

內造法製作鎳鋁介金屬基複合材料及其機械性質之研究

* 蔡欣瑩 朝春光

交通大學材料科學與工程研究所

(NSC89-2216-E009-029)

本研究係以擠壓鑄造法製作 NiO/Al 金屬基複合材料，然後再進行不同溫度的熱處理，以期能內造生成含有 Al₂O₃ 強化相的 Ni-Al 介金屬基複合材料。根據示差熱分析的結果顯示，以純 Al 為基材，不同 NiO 的體積分率，其第一反應的活化能相差頗大，分別是 166.80 及 237.95 kJ/mole，最後形成的複合材料亦不同，NiO-40(NiO 40 vol%) 是 NiO/Ni/Ni₂Al₃/Al₂O₃ 複合材料，NiO-20(NiO 20 vol%) 是 NiO/Ni/NiAl₃/Ni₂Al₃/Al₂O₃ 複合材料。此外在 1200 °C 熱處理後，NiO/Ni/Ni₂Al₃/Al₂O₃ 之介金屬基複合材料的熱膨脹係數為 10.8 μm°C⁻¹，硬度可達 602 Hmv，密度則為 4.89 g/cm³。

關鍵詞：擠壓鑄造法、Ni₂Al₃、Al₂O₃

1、前言

目前用在航太工業上，具有高熔點，高強度，低密度以及抗腐蝕性佳的材料中，除了鈦合金、鎳基超合金之外，鎳鋁介金屬化合物(Intermetallic Compound)及其複合材料亦極受重視。原因是鎳鋁介金屬化合物具有高熔點，密度只有鎳基超合金的 2/3，卻有高於鎳基超合金 3~8 倍的熱傳導性，高溫時抗氧化性亦佳，因此常在高溫的結構材料上應用。強化介金屬基複合材料的製程常用的有反應燒結法^{[1][2]}、自發性高溫燒結法^{[3][4]}、熱壓法^[5]、熱擠壓法^[6]、熱均壓法^[7]。以上這些方法都需要較長的時間，以期能將粉末顆粒均勻的混合，且必須在高溫、高壓狀態下，才能得到緻密的複合材。在粉末混合的過程中，金屬顆粒的表面很容易形成氧化膜，造成介面反應的困難。NiAl 在室溫時，破裂韌性大約為 4~6 MPam^{1/2}，但 Kumar^[8] 等人發現，加入約 15 vol% 的 Al₂O₃ 顆晶，可提高其破裂韌性至 9 MPam^{1/2}；而台灣大學材料研究所 Tuan^[9] 等人，研究得到當 NiAl 介金屬材料中含有 20 vol% 的 Al₂O₃ 時，其 NiAl-Al₂O₃ 複合材料的破裂韌性可高達 15 MPam^{1/2}，彎曲強度則可達 900 MPa。但是早期製作 NiAl-Al₂O₃ 複合材料，大多是以 NiAl 粉末及 Al₂O₃ 粉末混合後，再施以高溫高壓燒結。此法不但製作成本高，且粉末之混合不易均勻，NiAl 及 Al₂O₃ 之間的鍵結不強，裂縫易從兩相的介面產生，使得機械性質大幅降低。最近由 Jones、Burlitch 等人及 Florida 大學^{[10][11][12]} 的研究發現，若以 NiO 及 Al 的粉末混合後，經 NiO 與 Al 之間的反應可得到緻密的 NiAl-Al₂O₃ 複合材料。而且如果 Al₂O₃ 呈網狀結構，則其破裂韌性亦可達到 16 MPam^{1/2}。本實驗則是結合擠壓鑄造及 SHS(Self-Propagating High Temperature Synthesis)，內造含有 Al₂O₃ 強化相的 Ni-Al 系介金屬複合材料。應用此法所做成的預型體，基本上為一 NiO/Al 金屬基複合材，其加工成形性優於粉末冶金法，且溫度較低，不須真空設備，沒有氧化膜的問題。生成介金屬時所需的能量，可由本身化學反應所產生的熱來提供，是一種經濟、快速且具有乾淨界面的製造方法。但此 SHS 反應時會釋出大量的熱，且反應速率快，不易控制生

