

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

氮化鈦的鋁化反應與氧化行為

Aluminization and Oxidation Behavior of Titanium Nitride



研究生：顏永達

指導教授：林健正 博士

中華民國九十八年七月

# 氮化鈦的鋁化反應與氧化行為

Aluminization and Oxidation Behavior of Titanium Nitride

研究生：顏永達

Student : Young-Da Yen

指導教授：林健正 教授

Advisor : Chien-Cheng Lin

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in Material Science and Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

# 氮化鈦的鋁化反應與氧化行為

研究生：顏永達      指導教授：林健正

國立交通大學材料科學與工程研究所

## 摘要

氮化鈦(Titanium Nitride, TiN)在 1atm 氬氣(Ar) 保護氣氛下，利用粉末擴散法(pack cementation method)進行 850~1150°C 持溫 10 hr 之鋁化反應，利用 X 光繞射(x-ray diffraction, XRD) 與掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, SEM/EDS)，分析反應後之顯微結構。TiN 在 850 °C/10hr 之鋁化反應後，鋁化層內的生成物為 TiAl<sub>3</sub> (tetragonal)與 AlN(hexagonal)。然而，TiN 在 1150 °C/10hr 之鋁化反應後，鋁化層內的生成物多了 TiN (cubic)。接著將鋁化後之試片暴露在 1000 °C 的空氣中進行長時間(250 hrs)的氧化實驗，經過氧化反應後，發現經 850 °C/10 hr 鋁化處理之試片，其抗氧化性明顯較佳的主要原因是較多的 AlN，氧化時形成連續的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護層。相反地，和經 1000 °C~1150 °C/10 hr 鋁化處理之試片相較之下，其抗氧化性都較未經鋁化處理的 TiN 更差，推測是因為氧化行為受到鋁化層中的 AlN 與 TiAl<sub>3</sub> 之相對比例及分佈情況所影響。TiAl<sub>3</sub> 氧化形成 TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合層並無法提供保護的效果；而少量的 AlN 氧化時也無法形成連續的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層。

# Aluminization and Oxidation Behavior of Titanium Nitride

Student : Young-Da Yen

Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this work, the aluminization and oxidation reactions of Titanium Nitride (TiN) were investigated. TiN samples were annealed by using the pack cementation method at temperatures ranging from 850 to 1150°C in argon atmosphere for 10 hours. The microstructures of the reaction interface were characterized using x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Phases of AlN(hexagonal) and TiAl<sub>3</sub> (tetragonal) were observed in the aluminized layer after reaction at 850°C for 10 hrs. However, Phase of TiN(cubic) was additionally formed in the aluminized layer after reaction at 1150°C for 10 hrs. After the optimum pack cementation treatment, the coated specimens were oxidized at 1000°C up to 250 hrs in air. After oxidation, the TiN which was aluminization- treated at 850°C had better oxidation resistance than the untreated TiN because of more AlN proportions relative to TiAl<sub>3</sub> so as to form a continuous and dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protection layer. On the contrary, the TiN which was aluminized at 1000 or 1150°C had poor oxidation resistance than the untreated TiN. On the one hand, this is because TiAl<sub>3</sub> would be oxidized to form TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed layers without offering better oxidation resistance. On the other hand, less amount of AlN would not be able to form a continuous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protection layer.

## 致謝

這本論文能夠完成，絕對不是靠一己之力就能達成，回首研究所的生活，心中充滿了感動。首先要感謝的就是我的指導教授 林健正老師，在我的研究過程中給予啟發與鼓勵，讓我能夠有獨立思考的精神與分析判斷的能力，並指導我實驗的方向，糾正我的錯誤。

感謝實驗室的學長桓德、耀文、宏達與紳紘，在實驗技巧與觀念上釐清幫忙，在此一併致謝。還有實驗室的同學仲民，學弟淵愈與然翔，陪我度過忙碌且充實的研究生涯。

最後，僅將本論文獻給我的父母、家人與摯友，謝謝大家陪我渡過這些充滿歡樂與汗水的日子。你們對我精神上的支持，是我一路上走來也將是我未來的路上的最大原動力，在此致上最誠摯的感謝與祝福。

## 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 鋁化原理與種類特性.....	4
2.2 氧化機制.....	9
2.3 二元平衡相圖.....	13
2.4 Ti-Al-N 三元平衡相圖.....	14
2.5 擴散反應之簡介.....	14
2.6 界面反應動力學.....	18
第三章 實驗步驟.....	23
3.1 鋁化粉末之製備.....	23
3.2 氮化鈦的鋁化反應.....	23
3.3 鋁化試片製備.....	24
3.4 氧化試驗.....	24

3.5 X-射線繞射分析(XRD).....	25
3.6 掃描式電子顯微鏡(SEM)&能量散射分析儀(EDS).....	26
3.7 電子探針微區分析儀(EPMA).....	26
第四章 結果與討論.....	27
4.1 鋁化前之 TiN 試片.....	27
4.2 TiN 在 850°C 下之鋁化反應.....	27
4.3 TiN 在 1000°C 下之鋁化反應.....	28
4.4 TiN 在 1150°C 下之鋁化反應.....	30
4.5 鋁化反應機構.....	32
4.6 氧化試驗.....	37
4.7 氧化機制.....	43
第五章 結論.....	46
參考文獻.....	47



## 表目錄

Table 1 Ti-Al 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數.....	50
Table 2 Ti-N 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數.....	51
Table 3 Ti-Al-N 系統內各相之晶體結構及晶格常數.....	52
Table 4 TiN 的化學組成.....	53
Table 5 鋁化粉末的化學組成.....	53
Table 6 鋁化實驗條件.....	54
Table 7 鋁化實驗條件.....	54
Table 8 氧化試驗條件.....	54
Table 9 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表.....	55
Table 10 TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表.....	55
Table 11 TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表.....	55



## 圖目錄

Fig. 2-1. Ti-Al 之二元平衡相圖.....	56
Fig. 2-2. Ti-N 之二元平衡相圖.....	56
Fig. 2-3. Al-N 之二元平衡相圖.....	57
Fig. 2-4. 1000°C Ti-Al-N 三元平衡相圖在組成接近二元 Ti-N 系統的 相平衡圖示.....	57
Fig. 2-5. Ti-Al-N 三元相圖在 1000°C 時的等溫截面圖.....	58
Fig. 2-6. Ti-Al-N 三元相圖在 1200°C 時的等溫截面圖.....	59
Fig. 2-7. Ti-Al-N 三元相圖在 1300°C 時的等溫截面圖.....	59
Fig. 2-8. 原子擴散機制圖.....	60
Fig. 2-9. 定溫下 $\alpha$ 、 $\beta$ 及 $\gamma$ 相的自由能對組成之曲線圖.....	61
Fig. 2-10. 由 A 與 B 所組成的擴散偶，再某一固定溫度下界面處會 呈現出層狀結構。圖中曲線代表界面中元素 B 的組成變化。.....	61
Fig. 2-11. Matano 界面之位置.....	62
Fig. 2-12. 假想之擴散數據曲線.....	62
Fig. 3-1. 實驗流程圖.....	63
Fig. 3-2. 鋁化試片製備流程圖.....	64
Fig. 4-1. 反應前 TiN 的 XRD 繞射光譜圖.....	65
Fig. 4-2. TiN 在鋁化反應前組織結構之微觀結構圖(SEI).....	65

Fig. 4-3. TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖.....	66
Fig. 4-4. (a)為 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應後之微觀結構圖(BEI)(b)為 鋁化層局部放大圖(BEI).....	67
Fig. 4-5. (a)為 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應腐蝕後之微觀結構圖 (BEI)(b)為鋁化層局部放大圖(SEI).....	68
Fig. 4-6. TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖。.....	69
Fig. 4-7. TiN 在 1000°C 持溫不同時間鋁化反應後之微觀結構圖(BEI) (a)0.5 hr;(b)3 hr;(c)10 hr;(d)36 hr;(e)36 hr 局部放大圖。.....	70
Fig. 4-8 TiN 在 1000°C 持溫不同時間鋁化反應後的 Al 含量隨距離分佈 之結果。.....	71
Fig. 4-9. TiN 在 1000°C 持溫不同時間鋁化反應腐蝕後之微觀結構圖 (BEI)(a)0.5 hr;(b)3 hr;(c)10 hr;(d)36 hr;(e)為 10 hr 局部放大圖(SEI); (f)為 36hr 的局部放大圖(SEI).....	72
Fig. 4-10. TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖。.....	73
Fig. 4-11. (a)為 TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應後之微觀結構圖；(b)為 鋁化層局部放大圖(BEI)。.....	74
Fig. 4-12. (a)為 TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應後之微觀結構圖(BEI)； (b)為鋁化層局部放大圖(SEI) (試片經 Kroll reagent 腐蝕).....	75
Fig. 4-13. Ti-Al 二元介金屬化合物的生成能與溫度的關係。.....	76

Fig. 4-14. TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。	77
Fig. 4-15. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 850°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。	78
Fig. 4-16. TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。	79
Fig. 4-17. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 1000°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。	80
Fig. 4-18. TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。	81
Fig. 4-19. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 1150°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。	82
Fig. 4-20. 各試片在 1000°C 氧化前的外觀(a)純氮化鈦；(b)850°C 鋁化；(c)1000°C 鋁化；(d)1150°C 鋁化。	83
Fig. 4-21. 各試片在 1000°C 氧化 50 hr 後的外觀(a)純氮化鈦；(b)850°C 鋁化；(c)1000°C 鋁化；(d)1150°C 鋁化。	83
Fig. 4-22. 不同條件下經鋁化處理的 TiN 試片，在 1000°C 氧化溫度下，單位表面積重量改變與氧化時間關係曲線。	84
Fig. 4-23. 不同條件下經鋁化處理的 TiN 試片，在 1000°C 氧化溫度下，單位表面積重量改變平方與氧化時間關係曲線。	85
Fig. 4-24. 純 TiN 在 1000°C/50 hr 氧化前後之 XRD 繞射光譜圖。	86
Fig. 4-25. 純 TiN 在 1000°C/50 hr 氧化實驗後之微觀結構圖(BEI)。	87

Fig. 4-26. TiN 經 850°C 鋁化的試片，在 1000°C/50 hr 氧化前後之 XRD 繞射光譜圖。	88
Fig. 4-27. TiN 經 850°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之微觀結構圖(BEI)。	89
Fig. 4-28. TiN 經 1000°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之 XRD 繞射光譜圖。	90
Fig. 4-29. TiN 經 1000°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之微觀結構圖(BEI)。	91
Fig. 4-30. TiN 經 1150°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之 XRD 繞射光譜圖。	92
Fig. 4-31. TiN 經 1150°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之微觀結構圖(BEI)。	93
Fig. 4-32. TiN 經 850°C/10 hr 鋁化處理後之試片氧化反應示意圖。	94
Fig. 4-33. TiN 經 1000 和 1150°C/10 hr 鋁化處理後之試片氧化反應示意圖。	95


## 第一章 前言

氮化鈦，此種過渡金屬氮化物均具備金屬的某些特徵，例如高熱傳導率( 29.1 W/m·k )、高電導性(體電阻率 25  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )，並具有金黃色光澤，但相對於金屬而言，這些氮化物均有極高的硬度且呈現脆性，此外，TiN 還擁有高熔點( $\sim 2960^\circ\text{C}$ )、高硬度( $H_v\sim 25\text{GPa}$ )、低密度(理論密度  $5.40\text{mg/m}^3$ )、高抗腐蝕性、高熱穩定性、抗擴散能力強、化學穩定性佳、以及具有跟鐵相似的熱膨脹係數( $\alpha=9.35\times 10^{-6}/\text{K}$ )等特性 [1,2]。因此是極佳的耐磨耗塗層材料，在不同切削條件下可延長刀具壽命 3~10 倍左右。在半導體技術上，氮化鈦可作為擴散障礙層使用，此障礙層主要是避免半導體與其表面的金屬化層間的化學反應。許多研究報告[1,2,3]指出鋁化基材的表面，可提高其材料的抗腐蝕跟抗氧化能力。

本實驗室過去已研究氮化鋁與鈦金屬在高溫熱處理( $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ )後之界面微觀結構反應，其中 TiN 是最先生成的反應層，當其生成後，Ti、Al 與 N 在 AlN/Ti 界面處所扮演的角色是如何、對後續反應層影響如何是重要的，之後再根據氮化鈦之鋁化反應，並與 Ti-Al-N 三元相圖互相配合，進而建立起 Al 與 TiN 反應生成機制。經由實驗室建立 Ti 與 AlN 接合的基礎文獻可將至應用層面擴大到微電子及半導體

之接合應用以及切削刀具塗層上。

以往關於鋁化的相關研究上，大多著重在超合金或是鋼鐵材料上，但對於陶瓷材料方面的鋁化卻甚少探討，假如我們能了解氮化鈦鋁化中生成相間的相互關係及鋁化溫度對鋁化反應層之影響，經由掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)、電子微探分析儀(EPMA)及X-射線繞射儀(XRD)分析界面反應的微觀結構與反應機制，便可對陶瓷材料的鋁化反應機制有進一步的了解。



此外，一般在預防高溫氧化或熱腐蝕的方法，就是在材料表面上先形成連續的氧化層，以保護其內部結構；最常見的氧化層有氧化鉻、氧化鋁或氧化矽之保護膜。通常溫度在  $1000^{\circ}\text{C}$  以下使用的抗氧化層是氧化鉻，但是當所使用的環境溫度達到  $1000^{\circ}\text{C}$  以上時，氧化鉻的蒸氣壓太高已經不太適用。氧化鋁及氧化矽相對較氧化鉻穩定，所以當環境的溫度低於  $1400^{\circ}\text{C}$  時，通常會用選擇氧化鋁來擔任抗高溫氧化之保護層的角色，如渦輪葉片則是常見之應用。若環境溫度高達  $1500^{\circ}\text{C}$  以上時，最佳的保護膜就是氧化矽，廣泛應用在高熔點的金屬，如鈾、鎢等之保護膜上。同樣地，倘若我們能了解經鋁化處理之氮化鈦氧化後生成相間的相互關係及鋁化溫度對氧化行為之影響，藉由掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)、電子微探分析儀(EPMA)及 X-射線

繞射儀(XRD)之分析，研究在 1000 °C 的氧化反應之微觀結構與反應機制，期望藉由本實驗的結果，除了對陶瓷鋁/氧化有進一步的認識外，對於往後鋁化的應用能更加多元化。

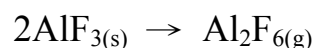
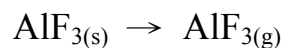
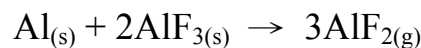
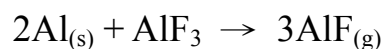


## 第二章 文獻回顧

### 2.1 鋁化原理與種類特性

Mevrel *et al.* [2] 製作塗層有很多方法，其中粉末擴散法(pack cementation method)是一個相當方便又簡單的技術，類似化學氣相沈積(CVD)，將試片埋入粉末中並放入密閉容器裡，將此容器放入高溫爐管中，在有保護氣氛下加熱到適當溫度使塗層形成。

粉末中包含塗層原料、活化劑(通常是鹵化物)、惰性填料(通常是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，在鋁化製程中，塗層原料是鋁粉或者是鋁合金粉，取決於粉末中需要的鋁活性多寡而定。塗層元素傳輸的驅動力是基材表面跟鍍層元素的活性差異，使得塗層元素往內部擴散。活化劑在高溫與鋁粉反應形成鹵化鋁(aluminium halides)[3]



當粉末中鋁的活性高於基材表面，鹵化鋁( $\text{AlF}$ 、 $\text{AlF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{F}_6$ )朝基材表面傳輸，在表面形成塗層，當鹵化鋁與基材反應，釋出鋁原子，伴隨著鋁化物的生成，因此又降低了基材表面鋁的活性，使反應



繼續進行。

此外，粉末擴散法有許多好處[2]:

(1)製程容易進行，對於相同的基材，以相同的參數(溫度、時間、粉末組成等)，便可得到相同的披覆層，而且可調整控制參數以得到不同的披覆層成分及厚度。

(2)試片形狀不受限制，對於外型複雜的基材，可在表面形成一均勻的披覆層。對於孔洞或凹陷處，只要將粉末填入充滿其中，亦可形成披覆層。

(3)製程成本低廉，而且可同時處理大量工件。粉末擴散法的製程費用比起 CVD(Chemical Vapor Deposition)、PVD(Physical Vapor Deposition)、或 LPPS(Low-pressure Plasma Spraying)等製程都便宜許多。

一般而言，鎳基超合金鋁化最為常見，根據粉末中鋁濃度，主要可分三類:

(1) **高鋁鋁化塗層**，利用鋁原子活性較高的粉末，先在較低溫度(700~800°C)下熱處理，主要機制為鋁的向內擴散，在表面形成 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>(脆)的單層結構，接下來在較高溫度下(1000~1100°C)進行第二階段熱處理，主要機制為鋁的向內和鎳的向外擴散，使 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>轉

變成三層結構的  $\beta$ -NiAl 相。

(2) **中鋁鋁化塗層**，利用鋁原子活性居中的粉末，此鋁化塗層之機制是鋁的向內和鎳的向外擴散而形成  $\beta$ -NiAl，外層為 Al-rich 的 NiAl，內層為 Ni-rich 的 NiAl。

(3) **低鋁鋁化塗層**，利用鋁原子活性較低的粉末，和高鋁鋁化相比，在相對較高的溫度(約 1050°C)下直接熱處理，反應機制為鎳的向外擴散，形成  $\beta$ -NiAl 的塗層，內外層均為 Ni-rich NiAl。

Xiang *et al.* [4] 在鐵或鋼的的鋁化中，塗層形成的機制皆是鋁的向內擴散，並且與粉末的組成、熱處理的條件(溫度時間)有關。

Haynes *et al.* [5] 指出在超合金鋁化中，保護性金屬塗層內部鋁的減少是因為鋁的向內擴散，鋁傳輸到超合金表面的驅動力是鋁在塗層跟超合金基材中的濃度梯度差，因此鋁化粉末中鋁濃度的高低，決定了鋁化層的厚度與形成速率，另一個影響界面擴散的是超合金中的元素也擴散到塗層中(鎳的向外擴散)。鋁化塗層鋁含量的減少將導致 1.無法重新形成保護性氧化鋁層 2.氧化物成長快速 3.塗層強度的減少 4.塗層的相變化 5.塗層的分解。

Levin *et al.* [6] 對鐵的鋁化(pack aluminization)製程中，富鋁的  $\text{FeAl}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  會使鍍層變脆並降低抗氧化能力，相對來說，形成富鐵的  $\text{FeAl}$  會增加機械性質並具有強抗氧化能力。對鐵的鋁化來說，影響塗層的相成份、性質的因素與 1.鋁化粉末的成份 2.溫度 3. 熱處理時間有關。

Liu *et al.* [7] 在 Ti-Al-N 薄膜中，Al 原子進入 TiN 晶格中取代部分 Ti 原子，強化了 TiN 薄膜，並在表面形成了緻密穩定的氧化鋁提增加氧化效果。



Jiang wei *et al.* [8] 在 Ti/Al 擴散接合中，指出在 Ti/Al 界面區，不同比例的 Ti、Al 會形成不同的介金屬化合物，當 Al 含量到 36.03%時生成  $\text{TiAl}$  ( $\gamma$  phase) ，當 Al 含量到 60-64%時生成  $\text{TiAl}_3$  ，當 Ti 含量達到 0.15%時，Ti 固溶到 Al，然而 Ti 固溶到 Al 中的固溶率很低，由 Fig. 2-1 Ti-Al 之二元平衡相圖中可知，在  $665^\circ\text{C}$  下，Ti 在 Al 中的最大固溶率為 0.26-0.28%。擴散時間也會影響反應生成物，在擴散溫度  $680^\circ\text{C}$ ，持溫時間 25 及 30 分時分別生成  $\text{TiAl}$  與  $\text{TiAl}_3$ 。

Deqing *et al.* [9] 對純鈦做 hot-dip 鋁化製程，Al 在  $\gamma$ -TiAl 中的擴散速率比 Ti 在  $\gamma$ -TiAl 中的擴散速率快上三倍，因此， $\text{TiAl}_3$  厚度的增加取

決於鋁原子的擴散速率，並隨著時間和溫度增加。當持溫 900°C、4 小時後，發現在內層的 TiAl<sub>3</sub> 轉變成 TiAl<sub>2</sub>，而當在 1000°C、12 小時後，TiAl<sub>2</sub> 轉變成 TiAl，並發現鋁的擴散層厚度在 800°C 時隨著持溫時間增加而增加，但 900°C 時<sup>o</sup>，持溫時間 6 小時已達最大厚度，之後隨著持溫時間增加而厚度持續減少

Chang *et al.* [10] 指出在積體電路元件中 Si 基板與鋁膜兩者之間必須沈積一層適當的薄膜材料以抑制擴散行為的發生，而此薄膜通常稱之為擴散阻礙層。一般常用的阻障層為  $\delta$ -TiN， $\delta$ -TiN 和 Al 在 550°C 時因熱應力變得不穩定，造成  $\delta$ -TiN 的分解，進而和 Al 反應生成 TiAl<sub>3</sub> 和 AlN，導致阻障層的功能衰退。

Kloosterman *et al.* [11] 使用 HRTEM 觀察在雷射氮化鈦金屬中生成的  $\delta$ -TiN 相，指出在  $\delta$ -TiN 中含有六方晶相 ( $\alpha$ -Ti) 的區域，是因為隨著溫度從 2350°C 降到 1050°C， $\delta$ -TiN 對氮的最小固容量從 28 at % 增加到 30 at%，而  $\alpha$ -Ti 對氮的最大固容量從 20.5 at % 增加到 23 at %，氮的固容量太低而使單相的  $\delta$ -TiN 無法穩定存在，而造成  $\alpha$ -Ti(N) 固溶體析出，如 Fig. 2-2 所示。

Schuster *et al.* [12] 研究 Ti-Al-N 三元相圖(如 Fig. 2-5)在 1273K 熱處理 240-800 hr，以 XRD 及電子顯微鏡分析，得到  $\tau_1$ -Ti<sub>3</sub>AlN 的晶格常數  $a = 0.411$  nm； $\tau_2$ -Ti<sub>2</sub>AlN 的晶格常數  $a = 0.299$  nm、 $c = 1.36$  nm；Ti<sub>3</sub>Al 的晶格常數  $a = 0.296$  nm  $c = 0.476$  nm；指出 AlN 對 Ti 的固溶量甚低，在 Ti-N 二元系統中，TiN<sub>1-x</sub> 有很大的變化範圍，但  $\delta$ -TiN 對 Al 的固溶量極低(<2 at.%)，當 Al 在  $\delta$ -TiN 的含量超過 2 at%， $\delta$ -TiN 並不會以單相存在，如 Fig.2-4 所示。

Chungen *et al.* [13] 在鋁化一開始，活性鋁原子與 TiAl 合金反應並擴散，TiAl<sub>3</sub> 薄膜生成後，成長速率是由鋁原子的擴散速率來控制。接下來在 TiAl 與 TiAl<sub>3</sub> 間發生界面擴散，將形成 TiAl<sub>2</sub>。其中鋁在 TiAl<sub>3</sub> 的擴散速率比在 TiAl<sub>2</sub> 中快。

## 2.2 氧化機制

以離子擴散路徑來區分，氧化膜的生長方式主要有兩種

1.p-type：陽離子向外擴散和氧結合，為了維持電中性，正孔洞變向合金內擴散。氧化物表面的氧分解成氧原子並與自合金基材中擴散出來的陽離子作用生成氧化物，同時產生空位和正空洞向合金內擴散，正孔洞會和金屬作用，而陽離子空位可能沈積於氧化膜、金屬/氧化膜界面或底材內。屬於此類的氧化物有：MnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、FeO、

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 NiO 等。


2.n-type：陰離子向內擴散，即氧分子解離成氧原子後取得電子，隨後穿過氧化物向合金內擴散，並與氧分子或氧原子作用。屬於此類氧化物有 MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

### 氧化動力學

材料在高溫環境下的氧化速率與速度、時間、氧分壓、及其表面狀況有關。材料的氧化行為，可用以下三種氧化速率方程式分類：

#### 1. 直線型(linear rate law)

當材料表面或相界之界面反應過程為速率決定因素時，氧化速率不隨時間改變，此時


$$\frac{dX}{dt} = K_1$$

上式積分得  $X = K_1 * t + C_1$

其中  $K_1$ ：速率常數

$t$ ：時間

$C_1$ ：積分常數

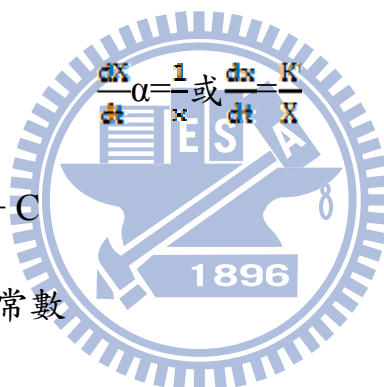
$X$ ：氧化膜的厚度或單位面積所增加的重量

一般認為，直線型速率方程式適用在界面化學反應控制下的反應。即在氧化環境中，有應力存在使氧化皮膜發生破裂，或表面之氧化物為

多孔狀有裂縫時，表面不斷有 fresh 的表面存在，使得材料可直接接觸反應生成氧化物。此時的氧化行為即可能符合直線型的速率方程式。

## 2. 拋物線型(parabolic rate law)

當反應速率之決定因素為擴散反應過程時，隨著氧化膜厚度增加，氧化速率將遵守拋物線型速率方程式。此時離子擴散流反比於氧化膜的厚度(X)，而氧化膜的增厚之速率又正比於離子擴散流，既：



上式積分得  $X^2 = K_p * t + C$

其中  $K_p$ ：拋物線速率常數

$K'$ ：常數

$C$ ：積分常數

大多數材料在高溫下氧化時，若有附著性良好的氧化皮膜於材料表面生成，其氧化行為通常符合拋物線型速率方程式，當皮膜產生孔洞、隙縫或剝落時其氧化行為可能會有偏離拋物線型速率方程式的現象發生。

### 3. 對數型(logarithmic rate law)

於氧化初期或氧化皮膜很薄或氧化於較低溫度時，我們可以以下面的對數型方程式來表現氧化行為：

$$X = k_{\log} * \log(C, t) + A$$

其中， $k_{\log}$ ：對數速率常數

$C, A$ ：常數

對數型速率方程式所對應之氧化機構至今仍不是很清楚。不過，一般認為這可能與薄膜間存在有一電位梯度促使離子在氧化膜間移動所致。

且當氧化環境的氧分壓固定時，由上述三種氧化速率方程式所決定的速率常數和溫度的關係遵守 Arrhenius 方程式：

$$k = K_0 * \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

其中  $K$ ：恆溫下的速率常數

$K_0$ ：常數

$Q$ ：活化能(activation energy)

$R$ ：氣體常數

$T$ ：絕對溫度



## 2.3 二元平衡相圖

相圖是熱力學中簡潔表達相平衡的工具，相圖不僅可以顯示相與相之間是否可達到熱力學平衡，也可以由相圖中得知兩個不平衡相反應時之最終產物。此外也用來解釋擴散反應中所觀察到的微結構及許多現象發生的熱力學原因。因此相圖成為材料科學研究中不可或缺的工具。在開始研究三元相圖之前，先對 Al-N、Al-Ti、Ti-N 三個平衡相圖資料作回顧，分別討論如下：

