

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

鉬、鎢活化燒結機構之探討

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC 90 - 2216 - E - 002 - 042

執行期間：90 年 08 月 01 日 至 91 年 07 月 31 日

計畫主持人：黃坤祥 教授

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：國立台灣大學材料科學與工程學研究所

中 華 民 國 91 年 10 月 31 日

鉬、鎢活化燒結機構探討

The Activated Sintering Mechanism of Molybdenum and Tungsten

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-042

執行期限：90 年 08 月 01 日至 91 年 07 月 31 日

主持人：黃坤祥 國立台灣大學材料科學與工程學系 教授 kshwang@ccms.ntu.edu.tw
計畫參與人員：黃宏勝 國立台灣大學材料科學與工程學系 博士研究生

一、中文摘要

儘管降低高熔點金屬(鎢、鉬等)之燒結溫度的活化燒結方法早在 1960 年代就被發現，但對於活化燒結的機構今仍存在許多疑問。本實驗在鉬中加入微量的鎳，利用熱膨脹儀、歐傑電子能譜儀及高解析穿透式電子顯微鏡等儀器的分析，並加上擴散偶的實驗來更深入探討鉬之活化燒結現象。另外除了研究鉬之活化燒結外，本研究也對鎢加鎳之活化燒結作初步研究，目的在瞭解更為完整的高熔點金屬之活化燒結現象。實驗結果發現，鉬在活化燒結時鎳會在鉬粉表面擴散並與鉬反應形成一層厚度約 2nm 的 δ -NiMo 介金屬相，此相為一硬且脆的材料，因而造成沿晶的脆性破裂。另外，由於鉬在此相中之擴散係數極快，因此鉬可經由此介金屬層快速擴散至頸部來達到鉬在低溫的燒結緻密化。而在對鎢的初步研究中，在鎢晶粒間會發現有團塊的富鎳相存在，此富鎳相之結構以及晶界上是否也有富鎳層或介金屬化合物則仍須進一步進行研究。

關鍵詞：活化燒結，介金屬化合物，擴散

Abstract

Molybdenum and tungsten are known as refractory metals and need high sintering temperature to achieve high sintered densities. Previous literatures have shown that addition of a small amount of Ni can lower their sintering temperature, however, the sintering mechanism to explain the enhancement phenomenon is still not clear. The objective of this study was thus to investigate the cause of the activated sintering in Mo-Ni system in

more detail. The dilatometer analysis in this study suggests that the solid-state activated sintering proceeds at the temperature below the peritectic point of 1362 °C. No eutectic was formed at 1317 °C which suggests that no free nickel or nickel solution was present in the system. The field emission TEM and the scanning Auger analysis indicate that a δ -NiMo intermetallic film, about 2 nm thick, was present at the grain boundaries. This finding excludes the possibility that the activated sintering is caused by the amorphous layer at the grain boundaries. The experiment of the Mo/Ni-Mo diffusion couple shows that the diffusivity of Mo in the δ -NiMo layer is about 30,000 times of the self-diffusivity of Mo. This suggests that the thin δ -NiMo layer serves as a fast diffusion path and impart the activation effect for the sintering of Ni-doped molybdenum.

Keywords: Molybdenum, Activated sintering, δ -NiMo intermetallic compound

二、緣由與目的

添加微量的 VIIIIB 族過渡元素(如 Ni、Pd、Co)於高熔點金屬粉(如 Mo、W)中，可有效降低其燒結溫度、並加速燒結緻密化的方法被稱為活化燒結(activated sintering)[1,2]。此方法早在 1960 年代就被發現，經由此方法可使鉬/鎢之燒結溫度(1700 /2000 °C 以上)大幅降低至 1300 °C 左右，但由於燒結後的成品不具延性，使活化燒結至今不能普遍地應用在工業界。

