

不同真空熱壓燒結製程溫度對Cr₅₀Ti₅₀合金其顯微組織與材料特性之影響

Effect of Vacuum Hot-Press Sintering Process Temperature on the Microstructure and Material Characteristic of Cr₅₀Ti₅₀ Alloys

張世賢¹ ■ 張博堯² ■ 張智堯² ■ 李健綸²
S.H. Chang P.Y. Chang, C.Y. Chang, C.L. Li

鉻鈦合金(Cr-Ti alloys)由於會形成Laves相之TiCr₂金屬間化合物，因此具有高熔點、抗腐蝕性與良好的高溫強度，是一種高溫結構材料，適合應用在航太零件上。此外，鉻鈦合金靶材透過濺鍍等方法製備的薄膜，具有高硬度、抗氧化性佳與高耐磨性，可應用在刀具或模具的保護層上，以延長刀具與模具的使用壽命。另一方面，真空熱壓燒結是一種結合燒結與加壓成形的複合式粉末冶金技術，在熱壓過程中，透過石墨模具直接將壓力傳遞至粉末，同時進行材料的壓製與燒結，此方法有助於在較低的燒結溫度下，形成較緻密的材料。本研究以20 MPa之壓力，同時運用不同熱壓燒結溫度(1250、1300、1350及1390℃)對Cr₅₀Ti₅₀合金進行真空熱壓燒結，並對製備出的鉻鈦合金進行一連串的分析討論。其結果顯示，鉻鈦合金在20 MPa及熱壓時間1小時下的最佳熱壓溫度為1250℃，此時，該合金之相對密度為95.67%及電導率為 $1.35 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

關鍵詞：鉻鈦合金、熱壓燒結、粉末冶金、電導率

This study focused on determining the effect of Vacuum Hot-Press Sintering Process temperature on the microstructure and material characteristic of Cr₅₀Ti₅₀ alloys. We conducted numerous manufacturing Cr₅₀Ti₅₀ experiments under a series of different hot-press sintering temperature from 1,250 to 1,390°C (1,250, 1,300, 1,350 and 1,390°C, respectively). We observed the microstructures and determined the mechanical and electric characteristics of these manufactured Cr₅₀Ti₅₀ alloys. Our experimental results showed that the optimal manufacturing parameters were 1,250°C at 20 MPa for 1 h of hot-press sintering. The optimally manufactured alloys had a relative density reaching 95.67% and an electrical conductivity $1.35 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words: Cr-Ti Alloy, Hot-Press Sintering, Electric Conductivity

一、前言

隨著航空技術的高速發展，要求發動機具有更高的推重比及工作效率，且必須適應更高的工作溫度，而現有發動機所用的鎳基高溫合金由於受到自身熔點(1400~1600℃)的限制，連續使用溫度上限僅1100℃，因此，必須研製替代鎳基合金的超高溫材料⁽¹⁾。而鉻鈦合金由於會形成Laves相TiCr₂金屬間化合物，金屬元素Cr與難熔金屬形成的Laves相鉻化物XCr₂(X為Ti、Nb、Ta、Zr和Hf等)，不僅具有很高的熔點，適當的密度，且由於大量的Cr存在，使這類化合物具有非常好的高溫抗氧化性、高溫強度、抗潛變能力及優異的抗熱腐蝕能力，使用溫度可

國立臺北科技大學材料及資源工程系 ¹教授 ²碩士研究生

^{1,2}Department of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology

望超過 1200°C，使其成為高溫結構材料，適合應用在航太零件上。但是，嚴重的室溫脆性阻礙了它們的工業化應用^(1,2)，經由其它文獻指出，可透過添加第三合金元素以增加 TiCr₂ 合金的塑性與韌性⁽³⁾。另外，鉻鈦合金若製成靶材，透過濺鍍等方法製備的薄膜，具有高硬度、抗氧化性佳與高耐磨性，可應用在刀具或模具的保護層上，以延長刀具與模具的使用壽命^(4,5)，同時，Laves 相 TiCr₂ 還具有儲氫材料的潛力，因而受到相當多的關注⁽⁶⁾。

