

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

Ti-40Al-xNb(Nb=10, 12, 15, 16)鈦鋁介金屬合金之高溫氧化
及粉浴鋁化鍍層研究
研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-113-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

計畫主持人：顧鈞豪

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：簡朝棋、陳世偉、詹朝傑

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96年08月20日

Ti-40Al-xNb(Nb=10, 12, 15, 16Nb)鈦鋁介金屬合金之高溫氧化及粉浴鋁化鍍層

研究

The oxidation behavior and pack aluminized coatings of the Ti-40Al-xNb(Nb=10, 12, 15, 16) alloys

計劃編號：NSC 95-2221-E-002-113

執行期限：95 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

主持人：顧鈞豪 國立台灣大學材料科學與工程研究所 教授
計劃參與人員：簡朝棋 國立台灣大學材料科學與工程研究所 研究生
陳世偉 國立台灣大學材料科學與工程研究所 研究生
詹朝傑 國立台灣大學材料科學與工程研究所 研究生

一、中文摘要

本文主要研究高鈮含量鈦鋁介金屬合金 Ti-40Al-xNb(x=10,12,15,16)的氧化行為及粉浴鋁化鍍層之特性。Ti-40Al-xNb 合金的 800°C 恆溫氧化測試結果顯示，各合金的抗氧化性差異主要來自於顯微結構的不同， α_2 相的抗氧化性較 γ 相及基地 B2 相差。在 900°C 時，鈮含量的多寡影響抗氧化性的效應較為顯著，而鈮元素對氧化行為的影響，在於促進 Al_2O_3 氧化物的生成。經氧化測試後的 Ti-40Al-15Nb 合金，其表層為一富 Al_2O_3 的氧化層。而粉浴鋁化實驗結果顯示，此高鈮 Ti-40Al-xNb(x=10,12,15,16)合金在本研究實驗參數下無法得到較佳的鋁化鍍層。在 800°C 各鋁化時間下進行鋁化粉浴時，表面並未有連續的鋁化生成物 TiAl_3 生成，反而表面沈積數量稀疏的片狀鋁；在 900°C 各鋁化時間下進行鋁化粉浴時，試片表面氧化現象明顯地較 800°C 時嚴重，且更未有連續的鋁化生成物 TiAl_3 生成。由氧化實驗的結果得知，高鈮元素的添加有助於 Al_2O_3 氧化物的生成，此或許為鋁化鍍層無法形成之因。而電鍍後鋁化粉浴研究結果則顯示，高鈮 Ti-40Al-xNb(x=10,12,15,16)合金表面雖形成一鍍鈹層，且經後續熱處理可形成一連續的鈹-鋁層，但卻無法在後續的粉浴鋁化得到一連續的 TiAl_3 鋁化生成物。

關鍵詞：鈦鋁鈮合金、高溫氧化、鋁化、電鍍鈹

Abstract

This study aims to investigate the high temperature oxidation behavior and pack aluminized coatings of novel high niobium-containing Ti-40Al-xNb (x=10,12,15,16) intermetallic alloy. The results of the isothermal oxidation tested at the temperature of 800°C for the Ti-40Al-xNb (x=10,12,15,16) alloys reveal that the difference among the oxidation resistances of these four alloys arise from their various microstructures. The oxidation resistance of α_2 is inferior to that of γ . At a higher temperature of 900°C, the effect of Nb content on the oxidation resistance of the Ti-40Al-xNb (x=10,12,15,16) alloy becomes more pronounced. For the Ti-40Al-xNb (x=10,12,15,16) alloys, the increased Nb content promotes the formation of Al_2O_3 oxides. Therefore, the Ti-40Al-15Nb alloy has the strongest oxidation resistance among these four tested alloys. The results of pack aluminization for the Ti-40Al-xNb (x=10,12,15,16) alloys reveal that the aluminide coating is not easy formed in the surfaces of samples under various pack aluminization parameters herein. The experimental results of pack aluminized coatings shows that few Al chips are deposited on the surface aluminized specimen instead of continuous TiAl_3 layer for various duration time in 800°C. In 900°C, the surfaces of specimens are subjected to severe oxidation and no aluminized coatings are formed after pack aluminization. According to the experimental results of oxidation test, that uniform aluminide coating layer is not easy formed in surface may result from the high addition of niobium in the TiAl alloy. The experimental result of Rh-plated aluminization

process shows that a Rh-Al layer can be formed in the surfaces of TiAlNb specimens, but above which no continuous TiAl₃ layer is shown after aluminization process.

Keywords : Ti-Al-Nb alloy, high temperature oxidation, Aluminization, Electroplating of rhodium

二、前言

由抗氧化的觀點來看，鈮元素在 γ -TiAl 介金屬合金是不可或缺的添加元素。因為，與其它元素相比，鈮可以大量地固溶於鈦鋁合金中。直到目前，許多不同鈮含量的鈦鋁合金仍然在持續研究中。鈦鋁合金的抗氧化性乃是由鈮元素的添加所導致，所以其添加量多寡則視所需的抗氧化程度而定。早期的鈦鋁合金發展，其溫度使用多為低溫範圍，如噴射引擎的低壓渦輪葉片、汽車引擎的排氣氣門，在此種應用環境下，抗氧化力並非優先考量的性質，所以早期發展的鈦鋁合金其鈮含量多限制在 2at.% 以內；但近來，渦輪增壓器使用溫度範圍愈來愈高，因而促使目前的鈦鋁合金增加更多鈮元素的添加量[1]。除此之外，高鈮含量的鈦鋁合金，在室溫及高溫皆表現出非常高的強度，潛變強度的保持力亦較傳統鈦鋁合金高出 60-100°C。雖然高鈮含量的鈦鋁合金其顯微結構對性質的影響與傳統鈦鋁合金相似，但是傳統鈦鋁合金中室溫延性與破裂韌性的相反關聯性，卻是不存在的[2]。綜合上述，鈮元素的添加對於機械性質、抗氧化性等性質皆有正面的效果，而此亦有助於在高溫環境下的應用。但是，文獻中有關高鈮含量的鈦鋁合金，其鈮含量研究範圍大多在 45~50at.% 之間，鈮添加量最高也只會為 10at.%[3,4]；而對於鈮含量低且鈮添加量高的相關研究，並未於文獻中發現。因此，本文內容主要針對自行開發的高鈮含量鈦鋁介金屬合金 Ti-40Al-xNb(x=10,12,15,16)，抗氧化性及粉浴鋁化鍍層製程參數進行研究。

三、實驗方法

3.1 合金配製

以真空電弧熔解爐 (Vacuum Arc Remelter) 熔製 Ti-40Al-xNb(x=10,12,15,16) 合金鑄錠。再將合金鑄錠置於保護性氣氛爐中，進行 1100°C、72 小時均質化處理。

3.2 高溫氧化測試

大氣下進行恒溫氧化測試，測試溫度為 800°C 及 900°C，時間為 1~12 天，每隔 24 小時稱重一次，以計算試片每單位面積的重量增加量。測試後的試片，以 XRD 分析試片表面生成的氧化相，之後再利用 SEM+EDS 觀察試片表面氧化物型態與橫截面微觀組織。

3.3 鋁化粉浴

將合金鑄錠切成 10×10×1 mm 的標準試片。單純粉浴鋁化將試片以砂紙研磨至 #1000，計算表面積後，再以丙酮使用超音波振盪器清洗表面，接著稱重後進行粉浴。電鍍後鋁化鍍層，則是將試片研磨至 #2000，並計算表面積，接著使用熱脫脂劑進行熱鹼脫脂，試片經前處理後即可進行電鍍銦及電鍍鈮。電鍍後的試片以真空封管實施 1050°C、5 小時的預先熱處理，之後再進行粉浴處理。粉浴溫度為 800°C 及 900°C，時間選定 4、6 及 8 小時。之後再利用 SEM+EDS 觀察試片表面鍍層型態。