對於活化燒結的機構探討和燒結後的脆性行為研究，到目前為止已有不少論文提出[3-5]，但所提出之論點至今仍存在許多疑問，目前較為人所接受者為 German

等人[1,3]所提出之看法，他認為鎳會先在鉬/鎢粉表面擴散形成一薄層，由於鉬/鎢可固溶於鎳，而鎳卻不固溶於鉬/鎢，此單向之溶解度使得鉬/鎢可不斷地固溶入鎳層，再由此鎳層擴散至頸部，因而加速燒結緻密化，但也由於此鎳薄層最後仍一直偏析在晶界上，因而造成脆性之沿晶破裂。不過最近 Luo 等人[6]對 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 之活化燒結研究則觀察到晶界有一非晶質層，認為此非晶質層才是造成活化燒結和脆性的主因。

本實驗的目的即針對鉬之活化燒結現象作更深入的探討，利用比以往研究更精密的儀器分析和實驗方法來探討鎳在鉬粉的燒結過程中所扮演的真正角色，期望能建立更為完整且合理之活化燒結機制。

三、結果與討論

3.1 燒結曲線分析

圖 1 為純鉬及 Mo-1.5Ni 的燒結收縮曲線圖比較，鎳的添加可以使鉬的開始燒結收縮溫度從 1250 大幅提前到 1000 左右就發生，且在 1300 就可以使鉬的線性收縮量從 2% 提升到 12% 左右。另外，由圖 1b 可以看到 1.5wt%Ni 在約 1360 左右又會有另一個明顯的收縮現象，從 Ni-Mo 的二元相圖來看，此溫度剛好是發生 $\delta\text{-NiMo} \rightarrow \text{Liquid} + \alpha\text{-Mo}$ 包晶反應時所產生的液相燒結現象，這表示在活化燒結時會有 $\delta\text{-NiMo}$ 介金屬相的生成，而由於從圖中並未發現有液相在共晶溫度 ($\text{Ni} + \delta\text{-NiMo} \rightarrow \text{Liquid}$) 形成，所以表示活化燒結時已沒有鎳或鎳的固溶體存在。

3.2 微結構及化學成份分析

圖 2 為 Mo-1.5Ni 在 1300 燒結後的金相組織，由 EPMA 對鎳的分析可看到金相中有一些富鎳相分佈在鉬晶粒與鉬晶粒之間(corner)，由 EPMA 的定量分析與 TEM 對此相的電子繞射圖形分析結果證實此高鎳含量的相為 $\delta\text{-NiMo}$ 介金屬相，此結果與前面熱膨脹儀的分析認為鉬的活化燒結時會有 $\delta\text{-NiMo}$ 相的生成相互吻合。

由於 Mo-1.5Ni 胚體燒結後產生了脆性

的沿晶破裂，為了知道晶界上是否也有富鎳層的偏析，我們利用歐傑電子能譜儀去分析這些晶界面上的成份，由圖 3a 可以看到晶界上的確會偏析一層富鎳層存在，而且此富鎳層經過氫離子濺射一分鐘後就幾乎完全沒有鎳的存在，因此表示這一層非常的薄，以破裂面兩邊都含有鎳的存在來看，整個富鎳層的厚度大概在 2nm 左右。

為了確認晶界上的富鎳層是否為以前人所認為的鎳或是非晶質相，我們用高解析 TEM 去觀察晶界地方的晶格影像(lattice image)，由圖 4 可很明顯的看到晶界上的富鎳層為一結晶相，並不是非晶質相，所以 Luo 等人對 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 之活化燒結所提出的非晶質層造成物質的快速傳輸機構並不適用來解釋 Mo-Ni 系統之活化燒結現象。而且由圖中此相之晶格平面間距(2.21Å)我們也認為此相並不是純鎳或鎳的固溶體，因為此值比純鎳產生繞射的最大平面(111)面之晶格間距(2.034Å)要大非常多，雖然鉬的固溶會使鎳的晶格變大，但以最大的固溶量來計算鎳固溶體(111)面的晶格間距時(2.10Å)仍遠小於 2.21Å。由前面熱膨脹曲線、鉬晶粒間團塊相的鑑定以及歐傑的分析結果，此結晶相最有可能為 NiMo 介金屬相，而由 NiMo 之 JCPDS 可知，此薄層應該為 $\delta\text{-NiMo}$ 相的(004)平面。