### 2-3-1 Ti-Al 二元平衡相圖

Murray 等人於 1987 年曾對此系統做過整理，所歸納之 Ti-Al 二元平衡相圖，如 Fig. 2-1 所示[14]。在 Ti-Al 系統之平衡相分別敘述如下：  
(1)液相；(2)高溫 bcc 結構之  $\beta$ -Ti 與低溫 hexagonal 結構之  $\alpha$ -Ti；(3) hexagonal 結構之  $Ti_3Al$ ；(4)tetragonal 結構之  $TiAl$ ；(5)tetragonal 結構之  $TiAl_3$ ；(6)orthorhombic 結構之  $TiAl_2$ ；(7)cubic 結構之 Al。此系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數如 Table 1 所示。

### 2-3-2 Ti-N 二元平衡相圖

Murray 等人於 1987 年曾對此系統做過整理，所歸納之 Ti-N 二元平衡相圖，如 Fig. 2-2 所示[14]。在 Ti-N 系統之平衡相分別敘述如下：(1)液相；(2) 高溫 bcc 結構之  $\beta$ -Ti 與低溫 hexagonal 結構之  $\alpha$ -Ti；(3)cubic

結構之 TiN；(4) tetragonal 結構之  $Ti_2N$ 。此系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數如 Table 2 所示。

### 2-3-3 Al-N 二元平衡相圖

Murray 等人於 1987 年曾對此系統做過整理，所歸納之 Al-N 二元平衡相圖，如 Fig. 2-3 所示[14]。Al-N 系統之平衡相分別敘述如下：(1) 低溫 hexagonal 結構的 AlN；(2) 當溫度達  $660.452^{\circ}C$  時，開始有 Al 液相產生，為 hexagonal 結構的 AlN 及液態鋁共存；(3) 當溫度達  $2700^{\circ}C$  時為液相。

### 2.4 Ti-Al-N 三元平衡相圖

文獻中 Ti-Al-N 之平衡相圖，之前只有 Schuster[12]在 1984 年所提出的 Ti-Al-N 三元相圖資料較為完整，直到 1996 年 Pietzkz[16]提出更為完整的資料，如 Fig. 2-5, Fig. 2-6, Fig. 2-7 所示。三元系統之平衡相分別敘述如下：(1) hexagonal 結構的  $Ti_2AlN$ ；(2) cubic 結構的  $Ti_3AlN$ ；(3) hexagonal 結構的  $Ti_3Al_2N_2$ 。此系統內各三元平衡相之晶體結構及晶格常數整理如 Table 3 所示。

### 2.5 擴散反應之簡介

擴散是物質的傳遞最主要的方式之一。由熱力學的觀點來看，當擴散發生時也同時趨向平衡的狀態，其主要為降低系統內自由能(Gibbs

free energy)，自由能調降的程度，取決於原子在系統內的亂度，及原子間的鍵能。以下針對有關擴散機制及交互擴散反應作簡要之回顧。

### 2.5.1 擴散機制之探討

原子的擴散機制可概分成三類，如 Fig. 2-8 所示分別為(1)Vacancy 機制；(2)Interstitialcy 機制；(3)Direct exchange/Ring exchange 機制簡述如下：

#### (1) Vacancy 機制:

所謂空缺(vacancy)，就是晶格中存在許多未填滿的空位。原子移動就必須仰賴鄰近的空缺。當動能增加時，隨之晶格內擺盪振幅也增加，使原子就較容易跳入鄰近的空缺之中，便造成擴散，金屬間的交互擴散多半是利用此擴散機制來進行的。



#### (2) Interstitialcy 機制:

所謂間隙(interstitial)，是指原子在原子間的間隙移動，從某一間隙到另一個間隙。此機制發生於原子半徑差異較大時，由於小原子可以在大原子的間隙移動，主要利用熱振動的能量將大原子所造成的能量障礙克服，以便使原子以極快速度達到間隙擴散。

#### (3) Direct exchange 機制:

直接交換(direct exchange)機制，是相鄰原子同時移動交換位置。由於兩個原子需同時躍遷而交換彼此之間的位置，所需動能較大，發生的

機率極低，故並非金屬擴散的重要機制。

#### (4) Ring exchange 機制:

由 Zener 於 1951 年所提出之理論，N 個原子在同時間交換位置，此機制所需的活化能較 direct exchange 稍低，但發生機會依然很低。

### 2.5.2 交互擴散反應

當不同材質或組成不同的材料接和在一起時，為降低自由能，擴散就會開始發生，最後可能會形成中間相，也有可能以不同組成存在，但都是以達到最低總和自由能為目標。

根據相律，在定溫定壓下，自由度(F)=元素個數(C)-相數(P)。以二元系統為例其二相區的自由度 F 等於零(C=2, P=2)。自由度為零使得兩相區中沒有多餘的自由度來提供平衡相在組成上的變化，僅有相的相對質量的變化。所以在兩相混和區中，雖有平均組成的變化，但是各相的組成卻是相同的。因此兩相中個組成元素所具有之偏莫爾自由能( $\bar{G}_i$ )是維持一固定值，即各組成元素所具有之偏莫爾自由能梯度( $\Delta\bar{G}_i$ )為零。如 Fig. 2-9 所示。

二元擴散反應的組成貫穿曲線(penetration curve)，可藉由實驗以及參

考擴散反應溫度截過相圖而得到，每一個單相區域都有其寬度，而兩相區則是厚度為零的介面，如 Fig. 2-10 乃是擴散發生時，因有濃度梯度(或是活性梯度  $\Delta a_i$ )的存在。根據材料熱力學的溶液行為理論  $\Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^o = RT \ln(a_i)$ ，活性與部分莫爾自由能在擴散界面間的變化是一致的。由於兩相區自由能梯度為零，為獲得活性梯度的唯一途徑只有兩相區的厚度為零，如果不為此則擴散作用將會完全停止，所以在二元擴散偶中，兩相混和區的厚度必為零。

在三元系統中，兩相混和區內至少有一多餘自由度可供組成變化，提供擴散所需的活性梯度。因此在三元擴散反應中，兩相混和區是存在的。另外三元擴散實驗中所得的組成值，可描繪於三元相圖中，因此可得其擴散路徑。

在交互擴散相關研究中，對於擴散偶中交互擴散係數決定也是相當重要的。絕大部分的擴散係數為濃度的函數，因此採用 Boltzmann-Matano Method 來進行分析。所謂 Boltzmann-Matano Method 法就是利用圖形法來求擴散係數。此法可分為兩個步驟：第一是取適當之參考點(例如擴散偶之端點)劃濃度對於距離之曲線。第二步是決定 Matano 界面，所謂 Matano 界面是指兩種原子(A 及 B)之總通量絕對值相等之橫切面，即 Fig. 2-11 中面積 M 等於面積 N 之位

置。一旦 Matano 界面確定之後，將視為  $x$  軸之原點。在界面右邊的距離取正號，而在左邊的取負號。確定原點後，由下式即可求出濃度  $X$  處之  $\tilde{D}_x$ ：

$$\tilde{D}_x = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial X} \int_{x^\infty}^x x dX \quad (2-1)$$

上式中， $t$  是擴散時間， $X$  是離開 Matano 界面距離  $x$  處濃度(at.%)，而  $X$  是擴散偶一邊遠離界面處之濃度，其為常數不受擴散過程之影響。

Fig. 2-12 所示為根據實驗數據所繪做濃度-距離數據之穿透取線。藉由 Fig. 2-12 可決定上式中之  $\frac{\partial x}{\partial X}$ ，亦即穿透曲線 C 點之斜率(即圖中線 E 之斜率)的倒數，亦可決定式中之積分值  $\int_{x^\infty}^x x dX$  (由  $X=0$  積分至  $X$  即 Fig. 2-12 中之斜線面積 F)。經由上式即可求得任一特別濃度  $X$  之擴散係數。

## 2.6 界面反應動力學

當兩種成分不同的材料相互結合時，由於此時系統的總自由能大於平衡時的總自由能，故在界面處會發生原子擴散或反應物生成反應以降低自由能，若相圖顯示這兩個材料並無反應物存在，則僅發生原子擴散來降低系統總自由能；若相圖顯示有其他反應物存在，則在系統除了擴散外，亦在界面處生成反應物來降低自由能，不論是固-固反應



或是固-液反應，界面生成物的成長是包含了幾個連續的反應步驟，如原子間的相互擴散，界面上的化學反應及界面介金屬的孕核與成長等，而在一個包含了幾個連續反應步驟的反應中，只要其中有一個步驟很慢，則會影響整個反應速度，因此此步驟稱為反應控制步驟 (controlling step)。原子必須先向界面擴散，然後才能越過界面，當原子越過界面所需的時間很長時，反應是受限於界面反應的生長，此時是界面控制反應。反之，若是原子擴散至界面時間遠大於原子越過界面時間時，反應則是由擴散機構所控制。由於在析出或是成長反應時，界面控制反應的生長速率都遠小於擴散控制反應之生長速率，因此不同的控制機構將會影響界面介金屬層所能成長的厚度。欲了解一反應是由擴散機構或是界面機構所控制，可以量測反應層的厚度 (X)，並將其對時間(t)做圖，若此 X-t 圖內之曲線呈線性關係，則反應為界面機構所控制，若曲線成拋物線關係，則反應為擴散所控制。通常固-固反應，其界面生成物通常以平坦的層狀結構生長，此時反應層的厚度可直接量測，但固-液反應，其界面生成物型態並不固定，可能為扇貝狀 (scallop interface) 或任何形狀。因此其厚度量測需藉由定量金相法中的平均厚度法或影像處理算出生成物所佔之面積方可換算出生成物之成長厚度。

由於一般的界面反應通常不是擴散控制即為界面控制，以下即分別就上述兩種不同機構之動力學分析及活化能計算方式作一說明：

### 2.6.1 界面控制反應

一般而言，界面反應生成厚度( $\Delta X$ )與反應時間( $\Delta t$ )的關係式為

$$\Delta X = k_0 t^n$$

其中  $k_0$  為比例常數，當  $n$  趨近於 0.5 或 1 時，其物理意義如下所示：

當  $n=1$ ，線性生長代表反應的速率決定步驟為界面控制(interface controlled)，表示原子相互擴散極快，整個反應主要受制於原子反應生成介金屬所需的時間。在界面控制的反應中，生成物厚度與反應時間將成線性關係，亦即


$$X = at + b \quad (2-2)$$

其中  $X$  為生成物成長厚度， $t$  為反應時間， $a$  與  $b$  則為常數。

此時可以定義反應常數或生成物生長係數  $k$  值：

$$k = \frac{x}{t} \quad (2-3)$$

此  $k$  值即為圖中各溫度直線之斜率值。

對於一反應之反應常數值，Arrhenius 於 1889 年提出一經驗公式：

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2-4)$$

其中  $k$  為反應常數， $k_0$  為反應常數係數或頻率因子(frequency factor)，



Q 為反應活化能，R 為氣體常數(8.314 J/mol-degree)，T 則為絕對溫度值。

因此將 Arrhenius 方程式兩邊取 ln 值後可得到下式：

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2-5)$$

因此在實驗數據的處理上，可將各溫度對應活化能之 k 值作 Arrhenius 圖後，即可算出整個線性反應之活化能值。

### 2.6.2 擴散控制反應

當  $n=0.5$ ，拋物線生長表示原子擴散到界面的速率較慢，當原子一抵達界面即可立刻反應生成介金屬相，故其反應決定步驟為擴散控制，通常隨著介金屬層厚度的增加，原子擴散路徑跟著變長，故介金屬層的成長厚度平方與時間成正比，界面生成物之厚度(X)反應(擴散)時間(t)有下列關係：

$$X = A \times (Dt)^{0.5} \quad (2-6)$$

其中，X 為反應層厚度，A 為常數，D 為擴散係數而 t 為反應時間。

而且由擴散係數公式：

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2-7)$$

其中  $D_0$  為擴散係數常數，Q 為反應活化能，R 為氣體常數，而 T 為反應溫度(K)。

因此，在擴散控制反應中，我們可以假設拋物線係數為  $K_p$ ：

$$K_p = \frac{X^2}{t} \quad (2-8)$$

則將 2-8 是代入 2-6 式與 2-7 式中可得到：

$$\ln K_p = \ln A^2 D - \frac{Q}{RT} \quad (2-9)$$

因為  $\ln A^2 D$  為一常數，故以  $\ln K_p$  對  $1/T$  作圖(Arrhenius Plot)所得之斜率即為  $-Q/R$ ，由此即可算出整個反應的活化能。

除活化能之外，在固-固反應中之交互擴散係數  $\tilde{D}$  (inter-diffusivity)，亦可藉由 Boltzmann-Matano 分析法或 Wagner 分析法來求得。




## 第三章 實驗步驟

### 實驗說明

本實驗是利用粉末擴散法(pack cementation method)來製備氮化鈦(TiN)的鋁化塗層(Aluminide coating)在不同溫度下的鋁化反應與氧化試驗，其中氮化鈦詳細成份如 Table 4 所示，實驗流程如 Fig. 3-1 所示，包含試片製備、鋁化反應、氧化試驗、界面試片製作及 XRD/SEM/EPMA 微觀結構分析觀察與成份分析。

### 3.1 鋁化粉末之製備



粉末是由 Al (鍍層元素)、 $AlF_3$ (活化劑) 及  $Al_2O_3$ (惰性填充物)所組成的，成份為 Al = 10 wt %， $AlF_3$  = 1.5 wt %， $\alpha-Al_2O_3$  = 88.5 wt %，其中各別的化學組成如 Table 5 所示。以精密天秤量取所需粉末之重量，依序裝入乾淨的塑膠瓶中，加入數十顆直徑 4mm 的不鏽鋼珠，以丙酮及超音波清洗去油脂，再以球磨機使粉末均勻混合。

### 3.2 氮化鈦的鋁化反應

盛裝鋁化粉末的氧化鋁坩堝於 850°C 保護氣氛 Ar 中持溫 10hr，目的為將保護氣氛爐內壁及氧化鋁坩堝先充分鋁化，避免影響實驗結果(調質處理)。其後，將 TiN 切割成 10×10×4 mm 大小，經過研磨拋光

之後，將鋁化粉末填滿氧化鋁坩堝，將 TiN 埋入，置於管形爐中，管形爐經過三次重複抽真空和通入氫氣，當管形爐被加熱到目標溫度，經過長時間持溫熱處理後，使爐冷至室溫；再佐以儀器分析觀察其界面微觀結構。實驗參數如 Table 6, Table 7, Table 8 所示。

### 3.3 鋁化試片製備

如 Fig. 3-2 所示在經過鋁化反應試片的表面均勻塗佈 G1 膠，使用夾子將其夾緊，在 100°C 下加熱 4 hr，使其對黏，以慢速切割機沿著垂直於氮化鈦/鋁化層界面的方向切取試片，再經由研磨拋光處理，最後，使用 Kroll reagent(成分為 60ml H<sub>2</sub>O + 30ml HNO<sub>3</sub> + 10ml HF)腐蝕金相試片，腐蝕時間為 10 ~ 15 秒。TEM 試片製備流程如 Fig. 3-3 所示。

### 3.4 氧化試驗

#### 3.4.1 氧化前的準備

氧化前先利用游標卡尺(精確度+0.001mm)測量試片的尺寸並計算其表面積，再將試片用丙酮為清潔劑，用超音波洗淨試片，放入烘箱 150°C 乾燥 48 小時，冷卻後以電子天秤(Model R200D, Satorius AG, Goettingen, Germany)測量其氧化前的重量。

### 3.4.2 氧化實驗

將高溫爐(Model 51333, Lingberg, WI)以每分鐘 5°C 的升溫速率升溫至欲氧化的溫度(1000°C)後，將試片置於氧化鋁坩堝後放入爐內，置入試片時爐體溫度約下降 20~30°C，待回升至所設定的溫度時，在開始計算時間；氧化時間分別為 2、5、12、25、50、100、200 及 250 個小時，達到設定的氧化時間後，將試片由爐內取出。實驗參數如 Table 8 所示。

### 3.4.3 單位表面積之重量變化( $\Delta W/A$ )分析

由爐內取出的試片，待其冷卻後，以電子天秤(Model R200D, Satorius AG, Goettingen, Germany) 測量其重量，把氧化前後的重量變化除以試片的表面積，即可作為氧化速率的表示方法。

### 3.5 X-射線繞射分析(XRD)

利用 X-射線繞射儀(Siemens Model 5000)，對界面試片表面作繞射分析，以鑑定結晶相之相別。設定電壓為 50KV、電流為 200mA，以 Cu 靶 Cu K $\alpha$ ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ )產生之射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行 10°至 90°之掃描，掃描為速度每分鐘 2°，每隔  $2\theta=0.02^\circ$ 自動記錄 X-ray 的強度。掃描出來的圖形再與 JCPDS 卡相互比對，以判定相別。

### 3.6 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)&能量散射分析儀(EDS)

利用掃瞄式電子顯微鏡(Model JSM-6500, JOEL, Tokyo, Japan )之二次電子成像，觀察的界面微觀組織並以 EDS 鑑定各個相的組成元素，以 line scan 或 mapping 模式進行成分半定性分析。SEM 操作電壓為 15kV。使用 Ion coater 在試片上鍍上一層 Pt，以避免在觀察試片時，產生電荷累積放電( charging )的現象，設定電流為 20mA，濺鍍時間為 90sec。

### 3.7 電子探針微區分析儀(EPMA)

利用電子探針微區分析儀(JXA-8200, JEOL, Tokyo, Japan)透過對試樣放射出來的 X-射線的量測與分析，可從事試樣極微體積內化學成分的定性與定量的鑑定。工作原理實際上與掃描式電子顯微鏡相似，經由偵測器分別接收不同之放射信號，藉以分析試片之成分含量，以 line scan 或 x-ray mapping 模式進行成分定性分析及波長散佈分析儀(WDS)對試片進行定量分析。在 EPMA 分析前試片需研磨拋光至 1  $\mu\text{m}$  以下，且除非必要避免腐蝕以確保其表面之平整。分析前鍍上碳膜，避免放電的現象。在分析盡量遠離坑洞且避免分析相之邊緣，以避免雜訊之干擾。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 鋁化前之 TiN 試片

Fig. 4-1 為鋁化反應前的 TiN 試片之 XRD 繞射光譜圖，顯示其結構為 cubic 的 TiN。Fig. 4-2 為 TiN 在鋁化反應前之 SEM 微觀結構圖(經研磨拋光再以 kroll reagent 腐蝕)，TiN 之 SEM/EDS 定量分析結果為 52.3 at.% Ti、0.8 at.% Al 及 46.9 at.% N。

### 4.2 TiN 在 850°C 下之鋁化反應

#### 4.2.1 XRD 分析

Fig. 4-3. 為 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖，由圖中可發現除了原本的主相 TiN(cubic)之外，還有生成相 TiAl<sub>3</sub> (tetragonal)與 AlN(hexagonal)。

#### 4.2.2 SEM/EDS 分析

Fig. 4-4. (a)為 TiN 經過 850°C/10 hr 鋁化反應後，研磨拋光之橫截面微觀結構圖，圖中間黑色的部份是 G1 膠，向右依序為鋁化層、擴散層與氮化鈦。鋁化層厚度約為 30~35μm，包含 TiAl<sub>3</sub> 與 AlN，擴散層厚度約為 10μm，主要相為 TiN 和 TiAl<sub>3</sub>。Fig. 4-4. (b) 為鋁化層的放大圖，可發現較暗的狀物的 AlN，以及周圍較亮的 TiAl<sub>3</sub>，最右側為

靠近 TiN 的擴散區。Table 9 為 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表，A 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 55.32 at.% Ti、1.24 at.% Al 及 43.44 at.% N，成份為 TiN；B 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 26.66 at.% Ti、68.24 at.% Al 及 5.1 at.% N，成份為 TiAl<sub>3</sub>；C 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 3.3 at.% Ti、55.8 at.% Al 及 40.9 at.% N，成份為 AlN。

Fig. 4-5. (a)為 TiN 經過 850°C/10 hr 鋁化反應後，研磨拋光再以 kroll reagent 腐蝕之橫截面微觀結構圖，因為 TiAl<sub>3</sub> 為介金屬相容易腐蝕，AlN 為陶瓷相不易腐蝕，所以腐蝕後可在鋁化層中看出條狀的組織，經 SEM/EDS 鑑定為 AlN。由 Fig. 4-5. (b) 的鋁化層局部放大圖，發現腐蝕後鋁化層中有方向性的長條狀析出，這些析出物為 hexagonal 之 AlN，可發現當條狀析出物延伸至碰觸另一不同方向的條狀析出物即停止，這是典型的平面成長機構，當析出物生長碰觸晶界、自由表面或另一析出物時，plate growth 就會停止。

### 4.3 TiN 在 1000°C 下之鋁化反應

#### 4.3.1 XRD 分析

Fig. 4-6. 為 TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖，由圖中可發現除了原本的主相 TiN(cubic)之外，還有生成相 TiAl<sub>3</sub>



(tetragonal)與 AlN(hexagonal)。

#### 4.3.2 SEM/EDS 分析

Fig. 4-7. (a) ~ (d)分別為 TiN 在 1000°C 持溫不同時間(0.5 hr、3 hr、10 hr、36 hr)鋁化反應後，研磨拋光之橫截面微觀結構圖，左側黑色的部份是 G1 膠，向右依序為鋁化層、擴散層與 TiN。鋁化層中主要相為 TiAl<sub>3</sub> 與 AlN。在圖中可以發現較暗的條狀組織，經 SEM/EDS 鑑定為 AlN，被周圍較亮的區域包圍，較量的則為 TiAl<sub>3</sub>。擴散層厚度約為 10μm。Fig. 4-7. (e)為(d)之局部放大圖，可發現鋁化層中有少量白色長條狀 TiN 生成，夾雜在較深的 AlN 與較顯淺的 TiAl<sub>3</sub> 中，推測是因為 AlN 和 TiAl<sub>3</sub> 進一步發生反應所致。Table 10 為 TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表，A 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 56.11 at.% Ti、0.95 at.% Al 及 42.94 at.% N，成份為 TiN；B 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 24.57 at.% Ti、70.93 at.% Al 及 4.5 at.% N，成份為 TiAl<sub>3</sub>；C 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 5.7 at.% Ti、56.8 at.% Al 及 37.5 at.% N，成份為 AlN。

因為 Al 在 TiN 中的溶解度只有 2%，可藉由 Fig. 4-8. Al 元素的分佈 v.s.距離，對照 Fig.4-7. 的 SEM 圖，可大致推算出鋁化層厚度：(a)0.5 hr 的鋁化層厚度約 40μm，(b)3 hr 的鋁化層厚度約 44μm，(c)10 hr 的

鋁化層厚度約  $52\mu\text{m}$ ，(d)36 hr 的鋁化層厚度約  $54\mu\text{m}$ 。因此可發現鋁化層厚度隨反應時間增加而增加的趨勢。

Fig. 4-9. (a) ~ (d)分別為 TiN 在  $1000^\circ\text{C}$  持溫不同時間(0.5 hr、3 hr、10 hr、36 hr)鋁化反應後，研磨拋光以 kroll reagent 腐蝕之橫截面微觀結構圖，腐蝕後可以明顯看出條狀的 AlN 在  $\text{TiAl}_3$  中析出，短小且不連續的析出物。(e)與(f)分別為 10 hr 與 36 hr 鋁化層的局部放大，可發現條狀的 AlN 有的在  $\text{TiAl}_3$  中形成，但是卻不像  $850^\circ\text{C}$  鋁化中的 AlN 有長條狀的連續析出，反而是散佈在  $\text{TiAl}_3$  晶粒中。

#### 4.4 TiN 在 $1150^\circ\text{C}$ 下之鋁化反應

##### 4.4.1 XRD 分析

Fig. 4-10. 為 TiN 在  $1150^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖，由圖中可發現除了原本的主相 TiN(cubic)之外，還有生成相  $\text{TiAl}_3$ (tetragonal)與 AlN(hexagonal)。

##### 4.4.2 SEM/EDS 分析

Fig. 4-11. (a)為 TiN 在  $1150^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化反應後，研磨拋光之橫截面微觀結構圖，圖中間為 G1 膠，依序為左側鋁化層、擴散層、最右側為 TiN 基材，鋁化層厚度約為  $50\mu\text{m}$ ，主要相為  $\text{TiAl}_3$ 、AlN 與 TiN，擴

散層厚度約為  $10\mu\text{m}$ ，主要相為  $\text{TiN}$  和  $\text{TiAl}_3$ 。Table 11 為  $\text{TiN}$  在  $1150^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化反應之 SEM/EDS 成份表，A 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 58.11 at.% Ti、1.76 at.% Al 及 40.13 at.% N，成份為  $\text{TiN}$ ；B 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 23.12 at.% Ti、72.57 at.% Al 及 4.31 at.% N，成份為  $\text{TiAl}_3$ ；C 點之 SEM/EDS 定量分析結果為 7.7 at.% Ti、55.1 at.% Al 及 37.2 at.% N，成份為  $\text{AlN}$ 。

Fig. 4-11. (b)為鋁化層局部放大圖，右側較亮的相為  $\text{TiAl}_3$ ，而晶粒中有較暗的條狀物為  $\text{AlN}$  分佈，屬於較短的析出相。左側除了有  $\text{TiAl}_3$  中除了  $\text{AlN}$  外，還多了白色條狀的  $\text{TiN}$  散佈在  $\text{TiAl}_3$  與  $\text{AlN}$  之間。

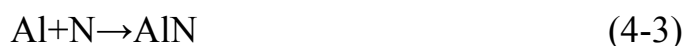
Fig. 4-12. (a)為  $\text{TiN}$  在  $1150^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化反應腐蝕後之微觀結構圖，與 Fig. 4-11. (a)比較可發現鋁化層的左側與  $\text{TiAl}_3$  都被腐蝕，條狀的  $\text{AlN}$  與周圍的  $\text{TiAl}_3$  基材有明顯區別，Fig. 4-12. (b)為鋁化層局部放大圖可更明顯的看出長條狀  $\text{AlN}$  在  $\text{TiAl}_3$  晶粒中。

#### 4.5 鋁化反應機構

TiN與Al在高溫下反應，TiN呈現不穩定狀態，易分解成Ti與N原子，如反應方程式所示[10]：



而易與鋁化層形成AlN與Ti-Al的介金屬化合物，可能形成的Ti-Al的介金屬化合物有TiAl<sub>3</sub>、Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、TiAl<sub>2</sub>、TiAl和TiAl<sub>3</sub>，熱處理過程中，過多鋁原子的存在導致一些富鈦的化合物，如Ti<sub>3</sub>Al和TiAl，在反應中無法生成，且由於TiAl<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>的生成為透過以γ-TiAl為起始相的一連串固態/液態反應，排除TiAl<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>的生成的可能性，另外，從熱力學觀點，與Ti<sub>3</sub>Al和TiAl相較之下，TiAl<sub>3</sub>有較低的自由能，如Fig. 4-13. 所示，由以上可以了解在Ti與Al的反應中優先形成TiAl<sub>3</sub> [15]。如反應方程式(4-2) (4-3)所示：



TiN和Al間的反應自由能如下：



這裡的 T 單位是 K。在溫度 850°C 下， $\Delta G_1 = -6.23\text{kJ}$ 、 $\Delta G_2 = -20.31\text{kJ}$ ；在溫度 1000°C 下， $\Delta G_1 = -4.48\text{kJ}$ 、 $\Delta G_2 = -18.65\text{kJ}$ ；在溫度 1150°C 下， $\Delta G_1 = -2.73\text{kJ}$ 、 $\Delta G_2 = -16.99\text{kJ}$ ， $\Delta G_2$  的自由能較低，由此可知在 850~1150°C 時 TiN 和 Al 的主要反應生成物為 TiAl<sub>3</sub> 和 AlN。

#### 4.5.1 在 850°C 之鋁化反應

TiN 在 850°C 鋁化反應時，因 Al 在 TiN 中溶解度相當低(最多 2at.)，不易擴散進 TiN 內部，Al 只能沿著 TiN 晶界或結構上的缺陷作為其擴散路徑，所以會於 TiN 晶界或其他缺陷處形成析出物或偏析雜質原子，在晶界上形成有大量和 Al 的析出物，如 AlN 或 TiAl<sub>3</sub>。擴散區產生的原因是由於 TiN 晶界部份在高溫下會發生分解反應所致，因 Al 與 Ti 的活性大於 Al 與 N 的活性，且 TiAl<sub>3</sub> 間的金屬鍵比 AlN 間的共價鍵較易形成，故 TiN 分解時，Ti 與 Al 會優先形成 TiAl<sub>3</sub>，而 N 則因為在 TiN 中有極高的溶解度，大量固溶在 TiN 中而降低了 N 與 Al 產生反應的機率。

新生成的鋁化層，由上述可知，初期是  $\text{TiAl}_3$  的成核與成長，成核是利用  $\text{TiN}$  表面上的缺陷或晶界處發生異質成核 (heterogeneous nucleation)，此種成核方式所需的驅動力較小，容易產生新相之核，然後在成長。而在  $\text{TiN}$  中， $\text{N}$  固溶到飽和時， $\text{N}$  漸漸往生成的  $\text{TiAl}_3$  方向擴散，由 Fig. 2-1. 得知  $\text{TiAl}_3$  為劑量型化合物，只能固溶微量的  $\text{N}$  原子，所以過量的  $\text{N}$  則與  $\text{Al}$  形成  $\text{AlN}$  在  $\text{TiAl}_3$  中析出。 $\text{AlN}$  的晶格常數  $a=0.311\text{nm}$ 、 $c=0.498\text{nm}$ ，其  $c/a$  的比值為 1.6，故其析出物為條狀或針狀，與 Fig. 4-5. (b) 觀察相符合，而且析出物沿著  $\text{TiAl}_3$  晶體的特殊晶面或方向成長，生長碰觸晶界、自由表面或另一析出物時才停止，形成連續的析出物。其中  $\text{TiN}$  在  $850^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化反應的示意圖，如 Fig. 4-14. 所示。Fig. 4-15. 在  $\text{Ti-Al-N}$  三元相圖表示  $850/10\text{ hr}$  鋁化反應之擴散路徑。在基材表面的  $\text{Al}$ ，與  $\text{Ti}$  反應生成  $\text{TiAl}_3$ ，之後  $\text{N}$  擴散到鋁化層的  $\text{TiAl}_3$  中，與  $\text{Al}$  反應析出  $\text{AlN}$ 。

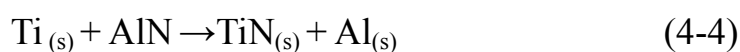
#### 4.5.2 在 $1000^\circ\text{C}$ 之鋁化反應

$1000^\circ\text{C}$  之鋁化反應，初期的生成機制與  $850^\circ\text{C}$  相同， $\text{TiAl}_3$  利用  $\text{TiN}$  表面上的缺陷或晶界處異質成核 (heterogeneous nucleation) 成核與成長。而在  $\text{TiN}$  中， $\text{N}$  固溶到飽和時， $\text{N}$  漸漸往生成的  $\text{TiAl}_3$  方向擴散，過量的  $\text{N}$  則與  $\text{Al}$  形成  $\text{AlN}$  在  $\text{TiAl}_3$  中析出。而  $\text{AlN}$  在析出時會沿著

TiAl<sub>3</sub> 晶體的特殊晶面或方向成長，短小、分散的針狀析出。Fig. 4-16.