四、結果與討論

4.1 均質化 Ti-40Al-xNb 合金之顯微結構

均質化後 Ti-40Al-xNb 合金之顯微結構的背向散射電子像如圖 4-1 所示。圖 4-1(a) 為均質化後 Ti-40Al-10Nb 合金的顯微結構，其組成亦為白色相 B2 基地中分佈著灰色的長針狀 Widamanstätten α_2 組織，與鑄造狀態相似但差異在於均質化後的組織有大量 γ 相析出。此顯微觀察結果顯示，均質化後的 Ti-40Al-10Nb 合金為 B2+ α_2 + γ 的三相合金。圖 4-1(b) 為均質化後 Ti-40Al-12Nb 合金及 Ti-40Al-15Nb 合金的顯微結構，其均質化後顯微結構與 Ti-40Al-10Nb 合金有很大的不同。其顯微結構為白色 B2 相基地中分佈黑色等軸狀、桿狀、細顆粒狀以及靠晶界處少部分的長針狀 γ 相，而晶界上則存在連續式或是部分球化的 γ 相。圖 4-1(c) 為 Ti-40Al-16Nb 合金均質化後的顯微結構，當鈮含量略增加 1at.%，顯微結構仍與 Ti-40Al-12Nb 合金及 Ti-40Al-15Nb 合金相似，但另有白色群落式分佈的塊狀相，以及伴隨此相周圍的少量深灰色 α_2 相存在。EDS 分析結果顯示，白色塊狀相其鈦、鋁、鈮的含量比例約為 1:1:1；而深灰色相則鈦含量較高。對照 Ti-40Al-10Nb

合金各相成分的分析結果，此深灰色相鈦、鋁的含量與 γ 相恰好呈現相反的關係，鈦含量則大約相同。白色相則與文獻研究結果相符合，即當 Nb 含量超過 15at.% 臨界量，且經高溫長時間時效，會析出熔點接近 1870°C 的 Nb₂Al 相(σ 相)[1]。

4.2 均質化 Ti-40Al-xNb 合金之高溫氧化行為

圖 4-2 為 Ti-40Al-xNb 合金在 800°C 大氣環境下，進行 600 小時恆溫氧化測試後其重量變化對時間作圖的曲線。圖中顯示，Ti-40Al-16Nb 合金的重量增加率在四個合金中最快，Ti-40Al-10Nb 合金次之；而 Ti-40Al-12Nb 及 Ti-40Al-15Nb 合金二者，在氧化測試前、中期階段的重量增加率相近，但是在後期階段，後者則逐漸快於前者。綜觀整體測試曲線，除了 Ti-40Al-16Nb 合金外，其餘三合金在歷經 600 小時恆溫氧化測試後的重量增加量，其最高值僅有 0.8 mg/cm²，此表示在 800°C 測試條件下，Ti-40Al-xNb 合金仍擁有優良的抗氧化性。且此測試結果亦說明，測試的合金成分以含鈦量為 12 at.% 的抗氧化性最佳，且含鈦量 15 at.% 合金的抗氧化性亦與前述合金相近。圖 4-3 為 Ti-40Al-xNb 合金在 900°C 大氣環境下，進行 192 小時恆溫氧化測試後其重量變化對時間作圖的曲線。在此測試溫度下，各成分合金的重量增加量明顯地高於 800°C 時的重量增加量，此顯示氧化層已成長至相當的厚度。且由測試曲線上亦可得知，氧化反應仍維持拋物線形速率形式，顯示 Ti-40Al-xNb 合金的氧化層在 900°C 大氣環境下，仍能有效地保護基材。而實際上，在氧化試片的外觀上亦未發現氧化層剝落的情形。在此溫度下，各成分合金的重量增加率與在 800°C 時相比較，則顯得略為不同。圖中顯示，測試的合金成分以含鈦量為 15 at.% 抗氧化性最佳，含鈦量 12 at.% 合金的抗氧化性則稍次之；而含鈦量 10 at.% 合金的抗氧化性反而在所有測試合金中最差。在 900°C 的測試條件下，鈦含量對抗氧化性的影響與在 800°C 時的趨勢相同，亦即是鈦含量超過 15 at.% 時即對抗氧化性有不良的影響。但是，具有 α_2 相的 Ti-40Al-10Nb 合金，其抗氧化性反而在四個測試合金居於末位。此實驗結果顯示，具有 α_2 相的 Ti-40Al-10Nb 合金，其顯微結構的不利效應對抗氧化性的影響，在 900°C 的測試溫度下更加顯著。

4.3 Ti-40Al-xNb 合金之恆溫氧化產物分析

圖 4-4 為 Ti-40Al-xNb 合金在 800°C 大氣環境下，進行 600 小時恆溫氧化測試後的表面顯微結構。圖 4-4(a) 為 Ti-40Al-10Nb 合金氧化測試後的表面型貌，圖中顯示二個區域，一是呈現小團簇狀的型態；另一則是較為平坦的區域。小團簇在較高倍率的影像中呈現一柱狀型貌。由文獻中可知，此型態乃是 TiO₂ 氧化物的典型顯微結構。平坦區域 EDS 分析結果顯示其為一富 Al₂O₃ 的氧化層，且含有少量的鈦元素。Ti-40Al-10Nb 合金經氧化測試後的表層氧化物以 TiO₂ 氧化物為主，而在表層 TiO₂ 氧化層之下尚有一層富 Al₂O₃ 的氧化層。圖 4-4(b) 為 Ti-40Al-12Nb 合金氧化測試後的表面型貌，圖中可清楚地看出經 600 小時長時間氧化測試後， γ 相的輪廓尚可分辨出；且由其週遭的 B2 相基地的氧化產物狀態可看出，B2 相基地的氧化速率明顯地高於 γ 相，因而氧化測試後，B2 相基地的高度增加而形成 γ 相向內凹的狀況，此情況則印證了前述 γ 相的抗氧化力較基地 B2 相為佳的假設。由 Ti-40Al-10Nb 合金及 Ti-40Al-12Nb 合金氧化測試後的顯微結構觀察可得知，前者表面氧化層的主要產物以 TiO₂ 氧化物為主；而後者則以 Al₂O₃ 氧化物為主。且前者氧化層的緻密且連續狀分布的程度不如後者佳，而此因素正是造成 Ti-40Al-10Nb 合金抗氧化性不如 Ti-40Al-12Nb 合金的主因。由氧化測試曲線圖中得知，鈦含量最低的 Ti-40Al-10Nb 合金，其所呈現抗氧化性在四個合金中並非最佳。Ti-40Al-10Nb 合金的抗氧化性雖然較 Ti-40Al-16Nb 合金好，但仍比 Ti-40Al-12Nb 及 Ti-40Al-15Nb 合金差。而造成此差異的原因可由 α_2 相的存在解釋，因為， α_2 相的存在會造成合金氧化產物的不同。文獻指出 [5]，氧在 α_2 相的固容量可高達 20at.%，且氧原子傾向存在於 α_2 相中。此表示 α_2 相的存在，相對於合金中的其它相而言，如同一個吸附氧原子的位置，因而氧原子容易擴散至此處，使氧化反應易於進行而造成抗氧化性降低。圖 4-4(c) 為 Ti-40Al-15Nb 合金經氧化測試後的表面型貌，相較於 Ti-40Al-12Nb 合金，其呈現的氧化程度較為劇烈且 B2 基地中的氧化物型態則有明顯的不同。單純以相組成成分來看，基地 B2 相為一富鈦相，因此可預期形成的氧化物以 TiO₂ 為主。但以本研究而言，Ti-40Al-10Nb 合金及 Ti-40Al-12Nb 合金的 B2 相基地氧化產物乃是一富 Al₂O₃ 的氧化層，此意謂合金元素-鈦將有助於 Al₂O₃ 氧化物的生成。以本研究設計的合金成

