

熱處理對鎳、鋁及鈦混合粉末的相變過程及 γ' -Ni₃(Al,Ti)相成長的動力學研究

熊樂群* 許宏華**

*國防大學理工學院應用化學及材料科學系

**國防大學理工學院國防科學研究所

摘 要

本研究探討鎳、鋁、鈦混合粉末經熱處理而形成 Ni_{60.1}Al_{27.2}Ti_{12.7} 三相介金屬的相變過程。在 200–1200°C 的 DSC 實驗，顯示混合粉末在 659 與 1150°C 發生放熱反應，而在 636 及 870°C 發生吸熱反應。經上述各溫度熱處理後樣品的 X 光繞射分析，確定主要且穩定的三種介金屬相的生成順序為 β -Ni(Al,Ti)、 γ' -Ni₃(Al,Ti) 及 β' -Ni₂AlTi。加熱期間，中間反應產物(如 Al₃Ni 及 Al₃Ni₂)的生成與相變，則以 Ni-Al 二元相圖與實驗分析結果加以解釋；而在 1165°C 高溫熱處理所引起的三相的消長變化，也可由 Ni-Al-Ti 三元相圖合理說明。另外，以動力學分析 γ' 相在 β 相基地中沿著晶界析出，並隨著溫度上升而逐漸成長的現象，得知在 670 與 875°C γ' 相的成長模式為晶界擴散為主，其中擴散因子 $k_0 = 8.487 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，擴散活化能 $Q = 43.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；而在 1165°C，成長模式則轉為以體擴散為主。

關鍵詞：相變化、熱差分析(DSC)、活化能

The Phase Evolution of the Ni, Al, Ti Powder Mixtures and the γ' -Ni₃(Al,Ti) Phase Growth Kinetics During Heat Treatment

L.C. Hsiung * and H.H. Sheu **

*Department of Applied Chemistry and Materials Science, Chung Cheng Institute of Technology,
National Defense University

**Graduate School of National Defense Science, Chung-Cheng Institute of Technology, National Defense University

Abstract

The purpose of this study is to investigate the phase evolution of the Ni, Al, and Ti powder mixture with a composition of Ni_{60.1}Al_{27.2}Ti_{12.7} during heat treatment. The DSC thermal analysis of this powder mixture, from 20 to 1200°C, shows that there are two exothermic and two endothermic reactions. The phases presented in heat treated powder samples were then identified by using X-ray diffraction and examined metallographically. Data obtained from thermal analysis, XRD experiments and microstructure examination may be well-interpreted in terms of Ni-Al binary and Ni-Al-Ti ternary phase diagram. The growth of γ' phase at the expense of β phase was analyzed kinetically and shows that the grain boundary diffusion is responsible for the γ' growth in samples heat treated at lower temperatures (670 or 875°C), while the volume diffusion becomes a dominate one for the higher heat treatment temperature (1165°C).

Keywords: phase evolution, differential scanning calorimeter (DSC), activation energy.

一、前言

鎳基介金屬的低密度、高熔點、抗高溫腐蝕及氧化等優點，已具備了發展成為下一代高溫用材料的基本特性，因此，近年來許多學者針對它的各種性質進行深入的研究[1-3]。但它與現役的鎳基超合金比較，一般認為單相的鎳基介金屬其強度仍然偏低，延展性亦顯不足。在以強化材料為目標的各種研究對策中，Polvani et al. [4] 的論述值得注意，他們提到從 β -NiAl 裡析出 β' -Ni₂AlTi 的雙相介金屬，要比單相介金屬 (β -NiAl 或 β' -Ni₂AlTi) 的強度提高許多，尤其是它的高溫抗潛變特性幾乎可媲美先進的 MAR-M200 鎳基超合金。後續的相關研究包括 Yang et al. [5] 以鑄造法，與 Hsiung 和 Bhadeshia [6] 以快速冷凝合金粉末製程，進一步將 γ' -Ni₃Al 引入 $\beta+\beta'$ 兩相合金中，使其延展性獲得大幅改善。最近我們運用機械合金法 (mechanical alloying, MA)，以鎳、鋁、鈦元素粉末為起始原料，合成了 $\gamma'-\beta-\beta'$ 三相介金屬粉

末[7]，該製程藉著滾珠，在球磨過程中對原料粉末施以大量的機械功，致使粉末的物理性質(如變形、細化、鋅合、開裂)與化學性質(如成分相互固溶、新相的形成)逐漸發生變化。由於在 MA 過程粉體的應變量很大(粉體的真應變值可達 9)，因此，在最後的熱處理階段前，粉體的晶粒已經十分細小(約 7 nm)，且其結構呈現類似非晶(amorphous-like)的狀態。

本研究基於上述 MA 的經驗，希望在儘量降低機械功對粉體合金化影響的前提下，進行溫度對粉末相變過程的效應評估。基本上，介金屬高熔點的本質，即已反映了它們的生成焓很高，利用這一特點作為合成各類介金屬的製程稱為高溫自發反應法(self-propagating high temperature synthesis, SHS) [8-10]。該製程的原理是將欲合成的元素粉末混合後，利用外界給予的熱來誘發元素粉末間的化學反應，反應期間所釋放出來的熱量會促使合金化過程持續進行。回顧以 SHS 製程合成 Ni-Al 基介金屬的相關報導[11-19]，普遍認為鎳與鋁粉之間會先形成 Al₃Ni 及 Al₃Ni₂ 等介穩相，最後才形成穩定的單相 NiAl 或 Ni₃Al；然而，這些研究也顯示了 SHS 的製程條件對上述介穩相的形成與否影響很大，例如，在反應系統的絕熱狀況佳、元素粉末顆粒較細小、加熱速率高的條件下，介穩相並不會產生，而可直接形成穩定的 NiAl 介金屬相；再者，SHS 通常用於製備二元單相介金屬，以該法合成三元多相介金屬的研究則相當少，就我們所知，僅有 Kopit [15] 以各種成分配比的鎳、鋁、鈦粉末，主要用來合成多種單相介金屬，其中唯一所合成的兩相介金屬是 Ni₃Al+Ni₃Ti，但該文探討的內容也僅限於各介金屬相的鑑定，並未觸及各相的形成順序及成長動力學現象。因此，本研究以 Yang

et al. [5] 與 Robson et al. [20] 所報導的 Ni-Al-Ti 相圖為實驗合金的成分依據，亦即在連結 $\gamma'-\beta-\beta'$ 三相相域的結三角(tie-triangle)中選取適當成分(如圖 1 中的 A 點所示)進行實驗，主要目的在於探討鎳、鋁、鈦混合粉末經加熱反應，各穩定介金屬相形成的順序；另外，從 β 相晶界處析出 γ' 相的成長現象亦在本文中加以討論。

