的快速向外擴散,這亦意 味著氧化層與合金基材之界面黏著性可被 加以維持;除此之外,在氧化層向內成長 的過程中,氧化粒子會存在於氧化層內或 合金基材與氧化層的界面上,因而能有效 的減低合金與氧化相間的熱配錯應力 (thermal misfit stress),且亦能增加合金 基材與氧化層間的黏著強度。

4. 結論:

4.1 Sc 與 La-rich Mm 添 加 對 於 Ti-40Al-16Nb 顯微結構與相特性之結果可 歸納為以下四點:

- 鑄 造 後 之 Ti-40Al-15Nb (1)頣 Ti-40Al-16Nb 合金其室溫下顯微組 織,皆為 B2 基地中分佈有針狀魏德曼 結構與少量顆粒狀之 相與 相析 出,其中經1100,72小時的均質化 後之 Ti-40Al-15Nb 合金其鑄造組織中 之針狀魏德曼組織會發生分解,並於 B2 基地中繼續析出 相;而經 1100 ,72 小時均質化後之 Ti-40Al-16Nb 合金,其基地會轉變成富 相之 🤈 相 基地並會於基地中析出高熔點之 相。
- (2) Ti-40Al-16Nb 合金添加微量之 Sc 或 La-rich Mm (0.39 wt%)後,其鑄造後 之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金之顯微結構為 2基地中 分佈有少量 B2 相 不穩定之高溫相
 -Ti 與 相,此 -Ti 中內含有部分氧 化之稀土元素 (Sc 或 Mm),而其固 溶量為 Sc > Mm,這是因 La-rich Mm 中之主要元素 La (86 wt%)在合金 凝固後均氧化成氧化粒子;另外在此 2 基地中會散佈有氧化物粒子 (Sc₂O₃或(La,Al)_{1-x}O_x),且原本在鑄 造 Ti-40Al-16Nb 合金中可觀察到之魏 德 曼針狀層狀結構在添加 Sc 或 La-rich Mm 之鑄造後合金中並沒有觀
 - 察到。 (3)均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M (M = Sc 或 Mm)合金其室溫下的相組 成為在一 $_{2}$ 相基地中包含有 Sc₂O₃ 與 相、 (La,Al)_{1-x}O_x 氧化粒子、 相與少 Ż 量 -Ti 相 但 在 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金中可觀 察到層狀結構組織,而原本高溫相 -Ti 經均質化後會有分解消失的傾向,且固 溶於 -Ti 中之稀土元素 (Sc) 會藉由 內氧化 (internal exidization) 進一步氧 化形成 Sc₂O₃氧化物分散粒子。但就氧 化物粒子之分散型態而言 Sc₂O₃ 為立方 體狀且為較類似連續狀或稱群落式的 方式分散於 。相基地與層狀結構組織 的界面上,而添加 La-rich Mm 之合金

其(La,Al)_{1-x}O_x 氧化粒子為圓球狀且以 均勻、不連續狀的方式分散於基地中。

4.2 Sc 與 La-rich Mm 添 加 對 於 Ti-40Al-16Nb 合金的高溫機械性質與高溫 氧化行為之影響可歸納為下列六點結果:

- (1) 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M
 (M = Sc 或 Mm)合金其在 2%與 10%
 真實應變下之流變應力與壓縮峰值應
 力(compressive peak stress)皆高於均 質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金,尤其是 前二合金在 900 之壓縮峰值應力與均 質化後之 Ti-40Al-15Nb 合金相較提高 約450 MPa左右且 900 以上的高溫強 度亦明顯的改善,此優異的展現係因添 加 Sc 或 La-rich Mm 於合金後具有穩定
 2相的功效且藉由內氧化(internal exidization)可進一步形成氧化物 Sc₂O₃ 或(La,Al)_{1-x}O_x分散強化之效果,這些熱 穩定性佳之氧化物粒子為差排在高溫
- (2)均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金在900 1150 溫度範圍內其 2%之真實應變下之流變應力係高於均 質化後之Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm合 金,此乃因前者於 2基地中析出較多 相;另外後者因於 2基地中析出高 量且均勻分散的氧化粒子因而能有效 降低該合金中 2相中的氧含量而使其 2相基地較易發生變形所致。

移動時的有效障礙。

- (3)均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Mm 合金在 900 1150 範圍內其 10 %真實應變下之流變應力與壓縮峰值 應 力 皆 較 均 質 化 後 之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%Sc 合金稍高,此 乃因添加 Mm 之合金可於基地中析出 較高體積分率且分佈均勻的細小圓球 形氧化物粒子((La,Al)1-xOx)此種型態 之析出粒子對於差排與裂縫之阻擋能 力高,因而會有較高之強度。
- (4) 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M
 (M = Sc 或 Mm)合金在 900 下的熱
 加工性係較均質化後之 Ti-40Al-16Nb
 合金差,但當熱加工性溫度提高至 1000