分來看，當鈮元素添加至合金時，基地中鈦含量會相對地減少，其含量大約由 Ti-40Al-10Nb 合金的 49at.% 減至 Ti-40Al-16Nb 合金的 45at.%；相對地，基地中的鈮含量約由 13at.% 增至 17at.%，而此時的鋁含量則變動不大。當 B2 相基地的鈮含量增多則有助於 Al_2O_3 氧化物的生成，此時的抗氧化性的將增加，此可由基地 B2 相在 Ti-40Al-12Nb 合金及 Ti-40Al-15Nb 合金氧化產物的微結構變化得到證實。文獻亦指出 [6]，鈮的添加可促進 Al_2O_3 氧化物的生成，且鈮元素可降低氧原子於合金中的溶解度及擴散速率或促進鋁原子的擴散及增加其活性，而以上這些效果皆有助於 Al_2O_3 氧化物的生成。因此，鈮元素的效應於本研究的 B2 基地相，乃是促進其 Al_2O_3 氧化物的生成以及形成緻密型態的氧化物。圖 4-4(d) 為 Ti-40Al-16Nb 合金經氧化測試後的表面型貌。由圖中明顯地發現，除了基地 B2 相及 γ 相的氧化產物外貌類似於 Ti-40Al-15Nb 合金，在其它區域尚有呈現完整的塊狀產物。對照 Ti-40Al-16Nb 合金未氧化前的顯微結構，判斷此相乃是富鈮量的 σ 相。由顯微結構觀察可知，其氧化產物堆積密度頗高，且氧化產物明顯地高於基地 B2 相及 γ 相，因此，由顯微觀察結果推測，Ti-40Al-16Nb 合金氧化曲線的明顯重量增加量乃來自於此富含鈮的 σ 相氧化產物。Ti-40Al-16Nb 合金在氧化測試後的重量增加量在所有測試合金中為最高，其原因則與合金內所生成的 σ 相有關。本研究中的 σ 相其含量約為 32at.% Ti、37at.% Al、31at.% Nb，依其成分推測組成應為 $(\text{Nb},\text{Ti})_2\text{Al}$ 。由文獻中得知，Nb-Al 合金系統抗氧化性不佳的原因，乃是高溫氧化時會產生諸如 Nb_2O_5 、 NbAlO_4 、 NbO 等氧化物 [7]，而鈮合金的氧化物多半為鬆散不緻密的結構，因此，在恆溫氧化過程中，氧化物會逐漸剝落而失去其應有的保護性；雖然亦有 Al_2O_3 氧化物的生成，但相對於鈮氧化物的負面效果，其整體呈現的抗氧化性仍然不佳。相較於本研究，Ti-40Al-16Nb 合金中的 σ 相氧化生成產物並未呈現疏鬆結構，反而是較為緻密的狀態，此差異或許是因為此 σ 相固溶大量的鈦原子而非單純的 Nb_2Al 相，因而在高溫氧化過程時會形成緻密的化合物。且由顯微結構觀察得知，其氧化產物生成的速率明顯地快於基地 B2 相及 γ 相，因而氧化產物高度在各相中為最高，此結果乃反映於氧化測試曲線，亦即 Ti-40Al-16Nb 合金的重量增加量為四個合金之中最高。由於 900°C 的測試溫度下，各成分合金的表面氧化產

物差異僅在於其型態不同，由所得的表面微觀結構資訊，仍尚不足以解釋各測試合金在 900°C 恆溫氧化曲線間的差異。因此，欲深入瞭解各成分合金氧化結構的不同，必須由氧化試片橫截面的顯微結構觀察著手。圖 4-5(a) 為 Ti-40Al-10Nb 合金在 900°C 大氣環境下，進行 192 小時恆溫氧化測試後的橫截面型態。圖中顯示，氧化試片最表層約為厚度 3~4 μm 的 TiO_2 氧化層，且呈現不平整的型貌；此顯示 TiO_2 氧化物堆積不緻密的事實。而氧化試片的表面觀察亦符合此橫截面觀察結果。在此 TiO_2 氧化層之下則為一富含 Al_2O_3 的氧化層，其厚度約為 2~3 μm 。此氧化層的生成可推斷是鈦原子多聚集至表面形成 TiO_2 所致；因此，此氧化層會相對地含有較多的 Al_2O_3 。緊接著此 Al_2O_3 氧化層，則是一厚度約 10 μm 的富 TiO_2 氧化層。EDS 成分分析顯示，此層的鈮含量約為 4.5at.%，表示在此層中有 Nb_2O_5 氧化物的存在。由橫截面的鈮元素 X 光分佈圖可得知，鈮元素的存在範圍僅止於此富 TiO_2 氧化層，並未擴及到表層的 TiO_2 層及其底下的富 Al_2O_3 氧化層。富 TiO_2 氧化層的微觀結構呈現多孔狀，而其中亦含有裂縫存在，當氧化過程持續進行時，氧原子易從此縫隙中擴散至基材與其反應，因此，此種結構的氧化層對抗氧化性而言為一不利的因素。在此富 TiO_2 層之下，則是一厚度約為 1 μm 的氮化層。EDS 成分分析顯示，此層應為 TiN 氮化層；由橫截面鈦元素的 X 光元素分佈圖亦可證實為富鈦的區域。雖然鈦及氮之間的親和力很強，但一般鈦鋁合金的氧化行為中並不會有 TiN 的形成；而本研究高鈮含量鈦鋁合金的氧化測試卻顯現此化合物的存在，此觀察意謂氮化物的出現與高鈮量的添加有相當的關係。文獻中曾報導 [8,9]，添加鈮元素在鈦鋁合金中，於高溫氧化過程進行時，會促進氮化層生成於表面氧化層及金屬基材間的界面；而在本研究中，即觀察到相同的結果。此文獻亦提到，此氮化層可阻絕鈦離子及氧離子的擴散，進而提昇抗氧化性。由橫截面相關元素的 X 光元素分佈圖中可看出，在此氮化層之上，厚度約 10 μm 的富 TiO_2 氧化層中幾乎無 Al_2O_3 氧化物的生成。所以，可得知本研究氧化過程中所生成的氮化層對 Al_2O_3 氧化物的生成有阻礙的效果。在氮化層之下緊鄰著各別尺寸約 1 μm 的不規則析出物所形成的帶狀物，EDS 成分分析顯示其為富含鈮的 σ 相，在橫截面中的鈮元素 X 光元素分佈圖亦顯示出此種趨勢。 σ 相帶狀析出物的生成，可推斷是鈦、鋁元素因高溫氧化形成氧化物而漸漸消耗，