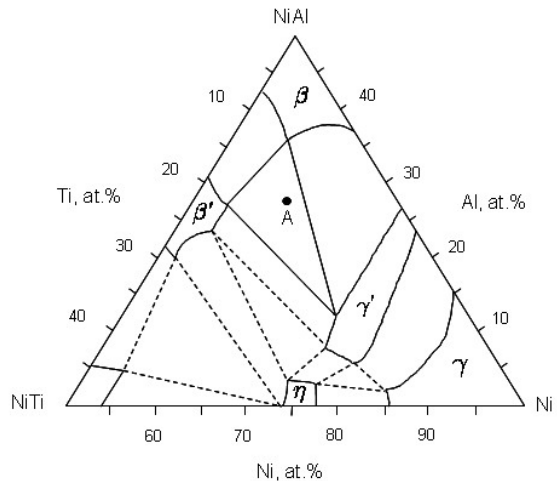


圖 1 在富鎳端於 900°C 等溫的 Ni-Al-Ti 三元相圖 [20]

二、實驗方法

本研究使用的鎳、鋁、鈦粉末是美國 CERAC 公司所製造，它們的純度是 99.9%，平均的粒徑約為 45 μm (-325 mesh)。我們依照 Ni-Al-Ti 三元相圖中連結 $\gamma'-\beta-\beta'$ 三相的結三角內部 A 點 Ni_{60.1}Al_{27.2}Ti_{12.7}(at%) 進行成分調配(圖 1)。使用 Simoloyer® CM01-2T 型水平式旋轉球磨機進行混粉，球磨罐裡的鍍鉻鋼珠與原始粉末的重量比例為 10:1。先把總重量為 100 g 的三種元素粉末裝入鋼製球磨罐中，再以真空泵對球磨罐進行抽真空 40 min，以避免粉末氧化，最後填充氬氣以完成封罐。球磨機轉速設定為 1100 rpm，因為該球磨機的混合/球磨效率比一般的球磨設備高得多，根據以往 MA 合成 $\gamma'-\beta-\beta'$ 三相粉末的經驗顯示[7]，元素粉末經 2 h 球磨後，就開始有合金化而形成新相的跡象，因此，為了避免機械功被大量引入粉體，混粉時間必須縮短，經過數次初步試驗後，球磨時間設定為 15 min。

利用 TA Instruments SDT2960 型 DSC 熱分析儀，以 20°C min⁻¹ 的升溫速率加熱至 1200°C 對混粉進行熱性質分析。粉末的熱處理實驗則是先稱取約 4 g 混合後的粉末置入石英管中，在石英管兩側以石棉塞緊後，置於通有保護氣為氬氣的熱處理爐裡，以 20°C min⁻¹ 的升溫速率加熱到設定的爐溫後，進行持溫 15

min 的熱處理，再將石英管迅速投入冰水中淬火。經過不

同溫度熱處理後的粉末，以 Bruker D8 型 X-ray 繞射儀進行晶體結構分析，操作條件為 Cu k_{α} 射線，電壓 40 kV，電流 20 mA，從 20–90° 實施 2 θ 繞射實驗。熱處理前與熱處理後的粉末試樣先以冷鑲埋方式固定，經研磨拋光後，以光學顯微鏡(對經蝕刻後的試樣)或以 HITACHI S-3000N 型掃描式電子顯微鏡(對未經蝕刻的試樣)進行顯微組織的觀察，其中電子顯微鏡的操作電壓為 15 kV，並以背散式電子模式觀察；另外，使用 JOEL JXA-6400P 電子探針顯微分析儀(EPMA)進行粉末微區的成分分析。

三、結果與討論

3.1 熱分析與相鑑定

圖 2 為經過 15 min 球磨混合後粉末試樣的截面形貌，三種不同元素粉末的外形均呈多角形，粉末的顆粒尺寸、形狀與起始粉末相較並無明顯變化。經由成分分析可清楚地區分各元素粉末，照片裡各粉末的顏色深淺對比也很明顯，其中鎳粉呈現白色，灰色顆粒為鈦粉，深灰色粉末則為鋁粉。混粉經研磨 15 min 的效果，除了使三種元素粉末充分混合外，也使少部分的鎳粉被嵌入硬度比較低的鋁粉中，或使部分的鎳粉與鋁粉相互緊密地接觸著(圖 2)。

為了瞭解鎳、鋁及鈦混粉從室溫經加熱至 1200°C 期間所產生的相變化，我們使用 DSC 熱分析儀對混粉進行熱分析檢測。圖 3 為粉末的 DSC 熱分析曲線，顯示在加熱過程中，總共出現了 4 個吸/放熱反應，個別的反应溫度依序為 636(吸熱)、659(放熱)、870(吸熱)及 1150°C(放熱)。為了進一步瞭解混粉在這四個相變反應的生成物為何，我們將混合後的粉末置入石英管，石英管兩側以石棉塞緊，置入通有氮氣的熱處理爐中，並以 20°C min⁻¹ 的升溫速率(設定此升溫速率是為了與 DSC 實驗中的加熱速率一致)，分別從室溫加熱到比上述四個反應溫度略高的爐溫，即 640、670、875 及 1165°C，進行持溫 15 min