鉻鈦合金通常利用熔煉法或粉末冶金的方式進行製備，在電弧熔煉法中，會有成份偏析、組織不均勻與晶粒粗大的內部缺陷存在，而造成機械性質降低，粉末冶金由於組織均勻和較細的晶粒尺寸而有較佳的機械和化學性質，還有能夠製造複雜形狀零件等優點⁽²⁾。一般而言，粉末冶金法包括常壓燒結法 (Pressureless Sintering)、熱壓燒結法 (Hot-Press Sintering) 及熱均壓法 (Hot Isostatic Pressing) 三種，其中之熱均壓法技術可以得到高緻密性、細密且均勻的組織，輕鬆地克服熔煉法所面臨的問題，但熱均壓成本相對較高。另一方面，因多數真空燒結在燒結過程中，所需之燒結溫度高，不僅高耗能，同時燒結材料也因而受限，但熱壓燒結因燒結過程中，可持續地加壓直至燒結階段，並維持固定之壓力進行燒結，因此可改善傳統真空燒結之諸多缺點，同時可降低熱均壓之製造成本。故本研究係利用粉末冶金法之真空熱壓燒結製程製備鉻鈦合金，將爐內溫度升至高溫對粉末進行燒結反應，同時直接施加固定壓力於石墨模具上，將粉末進行壓實，優點為可在較低燒結溫度下達到高緻密度，亦有抑制晶粒成長的效果⁽⁷⁾。

二、實驗方法

在粉末冶金法製作產品的過程中，每一個環節對於整體的性質與性能都會造成極大之影響，因此，在製備試片的過程中，如何藉由參數上的控制，以達到單一製程之最佳參數，儼然成為本研究最重要的課題。如圖 1 之實驗流程圖所示，本研究係以真空熱壓燒結法製作 Cr₅₀Ti₅₀ 合金，以改變真空熱壓燒結溫度 (1250、1300、1350 和 1390°C)，藉由孔隙率、相對密度、XRD 分析、金相組織觀察、晶粒大小量測及電導率來進行一連串的討論，並且評估其優劣及應用價值。

本實驗以粒徑 600 nm 之 Cr 粉末與 800 nm 之 Ti 粉末為原料進行試片之製作，Cr-Ti 合金為二元之合金材料，混合時之均勻程度會影響真空熱壓燒結時試片內部之均勻程度，因此本實驗使用行星式球磨系統，以碳化鎢鋼球，磨球與粉末重量比 (BPR) 為 10:1，在 300 rpm 下進行 1 小時之球磨混合，混合後將合金粉末置入石墨模具中以 10 MPa 之成型壓力進行預壓後，進行真空熱壓燒結。

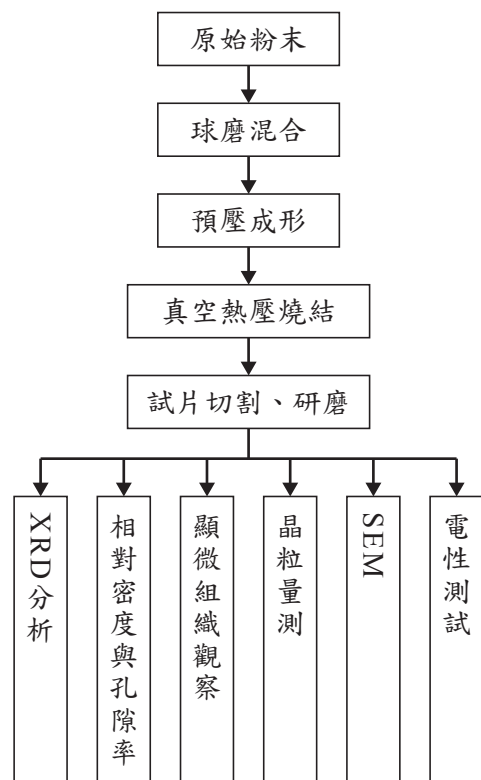


圖 1 實驗流程圖

三、結果與討論

圖2為原始粉末與球磨後粉末之X-ray繞射圖譜分析。純鈦粉為 α -Ti結構之繞射峰(PDF#44-1294)，而鉻粉中除了純鉻相繞射峰(PDF#85-1336)存在外，還有些微的雜質元素 Cr_3CN 之繞射峰(PDF#85-0934)出現，其對熱壓燒結後之塊材性質會有些微的影響；另外，球磨混合後粉末之X-ray繞射圖譜可以發現，球磨粉末之繞射峰的強度都有些微降低，且峰值有略微寬化的情形出現，推測是由於高能球磨過程中，晶格產生了嚴重的畸變及形成高密度的缺陷所造成的結果，其對後續的燒結行為有利於原子的擴散⁽²⁾。