因此，在此區域的成分為一個相對於基地鈮含量較高的位置，而其成分範圍則與 σ 相的成分相近。所以，在高溫長時間的氧化測試後會有此 σ 相的生成。在 Ti_3Al 合金的恆溫氧化測試亦有類似的擴散層生成，而其生成物乃是最底部氧化層之下的 TiAl 擴散層 [10]。圖 4-5(b) 為 Ti-40Al-12Nb 合金在 900°C 大氣環境下，進行 192 小時恆溫氧化測試後的橫截面型態。圖中顯示，氧化試片橫截面的顯微結構與 Ti-40Al-10Nb 合金者相同，由外至內的結構依序為， TiO_2 氧化層、富 Al_2O_3 氧化層、富 TiO_2 氧化層、 TiN 氮化層以及最內層的 σ 相帶狀擴散層。中間富 TiO_2 氧化層的厚度明顯地小於 Ti-40Al-10Nb 合金的富 TiO_2 氧化層，其厚度由 $10\mu\text{m}$ 轉變為 $5 \sim 6\mu\text{m}$ ，而其它各層的厚度則無明顯變化。此結果顯示，當合金中的鈮含量達 $12\text{at.}\%$ 時，恆溫氧化測試後的氧化層厚度明顯地變小。此觀察結果推斷是合金中的鈮含量增加，致使鈦原子在高溫氧化過程中的擴散變得較不容易，因此，使得整體生成的氧化層變薄。文獻中，有關鈮含量對鈦鋁合金氧化行為影響的研究，亦顯示了相同的觀察結果，即當合金中的鈮含量增加時，氧化層的厚度會隨之減小 [11]。圖 4-5(c) 為 Ti-40Al-15Nb 合金在 900°C 大氣環境下，進行 192 小時恆溫氧化測試後的橫截面型態。圖中顯示，氧化試片橫截面的顯微結構與前述二合金有些許的不同。當合金中的鈮含量提昇到 $15\text{at.}\%$ 時，前述二合金所生成的表層 TiO_2 氧化層將轉變為富 Al_2O_3 氧化層，而此富 Al_2O_3 氧化層的厚度約為 $2\mu\text{m}$ 。EDS 成分分析顯示，此合金表層氧化層的鋁含量為 $26.5\text{at.}\%$ ，而鈦含量則約為 $6 \sim 8\text{at.}\%$ ；由鋁元素及鈦元素的 X 光元素分佈圖亦可獲得相同結果。此觀察結果與 Ti-40Al-15Nb 合金，在 800°C 恆溫氧化測試後的表面氧化產物分析相互呼應，即直接的證實高鈮量的添加的確能促進 Al_2O_3 的生成。鈮元素促進氧化初期 Al_2O_3 氧化物生成的原因，主要是認為鈮的添加致使鋁原子的活性增加，而使得 Al_2O_3 較 TiO_2 容易生成 [12]。圖 4-5(d) 為 Ti-40Al-16Nb 合金在 900°C 大氣環境下，進行 192 小時恆溫氧化測試後的橫截面型態及 Ti-40Al-16Nb 合金氧化測試後的橫截面型態，在無 σ 相存在的金屬基材處，其上的氧化層結構與 Ti-40Al-15Nb 合金氧化測試後的橫截面型態相同，即表面亦同為富 Al_2O_3 氧化層，且氧化層結構也相同。但是，金屬基材處若有 σ 相存在，則其整體氧化層厚度會增厚，且會造成局部區域表層隆起的情形。圖中顯示，表面雖然為亦為富

Al_2O_3 氧化層，但在其底下的富 TiO_2 氧化層的厚度，明顯地高於前三個測試合金，其厚度約為 $20\mu\text{m}$ 。EDS 成分分析顯示，此層約含有 $7.5\text{at.}\%$ Nb；而另外三個測試合金，其富 TiO_2 氧化層的鈮含量約為 $4.5\text{at.}\%$ 。此結果顯示， Ti-40Al-16Nb 合金富 TiO_2 氧化層的厚度增加，來自於 Nb_2O_5 氧化物量的增加。在橫截面型態的觀察中，局部區域表層隆起的現象對應至氧化試片表面觀察到的小凸起，此亦證實 σ 相氧化產物生長的速度高於合金中的其它析出相。綜合上述各成分合金恆溫氧化測試後的橫截面型態，則可合理地對各成分合金在 900°C 恆溫氧化曲線間的差異做一說明。當氧化層厚度相同時，表面為富 Al_2O_3 氧化層較富 TiO_2 氧化層者具有較佳的抗氧化性，因為前者的緻密性較後者佳，因此，在高溫氧化過程進行時，能有效地抵抗氧原子的擴散於金屬基材，進而減緩氧化速率。所以，在恆溫氧化曲線中， Ti-40Al-15Nb 合金呈現最佳的抗氧化性；而 Ti-40Al-12Nb 合金則稍次之。但是，對 Ti-40Al-10Nb 合金而言，其中間氧化層的富 TiO_2 氧化層厚度較 Ti-40Al-12Nb 合金者為厚，此顯示 Ti-40Al-10Nb 合金中的鈮含量，對延緩鈦原子擴散的能力不如 Ti-40Al-12Nb 合金，因而其中間氧化層較厚；所以，在恆溫氧化曲線中， Ti-40Al-10Nb 合金呈現最差的抗氧化性。而 Ti-40Al-16Nb 合金則是其具有富鈮 σ 相，此相會造成局部氧化產物的生長速度過快，因而總和的氧化物生成量會反映於氧化曲線中，所以其抗氧化性弱於 Ti-40Al-12Nb 合金，但仍然較 Ti-40Al-10Nb 合金佳。此觀察結果說明，高溫氧化過程中若能促進合金生成具保護性的 Al_2O_3 氧化層，對合金抗氧化性的提昇是較有助益的。

4.4 Ti-40Al-xNb 合金之粉浴鋁化鍍層

本實驗粉浴鋁化處理，乃參考文獻以 NH_4Cl 作為活化劑的較佳選擇 [13-15]。綜合前一節對 Ti-40Al-xNb 合金的氧化特性分析，粉浴鋁化的研究將以抗氧化最佳的 Ti-40Al-15Nb 合金作為測試合金。圖 4-6(a)-(c) 為 Ti-40Al-15Nb 試片粉浴於 $15\text{wt.}\%$ Al， $3\text{wt.}\%$ NH_4Cl ， $82\text{wt.}\%$ Al_2O_3 粉末中，於 800°C 下鋁化 4、6 及 8 小時的表面顯微結構觀察。圖中顯現並無任何的連續式 TiAl_3 相生成，反而是沈積少許的片狀生成物，而試片表面亦呈現輕微氧化的現象，在高倍率下則可觀察到如同 800°C 氧化試驗中各相氧化生成物的形成，只是其外形特徵不如長時間恆

溫氧化般之顯著。而片狀生成物的 EDS 分析結果顯示，其為一含鋁量甚高的沈積物，此結果說明其形成少許的片狀鋁生成物。另外，計算各測試試片的鋁化重量增加量 (Weigh gain, mg/cm^2)，各粉浴時間下的增加量均小於 1，此結果與顯微結構觀察相符，即在此粉浴成分下進行粉浴鋁化並無法得到一良好且連續式的 TiAl_3 相鍍層。而調整粉浴成分中鋁粉的比例，試圖使鋁均勻沈積與試片表面。但當粉浴成分為 20、25 及 30wt.% Al 時，其結果還是如同於前述參數下的測試結果，並無不同之處。以上說明，在 800°C 下的鋁化溫度，並無法得到一結構良好的鋁化鍍層。由於粉浴鍍層品質良窳及成功與否，與粉浴成分、操作溫度及持溫時間等變數有極大關連，而上述變數排列組合方式甚多，尤其在粉浴成分配比方面即有很大的變化性。本研究後續並未再著重於粉浴成分之調配與嘗試，而是選擇改變溫度之方式以利於鍍層之生成。圖 4-7(a)-(b) 為 Ti-40Al-15Nb 試片粉浴於 15wt.% Al, 3wt.% NH_4Cl 、82wt.% Al_2O_3 粉末中，於 900°C 鋁化 4 及 6 小時的表面顯微結構觀察。圖中顯示，其試片表面的氧化情形較 800°C 時來得明顯；此外，在試片表面亦觀察到少許的片狀生成物。此片狀生成物的 EDS 分析結果顯示，其亦為一含鋁量甚高的沈積物。由於 900°C 下，4 及 6 小時的鋁化條件並未得到結構良好的鍍層，因此，嘗試較長的 8 小時鋁化，但其結果亦如同前述鋁化時間下的結果，亦即無法得到一完整的鋁化鍍層。相較於 800°C ，在 900°C 的鋁化溫度下，延長鋁化時間僅是增加其氧化的程度，對於獲得良好的鋁化鍍層並無任何的助益。相較於文獻中關於 TiAl 合金粉浴鋁化鍍層的研究[16-21]，本研究 Ti-40Al-xNb 合金為自行開發之高鈮合金元素 TiAl 合金，有別於文獻低合金化之各種 TiAl 合金，此或許為粉浴鋁化結果不佳之原因。前述氧化試驗之結果，即已揭示高鈮含量的 TiAl 合金，鈮的添加可促進 Al_2O_3 氧化物的生成或促進鋁原子的擴散及增加其活性，以上這些效應皆使得 Al_2O_3 氧化物易生成於高溫環境中。因此，可預期在高溫鋁化反應中，亦伴隨著適當程度的氧化反應。由 800°C 及 900°C 的粉浴鋁化實驗結果可瞭解，此時的氧化反應的效應可能大於鋁化反應，因而致使鋁化效果不佳。另一方面，粉浴鋁化反應乃是藉由於鋁的活性在粉末中和基材表面之差異，亦即鋁元素的活性梯度差異，進而在試片表面形成鋁化塗層。而本研究的鋁化粉浴成分，其鋁含量只為 15wt.%，相較於 Ti-40Al-xNb 合