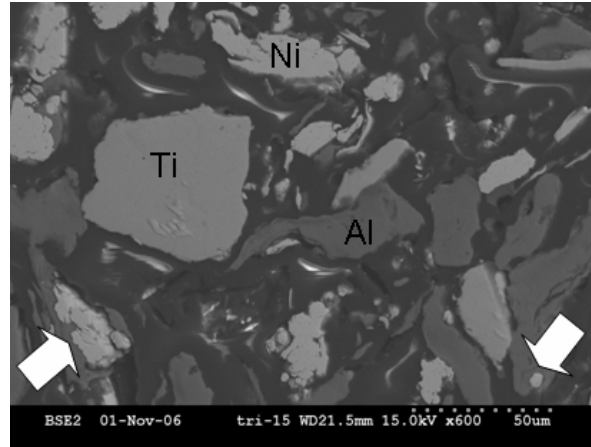


圖 2 鎳、鋁和鈦粉經球磨 混合 15 min 後的 SEM 照片，顯示少部分與鋁粉經球磨後出現緊密接觸(左箭頭)，或鎳粉被包覆於鋁粉內(右箭頭)的情形

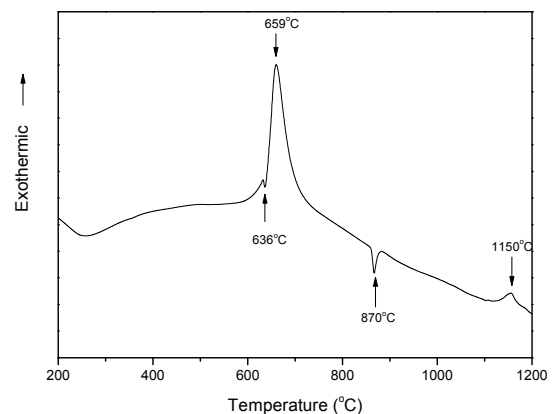


圖 3 鎳、鋁和鈦混粉的 DSC 熱分析曲線

的熱處理，然後把石英管迅速投入冰水中進行淬火，以獲得混粉分別在上述各熱處理溫度的生成物，並藉 X 光繞射實驗對混粉實施相鑑定，作為解釋各吸/放熱反應的依據。

圖 4(a)–(e) 為混粉在熱處理實驗前與在各溫度熱處理 15 min 後的 X 光繞射圖，圖 4(a)為混合 15 min 後，但未經熱處理的混粉 XRD 圖。圖中除了鎳、鋁與鈦三種元素的繞射峰外，並沒有出現其它合金相的繞射峰，這項結果若輔以混粉的外形觀察結果(圖 2)，顯示三種元素粉末經高能量球磨 15 min 後，已達到充分混合的目的，但還不至於讓粉末間因機械力的作用而開始出現合金化的現象。圖 4(b) 為粉末經過 640°C 熱處理 15 min 後的 X 光繞射圖，圖中代表鎳、鋁及鈦元素態的繞射峰已經全部消失，取而代之的主要是在繞射角 $2\theta = 30.9^\circ, 44.3^\circ, 64.3^\circ$ 及 82.2° 的繞射峰，這些分別是 β -Ni(Al,Ti)相的(100)、(110)、(200)及(211)特徵繞射峰(JCPDS 02-1261)，其中(100)為 B2 晶格的

superlattice 繞射峰，這意味著 β 相的 B2 結構中各次晶格(sublattice)裡 Ni 與(Al,Ti)已經開始有序化了。在 640°C 熱處理後，除了形成大量的 β 相外，也有少量的 η -Ni₃Ti- γ' -Ni₃(Al,Ti)-Al₃Ni(JCPDS 02-0416)及 Al₃Ni₂(JCPDS 02-1265)等介穩相產生(圖 4(b)與圖 5)。圖 3 中於 636°C 出現吸熱反應的相變本質，則可藉由 Ni-Al 二元平衡相圖加以釐清。當混粉被加熱至 620°C 附近，雖然該溫度尚未達鎳($T_m = 1453^\circ\text{C}$)或鈦($T_m = 1660^\circ\text{C}$)的熔點，但已經非常接近鋁的熔點(660°C)了，此時鋁原子經由鋁粉與鎳粉的緊密接觸面(圖 2)，或透過自由表面向鎳粉表面進行擴散的現象，隨溫度的上升而愈趨活躍，根據 Ni-Al 相圖，這些在鎳粉表面形成的富鋁層(Al-rich layer)與 Al₃Ni 層，會因吸熱而在 639°C 共晶熔化或分解(圖 6)，我們 DSC 實驗顯示的溫度(636°C)和該反應的溫度十分接近，這說明了在該溫度的相變內容；文獻裡有關以 SHS 合成 β -NiAl 的研究報導也持相同的看法[11,16]。至於在圖 3 裡並沒有在 660°C 顯現因鋁熔化而造成的吸熱反應，其可能的原因是本研究的實驗合金 Ni_{60.1}Al_{27.2}Ti_{12.7} 所含的鋁量原已不多，經加熱擴散而在鎳粉表面形成富鋁 Al(Ni)或 Al₃Ni 的反應，幾乎已耗盡了鋁粉所能提供的鋁量，縱使在反應後仍有殘存微量的鋁，其因熔解而吸熱的效應，也會被隨後因自發反應形成 β 或 γ' 所釋放的大量熱所掩蓋而趨於不明顯(放熱峰出現在非常接近鋁熔點的 659°C，如圖 3)。在我們另一個刻意提高鋁/鎳原子濃度比值為 Al : Ni = 7 : 3 的熱分析實驗結果顯示，除了如

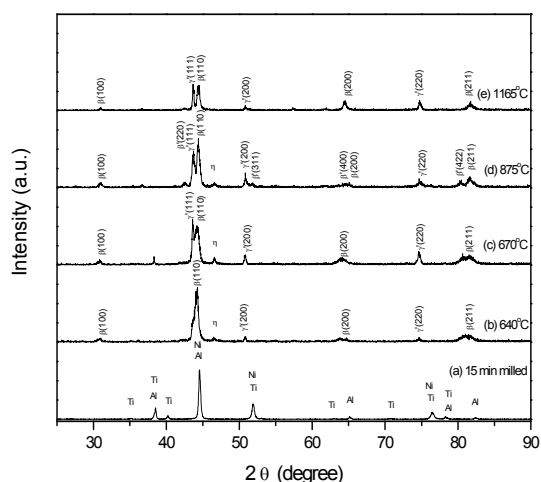


圖 4 未經熱處理和經過不同溫度熱處理 15min 後混粉的 X 光繞射圖

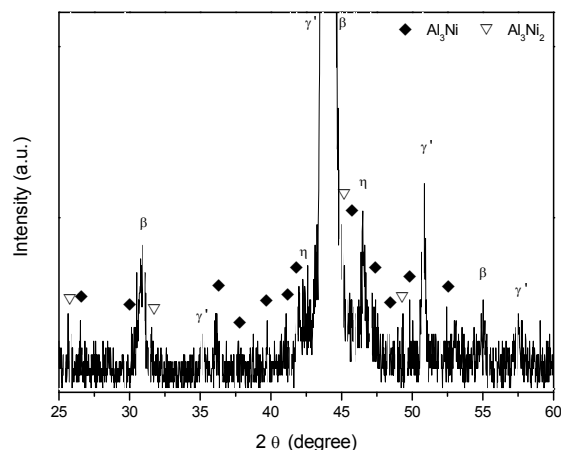


圖 5 鎳、鋁和鈦混粉經過 640°C×15 min 熱處理後的粉末 X 光繞射圖(本圖是圖 4(b)在繞射角 $2\theta = 25 \sim 60^\circ$ 的放大圖)

圖 3 的吸/放熱峰外，在鋁的熔點(660°C) 的確也出現了因熔解反應的吸熱峰，該實驗證實了我們上述的推論。因此，在圖 3 的熱分析曲線裡，從 620 到 640°C 的放熱反應過程應是元素混粉受熱後先形成 Al₃Ni、Al₃Ni₂ 及 η -Ni₃Ti 等介穩相，隨後絕大部份的這些介穩相再進一步反應形成穩定的 Ni(Al, Ti) 與少許的 Ni₃(Al, Ti)相。