為 TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。

然而，當持溫時間達 36 hr 時，因長時間下 Ti+3Al→TiAl<sub>3</sub> 發生放熱反應，因而提供足夠的能量使 Ti 與 AlN 產生反應，反應式如下：



因此，在 850°C 或 1000°C 短時間下，可能因為反應驅動力不足或擴散時間過短，導致上述反應無法進行。可發現鋁化層有部份 TiAl<sub>3</sub> 中的 Ti，將 AlN 還原成 TiN，此 TiN 主要散佈在靠近鋁化層的外側。而多餘的 Al 則與之後擴散過來的 Ti 產生反應生成 TiAl<sub>3</sub>。

Fig. 4-17. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 1000°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。對於 1000°C/0.5~10 hr 的鋁化反應來說，在基材表面的 Al，與 Ti 反應生成 TiAl<sub>3</sub>，之後 N 擴散到鋁化層的 TiAl<sub>3</sub> 中，與 Al 反應析出 AlN。然而 1000°C/36 hr 的鋁化反應，基材表面的 Al，與 Ti 反應生成 TiAl<sub>3</sub>，之後 N 擴散到鋁化層的 TiAl<sub>3</sub> 中，與 Al 反應析出 AlN。而部份的 TiAl<sub>3</sub> 分解出 Ti，將 AlN 還原成 TiN。

#### 4.5.3 在 1150°C 之鋁化反應

1150°C 之鋁化反應，生成機制與 1000°C 相同，TiAl<sub>3</sub> 利用 TiN 表面上的缺陷或晶界處成核與成長。而在 TiN 中，N 固溶到飽和時，N 漸漸往生成的 TiAl<sub>3</sub> 方向擴散，過量的 N 則與 Al 形成 AlN 在 TiAl<sub>3</sub> 中析出。AlN 在析出時會沿著 TiAl<sub>3</sub> 晶體的特殊晶面或方向成長，短小、分散的針狀析出。由 Fig. 4-11. (b) 右側可發現 TiAl<sub>3</sub> 晶粒中有條狀 AlN 形成。

當溫度到達 1150°C，有足夠的能量使 Ti 與 AlN 產生反應，反應式如下：



因此，在 850°C 或 1000°C 短時間下，可能因為反應驅動力不足或擴散時間過短，導致上述反應無法進行。可發現鋁化層有部份 TiAl<sub>3</sub> 中的 Ti，將 AlN 還原成 TiN，此 TiN 主要散佈在靠近鋁化層的外側。由 Fig. 4-11. (b) 可發現鋁化層中有 TiN 相的出現，為白色長條狀生成物。Fig. 4-18. 為 TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。

Fig. 4-19. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 1150°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。基材表面的 Al，與 Ti 反應生成 TiAl<sub>3</sub>，之後 N 擴散到鋁化層的



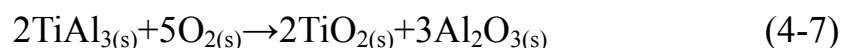
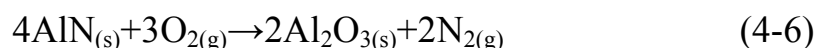
TiAl<sub>3</sub> 中，與 Al 反應析出 AlN。而部份的 TiAl<sub>3</sub> 分解出 Ti，將 AlN 還原成 TiN。

## 4.6 氧化試驗

將上述經過鋁化處理之試片進行高溫氧化後，試片外觀皆產生顏色的改變，甚至有撓曲及破裂的現象。Fig. 4-20. 為各試片在 1000°C 氧化前的外觀，Fig. 4-21 為各試片在 1000°C 氧化 50 hr 後的外觀。比較氧化前後可發現各試片表面接產生米白色氧化物。其中由 Fig. 4-20.(b) 發現 850°C 鋁化的試片表面仍看得到基材 TiN 部份，表示其氧化速率較其他條件慢，顯示其生成鋁化層有抗氧化效果。

### 4.6.1 以單位表面積重量變化表示氧化速率

TiN、AlN 及 TiAl<sub>3</sub> 在高溫氧化的反應式如下：



由上述反應式中，氧來源主要來自大氣，氧化後產物 N<sub>2</sub> 則向外逸散

到大氣中，其中  $\text{TiO}_2$  (79.88g/mol)的分子量高於  $\text{TiN}$ (61.89g/mol)的分子量； $\text{Al}_2\text{O}_3$  (101.96g/mol)的分子量高於  $\text{AlN}$ (40.99g/mol)的分子量； $\text{TiO}_2$ (79.88g/mol) 的分子量與  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (101.96g/mol) 的和高於  $\text{TiAl}_3$ (128.82g/mol)的分子量。氧化後試片重量會增加，藉此現象可以用來判斷氧化速率快慢的一種依據，但在體積不同的前提下，通常會改以氧化後的重量增加量除以試片表面積做為氧化速率的表示方法。

### 氧化速率和氧化時間的關係

Fig. 4-22. 為各種鋁化反應的  $\text{TiN}$  試片，在  $1000^\circ\text{C}$  氧化溫度下，單位表面積重量改變與氧化時間關係曲線。圖中顯示，其中除了  $850^\circ\text{C}$  鋁化試片外，重量增加的值隨著氧化時間的增加而增加，持續至 50 hr 左右時，趨向穩定態。在相同氧化時間下，鋁化溫度越高重量增加的值就越大，表示氧化速率較快。

就  $850^\circ\text{C}$  鋁化試片而言，初期重量增加的量明顯比其他試片少很多，其氧化速率比較慢，表示抗氧化性較好；後期氧化速度加快，推測應該是試片鋁化層性質隨時間拉長而逐漸劣化，進而產生孔洞、縫隙或剝落等現象，使其氧化反應加速進行。

然而，就純  $\text{TiN}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  及  $1150^\circ\text{C}$  鋁化試片而言，重量增加的量明顯

加快，表示抗氧化性較差，可能是應力存在使氧化膜發生破裂，或表面之氧化物為多孔狀有裂縫時，使得氧氣可直接接觸反應生成氧化物。

### 氧化速率和氧化時間平方根的關係

Fig. 4-23. 為各種鋁化反應的 TiN 試片，在 1000°C 氧化溫度下，單位表面積重量改變平方與氧化時間關係曲線。圖中曲線的斜率為 rate constant，同樣的如 Fig. 4-22 所示，其中除了 850°C 鋁化試片外，皆呈現隨氧化時間而增加的趨勢，持續至 50 hr 左右時，趨向穩定態，試片可能完全氧化。



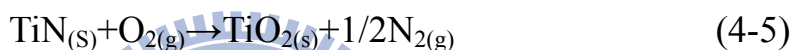
此外，就 850°C 鋁化試片來說，其氧化曲線大致可分為兩階段，第一段曲線遵守 parabolic rate law，氧化速率由擴散機構控制，rate constant =  $19.40\mu\text{g}^2\text{mm}^{-4}\text{hr}^{-1}$ 。第二段則偏離拋物線型，不遵守 parabolic rate law。當氧化時間 200hr 後，weight gain 增加緩慢，推測是試片已完全氧化，可由之後試片的橫截面觀察得知。

純 TiN、1000°C 及 1150°C 鋁化試片其曲線遵守 linear rate law，氧化速率是由界面反應過程所控制，氧化速率不隨時間改變，rate constant 分別為  $3325\mu\text{g}^2\text{mm}^{-4}\text{hr}^{-1}$ 、 $2813\mu\text{g}^2\text{mm}^{-4}\text{hr}^{-1}$  與  $3489\mu\text{g}^2\text{mm}^{-4}\text{hr}^{-1}$ 。氧化時間

50 hr 之後，試片重量增加緩慢，推測是已完全氧化，由之後試片的橫截面觀察得知。

#### 4.6.2 純氮化鈦的氧化

Fig. 4-24. 為純 TiN 在 1000°C/50hr 氧化前後之 XRD 繞射光譜圖，由圖中氧化前後比較可以看出原本的 TiN (cubic)相已消失，氧化成 TiO<sub>2</sub> 相。TiN 高溫氧化後的反應式如下[22]：



一般來說 TiN 的氧化速度是由 O<sub>2</sub> 擴散穿過 TiO<sub>2</sub> 的速率來決定的，可是在 1000°C 以上或單晶 TiO<sub>2</sub> 中，Ti 在 TiO<sub>2</sub> 的擴散速率比 O<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub> 的擴散速率來的快，此時氧化速度由 Ti 在 TiO<sub>2</sub> 的擴散速率決定 [24,25,26]。Ti 不斷向外擴散使得內部的 TiN 產生許多空位，這些空位累積起來就變成空洞。氧化後產生的 TiO<sub>2</sub>，並非保護性氧化物，無法阻擋 O 的向內擴散或 Ti 的向外擴散，此氧化物不能形成保護層，故 TiN 的氧化反應速率由界面反應所控制，即由 Ti 的向外擴散速率決定。

Fig. 4-25. 為純 TiN 在 1000°C/50hr 氧化後之微觀結構圖，圖中可看到右側的 TiN 基材部份也都氧化成 TiO<sub>2</sub>，並在靠近 TiN 表面殘留許多小孔，這些小孔是氧化反應中 Ti 向外擴散造成的，而左側這氧化層約 400μm，由 SEM/EDS 鑑定其成份為 TiO<sub>2</sub>，定量分析結果為 36.38 at.% Ti 及 63.62 at.% O，兩者間有條裂縫，可能是因氧化反應下體積膨脹收縮所產生的熱應力所造成的。

#### 4.6.3 TiN 經 850°C/10hr 鋁化反應之氧化

Fig. 4-26. 為 TiN 經 850°C 鋁化的試片，在 1000°C/50hr 氧化前後之 XRD 繞射光譜圖，由圖中可發現除了原本的主相 TiN 外，另外有生成相 TiO<sub>2</sub>(rutile)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(corundum)，推測應該是由 TiAl<sub>3</sub> 與 AlN 氧化後所生成。

Fig. 4-27. 為 TiN 經 850°C 鋁化的試片，在 1000°C/50hr 氧化後之之微觀結構圖，由圖的左側依次為 G1 膠、氧化層以及基材 TiN。圖中氧化層中深色部份經由 SEM/EDS 鑑定為 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，定量分析結果為 41.58 at.% Al 及 58.42 at.% O，較淺色的部份為 TiO<sub>2</sub>，定量分析結果為 34.62 at.% Ti 及 65.38 at.% O。因右側有未氧化的 TiN，因此可以判定氧化層的厚度約為 70μm，與純 TiN 的氧化層厚度 400μm 相距甚遠，因此推測 850°C 鋁化反應中的生成相，有抑制氧化的效果。

另外，由 Fig. 4-27. 可看到氧化層外側有一連續且緻密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層，具有擴散阻障層的效果，能抑制 O 向內擴散或者 Ti 的向外擴散，使得氧化速率變慢，因此在  $1000^\circ\text{C}/50\text{ hr}$  氧化反應下，TiN 內部上發生未氧化。

#### 4.6.4 TiN 經 $1000^\circ\text{C}/10\text{hr}$ 鋁化反應之氧化

Fig. 4-28. 為 TiN 經  $1000^\circ\text{C}$  鋁化的試片，在  $1000^\circ\text{C}/50\text{hr}$  氧化前後之 XRD 繞射光譜圖，和  $850^\circ\text{C}$  鋁化結果相似，由圖中可發現除了原本的主相 TiN 外，另外有生成相  $\text{TiO}_2(\text{rutile})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{corundum})$ ，推測應該是由  $\text{TiAl}_3$  與  $\text{AlN}$  氧化後所生成， $\text{TiO}_2$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

Fig. 4-29. 為 TiN 經  $1000^\circ\text{C}$  鋁化的試片，在  $1000^\circ\text{C}/50\text{hr}$  氧化後之之微觀結構圖，由圖的左側依次為 G1 膠、氧化層與 TiN 基材。氧化層中深色部份經由 SEM/EDS 鑑定為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，定量分析結果為 40.72 at.% Al 及 59.28 at.% O，較淺色的部份為  $\text{TiO}_2$ ，定量分析結果為 33.42 at.% Ti 及 66.58 at.% O。氧化層的厚度約  $380\mu\text{m}$ ，與  $850^\circ\text{C}$  鋁化試片的氧化層厚度  $70\mu\text{m}$  差距頗大。氧化層中，有一層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{TiO}_2$  混合區，此區是由  $\text{TiAl}_3$  氧化而成，其氧化物沒有辦法形成保護層，故氧化速率較快，氧化層較厚。圖片右側為基材 TiN 氧化後的  $\text{TiO}_2$ ，在其內部及邊界發現很多小孔，這些孔洞是氧化後產生的  $\text{N}_2$  殘留的或是因

Ti 的向外擴散所導致。

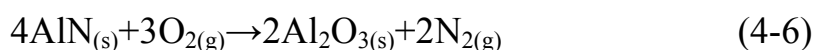
#### 4.6.5 TiN 經 1150°C/10hr 鋁化反應之氧化

Fig. 4-30. 為 TiN 經 1150°C 鋁化的試片，在 1000°C/50hr 氧化前後之 XRD 繞射光譜圖，和 850°C 與 1000°C 鋁化試片結果相似，同樣只有 TiO<sub>2</sub> 與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 兩種生成相存在。

Fig. 4-31. 為 TiN 經 1150°C 鋁化的試片，在 1000°C/50hr 氧化後之之微觀結構圖，由圖的左側依次為 GI 膠、氧化層及基材 TiN。經 SEM/EDS 鑑定後，圖中深色部份為 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，定量分析結果為 42.38 at.% Al 及 57.62 at.% O，較淺色的部份為 TiO<sub>2</sub>，定量分析結果為 34.66 at.% Ti 及 65.34 at.% O。氧化層的厚度約 400μm，氧化層中，有一層 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 TiO<sub>2</sub> 混合區，此區是由 TiAl<sub>3</sub> 氧化而成，因其氧化物沒有辦法形成保護層，故在氧化速率較快，氧化層較厚。圖片右側為基材 TiN 氧化後的 TiO<sub>2</sub>，在其內部及邊界發現很多小孔，這些孔洞是氧化後產生的 N<sub>2</sub> 殘留的或是因 Ti 的向外擴散所導致。

#### 4.7 氧化機制

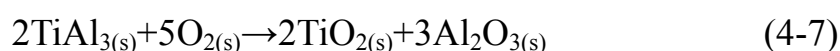
AlN 高溫氧化後的反應式如下：





Yuan *et al.* [23]指出 AlN 在 800°C 以上溫度，開始與空氣中的氧產生反應生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成一保護層在 AlN 表面，阻擋 O 與內部的 AlN 產生氧化反應。一般而言，氧化溫度在 1000°C 以下，AlN 的氧化反應仍不顯著，是因氧化後的產物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 產生保護的作用。

TiAl<sub>3</sub> 高溫氧化後的反應式如下：



Chu *et al.* [27]指出  $\gamma$ -TiAl 在 800°C 以上氧化時，並無法在表面形成保護性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich 層，反而是形成非保護性的 TiO<sub>2</sub> 與 TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合層，使得  $\gamma$ -TiAl 在抗氧化性質差。然而在上  $\gamma$ -TiAl 上鍍上一層 TiAl<sub>3</sub> 薄膜，在 800°C 氧化時，因 TiAl<sub>3</sub> 為 Al-rich 鈦鋁化合物，能夠在氧化反應中生成保護性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich 層，進而提高  $\gamma$ -TiAl 抗氧化性。但在氧化溫度 1000 °C 以上，TiAl<sub>3</sub> 無法再形成保護性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層，反而是生成 TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合層，在氧化反應中，無法提供保護作用。

TiN 經 850°C/10 hr 鋁化反應之氧化試片，鋁化層為 TiAl<sub>3</sub> 中析出 AlN，但因為 AlN 為長條狀大量析出，所以氧化反應時，可提供連續且緻密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層，抑制 O 向內擴散，少量的 O 擴散到內部與 TiAl<sub>3</sub>



反應，生成  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  混合層；再加上  $\text{AlN}$  本身抗氧化性佳，就算在  $1000^\circ\text{C}$  下受到氧化的影響也不顯著，所以也降低鋁化層的氧化速率。而  $\text{Ti}$  的向外擴散，則因  $\text{Ti}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的擴散速率小，只有極少量  $\text{Ti}$  擴散通過  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與外面的氧形成  $\text{TiO}_2$ ，因此抑制氧化反應的進行。Fig. 4-32.  $\text{TiN}$  經  $850^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化試片之氧化反應示意圖。由 Fig. 4-22. 可看出提高的抗氧化效果可以持續到 30 hr。

$\text{TiN}$  經  $1000^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  與  $1150^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化反應之氧化試片，因鋁化層內由主要是  $\text{TiAl}_3$  基底，但  $\text{AlN}$  在其中析出物較短小，進行氧化反應下，少量且不連續的  $\text{AlN}$  無法氧化成緻密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層來保護內部。然而  $\text{TiAl}_3$  氧化下產生  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  混合層，此層可由 Fig. 4-29. 及 Fig. 4-31. 中，發現中間有一層  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  混合區。部份的  $\text{Ti}$  與此  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  層產生反應，生成  $\text{Ti-O}$  化合物及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，使得部份的  $\text{Ti}$  與  $\text{Al}$  往外擴散，與外面的氧反應生成  $\text{TiO}_2$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。故  $\text{O}$  的向內擴散及  $\text{Ti}$  和  $\text{Al}$  的向外擴散都可經由  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  通過，無法抑制接下來的氧化反應，導致反應持續不斷的進行。Fig. 4-33. 為  $\text{TiN}$  經 1000 和  $1150^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化試片之氧化反應示意圖。

## 第五章 結論

1. TiN 經 850 °C/10 hr 鋁化反應後，鋁化層內的生成物為 TiAl<sub>3</sub>(tetragonal)與 AlN(hexagonal)。
2. TiN 在 1000 °C 下經 0.5~36 hr 鋁化反應後，鋁化層內的生成物為 TiAl<sub>3</sub>(tetragonal)與 AlN(hexagonal)，隨著熱處理時間增加，鋁化層厚度也隨之增加。
3. TiN 經 1150 °C/10 hr 下之鋁化反應，鋁化層內的生成物除了 TiAl<sub>3</sub>(tetragonal)與 AlN(hexagonal) 外，還有少量 TiN(cubic)生成散佈在鋁化層外側。
4. 在氧化實驗中，經 850 °C 鋁化處理後之 TiN 試片，相較於未經鋁化處理之 TiN，提供了較佳之抗氧化性，因為其鋁化層中有較多的 AlN，氧化形成連續且緻密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護層。
5. 在氧化實驗中，經 1000 °C 及 1150 °C 鋁化處理之 TiN，其抗氧化性都很差，因為鋁化層中的 AlN 含量較少，無法提供緻密連續 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的保護層，而是 TiAl<sub>3</sub> 氧化形成 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合層。

## 参考文献

- [1] Shingo Nakane, Sho Hikawa, Takaya Endo, Masaki Kato, Ken Hirota, Hiroya Miyauchi, and Tadashi Hioki, "Fabrication of Al-Added TiN Materials by the Combination of Double Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Pulsed Electric-Current Pressure Sintering," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **4** [2] 175-183 (2007).
- [2] R. mevrel, C. Duret, R. Pichoir, "Pack cementation processes," *Master Sci. Technol.*, **2** 201-206 (1986).
- [3] S. C. kung and R. A. Rapp, "Kinrtic Study of Aluminization of Iron by Using the Pack Cementation Technique," *J. Electrochem. Soc.*, **135** 731-741 (1988).
- [4] Z. D. Xiang, P. K. Datta, "Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperation aluminisation of alloy steels," *Acta Materialla*, **54** 4453-4463 (2006).
- [5] J. A. Hayns, Y. Zhang, K. M. Cooley, L. Walker, K. S. Reeves, and B. A. Pint, "High-temperature diffusion barriers for protective coating," *Surf. Coat. Technol.*, **188-189** 153-157 (2004).
- [6] L. Levin, A. Ginzburg, L. Klinger, T. Werber, A. Katsman, and P. Schaaf, "Controlled formation of surface layers by pack aluminization," *Surf. Coat. Technol.*, **106** 209-213 (1998).
- [7] Z. J. Liu, and Y. G. Shen, "Effects of Al content on grain growth of solid solution (Ti,Al)N Films," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A24**(1), Jan/Feb (2006).
- [8] Ren Jiangwei, Li Yajiang, Feng Tao, "Microstructure characteristics in the interface zone of Ti/Al diffusion bonding," *Materials Letters*, **56** 647-652 (2002).
- [9] Wang Deqing, Shi Ziyuan, Teng Tingli, "Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature," *Applied Surface Science*, **250** 238-246(2005).

- [10]L. Chang Holin Chang, Fu-Rong Chen, J. J. Kai, Eugene Tzov, Jianming Fu, Zheng Xu, J. Egermeier and Fu-Sen Chen, "High Resolution And Energy Filtering TEM Study Of Interfacial Structure And Reaction In Advanced Materials Processing," *Acta Material.*, **46** 2431-39 (1998).
- [11]Annejan Bernard Kloosterman, "Surface modification of titanium with lasers," *chapter 4 Laser nitriding of titanium*, **13** (1998).
- [12]J. C. Schuster and J. Bauer, "The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen," *J. Solid State Chem.*, **53** [2] 260-65 (1984).
- [13]Chungen Zhou, Huibin Xu, Shengkai Gong, Kyoo Young Kim, "A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method," *Materials Science and Engineering*, **A341** 169-173 (2003).
- [14]J. L. Murray, "Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys," *ASM-International*, Metals Park, Ohio, (1990).
- [15]J.H. Wang L.M. Peng, H. Li, J.H. Zhao, L.H. He, "Synthesis and microstructural characterization of Ti–Al<sub>3</sub>Ti metal–intermetallic laminate (MIL) composites," *Scripta Materialia*, **52** 243-48 (2005).
- [16]M. A. Pietzka, J. C. Schuster, "Phase Equilibria in the Quaternary System Ti-Al-C-N," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [9] 2321 (1996).
- [17]Y. Teng, S. Zhu, F. Zhang, M. Li, F. Wang, and W. Wu, "Electronic Structure, Lattice Constant, Optical and Mechanical Properties for NaCl-structured Ti-Al-N by Density Functional Theory," *Physica*, **B358** 77-85 (2005).
- [18]G.P. Cammarotw, A. Casagrande, G. Sambogna, "Effect of Ni, Si and Cr in the structural formation of diffusion aluminide coatings on commercial-purity titanium," *Surface & Coatings Technology*, **201** 230-242 (2006).