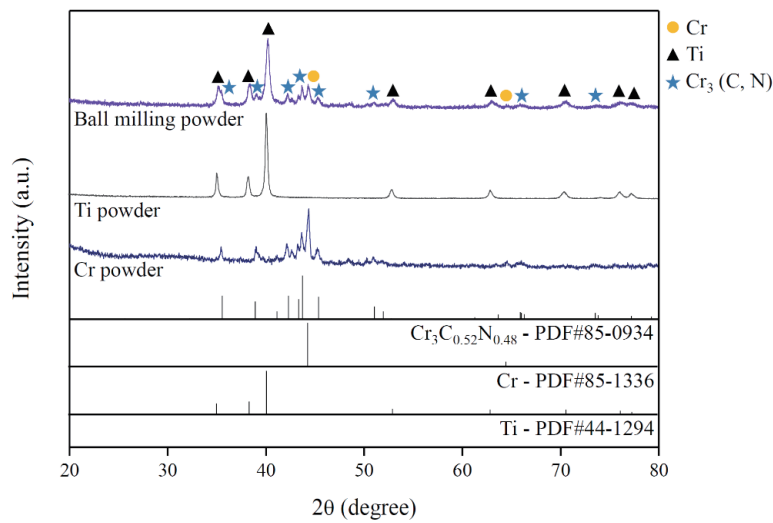


圖2 原始粉末與球磨後粉末之X-ray繞射圖譜

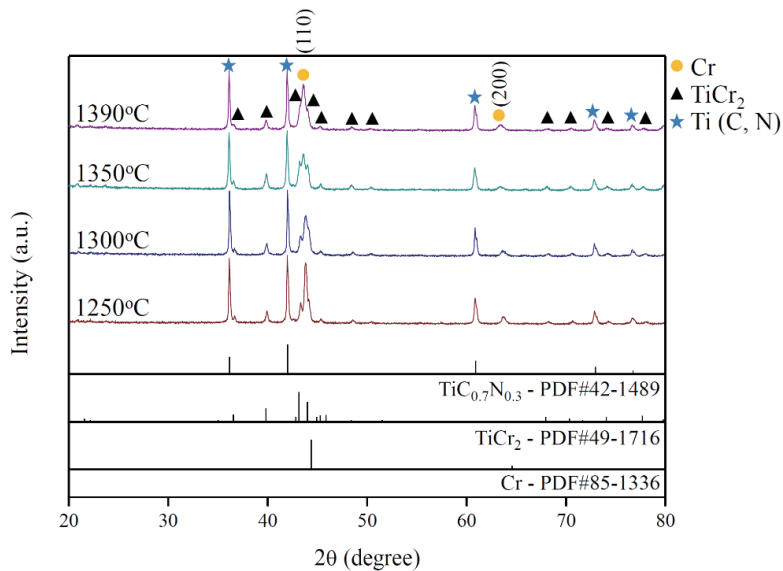


圖3 不同熱壓燒結溫度之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金之X-ray繞射圖譜

圖 3 為鉻鈦合金經四種不同熱壓燒結溫度 (1250、1300、1350 及 1390°C) 之 X-ray 繞射圖譜分析。熱壓燒結後主要形成的相為 TiCN、TiCr₂ 及 Cr，TiCN 形成的原因，推測是原始鉻粉中的雜質元素 Cr₃CN，在高溫燒結過程中碳及氮原子脫附，而活性較高的鈦與來不及擴散到外界的碳及氮原子結合形成 TiCN 化合物。另外，圖 3 中可以看到有金屬間化合物 TiCr₂ 的出現，這是由於高能球磨過程中，晶格產生了嚴重的畸變及形成高密度的缺陷，高密度的缺陷為原子的固態擴散提供了順暢的通道，使 TiCr₂ 較容易形成；而純鉻相的存在，推測為雜相 Cr₃CN 中還原出來的鉻，與燒結反應後所剩餘的鉻，主要是以 Cr(110) 及 Cr(200) 的 X-ray 繞射面存在。