3.3 鉬之活化燒結機構探討

根據 German[1,3]等人所提出的活化燒結機構，活化燒結是由於高熔點原子可經由表面上的鎳薄層作簡短的傳輸路徑(short-circuit path)而快速的擴散至頸部來達到燒結緻密化，但由本實驗的結果我們認為此模型有修正的必要，因為綜合前面燒結曲線、歐傑成份分析以及高解析 TEM 的晶界觀察可知， $\delta\text{-NiMo}$ 相會在鉬的活化燒結時產生，而文獻[7,8]對 $\delta\text{-NiMo}$ 的研究更指出 $\delta\text{-NiMo}$ 在 1000 左右的低溫就會生成，對照於圖 1 來看，活化燒結開始收縮的溫度也在 1000 左右，此暗示了當活化燒結開始大量收縮前，晶界上的鎳就早已形成了 $\delta\text{-NiMo}$ 介金屬相，因此我們認為促進鉬燒結緻密化的並非純鎳本身，鎳與鉬反應生成的 $\delta\text{-NiMo}$ 介金屬相

才是扮演對鉬之活化燒結的重要角色。

為了確認此觀點，我們比較直徑 50 μ m 之鉬線表面含有 NiMo 介金屬層與沒有介金屬層時與鉬板在 1280 $^{\circ}$ C 燒結 1 小時之效果，結果如圖 5 所示，很明顯的可以看到表面不含 NiMo 的鉬線並沒有辦法和鉬板燒結形成頸部，但是有 NiMo 的鉬線卻已經和鉬板燒結並形成很大的頸部，這個結果證明了 δ -NiMo 介金屬相的確對鉬具有活化燒結的效果。

至於為何 δ -NiMo 存在於晶界會有助於鉬在低溫產生燒結緻密化，我們認為與鉬原子在 δ -NiMo 介金屬相中的擴散速率極快有關，由圖 6 我們對 Mo-Ni(25wt%Mo) 的擴散偶在 1280 $^{\circ}$ C 進行擴散實驗並去求得之擴散係數可知，鉬在 δ -NiMo 介金屬化合物中之本質擴散係數約為 3×10^{-10} cm^2/sec ，而由文獻[9]推算純鉬在 1280 $^{\circ}$ C 時之自擴散係數則為 1.15×10^{-14} cm^2/sec ，兩者差了約 30,000 倍，很明顯的鉬在 NiMo 相中之擴散速率非常快，因此我們認為當鉬晶界上有這一層 NiMo 介金屬存在時，鉬原子能夠經由此層快速的擴散至頸部而達到燒結緻密化。

經修正後 Mo-Ni 之活化燒結機構示意圖如圖 7 所示，在一開始升溫的階段，添加的鎳粉會很快的擴散至鉬粉的表面及晶界並與鉬反應形成一層約 2nm 厚之 δ -NiMo 介金屬薄層，如圖 7b 所示，而由於鉬在此薄層中之擴散速率非常快，因此鉬原子可由此薄層當物質傳輸路徑快速地移至頸部達到燒結緻密化，如圖 7c 所示。

3.4 鎢之活化燒結初步研究

圖 8 為純鎢及不同鎳添加量的燒結收縮曲線圖，可以看到加了鎳後的鎢之活化燒結效果比鉬的活化燒結效果更為明顯，鎢的開始燒結收縮溫度從 1400 $^{\circ}$ C 大幅提前到 950 $^{\circ}$ C，而且鎳的添加量比 Mo-Ni 的系統更低，只要在 0.5wt% 就足夠。而由圖中還可看到加鎳的鎢在約 1450 $^{\circ}$ C 左右又會有另一個明顯的收縮現象，從 W-Ni 二元相圖中我們只看到純鎳的熔點為 1455 $^{\circ}$ C，其餘各組成的液相線溫度都更高，因此此收縮現象是否為液相燒結仍須進一步分析確