- [19]L. Hultman, "Thermal stability of nitride thin films," *Vacuum*, **57** 1-30 (2000).
- [20]P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, "Handbook of ternary alloy phase diagrams," (1995).
- [21]Y. M. Paransky, A. I. Berner, I. Y. Gotman, and E. Y. Gutmanas, "Phase Recognition in AlN-Ti System by Energy Dispersive Spectroscopy and Electron Backscatter Diffraction," *Mikrochim. Acta.*, **134** 171-177 (2000).
- [22]F. Deschaux-Beaume, N. Fre'ty, T. Cutard, C. Colin, "Oxidation modelling of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN ceramic: Microstructure and kinetic laws," *Ceramics International*, **33** 1331-1339 (2007).
- [23]Yuan Qian Li, Tai Qiu and Jie Xu, "Effect of thermal oxidation treatment in air on the hydrolysis of AlN powder," *Materials Research Bulletin*, **32** [9] 1173-1179 (1997).
- [24]D.P. Butt, D. Albert, T.N. Taylor, "Kinetics of thermal oxidation of silicon nitride powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [11] 2809-2814 (1996).
- [25]F. Peni, J. Crampon, R. Duclos, "On the morphology and composition of the oxidized layer in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based materials," *Mater. Sci. Eng.*, **A163** 5-7 (1993).
- [26]P. Kofstad, "High temperature corrosion," *Elsevier Applied Science*, 289-298 (1988).
- [27]M. S. Chu and S. K. Wu, "Oxidation Behavior of Ti-50Al Intermetallic with Thin TiAl<sub>3</sub> Film at 1000°C," *Oxidation of Metals*, **63**, Nos. 1/2 (2005)

Table 1 Ti-Al 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數[14]。

Phase	Homogeneity Range,at.%Al	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht		Lattice parameter,nm		
				designation	prototype	a	b	c
$\alpha$ Ti	0 to 45	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	A3	Mg	0.29503		0.4681
$\beta$ Ti	0 to 47.5	cI2	Im3m	A2	W	0.3276		
Ti <sub>3</sub> Al	22 to 39	hP8	P6 <sub>3</sub> /mmc	D0 <sub>19</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	0.5775		0.4655
TiAl	48 to 69.5	tP4	P4/mmm	L1 <sub>0</sub>	AuCu	0.3957		0.4097
Ti <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	58 to 63(a)	tP32	I4/mbm					
TiAl <sub>2</sub>	65 to 68	tI24	I4 <sub>1</sub> /amd		Ga <sub>2</sub> Hf	0.3976		2.436
$\alpha$ TiAl <sub>2</sub>	(b)	oC12	Cmmm		Ga <sub>2</sub> Zr	0.389		3.392
$\delta$	70 to 72.5	(c)						
TiAl <sub>3</sub>	75	tI8	I4/mmm	D0 <sub>22</sub>	Al <sub>3</sub> Ti	0.3875		3.384
$\alpha$ TiAl <sub>3</sub>	75	(b,d)						
(Al)	99.3 to 100	cF4	Fm3m	A1	Cu	0.40497		

(a) Not an equilibrium phase.(b)Not shown on the assessed diagram.(c)long-period superlattice  
(d)Tetragonal.A superstructure of the D0<sub>22</sub> lattice.

Table 2 Ti-N 系統內各相之組成範圍、晶體結構及晶格常數[14]。

Phase	Homogeneity Range,at.%N	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	prototype	Lattice parameter,nm		
						a	b	c
$\alpha$ Ti	0 to 22	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	A3	Mg	0.29511(a)		0.46843(a)
$\beta$ Ti	0 to 6	cI2	Im3m	A2	W	0.3306(a)		
Ti <sub>2</sub> N	33	tP6	P4 <sub>2</sub> /mnm	C4	Anti-O <sub>2</sub> Ti (rutile)	0.4943		0.3036
TiN	30 to 55	cF8	Fm3m	B1 <sub>0</sub>	NaCl	0.4241 ± 0.0002(b)		
$\delta'$	38	tI12	I4 <sub>1</sub> /amd	C <sub>c</sub>	Si <sub>2</sub> Th	0.4198		0.8591

(a)Pure Ti(0 at.%N).(b)50.0 at.%N.

Table 3 Ti-Al-N 系統內各相之晶體結構及晶格常數<sup>[32]</sup>。

Phase	Structure type	Pearson symbol	Space group	Lattice parameter, nm		
				a	b	c
AlTi <sub>2</sub>	AlCr <sub>2</sub>	hP8	P6 <sub>3</sub> /mmc	0.2994		1.361
AlTi <sub>3</sub>	CaO <sub>3</sub> Ti	cP5	Pm $\bar{3}$ m	0.4112		
Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	hP22	P31c	0.29875		2.335

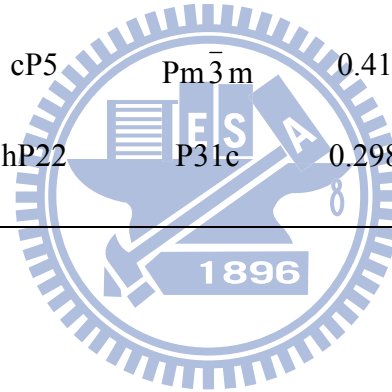




Table 4 TiN 的化學組成

TiN	
成份	wt%
TiN	99.51%
O	0.30%
Cr	0.05%
Ni	0.01%
Zr	0.02%
Fe	0.10%
Si	0.01%

Table 5 鋁化粉末的化學組成

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		AlF <sub>3</sub>	
成份	wt%	成份	wt%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.50%	AlF <sub>3</sub>	99.50%
Si	0.03%	Si	0.10%
Ga	0.03%	Ga	0.10%
Fe	0.01%	Fe	0.01%
Mg	0.01%	Mg	0.20%
Ti	0.20%	Ti	0.02%
Cr	0.05%	Cr	0.05%
Co	0.15%	Co	0.01%
Ni	0.02%	Ni	0.01%

Al	
成份	wt%
Al	99.50%
Fe	0.10%
Ti	0.02%
Co	0.02%
Si	0.20%
Cr	0.10%
Mg	0.06%

Table 6 鋁化實驗條件

試片	鋁化處理		
	溫度	時間	氣氛
A	850°C	10 hr	Ar
B	1000°C	10 hr	Ar
C	1150°C	10 hr	Ar

Table 7 鋁化實驗條件

試片	鋁化處理		
	溫度	時間	氣氛
D	1000°C	0.5 hr	Ar
E	1000°C	3 hr	Ar
F	1000°C	10 hr	Ar
G	1000°C	36 hr	Ar

Table 8 氧化試驗條件

試片	鋁化處理			氧化處理	
	溫度	時間	氣氛	溫度	時間
H				1000 °C	250 hr
I	850 °C	10 hr	Ar	1000 °C	250 hr
J	1000 °C	10 hr	Ar	1000 °C	250 hr
K	1150 °C	10 hr	Ar	1000 °C	250 hr

Table 9 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表(at.%)

	生成相 \ 元素	Ti	Al	N
A	TiN	55.32	1.24	43.44
B	TiAl <sub>3</sub>	26.66	68.24	5.1
C	AlN	3.3	55.8	40.9

Table 10 TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表(at.%)

	生成相 \ 元素	Ti	Al	N
A	TiN	56.11	0.95	42.94
B	TiAl <sub>3</sub>	24.57	70.93	4.5
C	AlN	5.7	56.8	37.5

Table 11 TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應之 SEM/EDS 成份表(at.%)

	生成相 \ 元素	Ti	Al	N
A	TiN	58.11	1.76	40.13
B	TiAl <sub>3</sub>	23.12	72.57	4.31
C	AlN	7.7	55.1	37.2

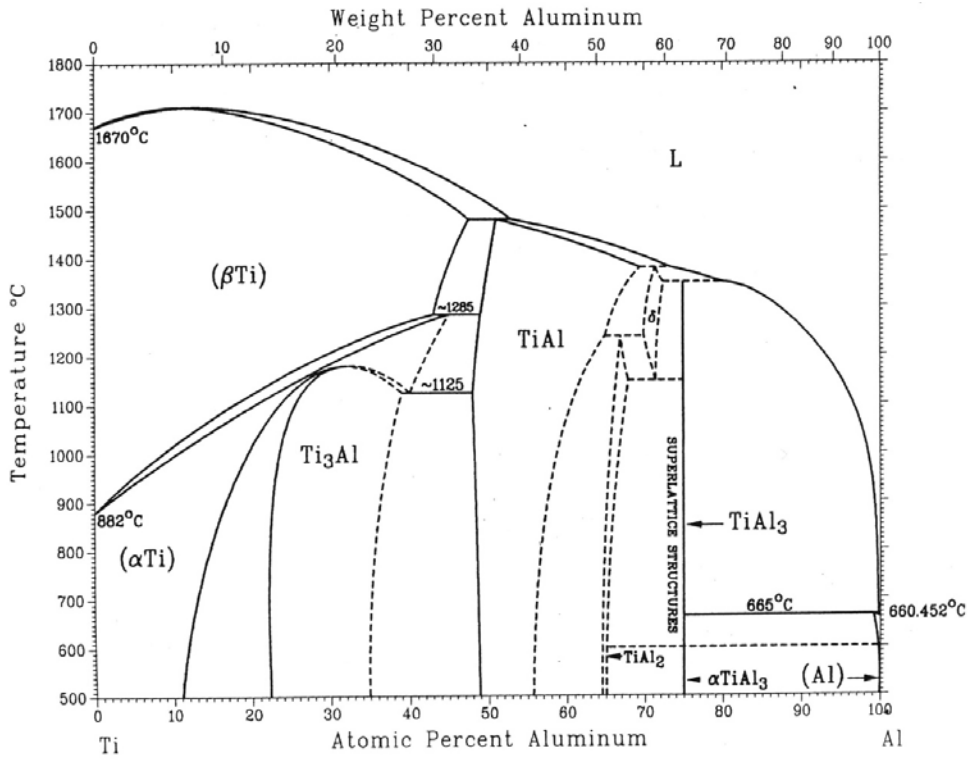


Fig. 2-1. Ti-Al 之二元平衡相圖。

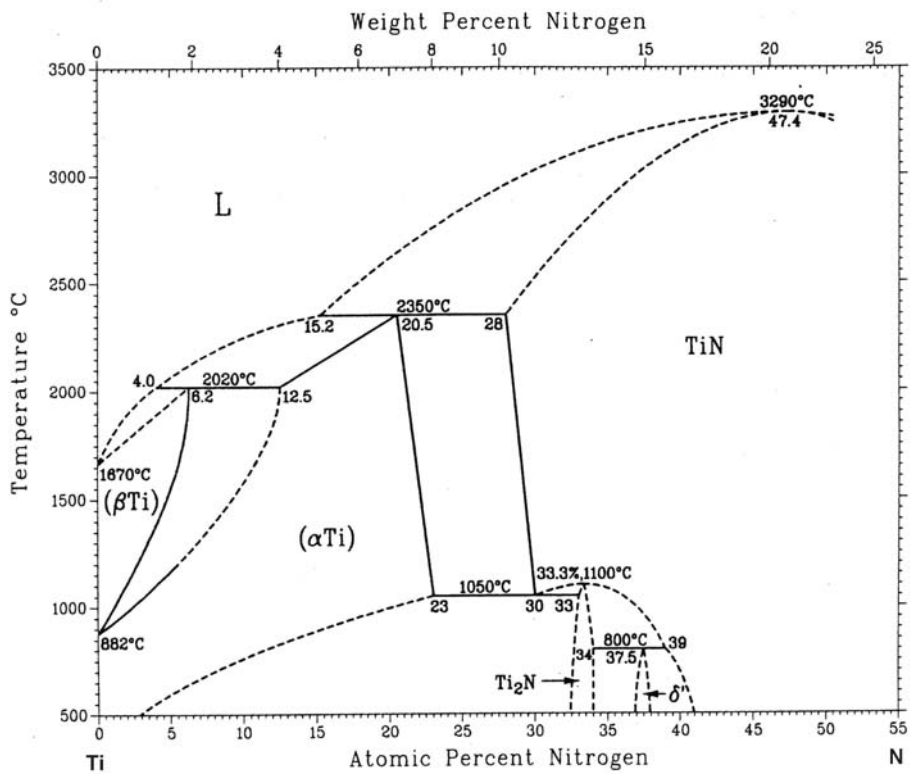


Fig. 2-2. Ti-N 之二元平衡相圖。

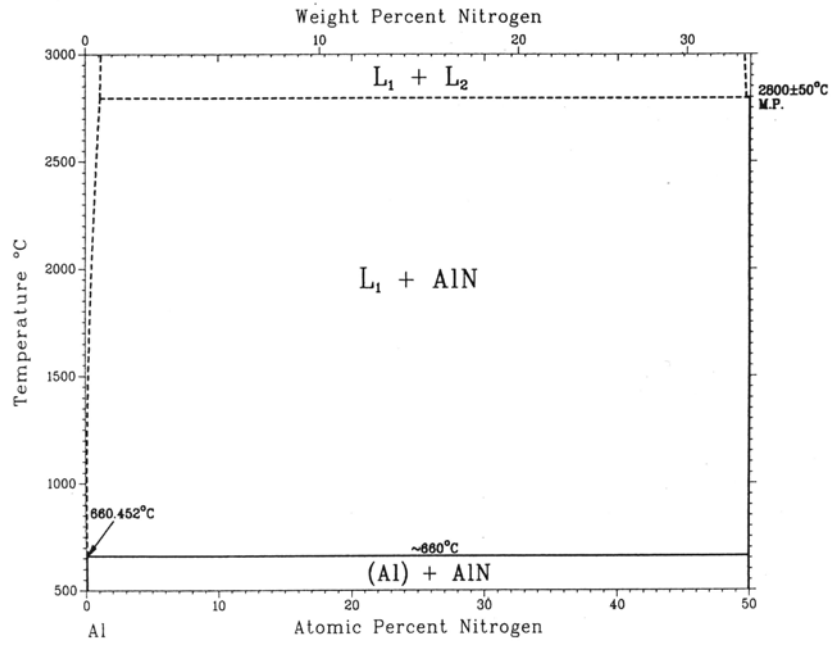


Fig. 2-3. Al-N 之二元平衡相圖。

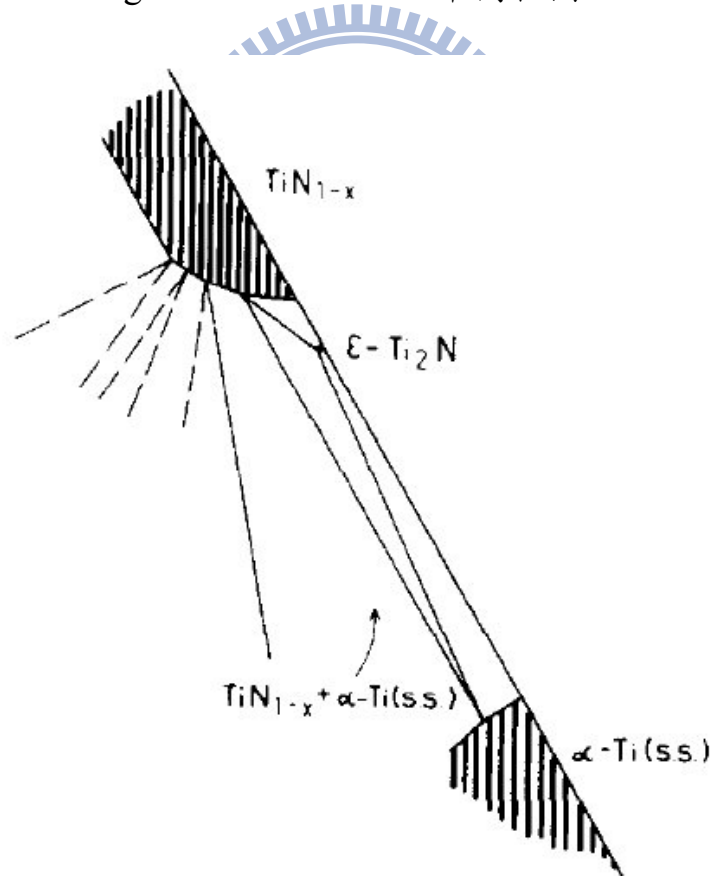


Fig. 2-4.  $1000^\circ\text{C}$  Ti-Al-N 三元平衡相圖在組成接近二元 Ti-N 系統的相平衡圖示。

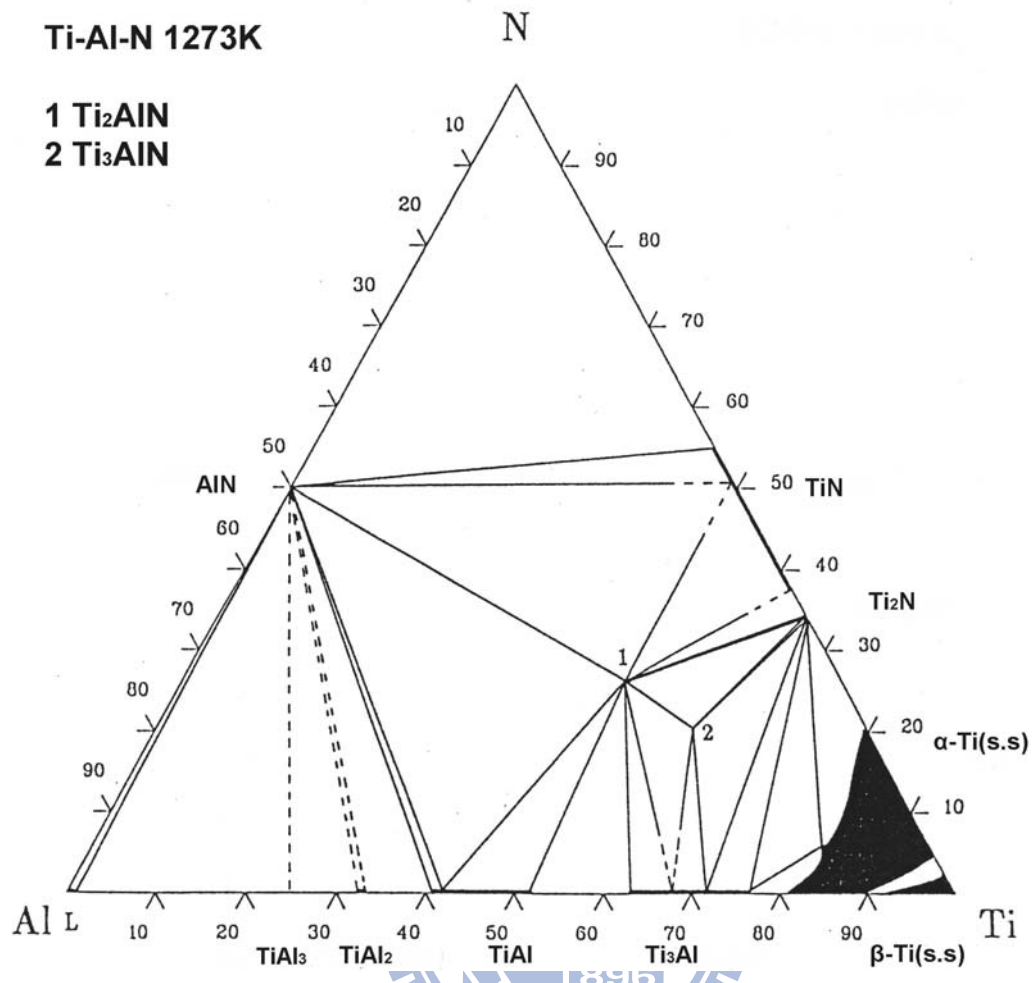


Fig. 2-5. Ti-Al-N 三元相圖在 1000°C 時的等溫截面圖。

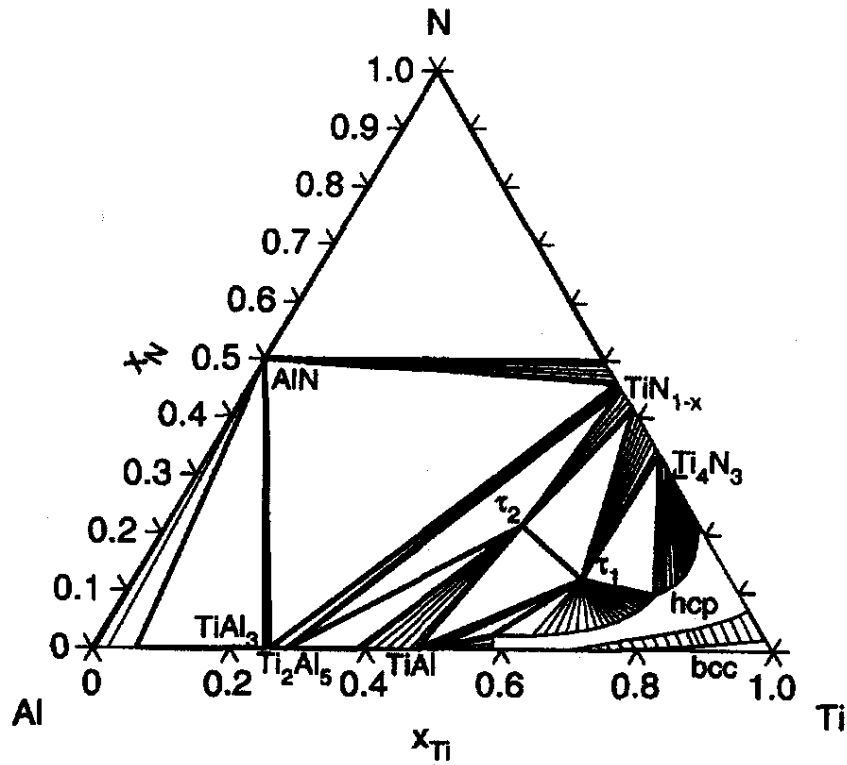


Fig. 2-6. Ti-Al-N 三元相圖在 1200°C 時的等溫截面圖[19]。

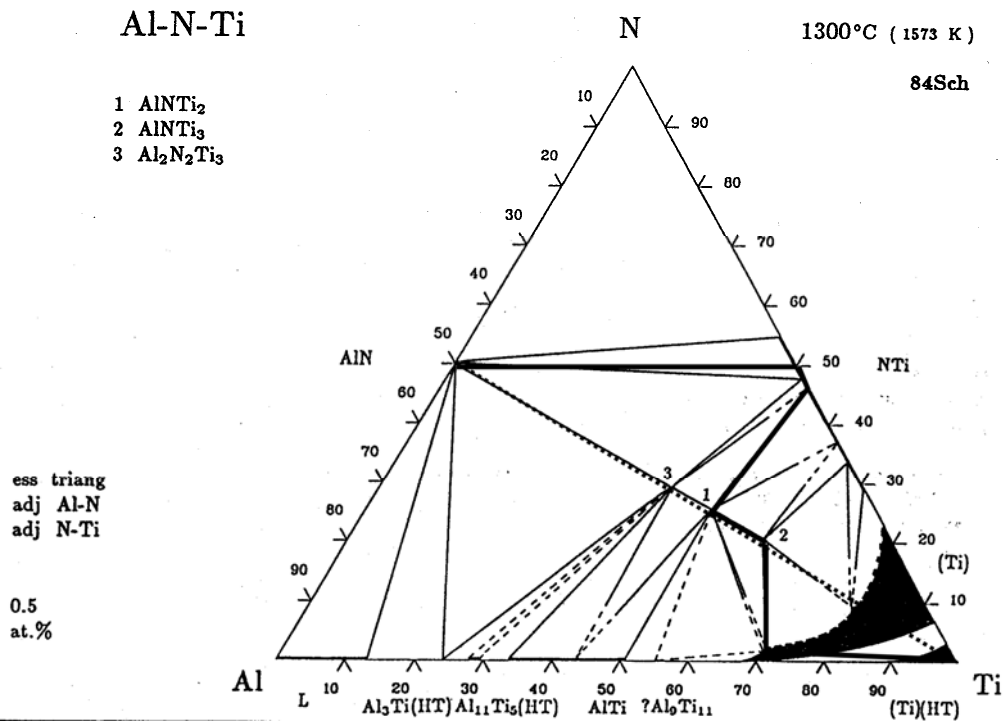
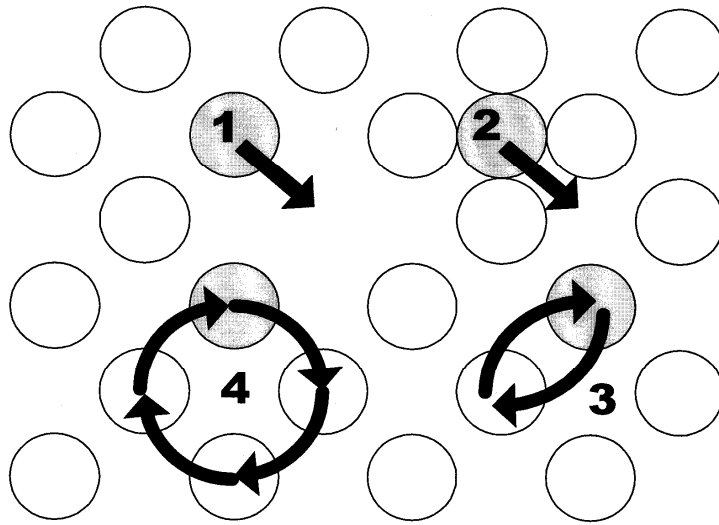


Fig. 2-7. Ti-Al-N 三元相圖在 1300°C 時的等溫截面圖[20]。



1 : vacancy

2 : Interstitial

3 : Direct exchange

4 : Cyclic exchange

Fig. 2-8. 原子擴散機制圖。



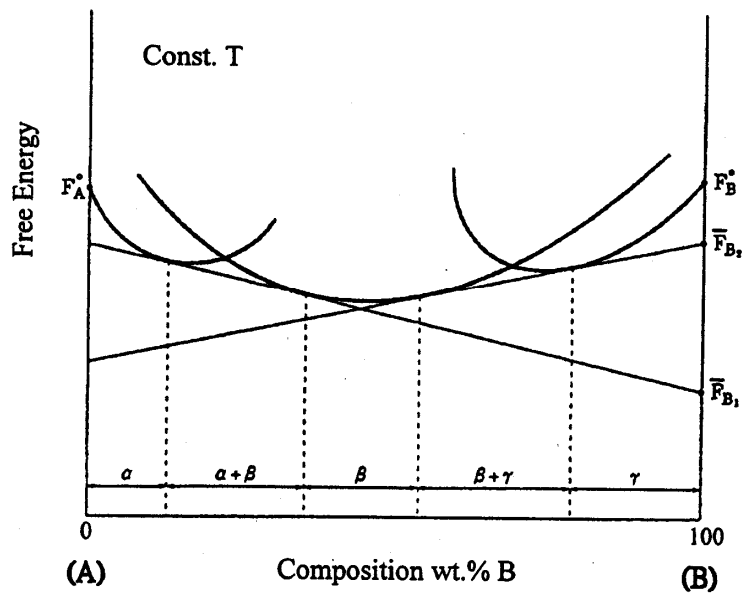


Fig. 2-9. 定溫下  $\alpha$ 、 $\beta$  及  $\gamma$  相的自由能對組成之曲線圖。

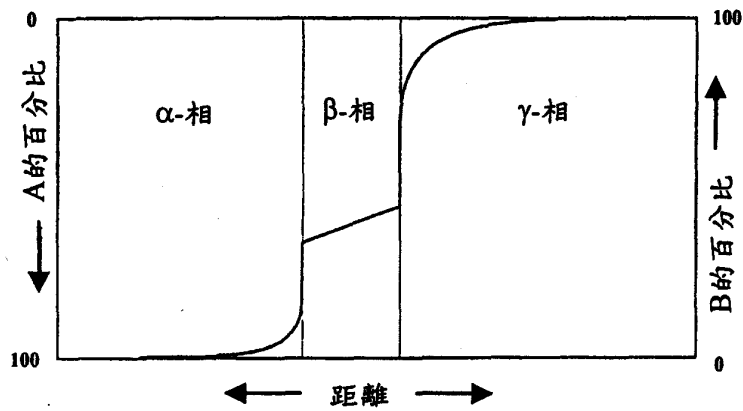


Fig. 2-10. 由 A 與 B 所組成的擴散偶，再某一固定溫度下界面處會呈現出層狀結構，此結構中每一層都符合相圖中的某一單相區，而層與層界面處為兩相區。圖中曲線代表界面中元素 B 的組成變化。