至於文獻裡有關實驗條件可能影響在加熱過程中介穩相的生成與否的報導，我們的看法如下。在 Zhu 和 Abbaschian [17] 提到，若大部份自發反應釋放的熱量被鋼質模具吸收了(實驗全程，粉體均以模具壓實著)，即所謂“絕熱不佳”的狀況下，混粉會先形成 Al₃Ni 及 Al₃Ni₂ 等介穩相，需經持續地供給熱量，最後才能形成 NiAl 相；然而在絕熱狀況佳的情況下，鎳、鋁混粉則會直接反應形成 NiAl 相。另外，Miura et al. [14] 指出混粉在低的壓實密度狀態下，其生成介金屬的速率要比高壓實密度者快，該文認為這是因為壓實密度低的粉末試樣提供了相對較多的擴散表面積，使擴散與反應速率增快。反觀本研究的熱處理實驗是以石英管來盛載未經壓實的鬆散混粉，並於管的兩側以絕熱良好的石棉填塞固定，所以粉末間的擴散表面積大，且反應熱的散逸量也低，因此，在加熱初期介穩相即可形成，並迅速地轉變為 β -Ni(Al,Ti)相。

圖 4(c)為混粉完成 670°C 熱處理 15 min 後的 X 光繞射圖。經與 640°C 熱處理試樣(圖 4(b))比較後，顯示除了少許的 Ni₃Ti 相仍然存在， β 相的繞射峰持續增強外，代表 γ' 相的各主繞射峰(JCPDS 09-0097)，如出現在繞射角 $2\theta = 43.8^\circ$ 、 51° 及 74.8° 的(111)、(200)及(220)的強度也增加了，這意味著所生成的 γ' 隨溫度的提高而遞增。因此，比較 640 及 670°C 熱處理後粉末的 XRD 實驗結果，顯示圖 3 熱分析曲線在 620–710°C 溫度範

圍的放熱反應，主要為形成大量的 β 相及較少量的 γ' 相，而共同釋放其生成焓所致。

圖 4(d) 為混粉實施 875°C 熱處理後的 XRD 圖，除了先前形成的 β 、 γ' 與少許殘存的 Ni_3Ti 外，分別在 $2\theta = 43.7^\circ$ 、 51.6° 、 63.5° 及 81° 亦開始出現了 β' - Ni_2AlTi 相 (JCPDS 19-0034) 的 (220)、(311)、(400) 及 (422) 的繞射峰，其中，(311) 為 β' 相 L_{21} 結構的 superlattice 繞射峰。至此，實驗合金裡的三個目標相 (介金屬相)—— β 、 γ' 及 β' 都已先後出現了。圖 3 中發生於 870°C 的吸熱反應究竟是 Al_3Ni 抑或是 Al_3Ni_2 的熔解反應？相關文獻的看法相當分歧 [16-19]，尚待釐清。我們知道，混粉加熱到 640°C 後，粉末內部已形成 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 η - Ni_3Ti 、 β - $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Ti})$ 及 γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 等相 (圖 5)； Ni - Al 平衡相圖所提供的資訊有：鋁/鎳計量比為 3:1 的 Al_3Ni 熔解溫度是 854°C，而非計量比化合物 Al_3Ni_2 相的初熔溫度，則是隨著不同的鋁/鎳濃度比在 854-1133°C 之間變化 (圖 6) [21]，當鎳含量微幅增加，其初熔溫度即快速上升。XRD 結果顯示，當熱處理溫度由 640°C 提高到 670°C 後，粉體裡 Al_3Ni 相的量已經相對地減少許多，意味著加熱有助於反應 (及其產物) 朝著 Ni - Al 相圖富鎳的方向進行，因此，發生於 870°C 吸熱反應是計量比化合物 Al_3Ni 熔解的可能性不高，反而是 Al_3Ni_2 相發生分解反應的可能性較高，至於為何在大範圍的吸熱反應中，主吸熱峰是出現在 870°C 的原因，係本實驗所使用粉末的粒徑較為粗大 (約 45 μm)，在 DSC 量測的有限反應時間裡，較難形成固定鎳/鋁成分比的 Al_3Ni_2 相，且各種成分比例 Al_3Ni 相的量也不會是固定的緣故。

混粉經 1165°C 熱處理後，代表 η - Ni_3Ti 及 β' - Ni_2AlTi 兩相的 X 光繞射峰全部消失 (圖 4(e))。其中 η 相原本就不是「目標相」，它在 1165°C 高溫發生相變而分解固不難理解；但 β' 消失的原因就必須從相圖中各相域是溫度的函數來加以解釋。Hsiung [22] 曾研究 γ' - β - β' 三相合金在 900、1000 與 1100°C 經長時間熱處理後各相成分的變化情形，發現 γ' 相的頂角成分變化不大，但 β 及 β' 的相域會逐漸擴大，使得結三角的 β 與 β' 的頂角隨著溫度上升而相互接近 (圖 7)，該結三角隨溫度上升而縮小且偏移的現象，使得原本座落於結三角 (三相共存區域) 內部的本實驗合金 (圖 7 中的 A 點)，隨著熱處理溫度上升至

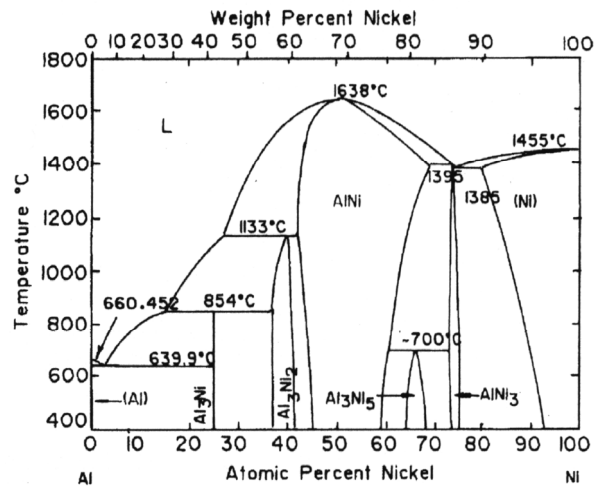


圖 6 Ni-Al 二元相圖

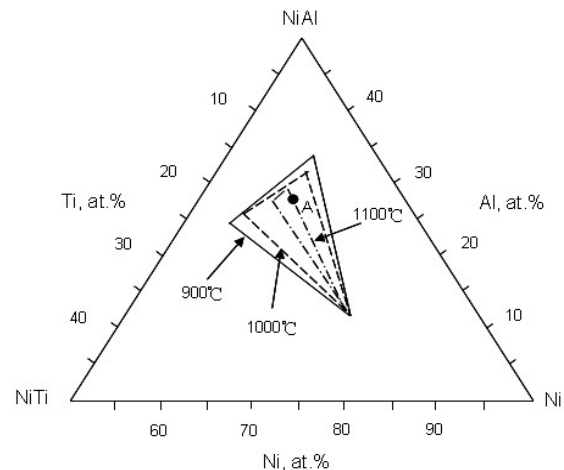


圖 7 經 900°C × 1000 h、1000°C × 2730 h 及 1100°C × 100 h 高溫長時間熱處理後，連結 γ' - β - β' 三相相域的結三角頂點成分的變化情形，本實驗中混粉的成分標示為 A 點