成相。本實驗以 NiO 粉末加 Al 利用不同條件的熱處理，觀察所得到的微觀組織上的變化及熱分析的結果，來探討系統的反應機制。

2、實驗方法

2.1 預型體的製作

本實驗中所使用的 NiO 粉末為 SHOWA Chemical Inc. 所製造編號 1410-1750，廠商所提供之資料為：純度 99.8%，平均粒徑大小為 2 μm。實驗中所用的鋁則為純鋁。

由於 NiO 粉末不易成型，故在模具中預先放入裁量好適當尺寸的鋁箔紙，再將適量的 NiO 粉末放入鋁箔紙內，以油壓成型機，以 44.5 N/mm² 的壓力，持壓 10 分鐘成型，製作成體積為 40 x 25 x 10 mm³ 之預型體，體積分率則控制在 20% 及 40% (此處所指之體積分率是為 NiO 粉末在預型體總體積內所佔的體積百分率)，樣品編號為：NiO-20 及 NiO-40。

2.2 擠壓鑄造

首先，將預型體放入模穴中預熱，450 °C，10 分鐘後，倒入 770 °C 熔融的鋁湯。壓鑄的壓力為 68 MPa，壓鑄時間 60 秒，水淬至模溫 270 °C，退模。

2.3 熱處理

將擠壓鑄造後的鑄件，以砂輪切割機粗切，切割時須注意試片的冷卻，以免切割時的高熱發生劇烈反應。再以鑽石切割機切割至約 10 x 5 x 1 mm 大小。將試片包埋於 Al₂O₃ 粉末中並放於 Al₂O₃ 陶瓷管內。使用空氣爐，以 5 °C/min 的加熱速率，由室溫分別加熱至 750 °C、900 °C、1000 °C、1200 °C 等四種不同溫度後，保持溫度 1 小時，然後爐冷至室溫。熱處理後的樣品進行微觀組織、X-Ray 繞射、熱分析、熱膨脹係數、硬度、

密度的量測。

3、結果與討論

3.1 微觀組織

圖 1 則為樣品 NiO-40 經過 750、900、1000、1200 °C 熱處理後的 BEI 影像圖中最亮的部分是 NiO 顆粒中被還原出來的 Ni，而最黑且呈網狀型態的是 Al₂O₃ 沿著 NiO 顆粒邊緣生成，溫度愈高愈厚，在原來 Al 基地中也有 Al₂O₃ 生成；灰色部分則是 Ni₂Al₃，如圖中所示。圖 2 是樣品 NiO-20 在經過溫度 750、900、1000、1200 °C 熱處理後的 BEI 影像。黑色為 Al₂O₃，灰色則為 NiAl₃ 相，並且包含了灰白色的 NiO 及白色的 Ni，如圖中箭頭所指。在經過 1200 °C 熱處理後，樣品中含有 Al₂O₃、Ni₂Al₃、NiAl₃ 及較少量的 NiO。由於 NiO-20 中 NiO 的體積分率 (20 vol%) 較 NiO-40 (40 vol%) 低，因此被還原生成的 Ni 相對的減少。

3.2 X-Ray 繞射相鑑定

圖 3 是試片 NiO-40 擠壓鑄造後及分別做 750 °C、900 °C、1000 °C、1200 °C 持溫 1 小時熱處理後的 X-Ray 繞射圖譜。由圖中顯示擠壓鑄造後的試片，並沒有量測到新的相產生，只有基材 Al，以及 NiO 兩相。在 900 °C 時，則有 3 個新的相生成，分別是少量的 Ni、Ni₂Al₃ 及 Al₂O₃。經過 1200 °C 熱處理後，可見 Ni 的量略為減少，Ni₂Al₃ 及 Al₂O₃ 相的量有少許增加，且包含 NiO 相。我們期望藉由熱處理恆溫時間的加長，能使 Ni 慢慢的生成，並由擴散使 Ni₂Al₃ 轉變成 NiAl 相。但是由微觀組織的觀察得知，恆溫時間加長，被還原的 Ni 其量會增加，但都殘留在 NiO 顆粒內。