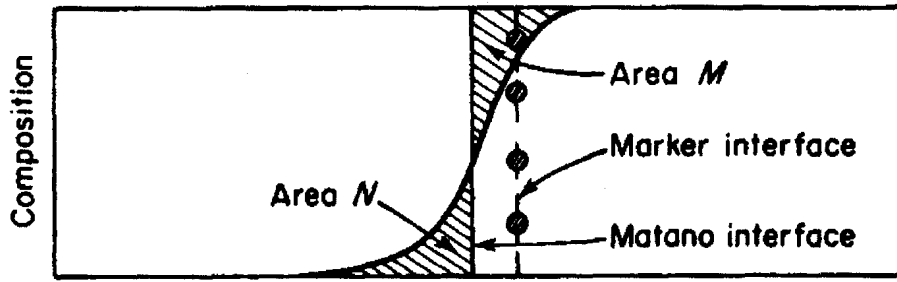


Fig. 2-11. Matano 界面之位置。

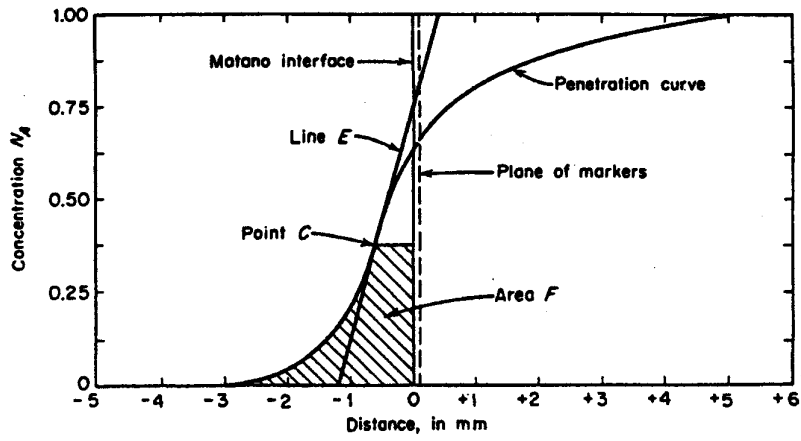


Fig. 2-12. 假想之擴散數據曲線。

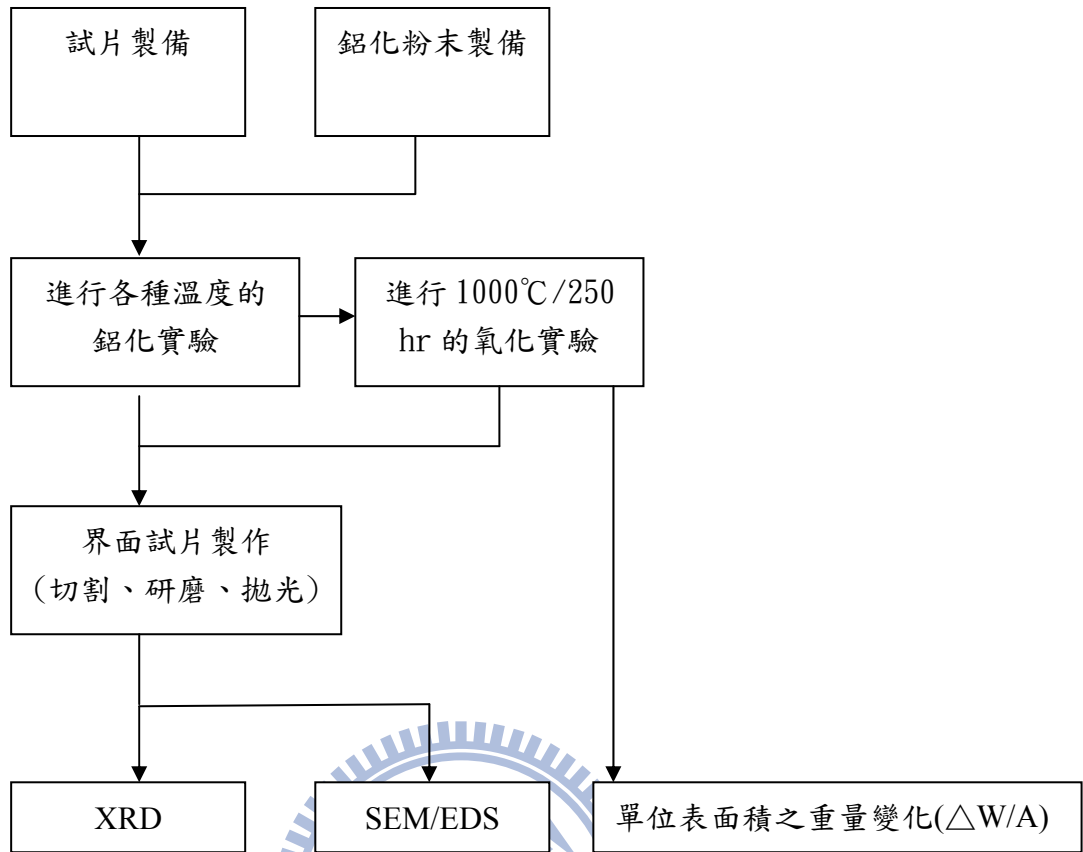


Fig. 3-1. 實驗流程圖。

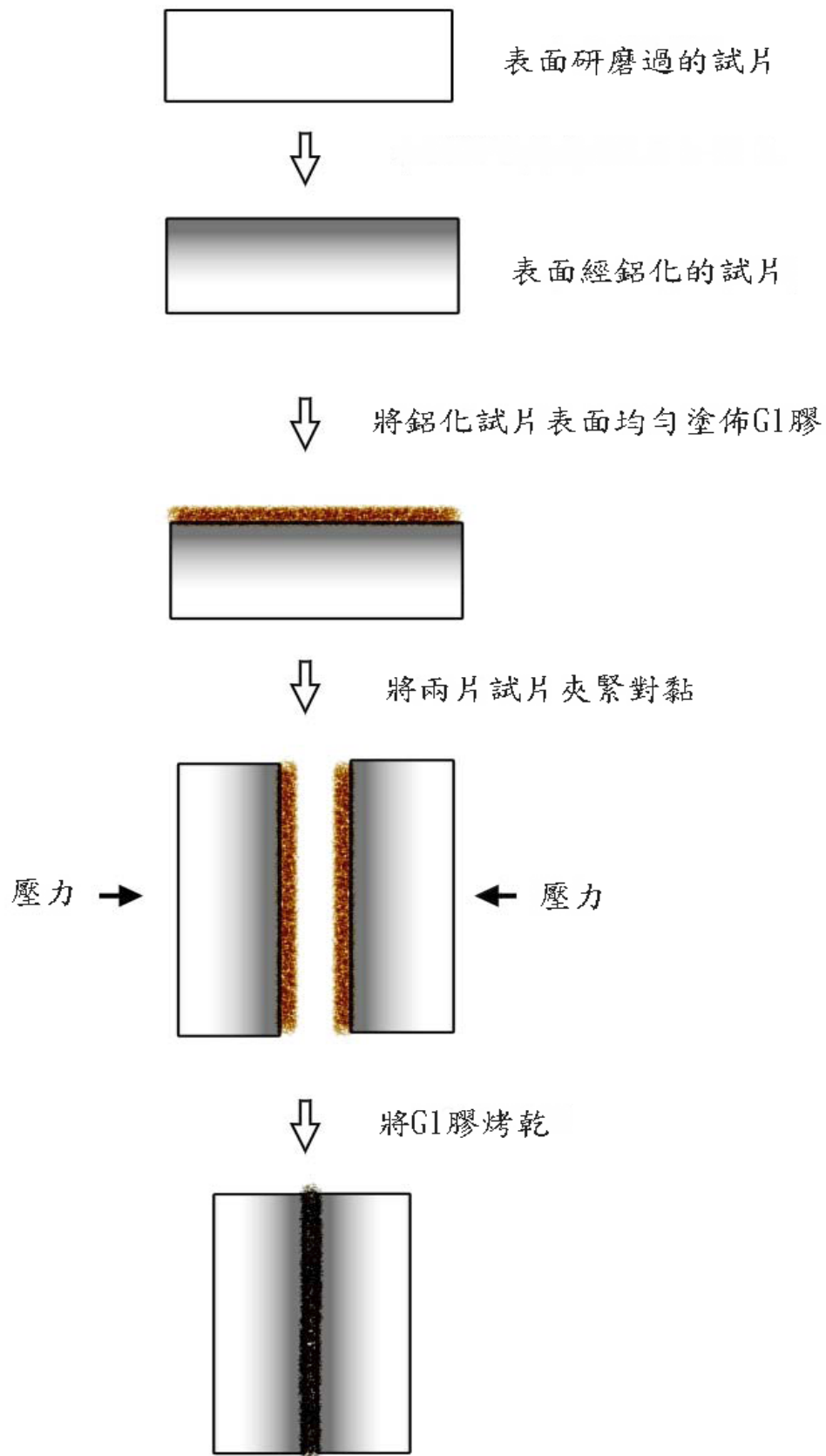


Fig. 3-2. 鋁化試片製備。

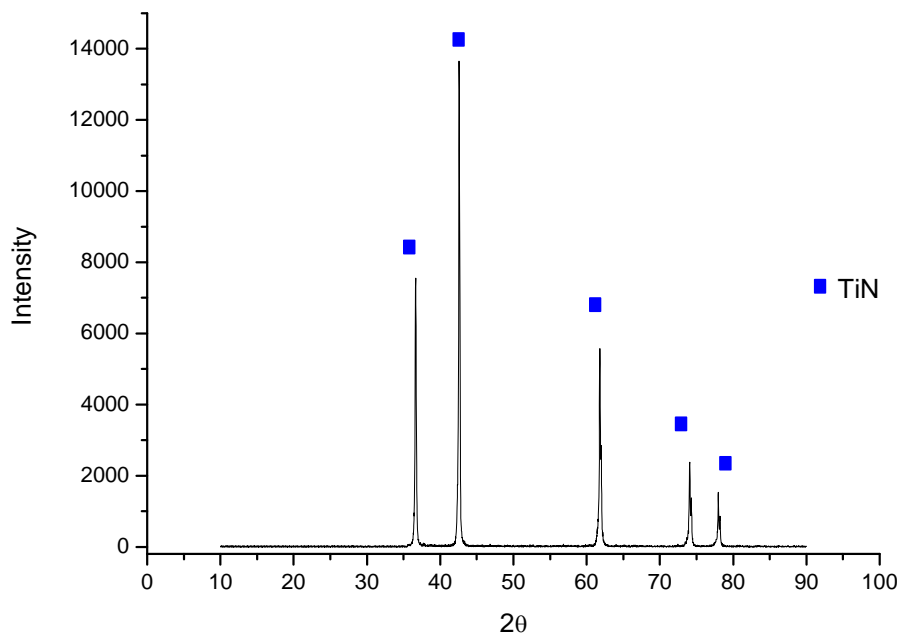


Fig. 4-1. 反應前 TiN 的 XRD 繞射光譜圖。

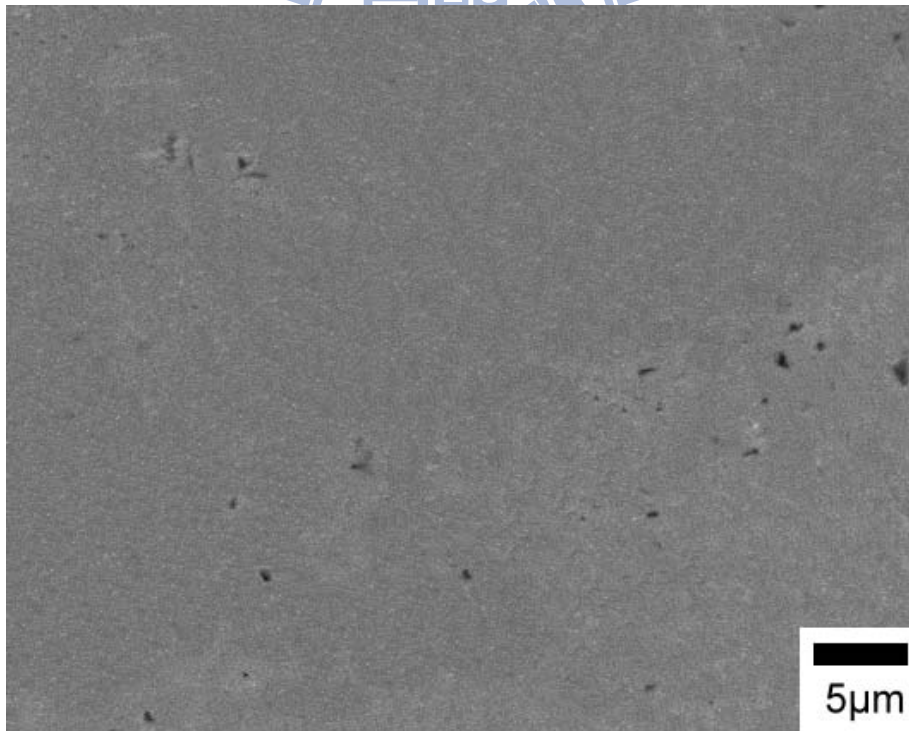


Fig. 4-2. TiN 在鋁化反應前之微觀結構圖(SEI)。

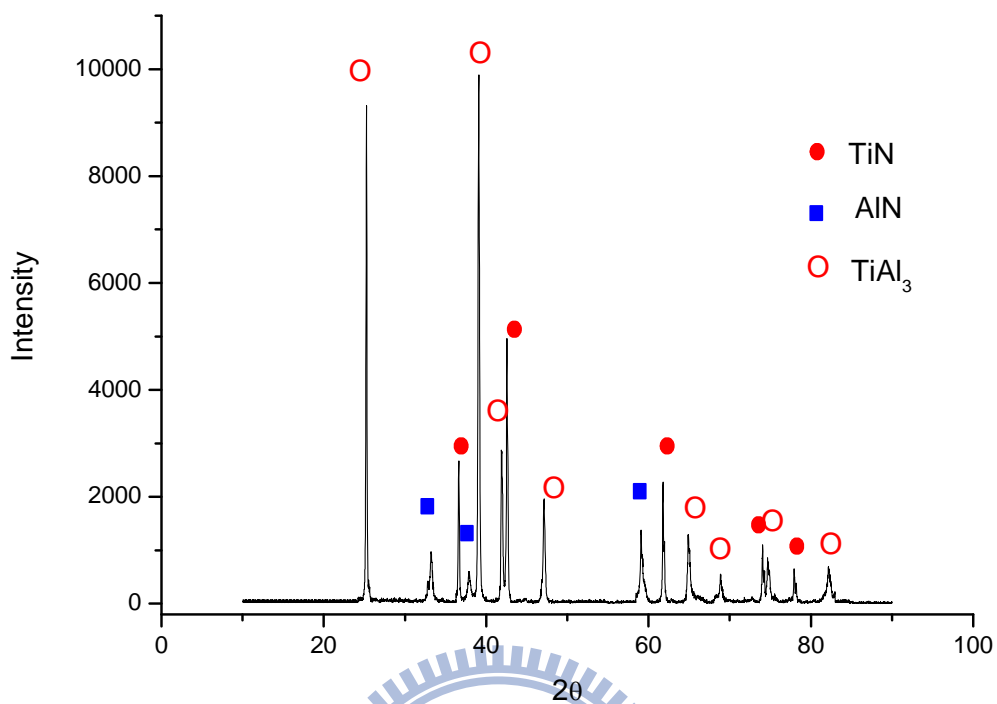


Fig. 4-3. TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖。

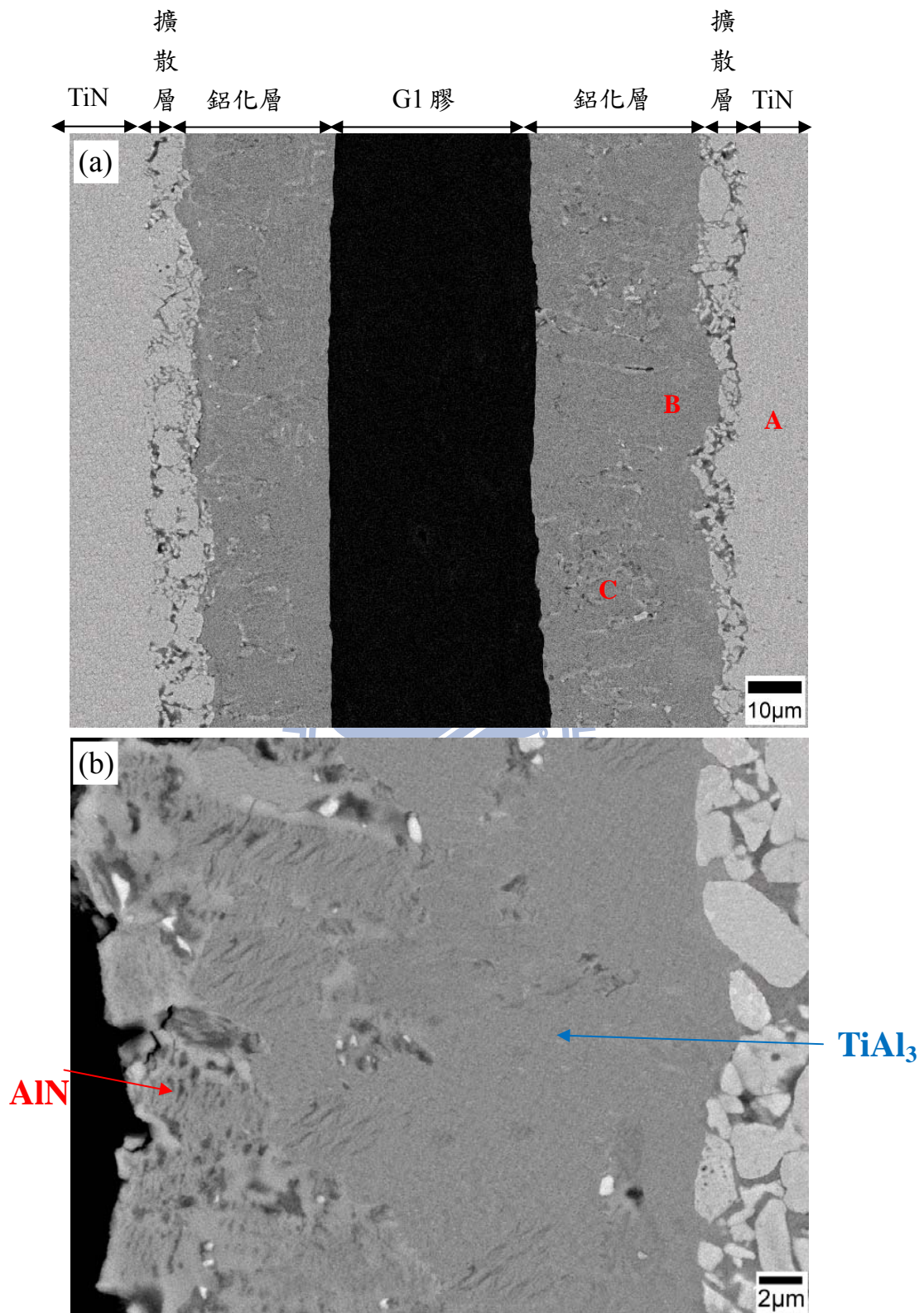


Fig. 4-4. (a)為 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應後之微觀結構圖(BEI)；(b)為鋁化層局部放大圖(BEI)。



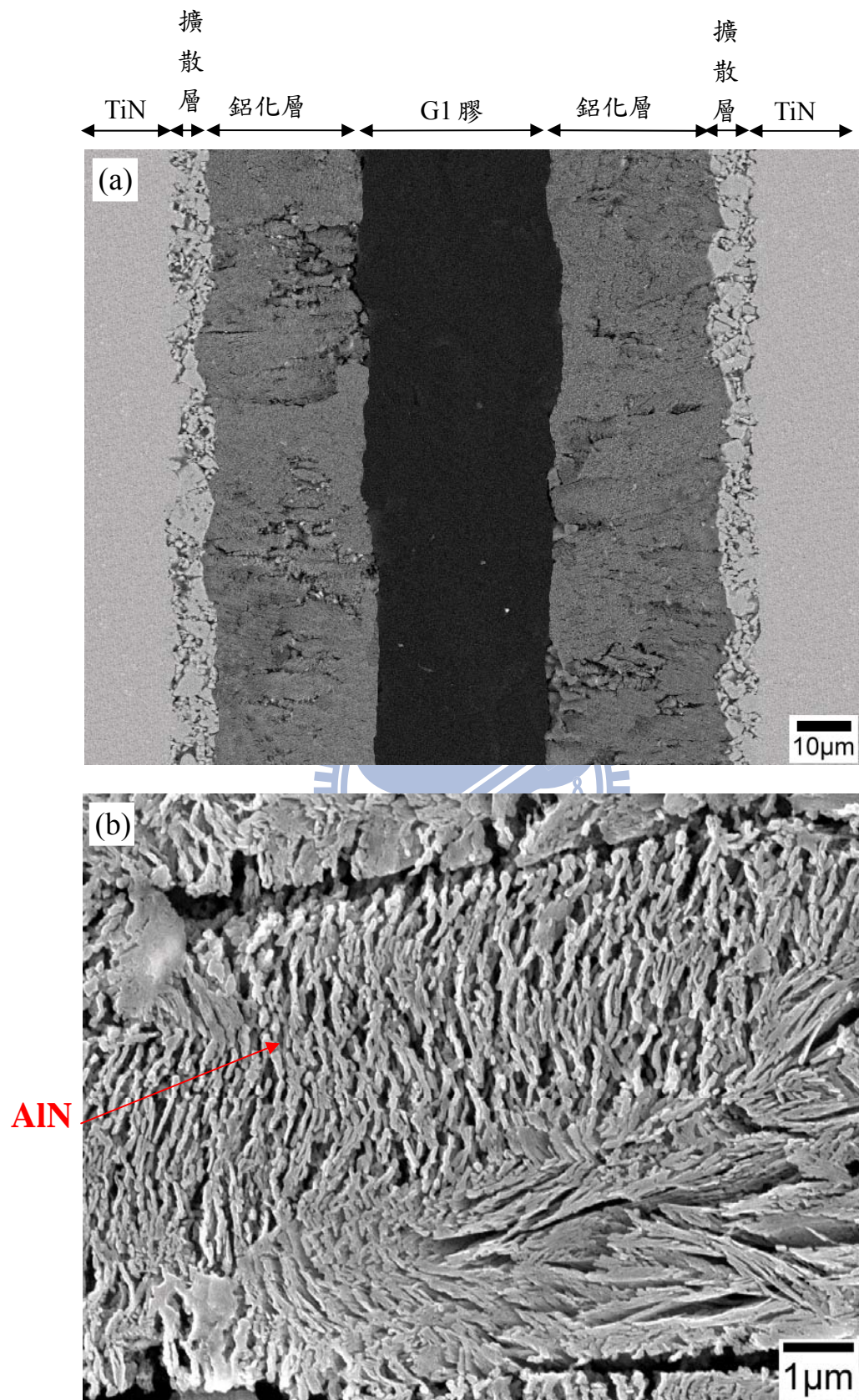


Fig. 4-5. (a)為 TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應腐蝕後之微觀結構圖 (BEI)；(b)為鋁化層局部放大圖(SEI)。



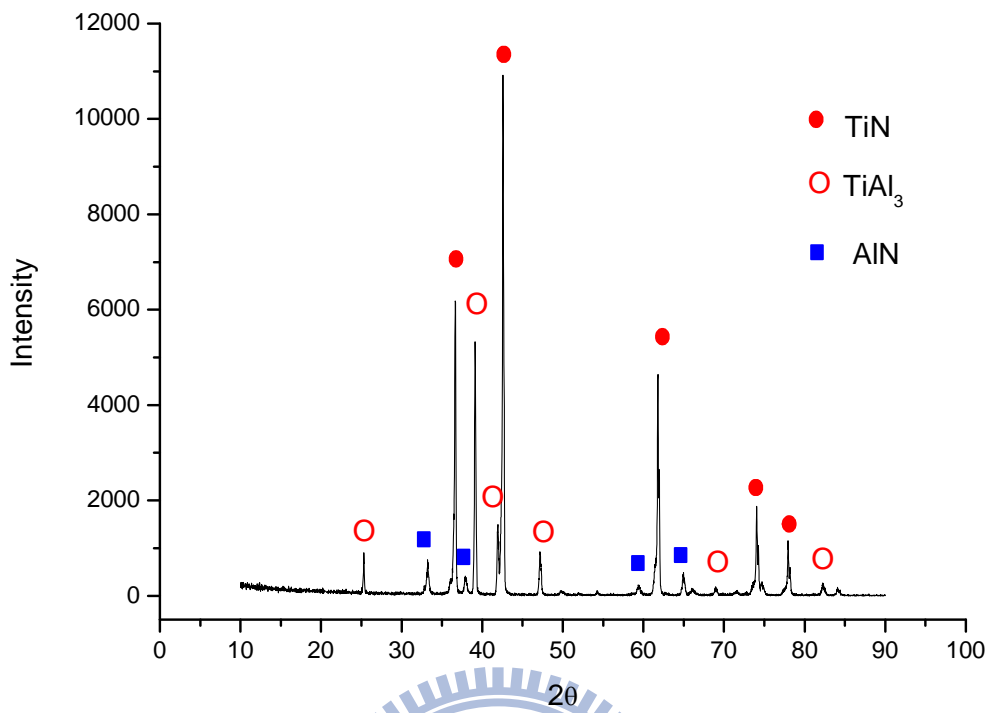


Fig. 4-6. TiN 在  $1000^\circ\text{C}/10\text{ hr}$  鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖。