1165°C 時，其成分位置已經非常接近 $\gamma' + \beta + \beta'$ 結三角與 $\beta + \gamma'$ 兩相相域的邊界。根據分析多相合金裡各相佔有率 (phase fraction) 的槓桿原理 (lever rule)，遠離 $\beta + \gamma'$ 邊界的 β' 相，在此溫度應逐漸分解而消失，而相變成為 β 與 γ' 。

至於圖 3 中發生於 1150°C 附近的放熱反應，可能是 Al_3Ni_2 分解，並與仍未反應的鎳繼續反應生成 NiAl ，而釋出熱的緣故。綜合上述熱分析與 XRD 的實驗結果，混粉在加熱的過程裡，除出現若干介穩相外，三個主要且穩定的相其形成的先後順序為 β - $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Ti})$ 、 γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 及 β' - Ni_2AlTi ；若不考慮鈦對 β 與 γ' 的影響，文獻資料顯示 β - NiAl 與 γ' - Ni_3Al [23] 及 β' - Ni_2AlTi [24] 三種相的生成焓分別是 -73.22、-45.6 及 -9.7 kJ mol^{-1} ，因此，在沒有刻意施加大量機械力給

混粉的實驗條件下，各相形成順序依其生成焓的多寡而排列亦屬合理；另外，值得一提的是這個順序和我們過去以 MA 製程研究的結果是一致的[7]。

3.2 顯微組織

在熱處理後，混粉間因燒結而稍有團聚現象，但置於研钵中以杵輕搗即可分散。整體而言，熱處理粉末的顯微組織，均可與 DSC 及 XRD 的實驗結果相互呼應。圖 8(a)為經 640°C×15 min 熱處理的試樣，試樣裡不存在未反應的鎳、鋁、鈦純元素顆粒，所有混粉大部分已相變成為 β -Ni(Al,Ti) (從 XRD 繞射圖可獲得證實)。另外，在 β 晶界已有少許 γ' 相析出。經過 670°C×15 min 熱處理，顯示 γ' 持續沿著 β 的晶界成長，並逐漸將 β 的晶粒包圍起來(圖 8(b))，此時 γ' 相的厚度約為 1 μm 。經 875°C×15 min 熱處理後的 γ' 相，其厚度已達 2 μm (圖 8(c))；XRD 實驗結果顯示 (圖 4(d))，混粉在這個溫度的顯微組織，除了大部分是具 B2 有序結構的 β 外，各元素應曾經再次有序化 (re-ordering) 的過程，在 β 裡析出 L2₁ 結構的 β' -Ni₂AlTi，但由於反應時間短， β' 析出量太少，故無法以 SEM 觀察到。當熱處理溫度持續升高至 1165°C， γ' 的厚度已近 5 μm (圖 8(d))；綜觀上述實驗結果，顯示 γ' 隨著熱處理溫度提高，而有逐漸成長的趨勢。

為了探討 γ' 隨溫度升高而成長的現象，我們進行一系列有關的實驗， γ' 的成長厚度隨熱處理溫度與熱處理時間的變化情形如表 1 所示，

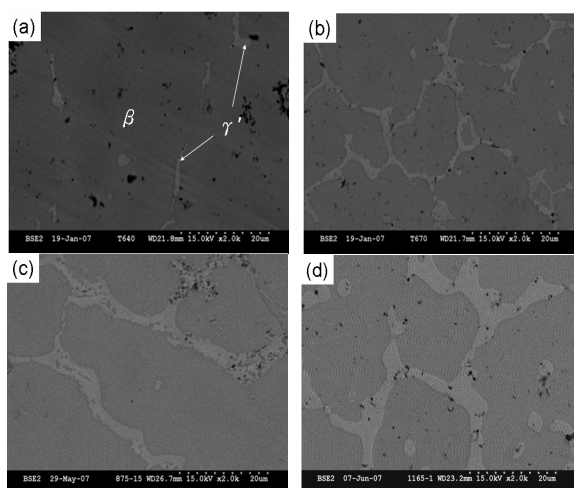


圖 8 混粉在下列各溫度熱處理 15 min 後的 SEM 金相照片 (a) 640°C；(b) 670°C；(c) 875°C；(d) 1165°C

表中的數據將作為定量探討 γ' 成長動力學的依據。我們將混粉加熱至不同熱處理溫度，並分別持溫 15 min 或 1~4 h 後，實施淬火，並以 SEM 進行顯微組織觀

察，從照片裡可觀察到 γ' 的厚度在各種不同的熱處理溫度，均隨著熱處理時間的增長而有明顯成長的趨勢 (圖 9-11)；其中，圖 10 係顯示熱處理溫度為 875°C 的情形，當熱處理時間從 15 min 延長到 1~4 h，即可觀察到 β 基地相裡已析出了典型的 Widmanstätten 組織。從 XRD 圖的結果 (圖 4(d)) 與 SEM 照片 (圖 10(b)-(d)) 推論該組織為 β' 相；另外，Widmanstätten 組織的出現，與 Polvani et al. [4] 所觀察到 β' 會沿著基地 β 相固定的結晶平面與方向而析出的報導也是吻合的。從相圖熱力學的觀點而言，成分位於結三角內部的任何合金，隨著長時間的熱處理，理應逐漸趨向 γ' - β - β' 三相平衡共存，混粉在 640 與 670°C 處理後， β 與 γ' 已先後形成，因此在 875°C 處理後，從 β 基地內析出的新相應可確定為 β' 相。當熱處理溫度升高到 1165°C 時，除了 γ' 相的厚度持續增加外，原本在 β 相基地中具有 Widmanstätten 組織的 β' 相卻消失了 (圖 11)。造成 β' 相消失的原因，為結三角的面積隨溫度升高而縮小，三角形的三個邊裡，用以連結 β 及 β' 兩相相域的邊長明顯變短了，使得 A 點的位置落於 (或接近於) β 及 γ' 的雙相共存區 (圖 7)，因此 β' 會持續分解而形成 β 與 γ' 。