圖 4 是 NiO-20 試片，經與 NiO-40 試片相同熱處理後的 X-Ray 繞射圖比較。在 900 °C 持溫 1 小時後，除了有 Ni₂Al₃ 及 Al₂O₃ 相的生成外，尚有許多 NiAl₃ 相。由於所含的 NiO 體積分率較小，所以即使經過 1200 °C，1 小時持溫之後，依然存有 NiAl₃ 相，因沒有足夠的 Ni 使 NiAl₃ 完全變態為 Ni₂Al₃，因此在冷卻到 NiAl₃ 的共晶溫度時，NiAl₃ 相又慢慢晶出。

3.3 熱分析

圖 5、6 分別為試片 NiO-40，NiO-20 之示差分析曲線圖。圖中顯示擠壓鑄造後的樣品，以不同的升溫速率加熱至 1200 °C 時，二個樣品皆得到含有一個吸熱峰及兩個放熱峰的示差熱分析曲線圖。本實驗中 DTA 曲線圖與文獻上的 DTA 圖相較，少了 NiAl₃ 形成時的放熱峰 (640 °C) 及共析時的吸熱峰 (854 °C)。因為文獻上的製程多為粉末冶金法，而本實驗則是以擠壓鑄造後的樣品作分析。但在擠壓鑄造的製程中，當熔融的鋁湯被快速浸入 NiO 的預型體中，鋁湯的溫度依然在液相線以上，此時 NiO 與 Al 的界面已形成鎳鋁的化合物，所以並無生成 NiAl₃ 的放熱峰。

為探討本實驗中的相變態的活化能及機制，乃採用非恆溫法。以不同的升溫速率來加熱試片，得到不同的 T_p (Peak Temperature) 值。在 10 °C / min ~ 30 °C / min 的升溫速率中，結果如圖 5-6，發現所有的 T_p 會因升溫速率的增加，而往高溫移動，T_p 會隨著升溫速率產生變化，表示本實驗為擴散反應。

一般晶體的成核、成長可用 Johnson-Mehl-Avrami Equation (JMA Equation) 來描述^[13]：

$$\ln(1 - \alpha) = -(kT)^n$$

$$k = AN \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

其中 α 是時間 t 時結晶相的體積分率， k 為與溫度相關 (Temperature Dependent) 的速率常數； n 代表 Avrami 常數，與成長機構有關； E_c 為結晶活化能； N 為成核數； R 為氣體常數； T 為操作之絕對溫度。

在過去數十年中，非恆溫熱分析法 (Non-Isothermal Thermoanalytical) 已被廣泛應用於相變態結晶動力學的研究上^{[14][15][16][17]}。

對實驗數據的熱分析模型，公式如下：

Kissinger Equation：

不同的示差熱分析儀 (DTA) 的實驗，升溫速率不同，會導致 DAT 曲線有所變化。這種變化包含 T_p (Peak Temperature) 的位移與曲線面積的改變，可由非恆溫熱分析法的理論觀點加以解釋。Kissinger^[17] 認為升溫速率與 T_p 有下列關係，此關係式稱為 Kissinger Equation：

$$\ln\left[\frac{\phi}{T_p^2}\right] = -\frac{E_{ck}}{RT_p} + const.$$

該式中，T_p 是 DTA 曲線中放熱峰的 Peak Temperature， ϕ 為實驗進行中，示差熱分析儀的加熱速率， E_{ck} 則為經由 Kissinger Equation 所求得之相變態活化能。藉進行不同升溫速率的 DTA 實驗，可獲得不同的 T_p 值，以 $\ln(\phi/T_p^2)$ 對 $1/T_p$ 作圖，可得到斜率 $-E_{ck}/R$ 的直線，利用該斜率可求得活化能 E_{ck} 。經公式計算相變態的活化能 E 值，列於表 1。