金中的鋁含量，其在活性梯度差異的貢獻可能不足。且本研究 TiAl 合金又添加大量的合金元素，其促使基地中鋁元素活性增加的效應更是甚為明顯。因此，綜合上述可能之原因，鋁元素活性梯度的不足及 Al_2O_3 氧化物的優先生成，或許為本研究單純粉浴鋁化鍍層無法形成之因。由於單純鋁化粉浴鍍層無法形成於本研究 Ti-40Al-xNb 合金之表面，因此擬利用無電解電鍍銦方式先於基材上披覆一層銦層，再加以粉浴鋁化處理，期以無電鍍銦層為中間層加強基材與鍍鋁層的連結，以達到鋁鍍層的目的。電鍍參數以硫酸銦為電鍍液，且電鍍液溫度維持在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ ，控制電流密度為 $0.03\text{A}/\text{cm}^2$ ，電鍍時間 5 分鐘則可成功的於 Ti-40Al-xNb 合金表面得到一銦鍍層。但因為無電解電鍍所得的鍍銦層，其與 Ti-40Al-xNb 合金基材表面的附着力不佳，容易剝落，因此後續則施與 1050°C ，2 小時的真空封管熱處理。熱處理後可得與基材接合性良好之鍍銦層，鍍銦層厚度約為 $2\sim 4\mu\text{m}$ ，其橫截面如圖 4-8 所示。圖 4-8 為熱處理電鍍銦試片表面，經 EDS 分析之結果，可知試片表面為一層富 Rh 之 Rh-Al 層，而後續粉浴鋁化實驗則以電鍍銦試片做為基材。圖 4-9(a)-(b) 為 Ti-40Al-15Nb 電鍍銦試片粉浴於 15wt.% Al, 3wt.% NH_4Cl 、82wt.% Al_2O_3 粉末中，於 900°C 鋁化 4 及 6 小時的表面顯微結構觀察。圖中顯示，在此二粉浴條件下的表面呈現密集的節瘤狀產物，圖 4-9(c) 為其高倍率觀察，但在試片表面並未發現任何的鋁鍍層生成物，嘗試增加鋁化反應時間，但其結果亦同於前述二者反應時間，即表面仍是生成密集的節瘤狀產物。而節瘤狀生成物的 EDS 分析結果顯示，其為一含鋁、鈦及銦的複合氧化生成物。使用無電鍍銦層為中間層加強基材與鍍鋁層的連結，其構想乃是參照超合金渦輪葉片先行電鍍銦再進行粉浴以增加粉浴鍍層的活性及附着力，而後可增進合金高溫強度及耐熱腐蝕特性的設計，且其良好效果也獲得證實[22]。而本研究電鍍銦層後的粉浴鋁化試驗並未顯現良好之效果，此結果或許與所形成的鍍銦層成分有關。EDS 分析結果顯現，此鍍銦層為一富銦的 Rh-Al 層，其中基地的鋁會於熱處理過程中擴散至此銦層，而形成上述的 Rh-Al 層。此額外增加的鋁成分或許降低粉浴鋁化反應中的鋁元素活性梯度差異，致使後續的鋁化反應不易進行；因此，在試片表面顯微結構觀察中並未發現在連續式的鋁化鍍層形成。另外，相較於文獻電鍍銦鋁化鍍層的研究，其完整的鋁化鍍層銦含量僅含少量($\sim 5\text{at.}\%$)，但

其抗氧化性質即有明顯的提昇。對照本研究結果，上述文獻結果說明，銻含量過高並不有利於高溫氧化性質。綜合上述，本研究 Ti-40Al-xNb 合金先行鍍銻而形成的富銻之 Rh-Al 鍍層，並不適用於高溫粉浴鋁化反應的中間層，且其會於試片表面生成密集的節瘤狀鋁、鈦及銻的複合氧化生成物，而後致使粉浴鋁化反應不易進行。

五、結論

1. Ti-40Al-xNb 合金於 800°C、並經大氣環境 600 小時的恆溫氧化測試結果顯示，各合金的重量增加率以 Ti-40Al-12Nb 為最低，Ti-40Al-15Nb 合金則略高於前者，其次為 Ti-40Al-10Nb 合金，而 Ti-40Al-16Nb 合金的重量增加率在四合金中為最快。由氧化測試後的重量增加率作比較，Ti-40Al-xNb 合金在 800°C 測試條件下擁有優良的抗氧化性，且合金成份以含鈮量為 12at.% 及 15at.% 的抗氧化性較佳。而 Ti-40Al-xNb 合金的抗氧化性差異主要是由於各成份合金之顯微結構的不同，若合金中有 α_2 相的存在則不利於抗氧化性。合金中各相的抗氧化性以 γ 相為最佳，基體 B2 相次之， σ 相再次之，而 α_2 相則最差。鈮元素在所研究的合金系統中對於抗氧化性的效應，導因於其所改變的氧化物之型式，其將常見的 TiAl 合金氧化產物-TiO₂，轉變為一富 Al₂O₃ 為主的氧化產物。但是當鈮含量超過 15at.% 時則不利於抗氧化性的提升；原因與 Nb₂O₅ 氧化物大量生成有關。
2. 15wt.% Al, 3wt.% NH₄Cl, 82wt.% Al₂O₃ 粉浴成分，於 800°C 下鋁化 4、6 及 8 小時後並無任何的連續式 TiAl₃ 相生成，反而是沈積少許的鋁片狀生成物，且試片表面亦呈現輕微氧化的現象。改變粉浴成分中鋁粉的比例為 20、25 及 30wt.% Al 時，其結果亦如同於前述參數下的測試結果。當鋁化溫度提高至 900°C 時，試片表面的氧化情形較 800°C 時來得明顯，但在試片表面亦觀察到少許的鋁片狀生成物。而在 900°C 的鋁化溫度下，延長鋁化時間僅是增加其氧化的程度，對於獲得良好的鋁化鍍層並無任何助益。未能獲得良好之粉浴鋁化鍍層之原因，可能與鋁化反應進行時，鋁元素活性梯度的不足及 Al₂O₃ 氧化物的優先生成有關。

3. 於合金基材上先披覆一層銻層，再行粉浴鋁化處理，亦未能獲得一良好之鋁鍍層。粉浴條件為 15wt.% Al, 3wt.% NH₄Cl, 82wt.% Al₂O₃ 粉末，及 800°C 鋁化 4 及 6 小時的結果顯示，試片表面呈現密集的節瘤狀產物，其 EDS 分析結果顯示為一含鋁、鈦及銻的複合氧化生成物。電鍍銻層後的粉浴鋁化試驗並未顯現良好效果，其或許與所形成的鍍銻層成分有關。額外增加的鋁成分降低粉浴鋁化反應中的鋁元素活性梯度差異，及過高的銻含量可能為後續的鋁化反應不易進行之因。本研究 Ti-40Al-xNb 合金先行鍍銻而形成的富銻之 Rh-Al 鍍層，並不適用於高溫粉浴鋁化反應之中間層。