3.3 γ' -Ni₃(Al,Ti)相的成長動力學分析

在前兩節中我們依照 DSC 實驗結果，讓混粉在各個反應的溫度實施短時間 (15 min) 的熱處

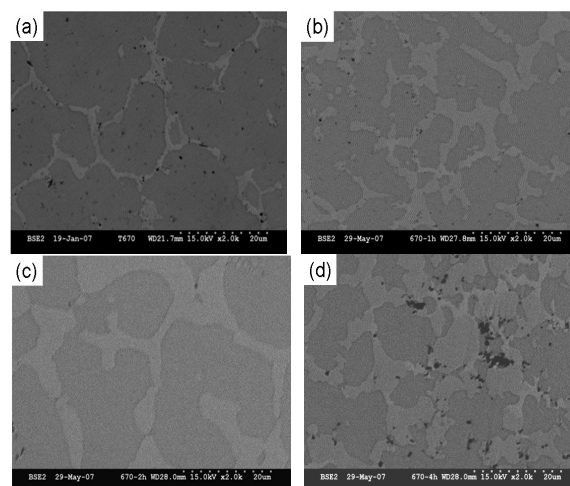
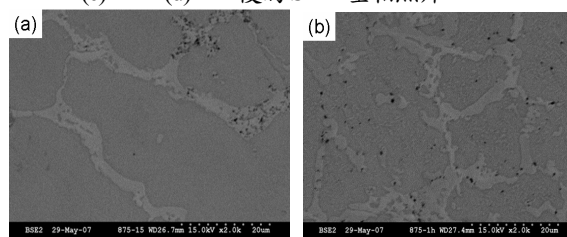


圖 9 混粉經 670°C 熱處理 (a) 15 min；(b) 1 h；(c) 2 h；(d) 4 h 後的 SEM 金相照片



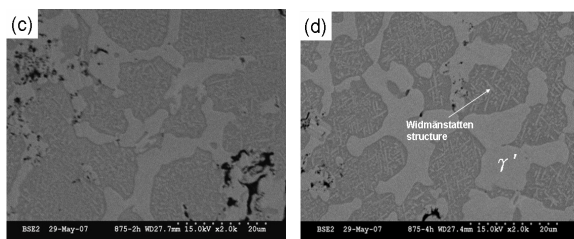


圖 10 混粉經 875°C 熱處理 (a)15 min ; (b) 1 h ; (c)2 h ; (d)4 h 後的 SEM 金相照片

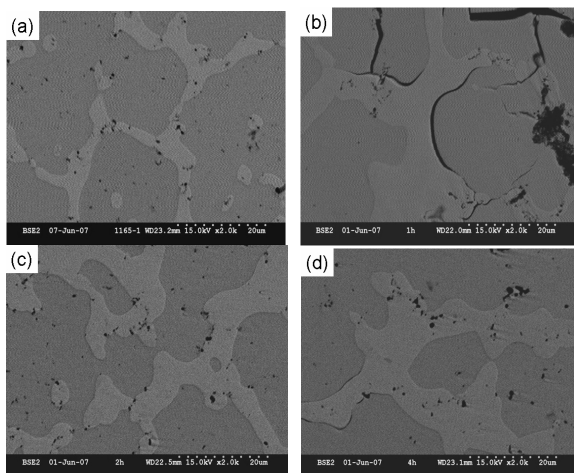


圖 11 混粉經 1165°C 熱處理 (a)15 min ; (b) 1 h ; (c) 2 h ; (d)4 h 後的 SEM 金相照片

理，以顯微照片與 XRD 實驗分析了粉末裡所呈現的相，並以 Ni-Al-Ti 相圖說明上述實驗的結果；本節則將納入熱處理時間的變數，來進行 γ' 相的成長動力學分析。

γ' 相在不同熱處理溫度的成長反應常數 k ，可由表 1 的實驗數據與公式 $x^2 = kt$ 求得 (如圖 12(a))；其中 x 表示 γ' 相的成長厚度； t 是熱處理的時間； k 為 γ' 相的成長反應常數。假設在擴散過程中，反應速率是有限的，則我們可以利用 Arrhenius 關係式來求得擴散因子及擴散活化能；Arrhenius 關係式如下：

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

其中， Q 為擴散活化能； R 為理想氣體常數； T 為絕對溫度； k_0 為擴散因子。

表 1 在下列各溫度經不同時間熱處理的混粉裡， γ' -Ni₃(Al,Ti) 相的平均成長厚度值 (μm)

熱處理溫度(°C)	熱處理時間			
	15 min	1 h	2 h	4 h
670	1.30	2.15	3.28	3.78

875	3.17	4.10	4.77	5.29
1165	4.48	5.68	6.67	7.37

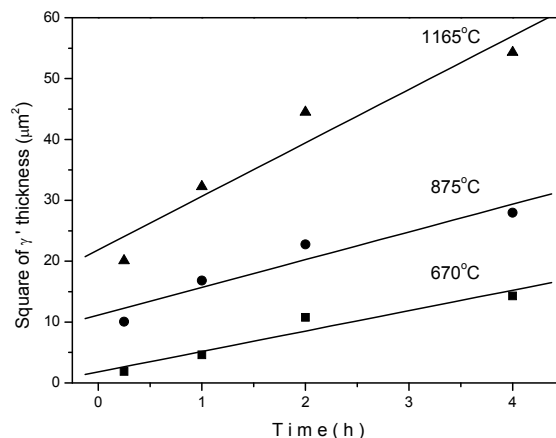


圖 12(a) 混粉分別在 670、875 及 1165°C 熱處理 15 min 或 1~4 h 後，粉體裡 γ' 相的成長厚度與熱處理時間的關係圖

圖 12(a) 為混粉經過不同溫度及時間的熱處理後，所測得 γ' 的厚度平方值隨熱處理時間的變化情形，圖中顯示熱處理時間在小於 2 h 時， γ' 成長的厚度隨時間呈線性增加，當熱處理時間持續增長後， γ' 成長速率逐漸趨於緩慢。上述現象表示 γ' 與其他兩相 (β 及 β') 的佔有率已逐漸趨近平衡值了。因此，將圖 12(a) 中將各實驗數據以線性的關係加以處理，其分析的結果可解讀為 γ' 在所探討溫度範圍內的平均成長速率。

經過不同溫度及持溫時間的熱處理後，可藉由 Arrhenius 關係式得到 γ' 沿著 β 晶界成長的擴散因子 $k_0 = 8.487 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 與擴散活化能 $Q = 43.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ (圖 12(b))。過去研究介金屬經不同擴散模式成長所需活化能的相關文獻中，Watanabe et al. [25] 指出擴散溫度低於 1100°C 時， γ' 相是從 Ni/ β -NiAl 介面經晶界擴散而析出，其成長所需的擴散活化能為 47 kJ mol⁻¹；當處理溫度高於 1100°C 以上，活化能則提高為 294 kJ mol⁻¹。造成活化能隨溫度升高而大幅提高的現象，歸因於低溫熱處理所提供的能量不足以支持體擴散的進行，所以 γ' 相的成長是原子通過 Ni/NiAl 介面所形成 γ' 的晶界進行擴散，此種利用晶界擴散而達到新相成長所需的能量較低，但成長速率也較慢。當熱處理溫度提高到某溫度以上時，所提供的能量已足夠讓材料內部產生更多容易移動的空孔，藉由該空孔的遷移來完成新相成長的擴散模式稱為體擴散，驅動體擴散要比驅動晶界擴散需要較多的能量，其成長速率也比晶界擴散快。換言之，在低溫時，以晶界擴散為