3.4 熱膨脹係數分析

圖 7、8 分別為 NiO-40、NiO-20 試片之熱機械膨脹實驗之結果。其中 NiO-40 其熱膨脹係數為 10.8 $\mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ ，分析的溫度區間為 30~900 °C。樣品 NiO-20 其熱膨脹係數為 11.3 $\mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ ，分析的溫度區間為 30~900 °C。

樣品 NiO-40 在 1200 °C 持溫 10 小時後，量測熱膨脹係數，經計算後，其熱膨脹係數為 10.6 $\mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ 。由結果得知樣品 NiO-40 在經較長時間的持

溫後，其熱膨脹係數由原先 $10.8 \mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ 改變為 $10.6 \mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ ，差異並不大。經由熱機械膨脹係數的測試分析結果得知，當我們將 NiO + Al 的樣品經擠壓鑄造，再經 1200°C 的持溫熱處理後，即可得到一穩定的試樣。

3.5 硬度及密度量測

硬度測試結果如表 2。實驗中，在 1000°C 熱處理後的 NiO 顆粒硬度值都明顯地較 900°C 時下降許多，對照先前 X-Ray 繞射結果，應是在 1000°C 時有較多的 Ni 生成。

密度測試結果則是根據阿基米德原理，測出樣品的浮重 S，將樣品烘乾後在量出樣品的乾重 D，

$$\text{密度} = \frac{D}{D-S} \times (\text{水的密度})(\text{g}/\text{cm}^3)$$

表 3 即是各樣品的密度與理論密度的比較。由表中發現擠壓鑄造後的密度高於理論密度，那是因為預型體的實際體積略小於計算時的體積。樣品經熱處理後，其密度皆低於熱處理前。

4、結論

本實驗採用製造成本及時間皆優於粉末冶金的擠壓鑄造反應法，內造含 Al_2O_3 的介金屬基複合材料，其結果歸納如下：

- 1、本實驗以不同的體積分率，NiO 40 vol%(試片編號：NiO-40)及 NiO 20 vol%(試片編號：NiO-20)，在 1200°C 熱處理後，得到不同組織的介金屬基複合材料，分別是 NiO-40： $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，NiO-20： $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{NiAl}_3/\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。
- 2、根據示差熱分析的結果，在相同基材不同的 NiO 體積分率的樣品，其第一個反應的活化能差異頗大，NiO-40：166.80 kJ/mole，NiO-20：237.95 kJ/mole。
- 3、樣品在 1200°C 熱處理後的密度值如下：
NiO-40：4.897 g/cm³，NiO-20：3.832 g/cm³。
- 4、樣品在 1200°C 熱處理後的熱膨脹係數如下：
NiO-40： $10.8 \mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ ，NiO-20： $11.3 \mu\text{m}^\circ\text{C}^{-1}$ 。

參考文獻

- [1] W. C. Chiou, C. T. Hu, Metall. Trans. A, 25(1994), 985-992.
- [2] D. C. Dunand, J. Mater. Sci., 29(1994), 4056-4060.
- [3] J. P. Lebrat and Arrind Varma, Combust., Sci. and Tech., 88(1992), 211-222.
- [4] D. E. Alman, C. P. Dogan, J. A. Hawk and J. C. Rawers, Mater. Sci. eng. A, 192-193(1995), 624-632.
- [5] J. H. Schneibel, E. P. George, C. G. Mckamey, E. K. Ohriner, M. L. Santella and C.A. Carmichael, J. Mater. Res., 6(8)(1991), 1673-1679.
- [6] R. M. German and A. Bose, Mater. Sci. Eng. A 107(1989), 107-116.
- [7] D. E. Alman and Norman S. Stoloff, Inter. J.

Powder Metall., 27(1)(1991), 29-41.