六、參考文獻

1. T. Tetsui, *Intermetallics* 10 (2002) 239.
2. Z. C. Liu, J. P. Lin, S. J. Li and G. L. Chen, *Intermetallics* 10 (2002) 653.
3. W. J. Zhang, G. L. Chen, F. Appel, T. G. Nieh and S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A315* (2001) 250.
4. F. Appel, J. D. H. Paul, U. Frobel and U. Lorenz, *Metall. Trans.*, 34A (2003) 2149.
5. S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schutze, *Oxid. Met.*, 38 (1992) 425.
6. B. G. Kim, G. M. Kim and C. J. Kim, *Scripta Metall. Mater.*, 33 (1995) 1117.
7. 張孝慈，國立臺灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文，2003，第 12 頁。
8. P. Perez, V. A. C. Haanappel and M. F. Stroosnijder, *Mater. Sci. Eng.*, A284 (2000) 126.
9. T. K. Roy, R. Balasubramaniam and A. Ghosh, *Metall. Mater. Trans.*, 27A (1996) 4003.
10. 于作浩，國立臺灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文，1993，第 48 頁。
11. S. K. Varma, A. Chan and R. N. Mahapatra, *Oxid. Met.*, 55 (2001) 423.
12. M. Eckert, D. Kath and K. Hilpert, *Metall. Mater. Trans.*, 30A (1999) 1315.
13. S. Kim, D. Paik, I. Kim and K. Park, *Mater. Sci. Technol.*, 14 (1998) 822.
14. C. Zhou, H. Xu, S. Gong and K. Y. Kim, *Mater. Sci. Eng.*, A341 (2003) 169.
15. Z. D. Xiang, S. Rose and P. K. Datta, *Surf. Coat. Technol.*, 161 (2002) 286.
16. C. Zhou, H. Xu, S. Gong, Y. Yang and K. Y. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 132 (2000) 117.
17. Z. D. Xing, S. Rose and P. K. Datta, *Mater.*

- Chem. Phys., 80 (2003) 482.
18. Z. D. Xing, S. Rose and P. K. Datta, Mater. Sci. Technol., 18 (2002) 1479.
 19. I. Gurrappa and A. K. Gogia, Mater. Sci. Technol., 17 (2001) 581.
 20. T. Izumi, T. Nishimoto and T. Narita, Intermetallic, 11 (2003) 841.
 21. A. Katsman, A. Ginzburg, T. Werber, I. Cohen and L. Levin, Surf. Coat. Technol., 127 (2000) 220.
 22. 羅以君，國立臺灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文，1999，第 57 頁。