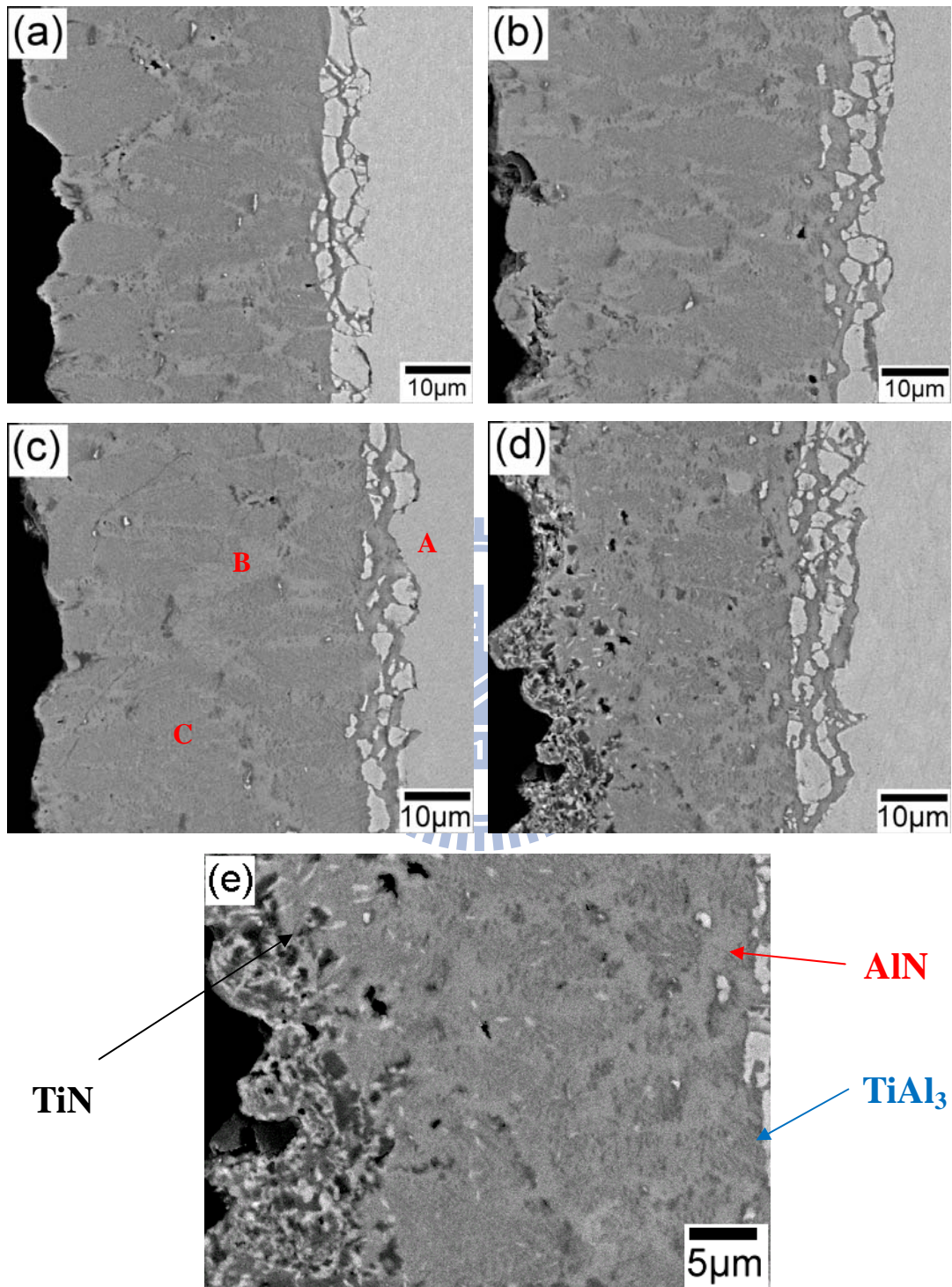


Fig. 4-7. TiN 在 1000°C 持溫不同時間鋁化反應後之微觀結構圖 (BEI)(a)0.5 hr ; (b)3 hr ; (c)10 hr ; (d)36 hr ; (e)為 d 的局部放大圖。

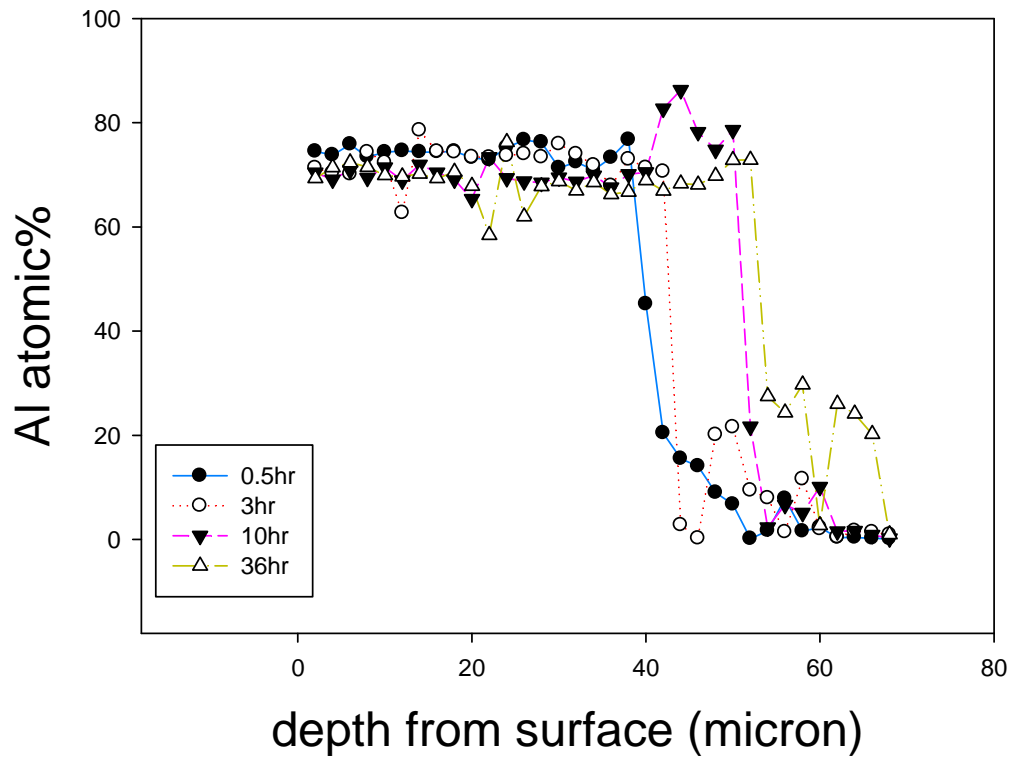


Fig. 4-8 TiN 在 1000°C 持溫不同時間鋁化反應後的 Al 含量隨距離分佈之結果。

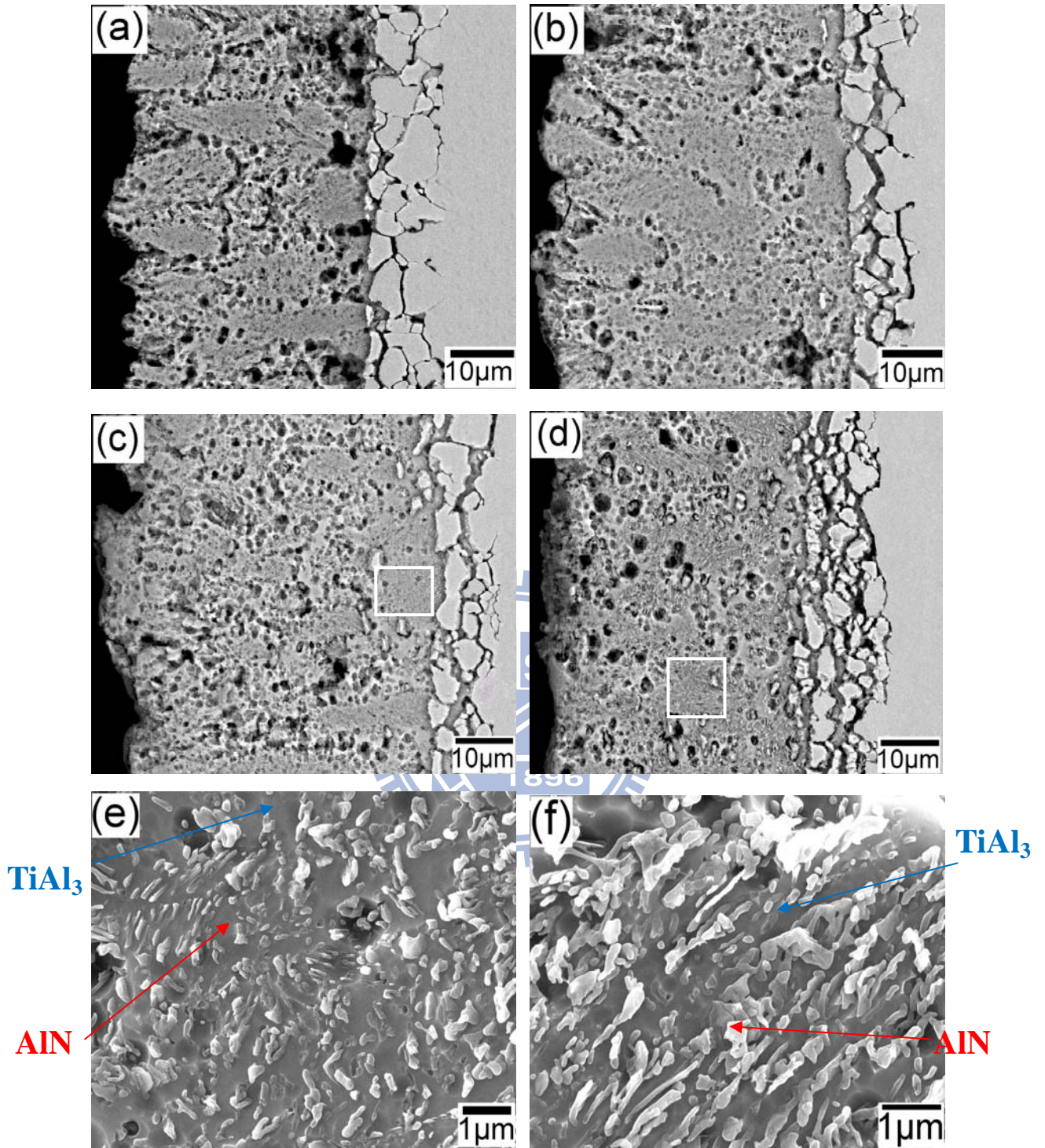


Fig. 4-9. TiN 在 1000°C 持溫不同時間鋁化反應腐蝕後之微觀結構圖 (BEI)(a)0.5 hr; (b)3 hr; (c)10 hr; (d)36 hr; (e)為 10 hr 局部放大圖(SEI); (f)為 36hr 的局部放大圖(SEI)



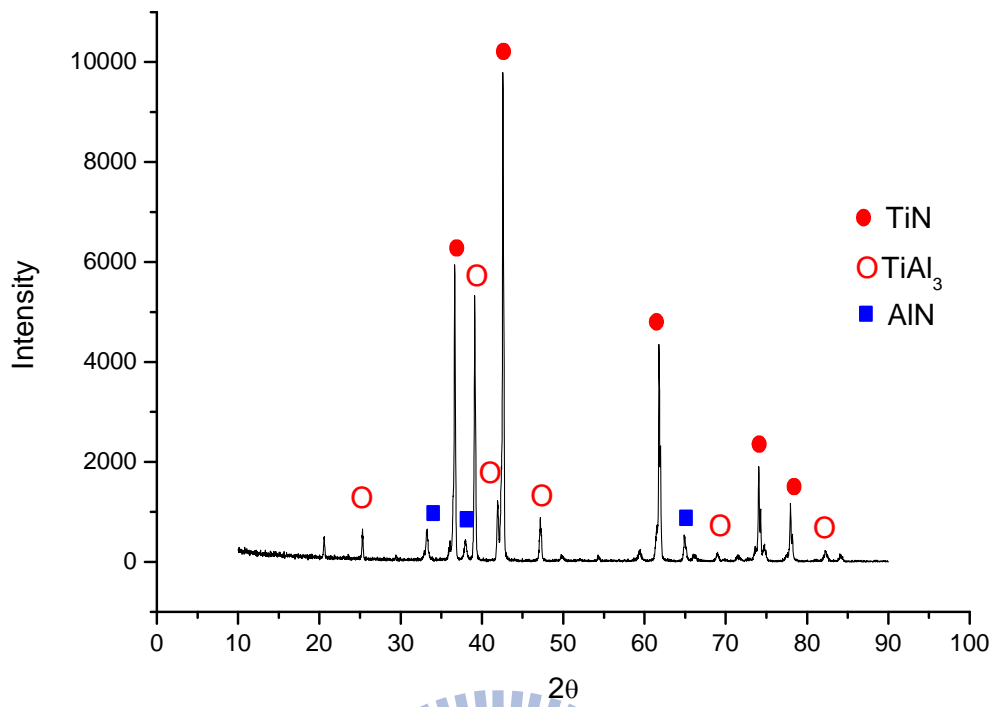


Fig. 4-10. TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應後之 XRD 繞射光譜圖。



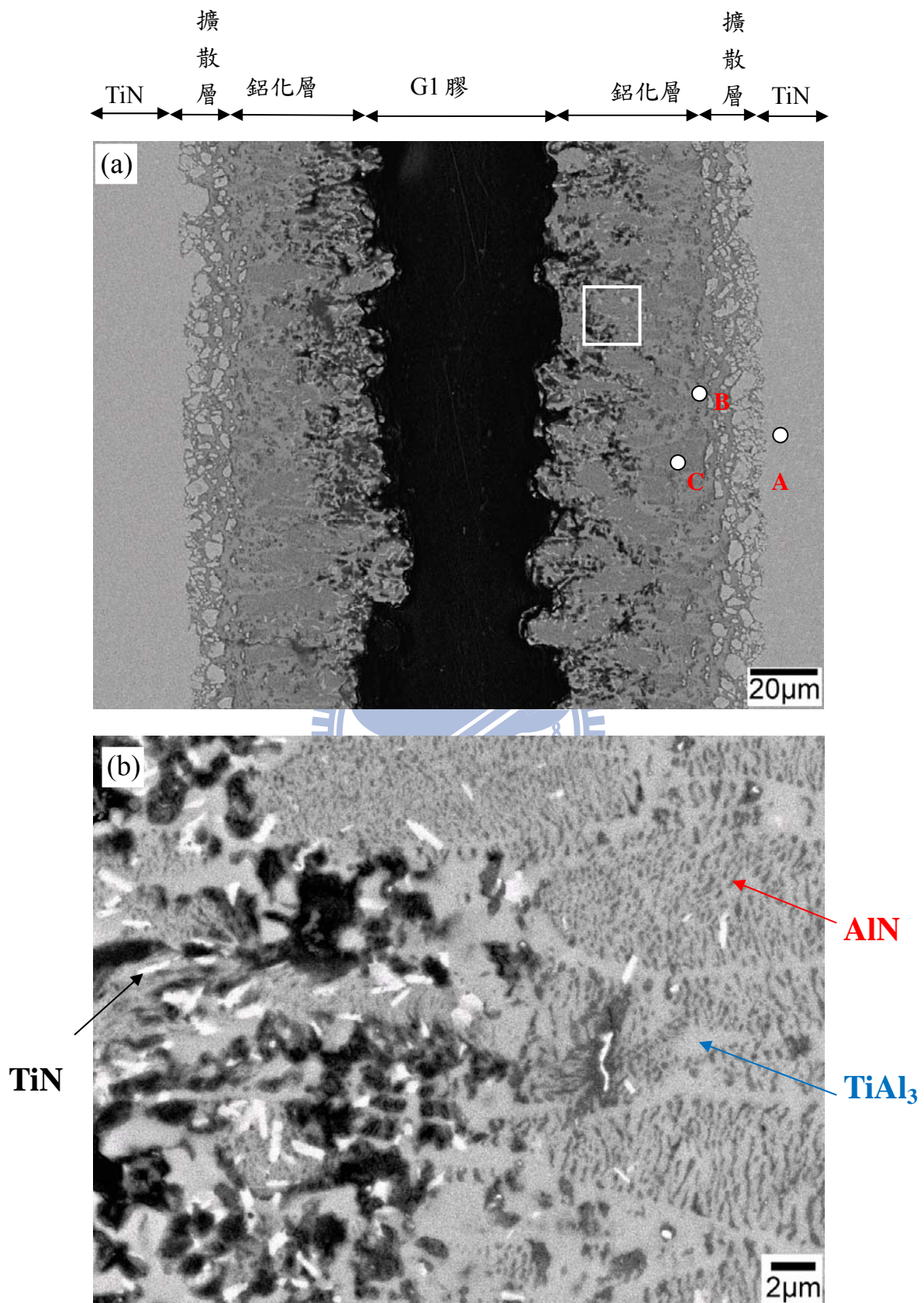


Fig. 4-11. (a)為 TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應後之微觀結構圖；(b)為鋁化層局部放大圖(BEI)。



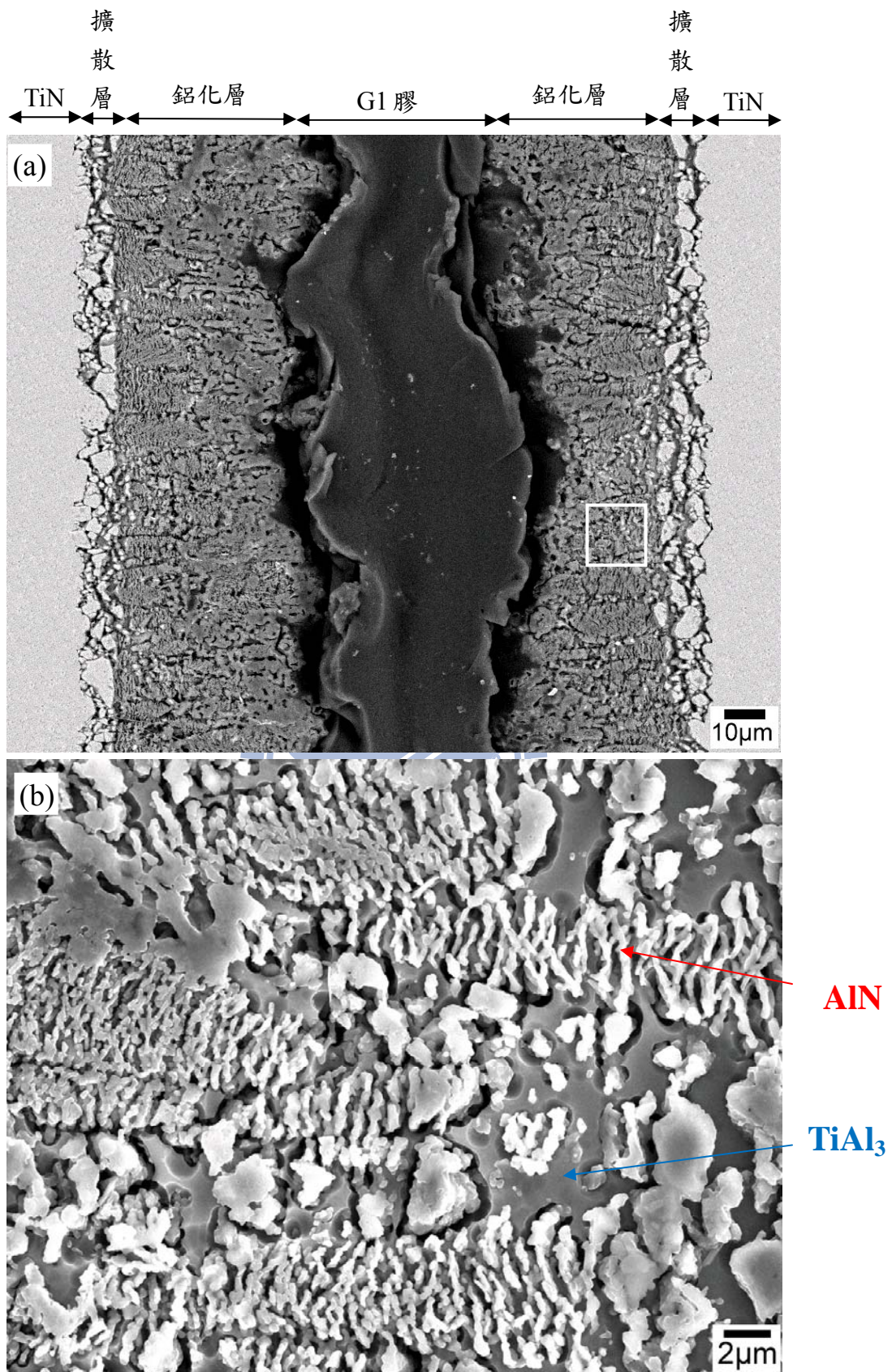


Fig. 4-12. (a)為 TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應後之微觀結構圖(BEI)；

(b)為鋁化層局部放大圖(SEI) (試片經 Kroll reagent 腐蝕)。

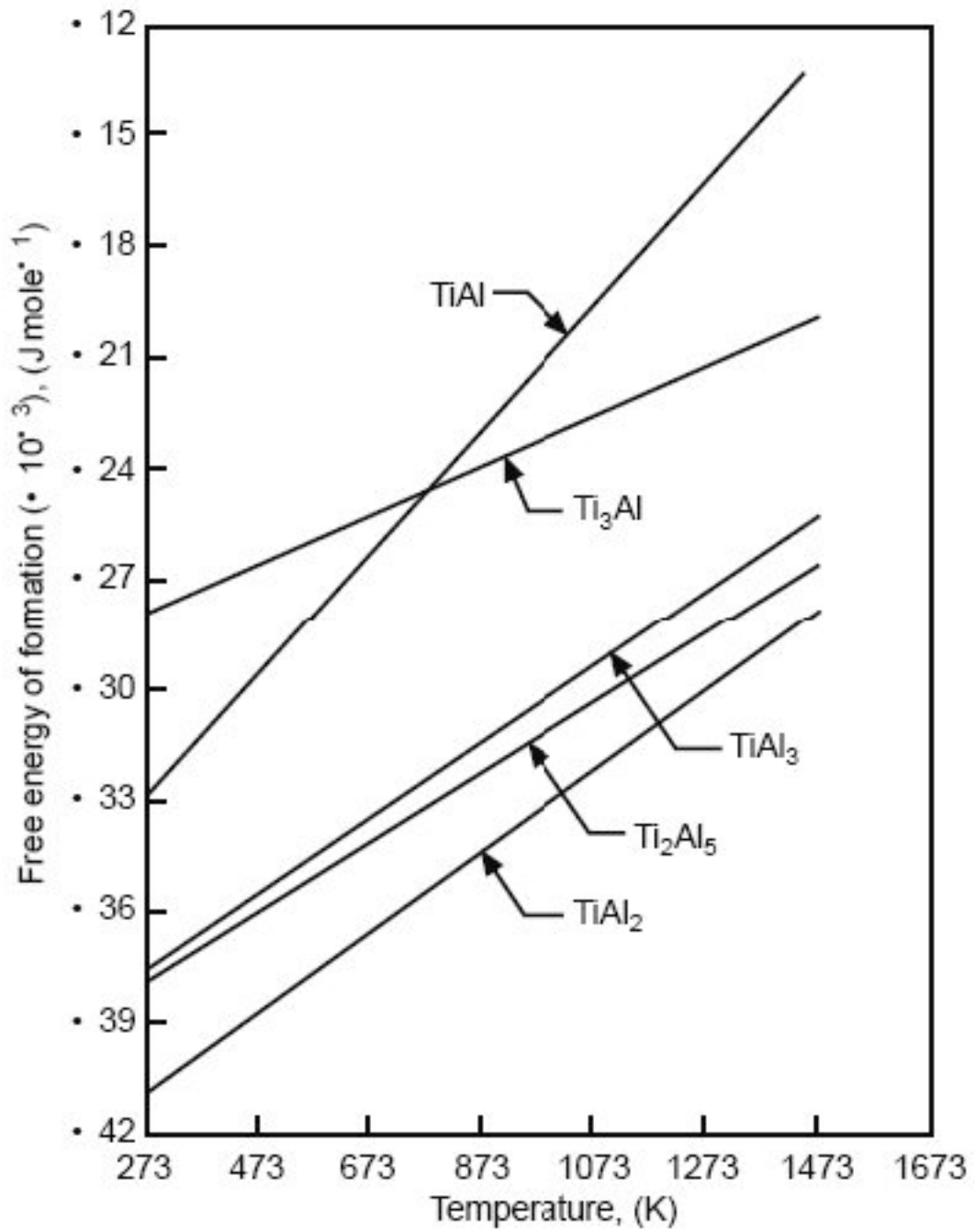


Fig. 4-13. Ti-Al 二元介金屬化合物的生成能與溫度的關係。



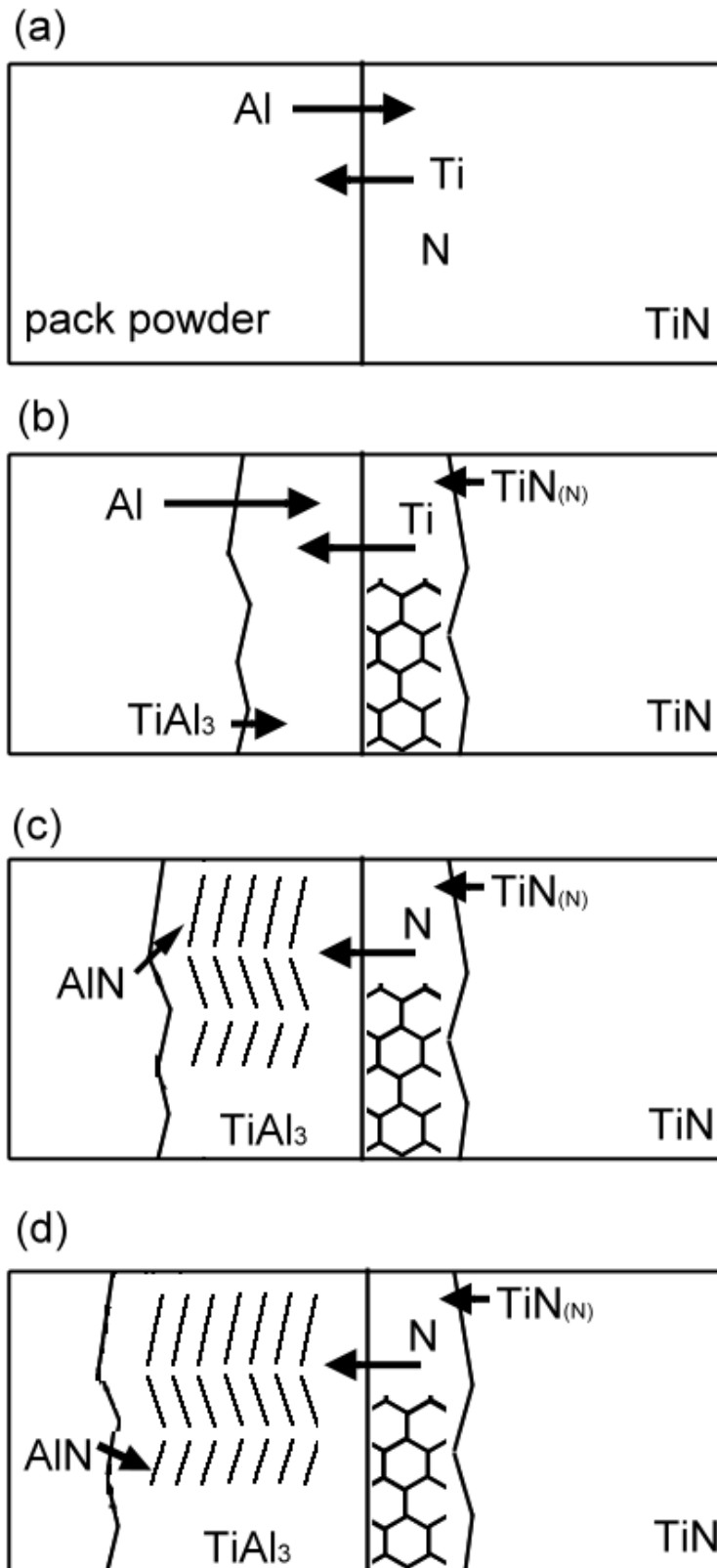


Fig. 4-14. TiN 在 850°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。

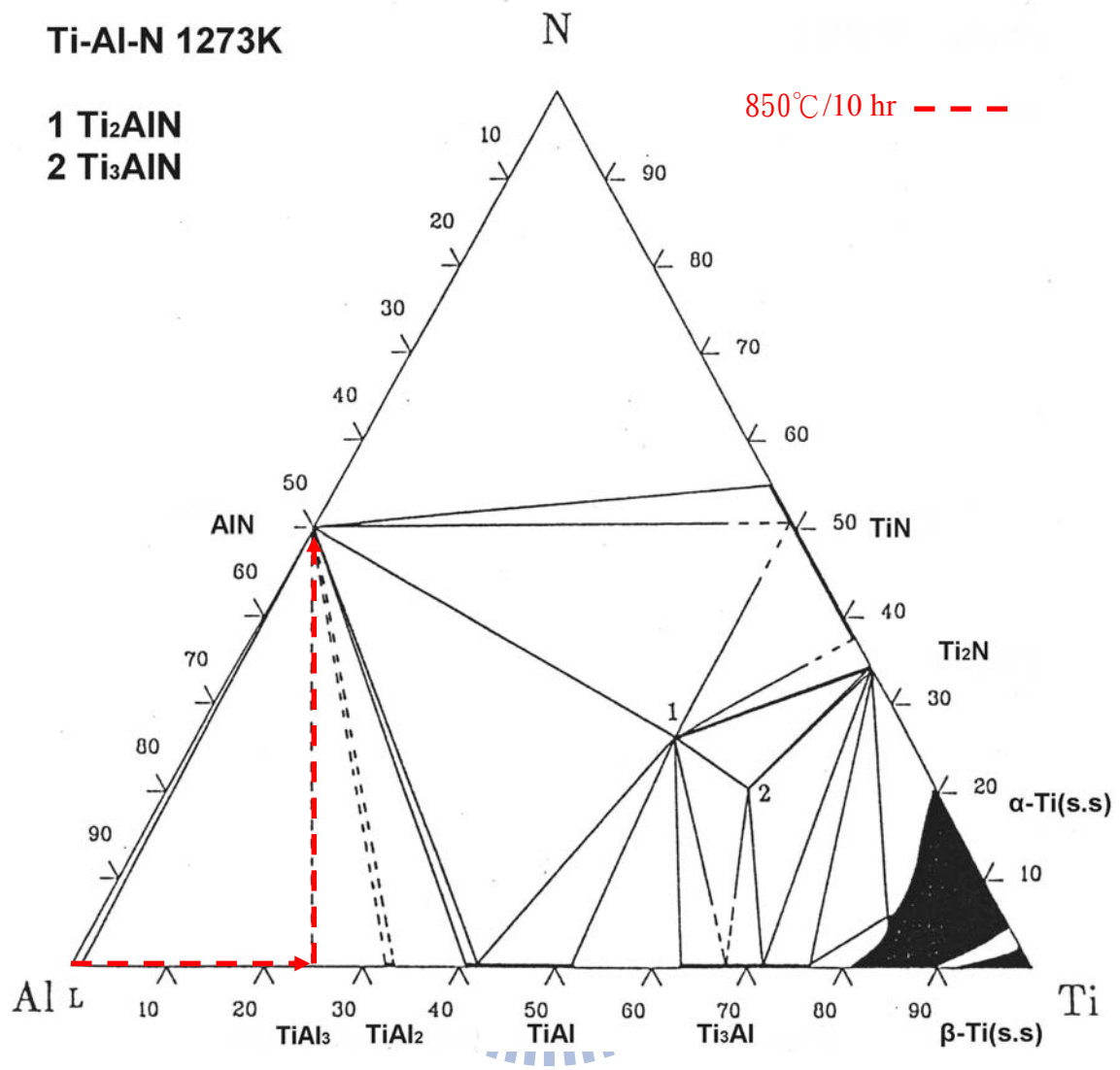


Fig. 4-15. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 850°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。