- [8] K. S. Kumar, S. K. Mannan and R. K. Viswanadham, Acta. Metall. Mater., 40(6)(1992), 1201-1222.
- [9] W. H. Tuam, W. B. Chou, H. C. You and S. T. Chang, Mater. Chem. Phys., 56(1998), 157-162.
- [10] H. Doty and R. Abbaschian, Mat. Sci. Eng. A, 195(1995), 101-111.
- [11] H. X. Zhu and R. Abbaschian, Composites Part B Engineering, 31(2000), 383-390.
- [12] D. Padmavardhani, A. Gomez and R. Abbaschian, Intermetallics, 5(1998), 229-241.
- [13] A. Marotta, A. Buri, F. Branda and S. Saiello, P146, Edited by J. H. Simmons, Uhlmann, P. R. and Deall, G. H. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1992.
- [14] D. W. Henderson, J. Non-Cryst. Solids., 30(1979), 301-315.
- [15] K. Matusia and S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids., 38 (1980), 741-746.
- [16] T. Ozawa, Polymer, 12 (1971), 150-158.
- [17] H. E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand., 57 (1956), 217-221.

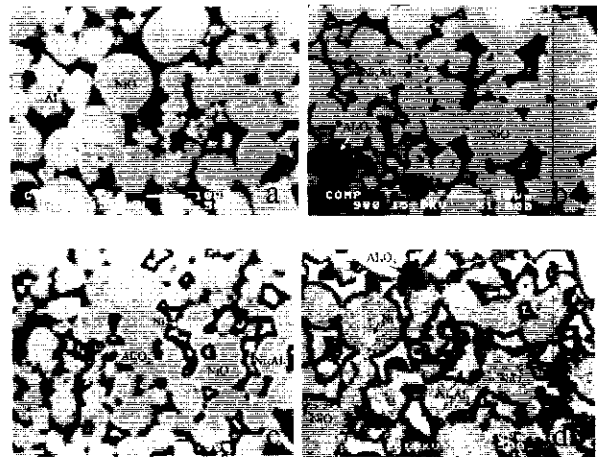


圖 1：樣品 NiO-40 經熱處理後的 BEI 影像。(a)750 °C、(b)900 °C、(c)1000 °C、(d)1200 °C

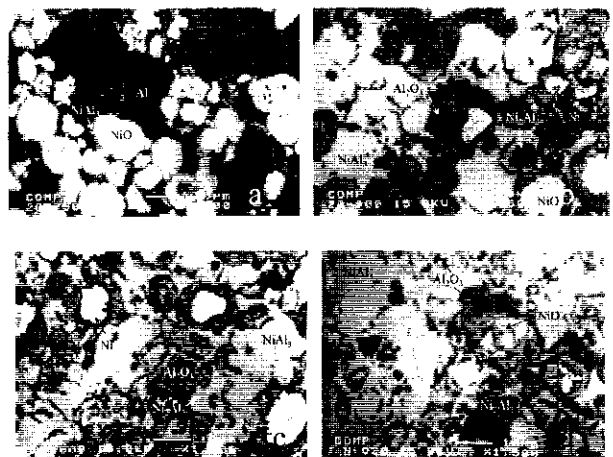