主的擴散行為，隨著溫度升高，將逐漸被體擴散模式取代，而體擴散成長速率也會大於晶界擴散成長速率。由於本研究以 670 與 875°C 的實驗值，經計算得到的活化能 $Q = 43.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ 與 Watanabe et al. 報導晶界擴散模式所需的活化能 47 kJ mol^{-1} 非常接近；此外，在 640°C 熱處理粉末的金相顯微組織，也顯示 β 晶界處確實析出了許多細小的 γ' 晶粒（圖 13），其中已有部分的 γ' 連結成長為網狀的結構，這些證據顯示本研究的 γ' 相成長模式與 Watanabe et al. 所提出的觀點相符，因此，混粉於 640、670 與 875°C 熱處理時，從 β 相晶界析出 γ' 相的成長模式為晶界擴散；至於 Watanabe et al. 認為 1100°C 為兩種擴散模式的分水嶺溫度，這點和本研究分析結果也頗為一致，由於在 670 與 875°C（兩溫度均低於 1100°C）， γ' 是以相同的成長模式生長，因此在圖 12(a) 中，混粉在上述兩個溫度熱處理時，代表 γ' 厚度變化的兩條直線也因此具有相近的斜率值；而在 1165°C 時， γ' 的相成長模式已由晶界擴散轉變為體擴散為主，所以在 1165°C γ' 成長分析線的斜率（成長速率）會比 670 與 875°C 成長分析線的斜率來得大。

成分位於結三角內部的任何合金(包括本研究的 A 合金)，經過熱處理後，最終勢必會形成 γ' 、 β 及 β' 三相，由前述的實驗結果可知 γ' 是由 β 的晶界析出，並持續往 β 基地內部成長，其成長速率隨時間增長而逐漸趨緩，此一成長趨緩的趨勢，會持續到鎳、鋁及鈦三種元素分別在各相裡都具有相同的化學勢(chemical potentials)， γ' 相才會停止成長。透過各元素原子為達到在各相裡擁有同樣的化學勢，而驅使原子朝向平衡濃度擴散的觀點，來理解 γ' 的成長過程。EPMA 成分分析的實驗結果顯示，實驗過程中 β 基地相的成分變動範圍是 $\text{Ni}_{57-62}\text{Al}_{26-30}\text{Ti}_{10-12}$ ，而 γ' 相的成長是由於 $\text{Ni}_{68-73}\text{Al}_{11-14}\text{Ti}_{12-17}$ ，隨著熱處理溫度提高與時間增長， β 基地的成分為了趨向於結三角 β 角落的平衡成分 $\text{Ni}_{56.5}\text{Al}_{35.9}\text{Ti}_{7.6}$ ，會驅使多餘

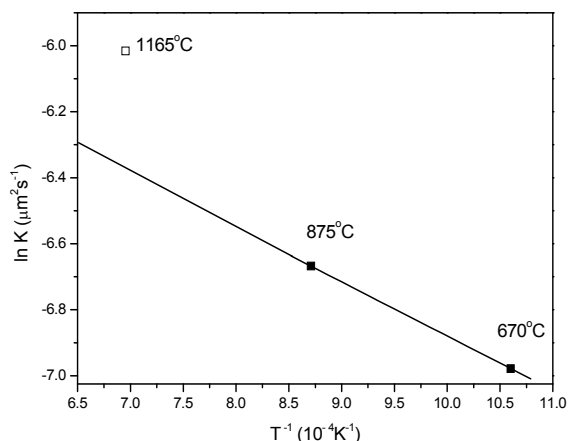


圖 12(b) 按照 Arrhenius 方程式，以求取 γ' 相擴散

活化能 Q 的分析圖

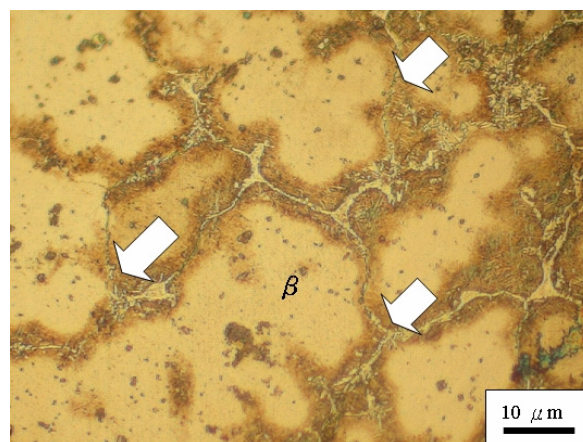


圖 13 鎳、鋁和鈦混粉經過 640°C×15 min 熱處理後的光學金相照片，顯示細小的 γ' （箭頭指示處）沿著 β 的晶界成長

的鎳原子往 γ' 相擴散，使得 γ' 朝向 β 成長；基於同樣的理由，若比較 β 與 γ' 兩相中鋁的含量，可知 γ' 的鋁原子濃度相對較低(11~14 < 26~30 at%)，但已經非常接近 γ' 相平衡成分 $\text{Ni}_{72.7}\text{Al}_{12.9}\text{Ti}_{14.4}$ 鋁的濃度 (11~14 vs. 12.9 at%)。此時， γ' 的鋁含量只足夠和來自 β 的鎳原子反應形成新的 γ' 相，使 γ' 繼續成長，根本無法再提供額外的鋁原子，使其朝 β 方向擴散，從這個角度看成長的過程，也顯示應該是持續消耗 β 以維持 γ' 的成長。

四、結 論

- (1) 將鎳、鋁及鈦混合粉末以 $20^\circ\text{C min}^{-1}$ 升溫速率加熱至 1200°C 期間，在 620–640°C 的熱處理溫度範圍，混合粉末之間會先形成 Al_3Ni 及 Al_3Ni_2 等介穩相；當溫度上升至 640°C 以上，則大部份的介穩相消失，進而形成穩定的介金屬 β -Ni(Al,Ti) 相，其次形成的穩定相為 γ' -Ni₃(Al,Ti)，最後則為 β' -Ni₂AlTi，這些相形成的順序與 MA 製程的結果是一致的。
- (2) 鎳、鋁及鈦混合粉末經過熱處理後，所生成的 γ' 相是沿著 β 相晶界擴散成長，且 γ' 相會隨著熱處理溫度的升高及持溫時間的增長而增加。在 670 與 875°C， γ' 相成長的擴散因子 $k_0 = 8.487 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，擴散活化能 $Q = 43.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，表示 γ' 是以晶界擴散模式來進行成長；在 1165°C 時， γ' 的成長則是以體擴散為主。