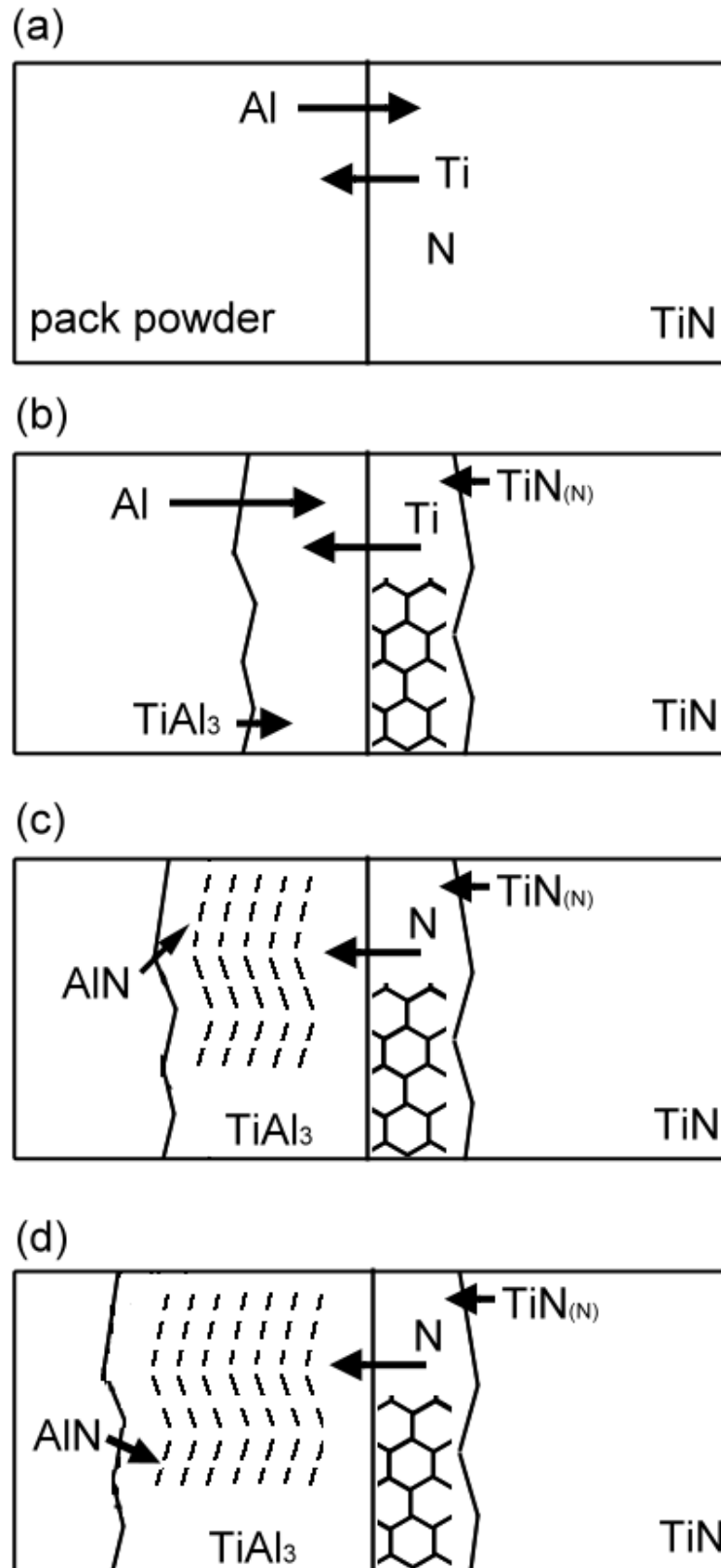


Fig. 4-16. TiN 在 1000°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。

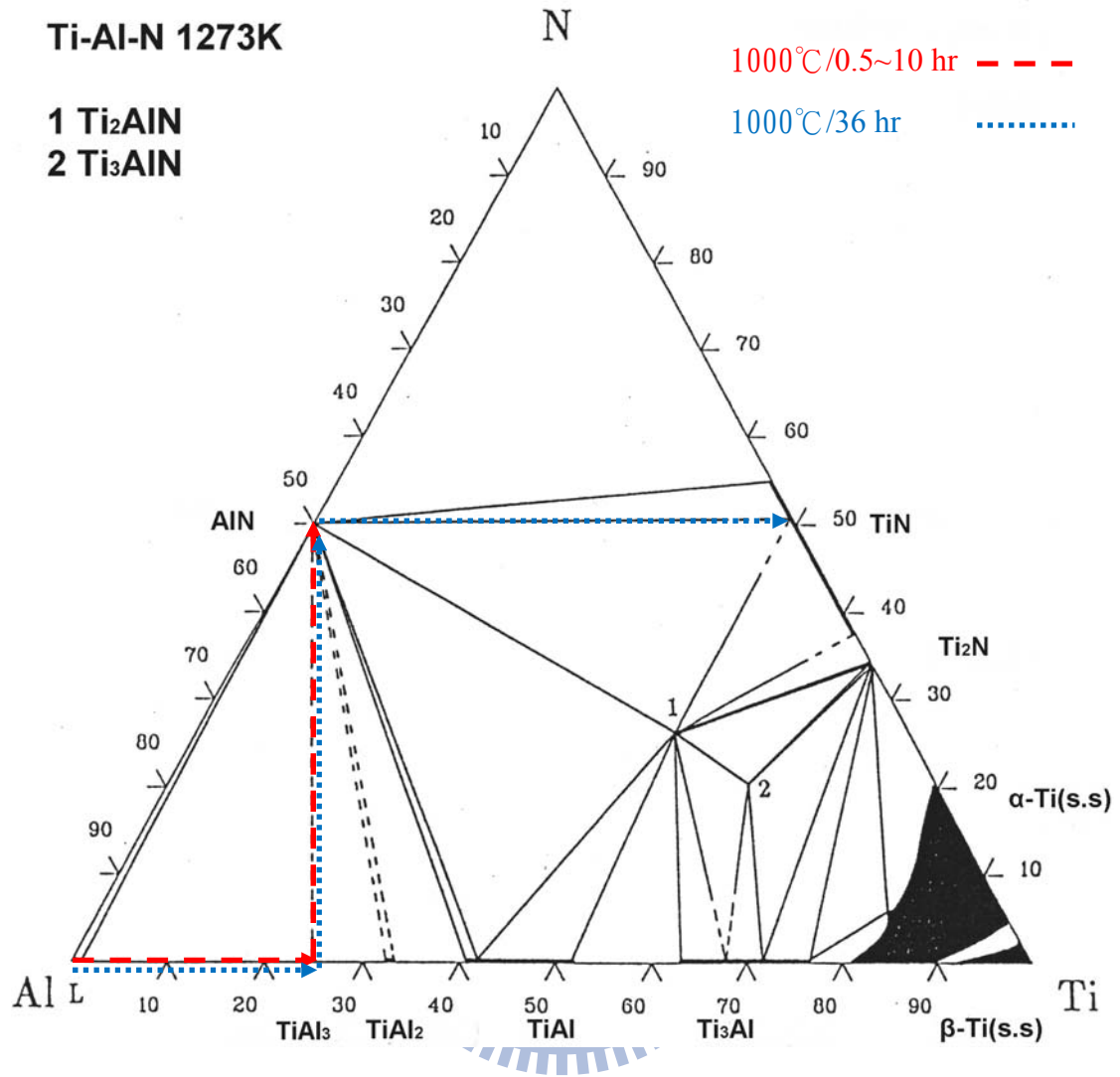


Fig. 4-17. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 1000°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。

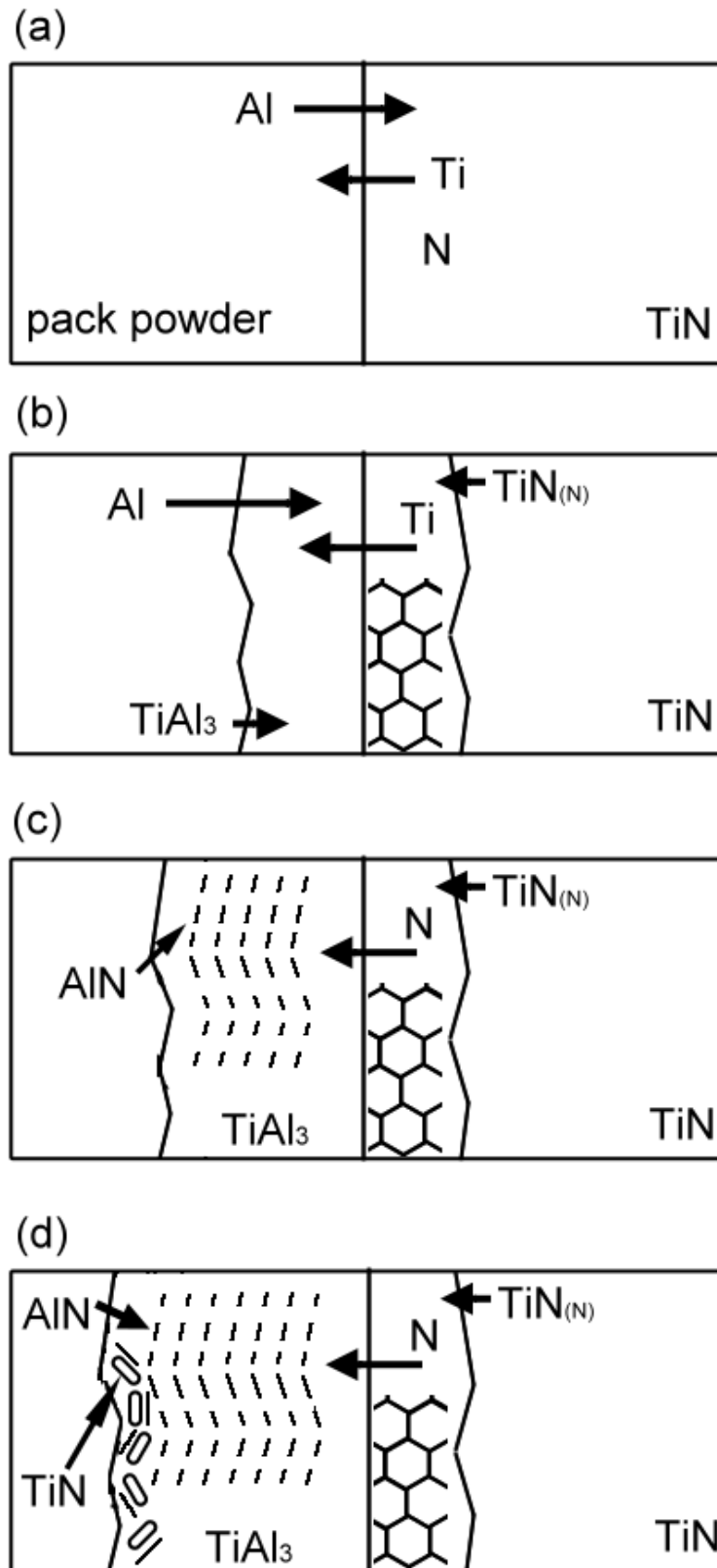


Fig. 4-18. TiN 在 1150°C/10 hr 鋁化反應的示意圖。

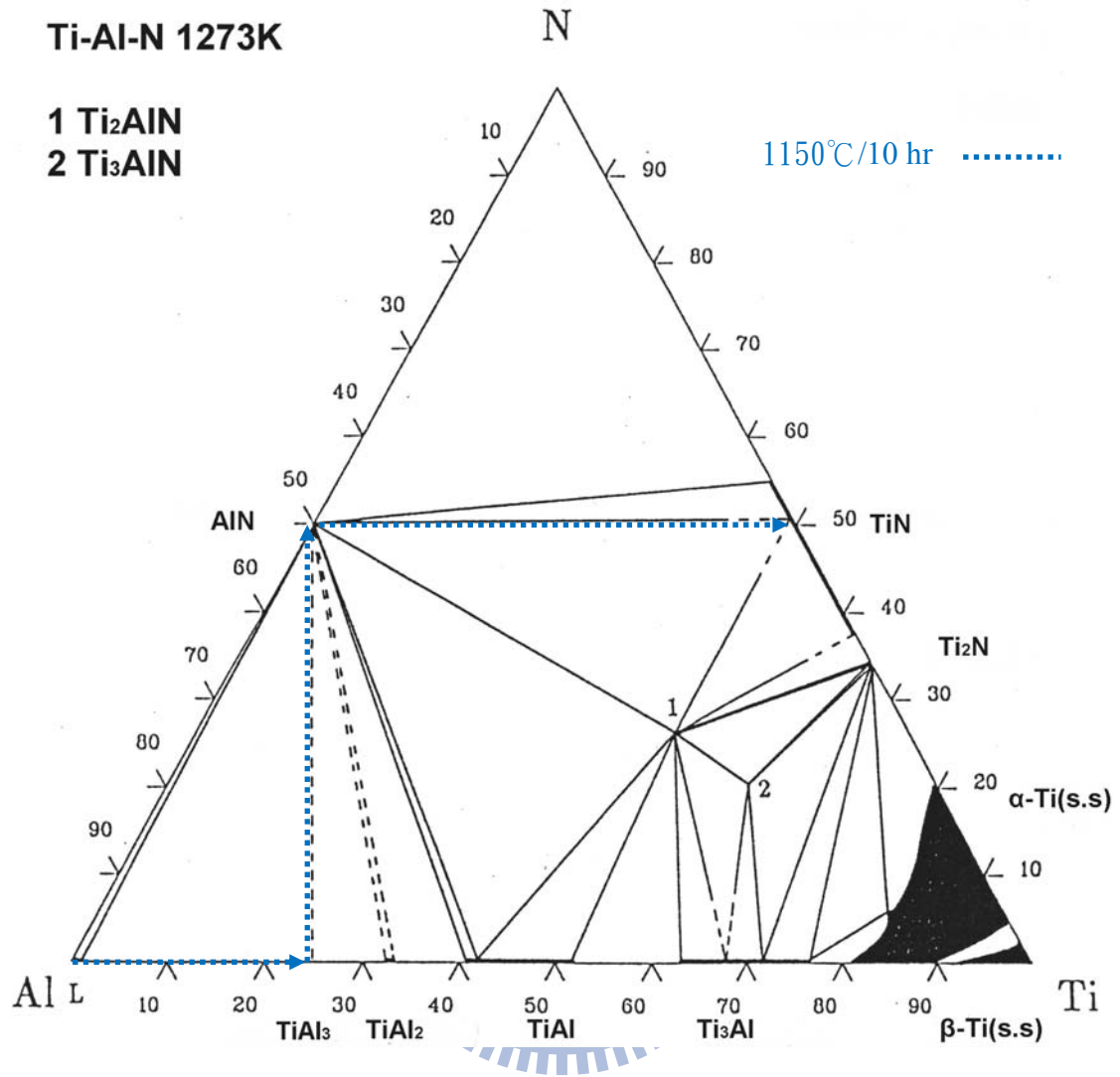


Fig. 4-19. 在 Ti-Al-N 三元相圖表示 1150°C/10 hr 鋁化反應之擴散路徑。

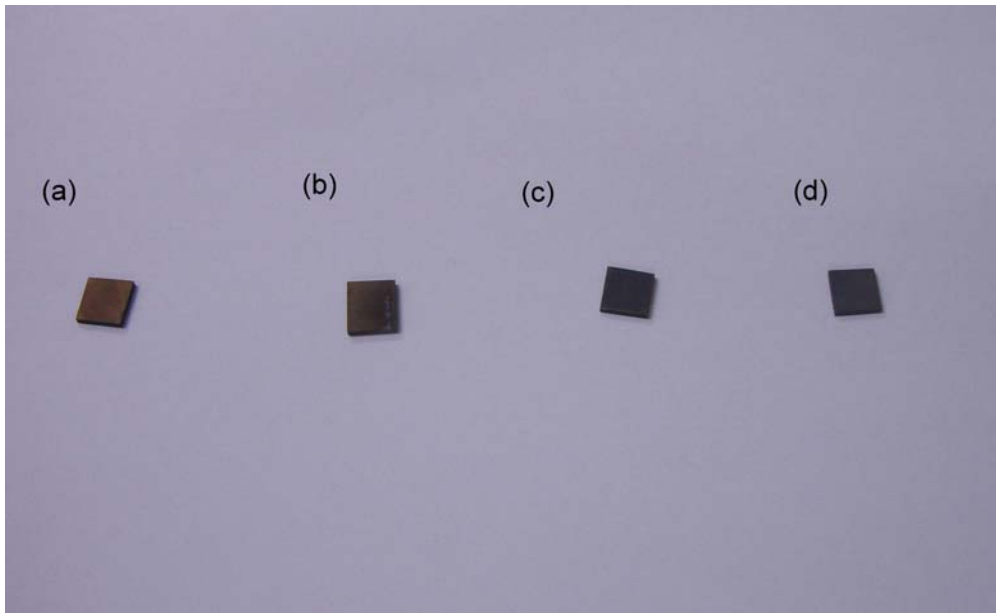


Fig. 4-20. 各試片在  $1000^{\circ}\text{C}$  氧化前的外觀(a)純氮化鈦；(b) $850^{\circ}\text{C}$  鋁化；(c) $1000^{\circ}\text{C}$  鋁化；(d) $1150^{\circ}\text{C}$  鋁化。

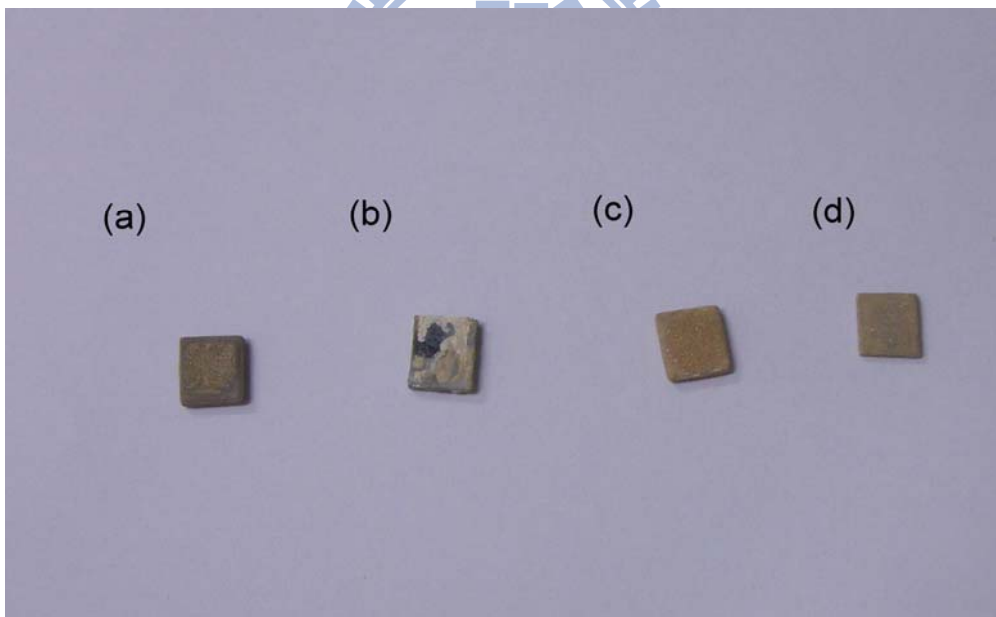


Fig. 4-21. 各試片在  $1000^{\circ}\text{C}$  氧化 50 hr 後的外觀(a)純氮化鈦；(b) $850^{\circ}\text{C}$  鋁化；(c) $1000^{\circ}\text{C}$  鋁化；(d) $1150^{\circ}\text{C}$  鋁化。