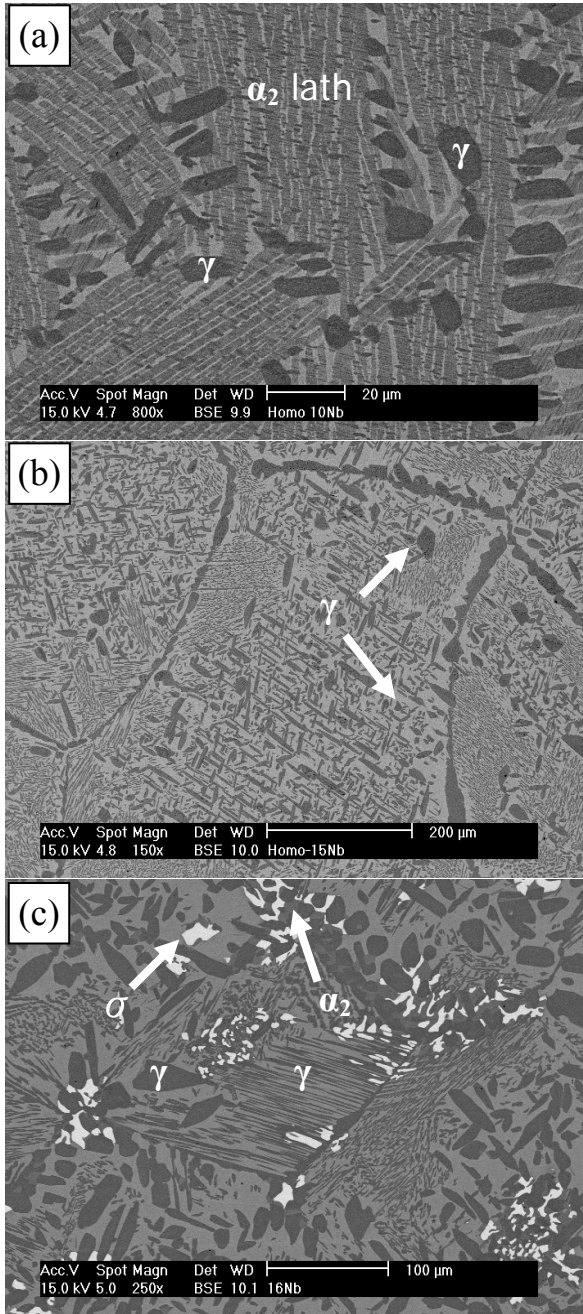


圖 4-1 均質化後 Ti-40Al-xNb 合金的顯微結構背向散射電子像，(a)10Nb，(b)12、15Nb，(c)16Nb。

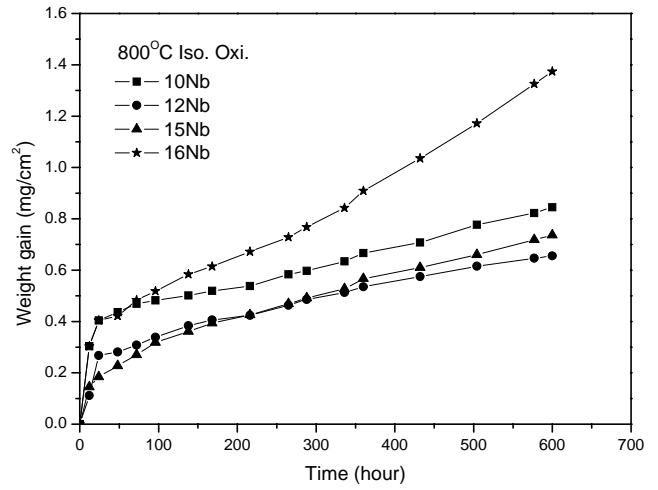


圖 4-2 Ti-40Al-xNb 合金在 800°C 大氣環境下，進行 600 小時恆溫氧化測試後其重量變化對時間作圖的曲線。

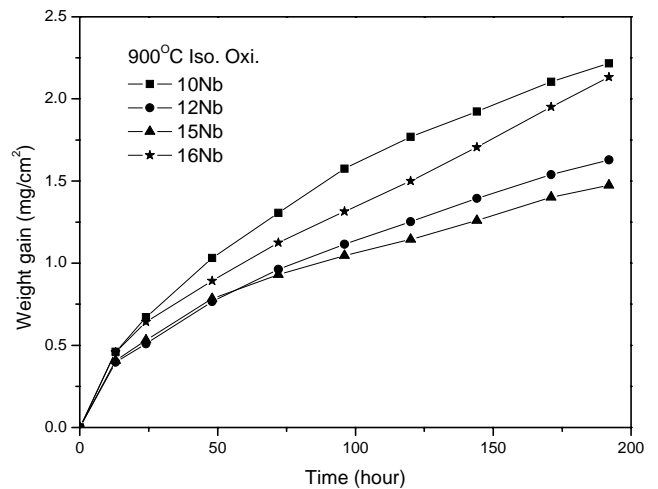


圖 4-3 Ti-40Al-xNb 合金在 900°C 大氣環境下，進行 192 小時恆溫氧化測試後其重量變化對時間作圖的曲線。

的表面顯微結構，(a)10Nb，(b)12，
(c)15Nb，(d)16Nb。

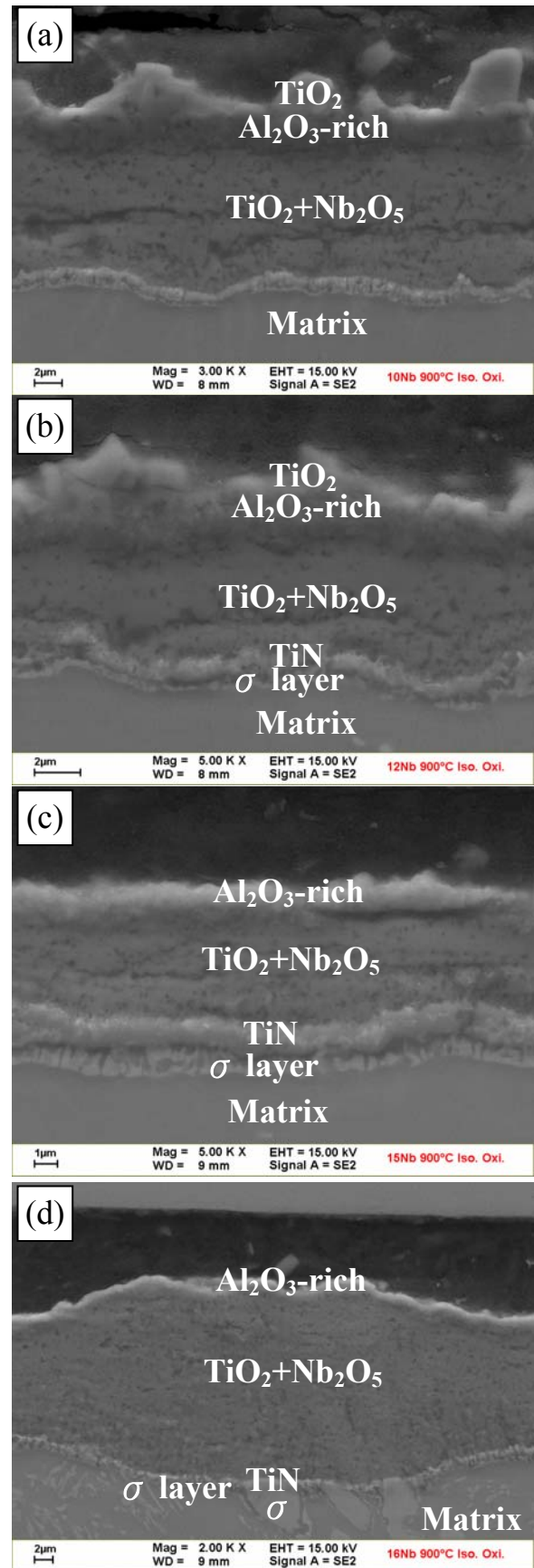
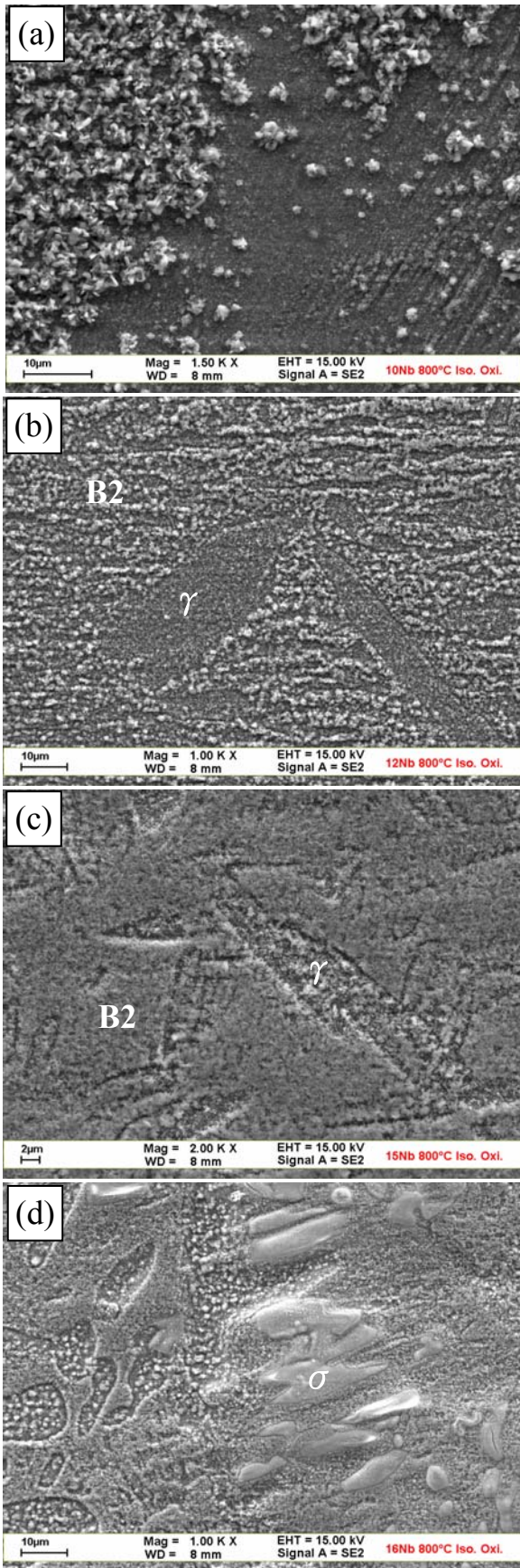


圖 4-4 Ti-40Al-xNb 合金在 800°C 大氣環境下，進行 600 小時恆溫氧化測試後

圖 4-5 Ti-40Al-xNb 合金在 900°C 大氣環境下，進行 192 小時恆溫氧化測試後的橫截面顯微結構，(a)10Nb，(b)12，(c)15Nb，(d)16Nb。