時 均 質 化 後 之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt% M (M=Sc 或 Mm)合金的熱加工性則與均質化後之 Ti-40Al-16Nb 合金相似。

- (5) 均質化後之 Ti-40Al-16Nb-0.39wt%M
 (M = Sc 或 Mm)合金其在常溫下之破 斷模式皆為穿晶劈裂破壞模式
 (trangranular cleavage fracture),且在 該二合金中並未觀察到有 translamellar 或 delamellar 破斷模式存在,另外在此 二合金的破斷面中可觀察到具非整合 性介面的氧化粒子(亦即 Sc₂O₃ 與 (La,Al)_{1-x}O_x)散佈;其與基地相較有較高 的強度且能有效阻擋裂縫的延伸。
- (6) 添加 0.39 wt% 鈧或富鑭混合稀土金屬 於高鈮含量之 Ti-40Al-16Nb 合金中, 具有可降低該合金之高溫氧化速率和 增加氧化皮膜與合金基材間附著力的 效果。

參考文獻

- 1 楊 錦 添 、 顧 鈞 豪 , 2001.11 , Ti-40Al-15Nb 鈦鋁介金屬合金的 800 高溫機械特性及顯微結構,中國材 料科學學會 2001 年年會論文集,台电
- ² B.A. Greenberg, Y.N. Gornrstrirev, Scripta Metall. 22 (1988) 853.
- 3 S.C. Huang, J.C. Chesnutt, Structural Applications of Intermetallic Compounds, in J.H. Westbrook and R.L. Fleischer (Eds.), John Wiley and Sons Ltd. 2000, p. 75.
- 4 C.T. Yang, Y.C. Lu, C.H. Koo, Intermetallics 10 (2002) 161.
- 5 C.T. Yang, C.H. Koo, 2003, Intermetallics (accepted).
- 6 Z.C. Liu, J.P. Lin, S.J. Li, G.L. Chen, Intermetallics 10 (2002) 653.
- 7 V.A.C. Haanappel, H. Clemens, M.F. Stroosnijder, Intermetallics 10 (2002) 293.
- 8 T. Tetsui, S. Ono, Intermetallics 7 (1999) 689.
- 9 T. Tetsui, Adv. Eng. Mater. 3 (2001) 307.
- ¹⁰ T.T. Cheng, Intermetallics 8 (2000) 29.

- 11 T. Tetsui, Intermetallics 10 (2002) 239.
- 12 L.S. Kramer, W.T. Tack, M.T. Fernandes, Advanced Mater Processes 10 (1997) 23.
- 13 L.S. Kramer, W.T. Tack, M.T. Fernandes, Advanced Mater Processes 10 (1997) 23.
- ¹⁴ T. Chang, I. Moon, C. Choi, J. Mater. Sci. 33 (1998) 5015.
- 15 SML Sastry, P.J. Meschter, J. Oneal, Metall. Trans. 15A (1984) 1451.
- 16 SML Sastry, T.C. Peng, L.P. Beckerman, Metall. Trans. 15A (1984) 1465.
- 17 Y. Lü, Z. Wang, Mater. Sci. Eng. A278 (2000) 66.
- 18 L.Y. Wei, G.L. Dunlop, J. Alloy Compounds 232 (1996) 64.
- 19 L.Y. Wei, G.L. Dunlop, Mater. Sci. Tech. 12 (1996) 741.
- 20 W. Li, B. Inkson, Z. Horita, K. Xia, Intermetallics 8 (2000) 519.
- 21 C.Y. Chung, C.Y. Xie, T.Y. Hsu, Scripta Mater. 37 (1997) 99.
- F.S. Sun, C.X. Cao, S.E. Kim, Y.T. Lee,
 M.G. Yan, Scripta Mater. 44 (2001) 2775.
- 23 Y. Sun, Z. Zhang, F. Xue, K. Weng, J. Mater Sci. Lett. 15 (1996) 8
- 24 Y. Songbo, H. Boyun, Y. Zhimin, Mater. Sci. Eng. A280 (2000) 204.
- 25 A. Hellwig, M. Palm, G. Inden, Intermetallics 6 (1998) 79.
- 26 TS. Rong, DN. Horspool, M. Aindow. Intermetallics 10 (2002) 13.