圖 2：樣品 NiO-20 經熱處理後的 BEI 影像。(a)750 °C、(b)900 °C、(c)1000 °C、(d)1200 °C

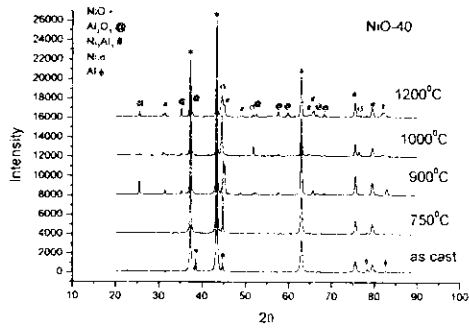


圖 3：樣品 NiO-40 之 X-Ray 繞射結果

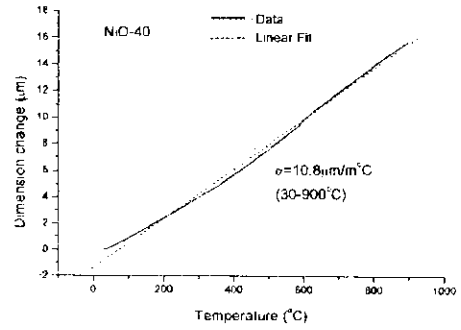


圖 7：NiO-40 樣品熱膨脹係數分析結果

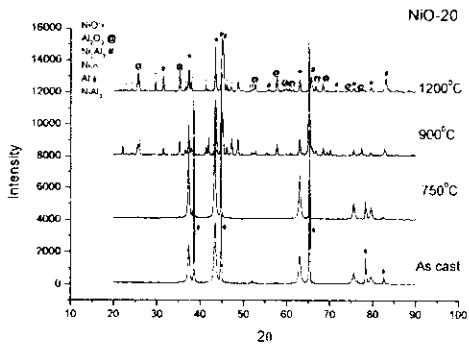


圖 4：樣品 NiO-20 之 X-Ray 繞射結果

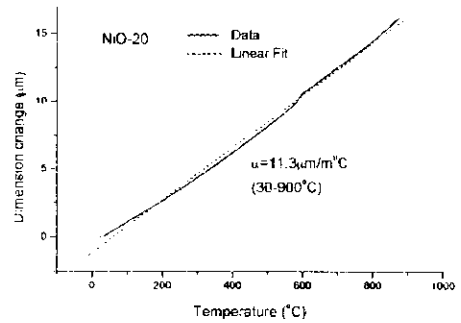


圖 8：NiO-20 樣品熱膨脹係數分析結果

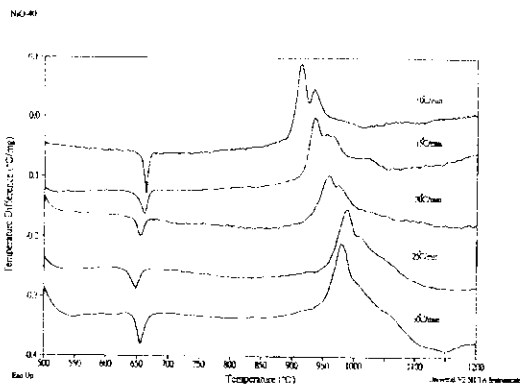


圖 5：NiO-40 經不同升溫速率的示差熱分析曲線

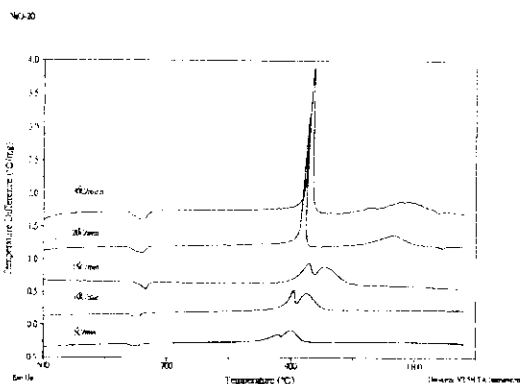


圖 6：NiO-20 經不同升溫速率的示差熱分析曲線

表 1：經 Kissinger equation，計算相變態的活化能 E 值的結果

試片編號	活化能(kJ/mole)	
	1 st peak	2 nd peak
NiO-40	166.80	200.25
NiO-20	237.95	217.87

表 2：NiO-40 樣品以微硬度試驗機量測硬度的結果

熱處理前		熱處理後	
硬度(Hmv/500g)	處理溫度(°C)	硬度(Hmv/500g)	
138.2	750	466.5	(particle)*
		295.5	(matrix)*
	900	801	(particle)*
		876	(matrix)*
	1000	499.2	(particle)*
		558.8	(matrix)*
	1200	546.2	(particle)*
		602.4	(matrix)*

*：此處的 particle 是指 NiO 顆粒，而 matrix 則是指 Ni₂Al₃ 相

表 3：樣品之理論密度值與經擠壓鑄造後及 900 °C、1200 °C 熱處理後密度的比較 (unit: g/m³)

	理論密度值	擠壓鑄造	900 °C	1200 °C
NiO-40	4.288	5.095	4.998	4.897
NiO-20	3.494	4.123	3.592	3.832