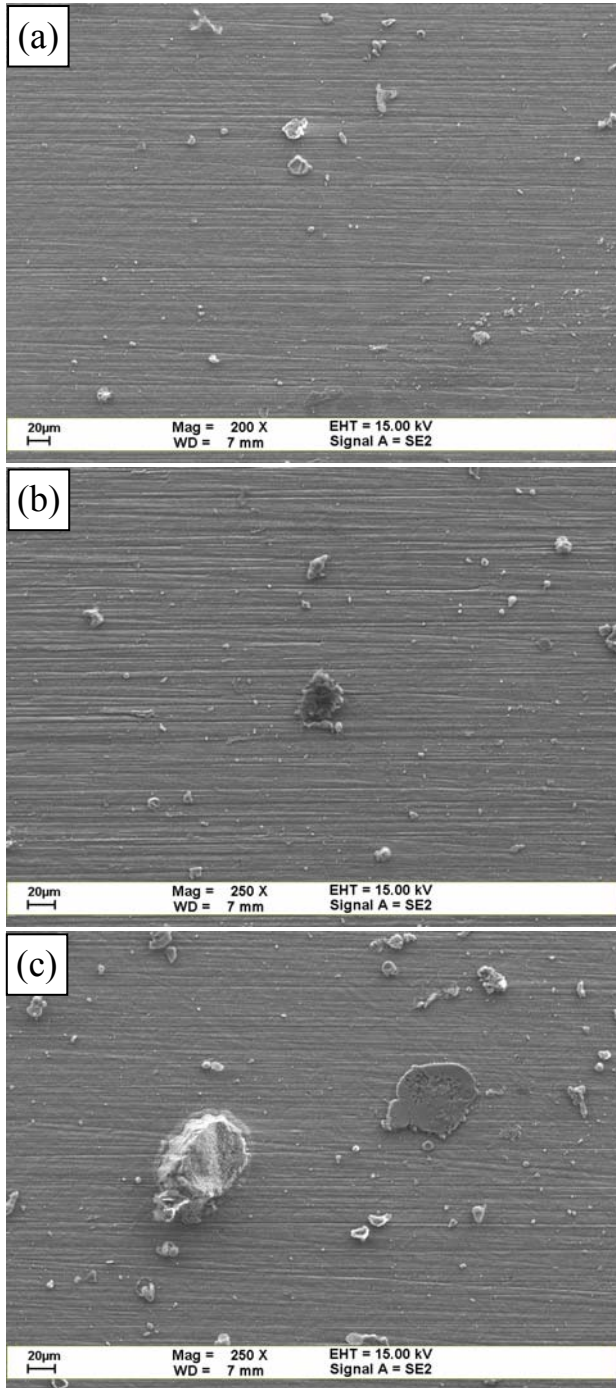


圖 4-6 Ti-40Al-15Nb 試片粉浴於 15wt.%Al，3wt.% NH₄Cl，82wt.% Al₂O₃ 粉末中，於 800°C 下鋁化 (a) 4，(b) 6 與(c)8 小時的表面顯微結構觀察。

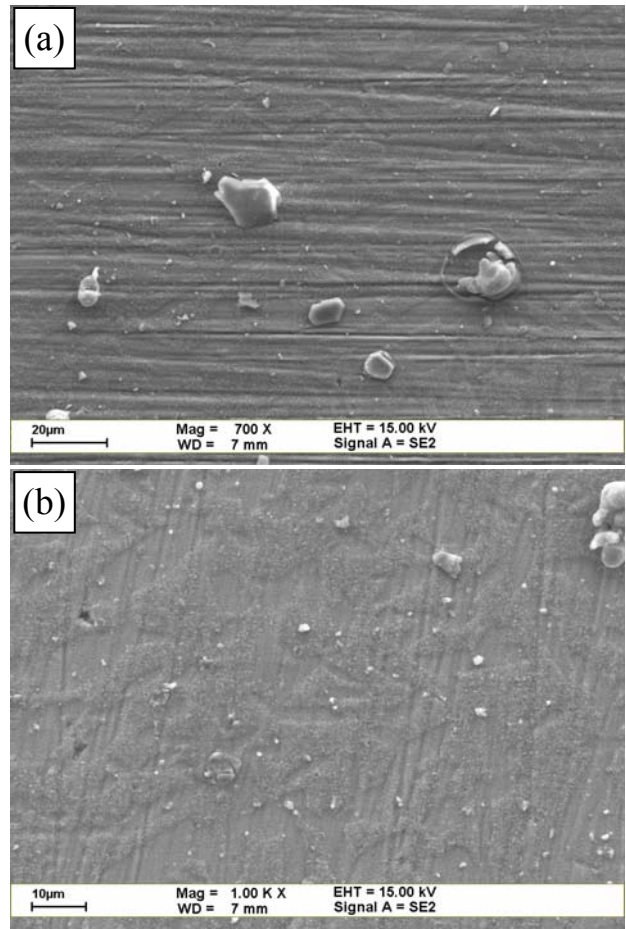


圖 4-7 Ti-40Al-15Nb 試片粉浴於 15wt.%Al，3wt.% NH₄Cl，82wt.% Al₂O₃ 粉末中，於 900°C 下鋁化 (a) 4 與(b) 6 小時的表面顯微結構觀察。

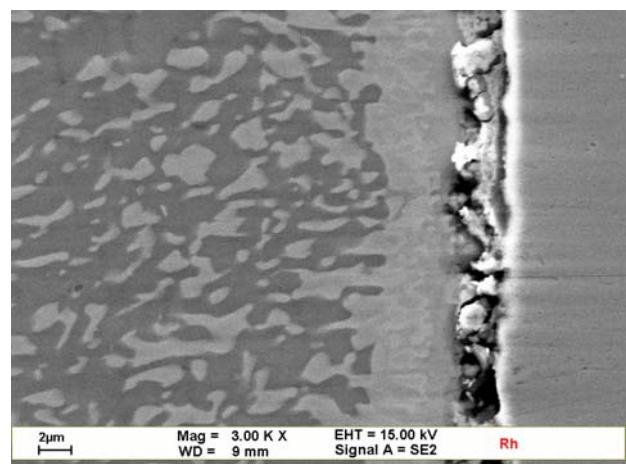


圖 4-8 熱處理電鍍鈹試片橫截面顯微結構。

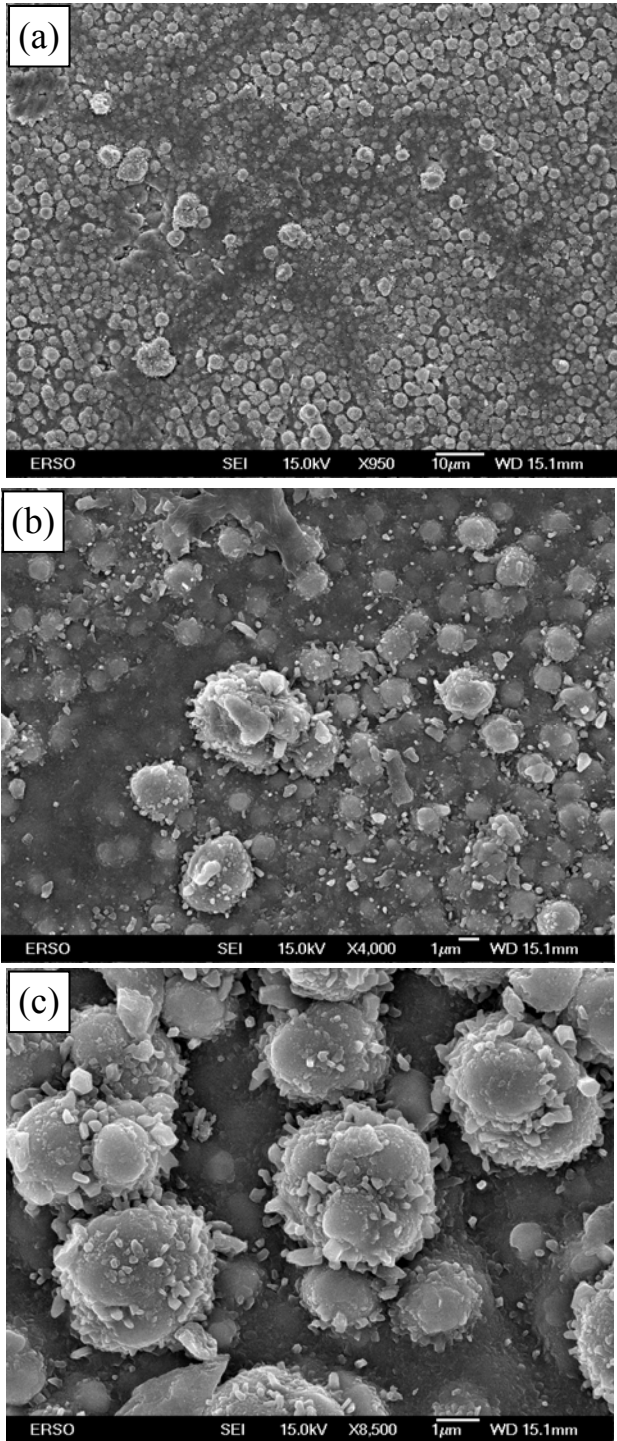


圖 4-9 Ti-40Al-15Nb 電鍍鉍試片粉浴於 15wt.% Al，3wt.% NH₄Cl，82wt.% Al₂O₃ 粉末中，於 900°C 鋁化(a) 4 及(b) 6 小時的表面顯微結構，(c)高倍率觀察。