認。

圖 9 為 W-1.5Ni 在 1420 $^{\circ}$ C 燒結 1 小時之金相組織，可看到和鉬一樣在晶粒間會有一些富鎳相存在，由 EPMA 分析此相的平均組成為 Ni-16.70at%W，此組成很接近 W-Ni 相圖中 Ni_4W 介金屬化合物的組成，至於此富鎳相是否真的為 Ni_4W ，以及晶界上是否也有此相的存在而影響著鎢之活化燒結，值得進一步分析。

四、計畫成果自評

本計畫發現鉬活化燒結之晶界間會存在一層約 2nm 的 NiMo 介金屬相，且此相為造成活化燒結以及脆性的真正主因，此為前人未曾報導過者，此發現相信對之後活化燒結之脆性改善研究應有相當大之助益。本研究與預期成果相當接近，此成果之一部份並已發表在 2002 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials 以及中國材料學會 2001 年年會論文中。

五、參考文獻

- [1] R.M. German and Z.A. Munir, Rev. Powder Metall. Phys. Ceram., 1982, vol. 2, pp. 9
- [2] J.H. Brophy, H.W. Hayden, and J. Wulff, J. Trans. Metall. Soc. AIME, 1961, vol. 221, pp. 1225
- [3] P.E. Zovas, R.M. German, K.S. Hwang, and C.J. Li, J. Met., 1983, vol. 35, pp. 28
- [4] I.J. Toth and N.A. Lockington, J. Less-Common Met., 1967, vol.12, pp. 353
- [5] G.V. Samsonov and V.I. Yakovlev, Sci. Sintering, 1975, vol. 7, pp. 231
- [6] J. Luo, H. Wang, Y.M. Chiang, J. Am. Ceram. Soc., 1999, vol. 82, pp. 916
- [7] C.P. Heijwegen and G.D. Rieck, Acta Metall., 1974, vol. 22, pp. 1269
- [8] T.C. Chou, G.H. Nieh, Thin Solid Films, 1992, vol. 219, pp. 52
- [9] J. Askill, Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides, Plenum Press, New York, 1970, p. 35

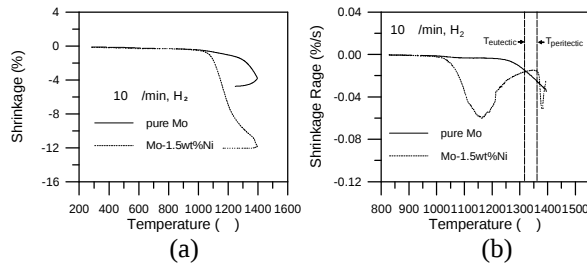


圖 1 Mo 與 Mo-1.5Ni 之(a)燒結曲線，與(b)收縮量對時間微分圖

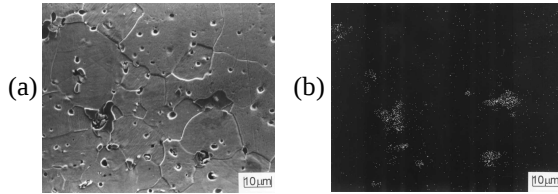


圖 2 Mo-1.5Ni 在 1300 °C 燒結之金相與鎳元素分佈

(a)

(b)