致 謝

感謝中山科學研究院材料暨光電研究所鄭榮瑞副所長、薄慧雲組長及林於隆博士提供高能量球磨機；同時感謝周青陸學長協助申請 DSC、XRD 等檢測設備。

參考文獻

- [1] Deevi, S. C., and Sikka, V. K., "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing and applications," *Intermetallics*, Vol. 4, No. 5, pp. 357-375, 1996.
- [2] Liu, C. T., White, C. L., and Horton, J. A., "Effect of boron on grain-boundaries in Ni_3Al ," *Acta Metall.* Vol. 33, No. 2, pp. 213-229, 1985.
- [3] Lee, D., and Santella, M. L., "Thermal aging effects on the mechanical properties of as-cast Ni_3Al -based alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 428, No. 1-2, pp. 196-204, 2006.
- [4] Polvani, R. S., Tzeng, W. S., and Strutt, P. R., "High temperature creep in a semi-coherent NiAl - Ni_2AlTi alloy," *Metall. Trans. A*, Vol. 7, No. 1, pp. 32-40, 1976.
- [5] Yang, R., Saunders, N., Leake, A. J., and Cahn, R. W., "Equilibria and Microstructural evolution in the $\beta/\beta'/\gamma'$ region of the Ni-Al-Ti system: Modelling and Experiment," *Acta Metall. Mater.*, Vol. 40, No. 7, pp. 1553-1562, 1992.
- [6] Hsiung, L. C., and Bhadeshia H.K.D.H., "Thermodynamically Stable β - $[\text{Ni}(\text{Al,Ti})]$ - β' - $[\text{Ni}_2\text{AlTi}]$ - γ' - $[\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})]$ Metal-Metal Composites," *Metall. Trans. A*, Vol. 26, No. 7, pp. 1895-1903, 1995.
- [7] Sheu, H. H., Hsiung, L. C., and Sheu, J. R., "Synthesis of multiphase intermetallic compounds by mechanical alloying in Ni-Al-Ti system," *J. Alloys Comp.*, 2008. (in press)
- [8] Alman, D. E., and Stoloff, N. S., "Powder fabrication of monolithic and composite NiAl ," *Inter. J. Powder Metall.*, Vol. 27, No. 1, pp. 29-41, 1991.
- [9] Kaysser, W. A., Laag, R., Murray, J. C., and Petzow, G. E., "Improvement of P/M- NiAl by Ti and Nb additions," *Inter. J. Powder Metall.*, Vol. 27, No. 1, pp. 43-49, 1991.
- [10] Ferreira, P. I., and Neto, M. L., "Reactive sintering of NbAl_3 ," *Inter. J. Powder Metall.*, Vol. 30, No. 3, pp. 313-321, 1994.
- [11] Dong, S., Hou, P., Yang, H., and Zou, G., "Synthesis of intermetallic NiAl by SHS reaction using coarse-grained nickel and ultrafine-grained aluminum produced by wire electrical explosion," *Intermetallics*, Vol. 10, No. 3, pp. 217-223, 2002.
- [12] Minay, E. J., Mcshane, H. B., and Rawlings, R. D., "The hot extrusion reaction synthesis of nickel aluminide alloys," *Intermetallics*, Vol.12, No. 1, pp. 75-84, 2004.
- [13] Farber, L., Klinger, L., and Gotman, I., "Modeling of reactive synthesis in consolidated blends of fine Ni and Al powders," *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 254, No. 1-2, pp. 155-165, 1998.
- [14] Miura, S., Terada, Y., Suzuki, T., Liu, C. T., and Mishima, Y., "Thermal conductivity of Ni-Al powder compacts for reaction synthesis," *Intermetallics*, Vol. 8, No. 1, pp. 151-155, 2000.
- [15] Kopit, Y., "The ability of system based on Ni, Al and Ti to be synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)," *Intermetallics*, Vol. 9, No. 5, pp. 387-393, 2001.
- [16] Biswas, A., and Ray, S. K., "Comparison between the microstructure evolutions of two modes of SHS of NiAl : key to a common reaction mechanism," *Acta Mater.*, Vol. 52, No. 2, pp. 257-270, 2004.
- [17] Zhu, H. X., and Abbaschian, R., "Reactive processing of nickel-aluminide intermetallic compounds," *J. Mater. Sci.*, Vol. 38, No. 18, pp. 3861-3870, 2003.
- [18] Zhu, P., Li, J. C. M., and Liu, C. T., "Combustion reaction in multilayered nickel and aluminum foils," *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 239-240, pp. 532-539, 1997.
- [19] Huneau, B., Rogl, P., Zeng, K., Schmid-Fetzer, R., Bohn, M., and Bauer, J., "The ternary system Al-Ni-Ti part I: Isothermal section at 900°C ; Experimental investigation and thermodynamic calculation," *Intermetallics*, Vol. 7, No. 12, pp. 1337-1345, 1999.
- [20] Robson, J. D., Duvauchelle, N., Lugan, A., Street, J., and Bhadeshia, H.K.D.H., "Optimisation of a multiphase intermetallic metal-metal composite material," *Mater. Sci. Tech.*, Vol.17, No. 2, pp. 333-337, 2001.
- [21] Massalski, T. B., "Binary alloy phase diagram," in *ASM Handbook* Vol. 3, ASM International, p. 183, 1990.
- [22] Hsiung, L. C., *Thermodynamically Stable Metal-Metal-Composites (MeMeC)*, Ph.D. Thesis, Cambridge University, UK, 1996.
- [23] Garces, J. E., and Bozzolo, G., "Determination of structural alloy equilibrium properties from quantum approximate methods," *Phys. Rev. B*, Vol. 71, No. 1, pp. 1-10, 2005.
- [24] Burton, B. P., Osburn, J. E., and Pasturel, A., "Theoretical calculations of the NiAl-NiTi phase diagram based on first-principles linear-muffin-tin-orbital and full-potential linearly-augmented plane-wave cohesive-energy calculations," *Phys. Rev. B*,

Vol. 45, pp. 7677-7683, 1992.

- [25] Watanabe, M., Horita, Z., and Nemoto, M.,
“Analytical electron microscopy study of
diffusion-bonded multiphase system,” *Interface Sci.*,
Vol. 4, No. 2, pp. 229-241, 1997.