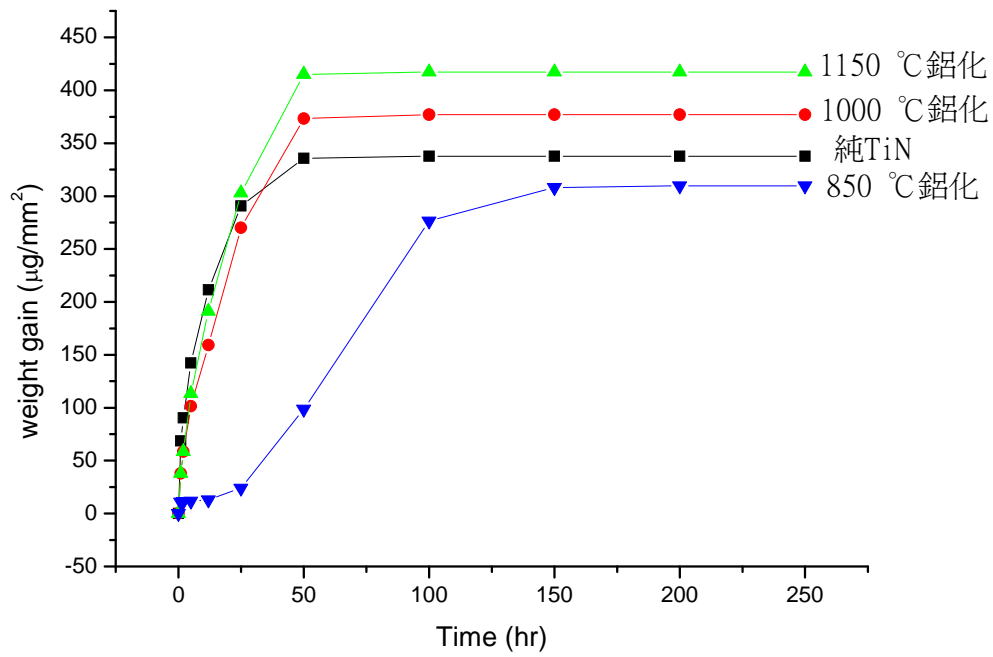


Fig. 4-22. 不同條件下經鋁化處理的 TiN 試片，在 1000°C 氧化溫度下，單位表面積重量改變與氧化時間關係曲線。





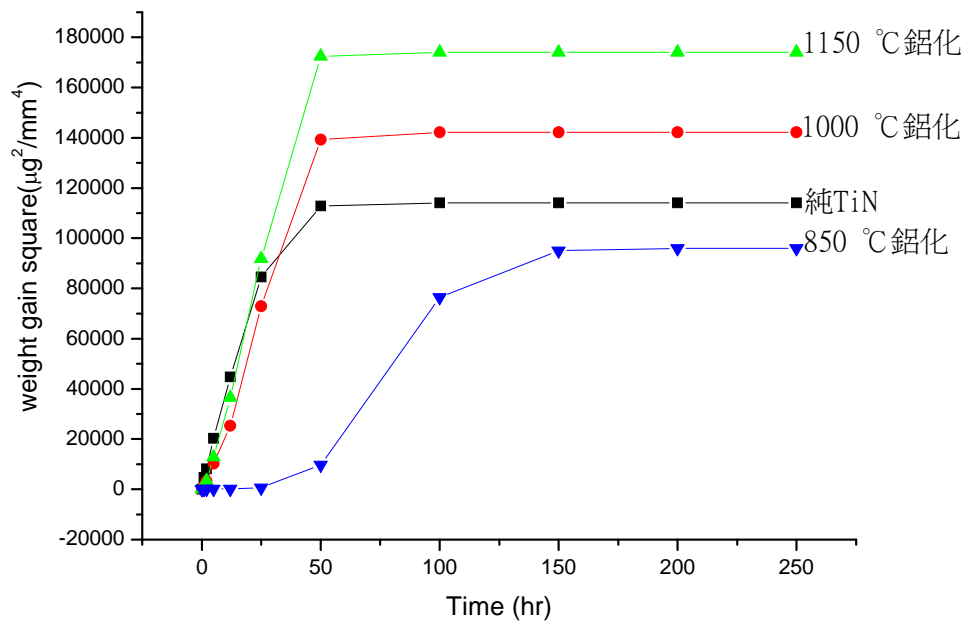


Fig. 4-23. 不同條件下經鋁化處理的 TiN 試片，在 1000°C 氧化溫度下，單位表面積重量改變平方與氧化時間關係曲線。



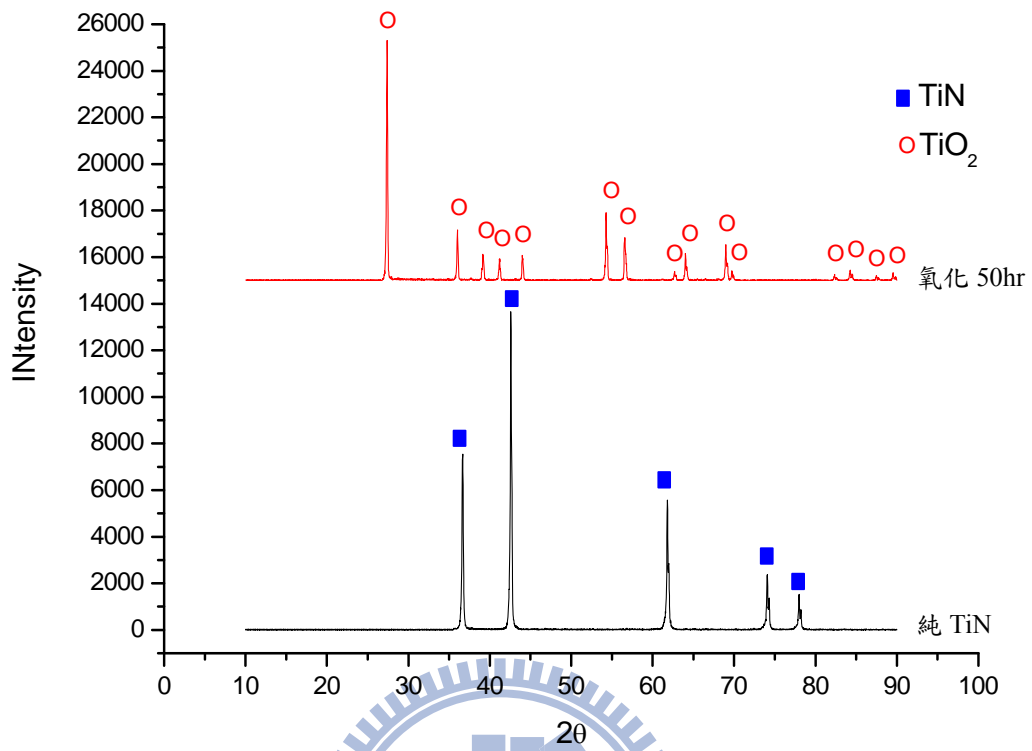


Fig. 4-24. 純 TiN 在  $1000^\circ\text{C}/50\text{ hr}$  氧化前後之 XRD 繞射光譜圖。

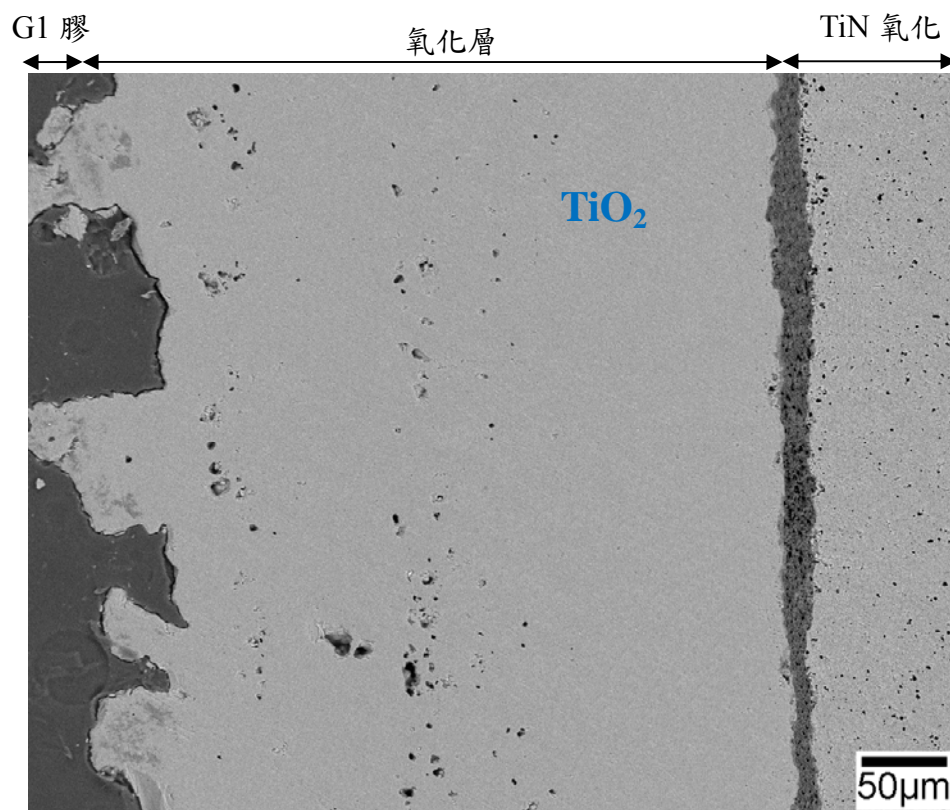


Fig. 4-25. 純 TiN 在 1000°C/50 hr 氧化實驗後之微觀結構圖(BEI)。

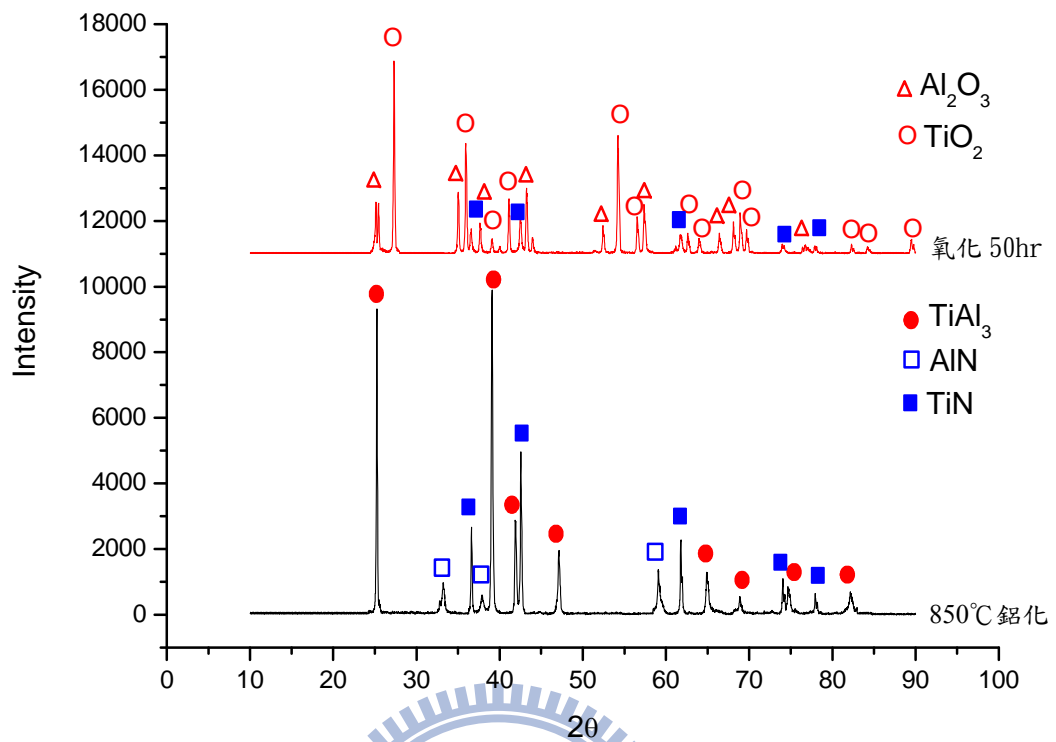


Fig. 4-26. TiN 經 850°C 鋁化的試片，在 1000°C/50 hr 氧化前後之 XRD 繞射光譜圖。

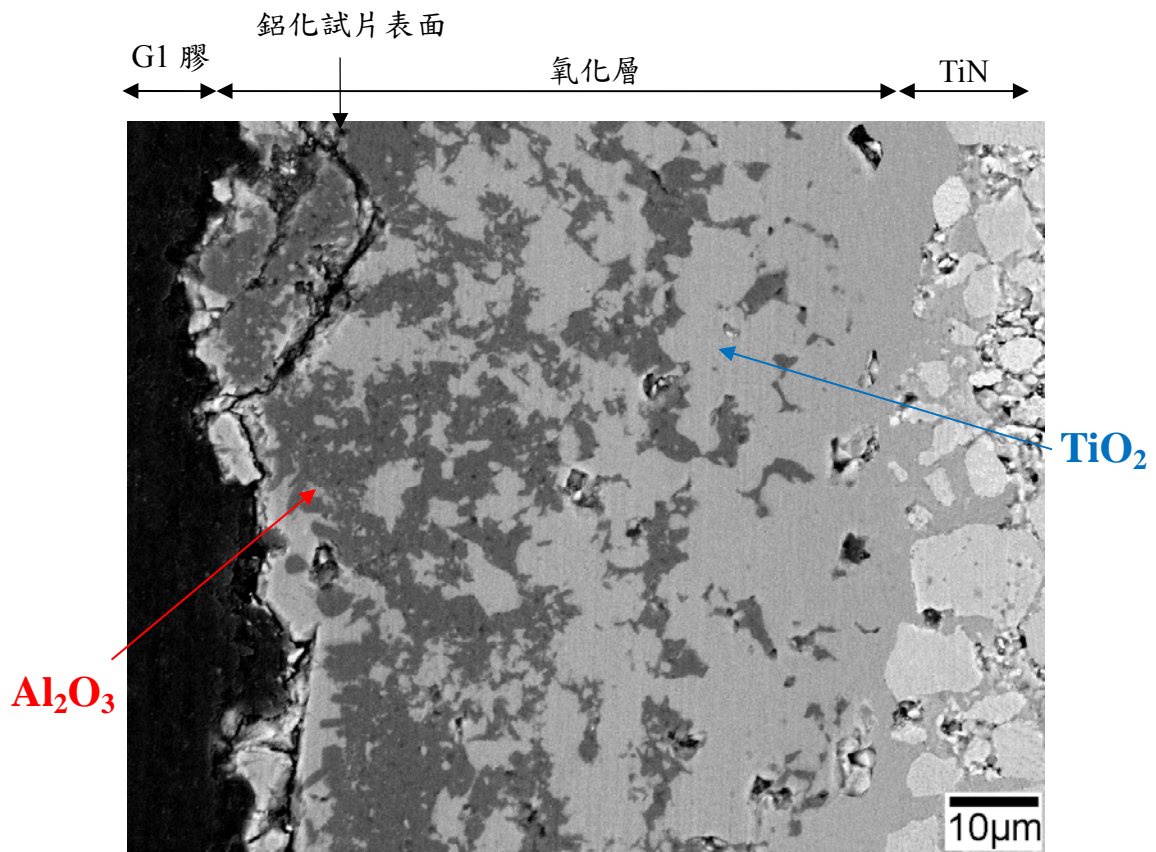


Fig. 4-27. TiN 經 850°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之微觀結構圖(BEI)。

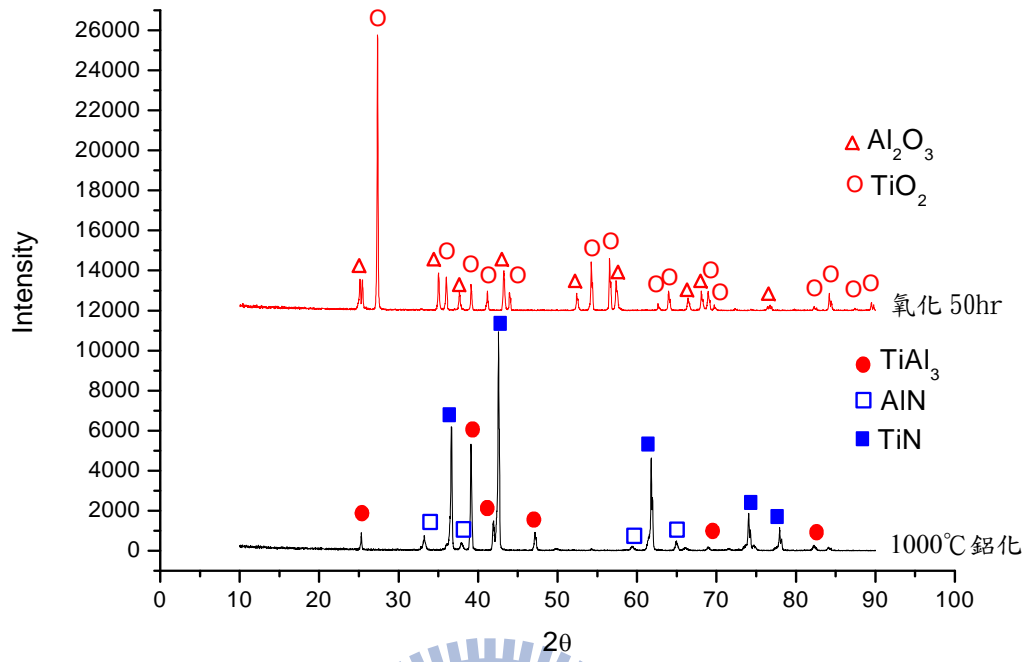


Fig. 4-28. TiN 經 1000°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之 XRD 繞射光譜圖。



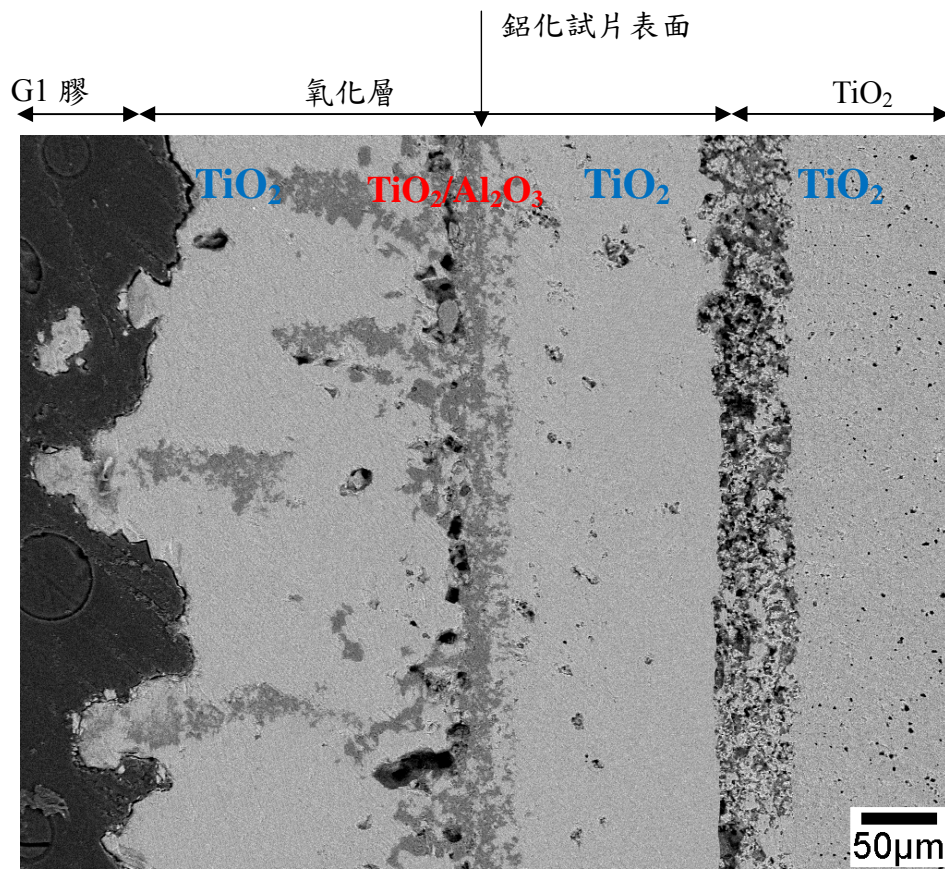


Fig. 4-29. TiN 經 1000°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之微觀結構圖(BEI)。

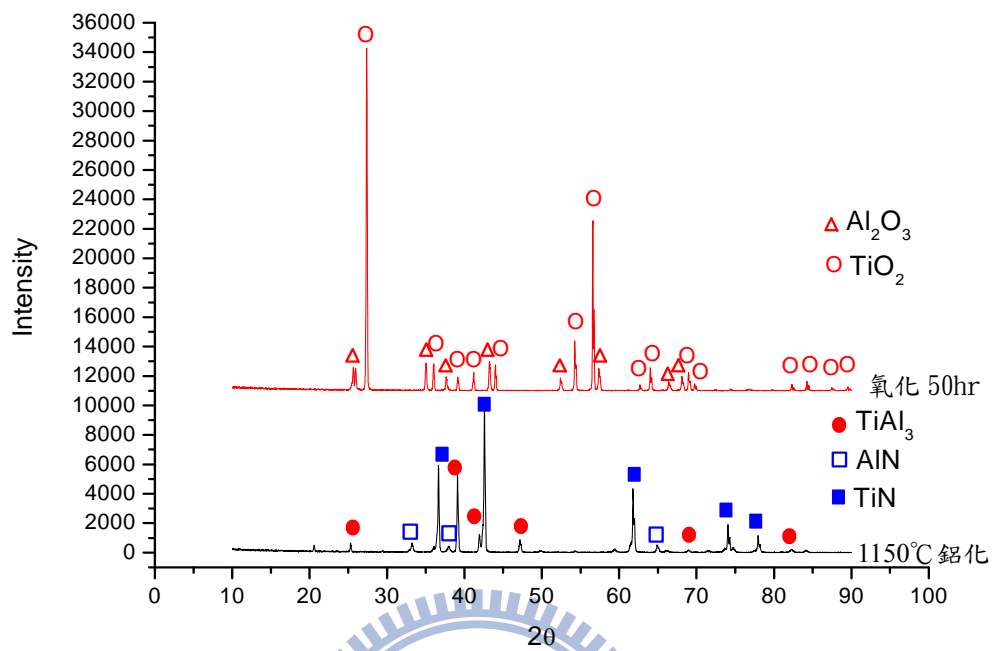


Fig. 4-30. TiN 經 1150°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之 XRD 繞射光譜圖。



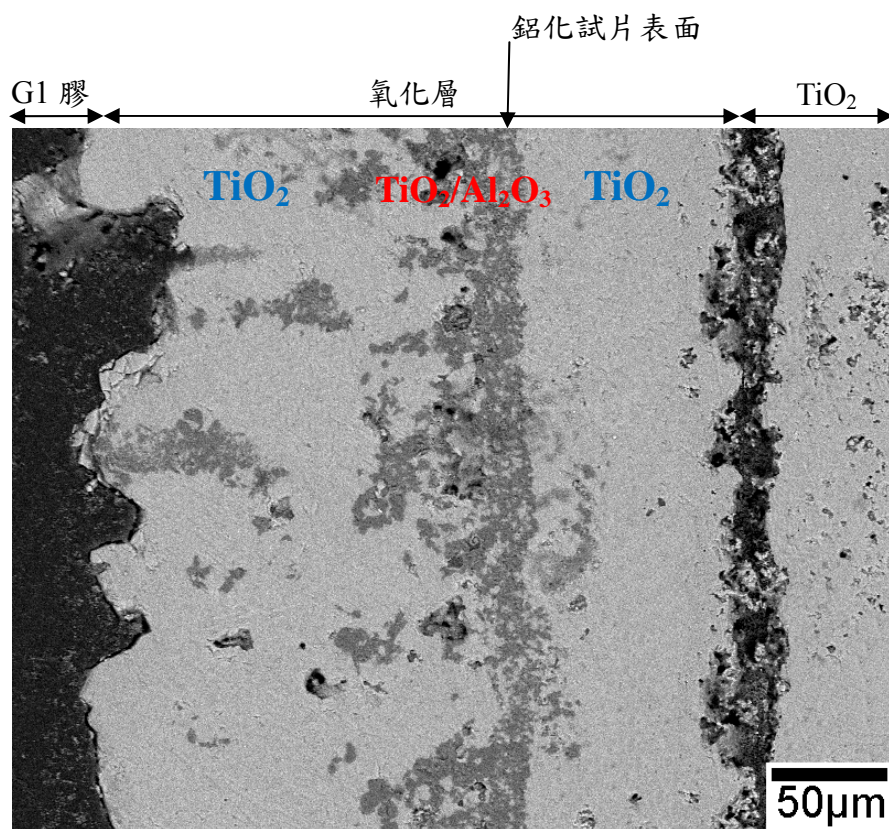


Fig. 4-31. TiN 經 1150°C 鋁化處理的試片，在 1000°C/50 hr 氧化後之微觀結構圖(BEI)。

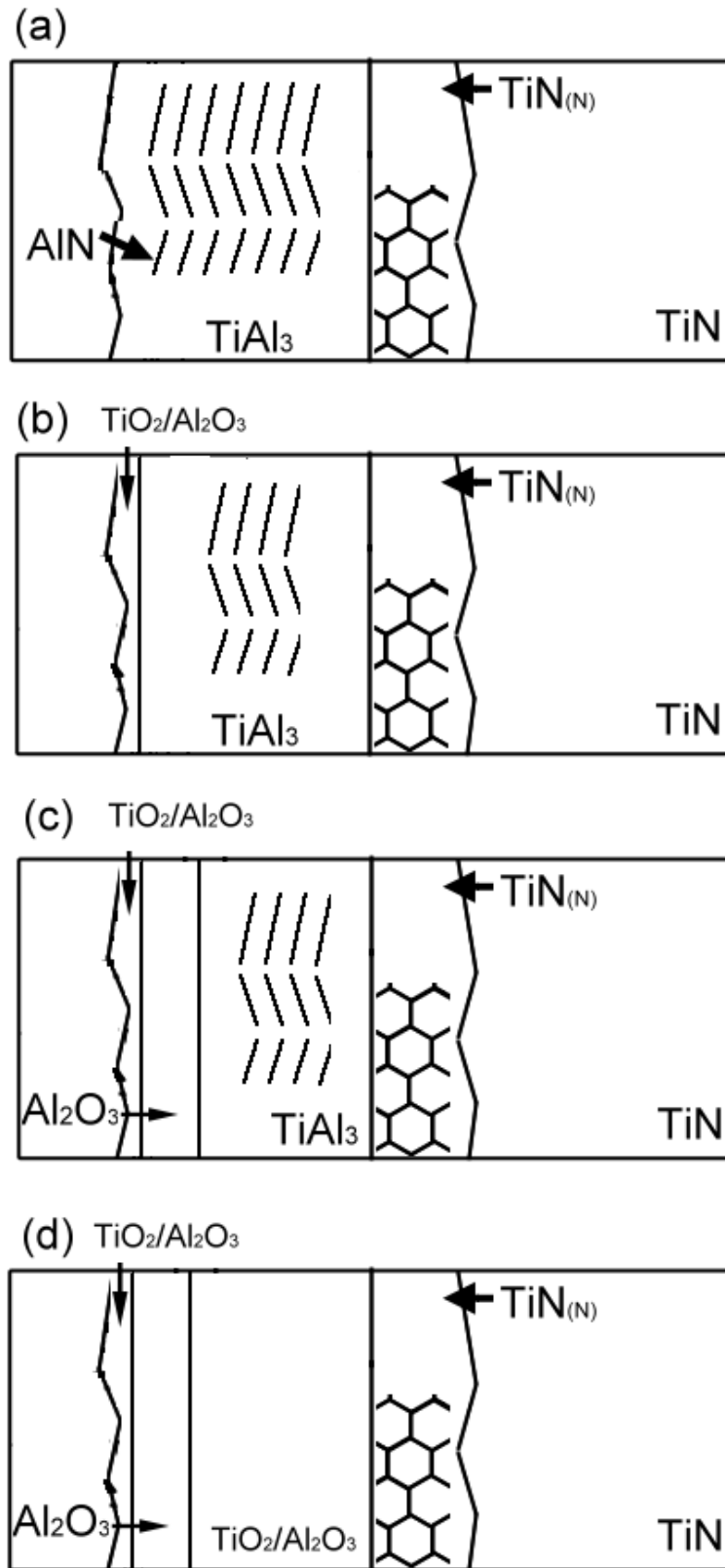


Fig. 4-32. TiN 經 850°C/10 hr 鋁化處理後之試片氧化反應示意圖。

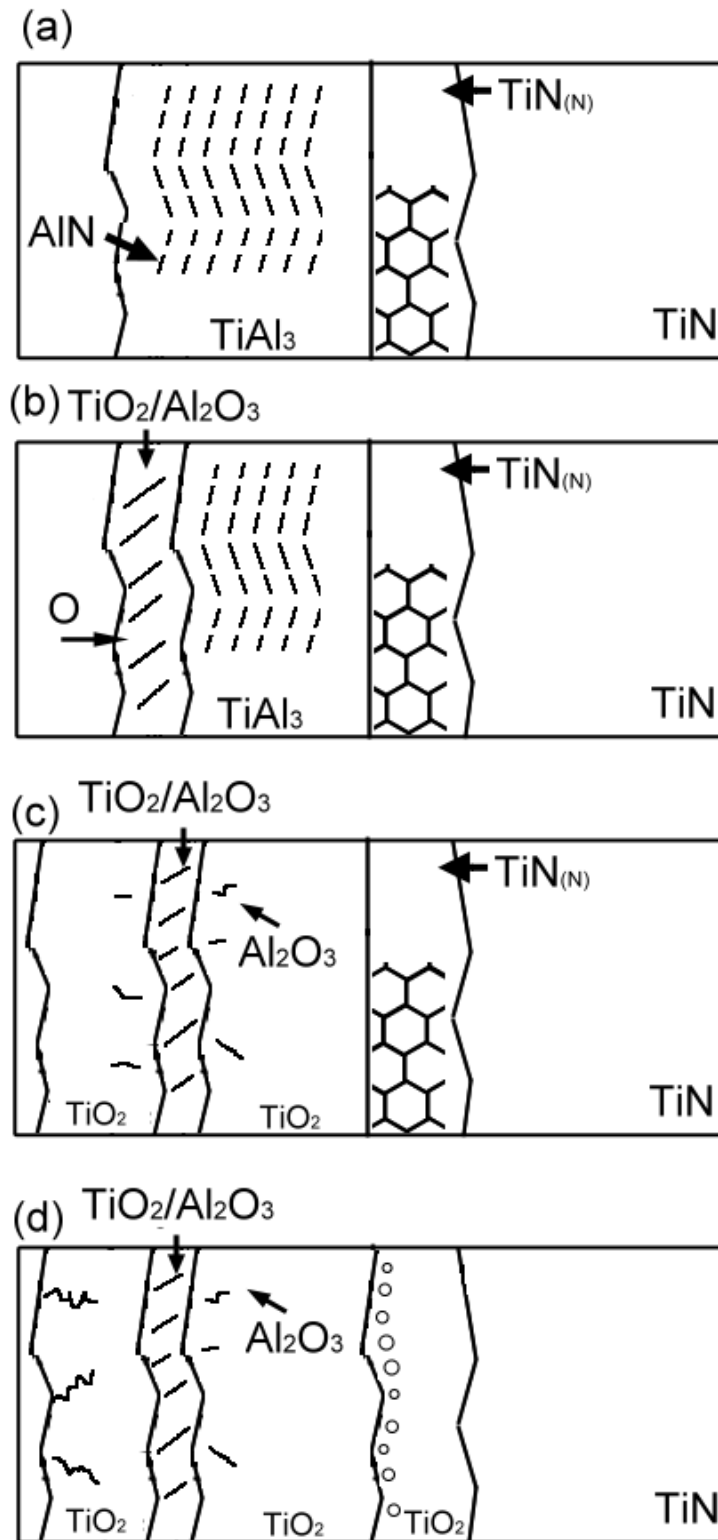


Fig. 4-33. TiN 經 1000 和 1150°C/10 hr 鋁化處理後之試片氧化反應示意圖。