圖 3 Mo-1.5Ni 沿晶破裂面之歐傑電子能譜圖 (a)濺射前，(b)濺射 1 分鐘後

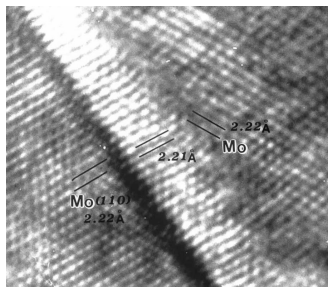


圖 4 Mo-1.5Ni 在 1250 °C 淬火後晶界處之高解析像

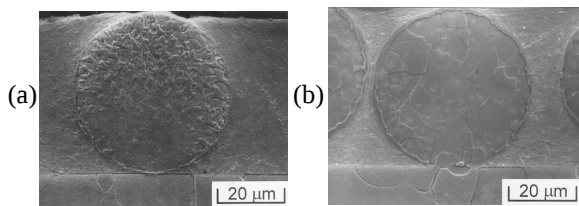


圖 5 (a)純鉬線與(b)表面含 NiMo 之鉬線在 1280 °C 燒結 1 小時後之頸部成長情形比較

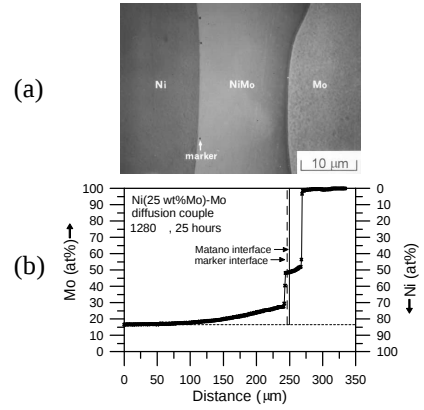


圖 6 Mo-Ni(25wt%Mo)擴散偶在 1280 °C 持溫 25 小時之(a)橫截面金相組織，(b)成份濃度分佈曲線

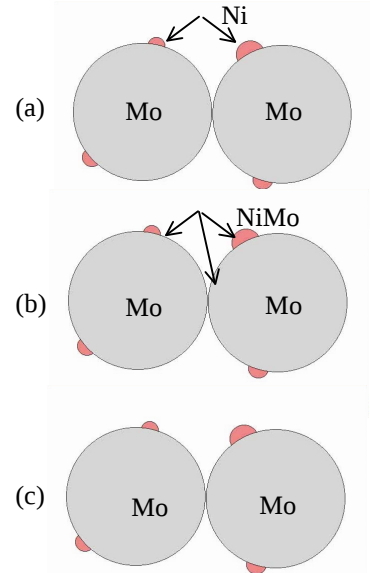


圖 7 Mo-Ni 之活化燒結機構示意圖，(a)兩顆鉬粉與添加的鎳粉，(b)鎳在鉬粉表面擴散並形成 NiMo 介金屬層，(c)鉬原子經由此薄層快速擴散至頸部達到燒結緻密化

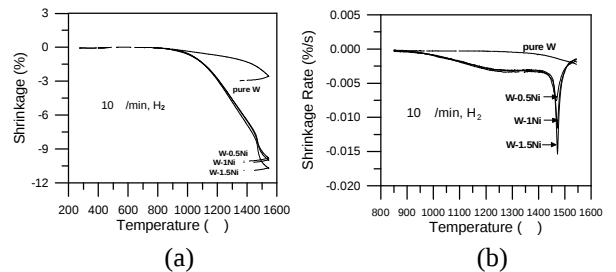


圖 8 W 在添加不同鎳含量後之(a)燒結曲線圖，與 (b)收縮量對時間微分圖

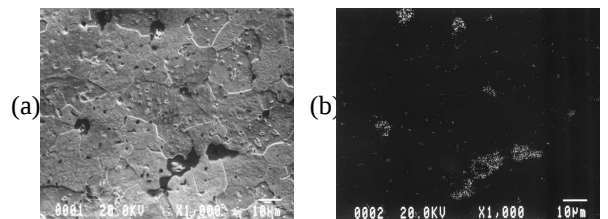


圖 9 W-1.5Ni 在 1420 °C 燒結之金相與鎳元素分佈