由 X-ray 繞射圖譜分析可以得知，在 1250°C 時，其溫度還不足以讓金屬間化合物 TiCr₂ 完全反應合成，由 Cr(110) 可以看到峰值較高，所以有大量的鉻存在，隨著燒結溫度上升，TiCr₂ 完全反應使 Cr(110) 峰值下降，當燒結溫度到達 1390°C 時，Cr(110) 峰值有回升的現象，經由文獻⁽⁸⁾顯示，熔煉製成的 Ti-10Cr 合金經由 700°C 固溶時效熱處理 4 小時後，並無 TiCr₂ 金屬間化合物出現，由於 Cr 是一種慢共析型 β 穩定元素，在同一合金系中， β 穩定元素含量越高的合金，共析反應速度越慢。燒結溫度 1390°C 到達了固溶相區，在固溶相區中進行燒結，減緩了 TiCr₂ 的合成反應，所以燒結過後造成殘留較多的鉻。

另外可以看到 Cr(110) 及 Cr(200) 峰值有往低角度偏移的情形發生，這是由於鈦元素在溫度超過 882°C 時，其結構將由 α -Ti (HCP) 轉變為 β -Ti (BCC)，而鉻相為 BCC 結構，兩者相同的晶體結構與相近的原子尺寸及陰電性，因而發生置換型固溶反應，根據布拉格定律 ($n\lambda=2d\sin\theta$) 可知⁽⁹⁾，在高溫燒結時，原子半徑大 (1.47 Å) 之鈦固溶到原子半徑小 (1.28 Å) 之鉻中所造成的峰值偏移，而隨著燒結溫度的提升，繞射峰值往低角度偏移的情形有越明顯的趨勢，表示溫度提高有助於提升兩元素間之固溶反應，此固溶情形將有可能影響後續之電性分析。

表 1 與圖 4 為鉻鈦合金在 20 MPa 下以不同燒結溫度 (1250、1300、1350 及 1390°C) 燒結 1 小時之密度與孔隙率量測的結果，本實驗主要是以 ASTM B311-13 及 C830 規範為標準，對真空熱壓燒結後之鉻鈦合金進行密度與視孔隙率之量測，而封閉孔隙率是透過 Image Pro 影像分析軟體進行量測。圖 5 為相對密度之比較圖，其計算方式為封閉孔隙率 + 開放孔隙率 (視孔隙率) + 相對密度 = 100%，實驗結果顯示，鉻鈦合金在 20 MPa 持壓 1 小時之熱壓燒結下，於不同溫度燒結過程後，其緻密度皆有達到第三期燒結的標準 (> 92%)，表示 1 小時燒結之持溫持壓時間對於鉻鈦合金而言是相當足夠的。隨著熱壓溫度上升 (1250 → 1300°C)，燒結體的密度下降，由於 TiCr₂ 金屬間化合物 ($\rho_{\text{TiCr}_2} = 6.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 反應完全，使鉻 ($\rho_{\text{Cr}} = 7.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 含量降低所導致，因此其緻密度大幅上升至 97.51%，視孔隙率下降至 0.027%，這是由於粉末在高能球磨過程中產生了嚴重的晶格畸變及高密度的缺陷，在外加熱應力的作用下產生了較大的緻密化，且在熱壓過程中，擴散潛變機制能有效發揮作用，容易達到高緻密性⁽²⁾。當燒結溫度提升至 1390°C 時，在固溶相區進行燒結行為，使 TiCr₂ 反應速率下降，造成殘留較多的鉻，使得密度有回升的情形。

表 1 不同熱壓燒結溫度之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金密度與孔隙率

熱壓燒結溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	視孔隙率 (%)	封閉孔隙率 (%)
1250	5.66	0.055 ± 0.009	4.28 ± 0.23
1300	5.61	0.027 ± 0.004	2.46 ± 0.26
1350	5.62	0.022 ± 0.010	2.64 ± 0.19
1390	5.66	0.022 ± 0.005	2.70 ± 0.18

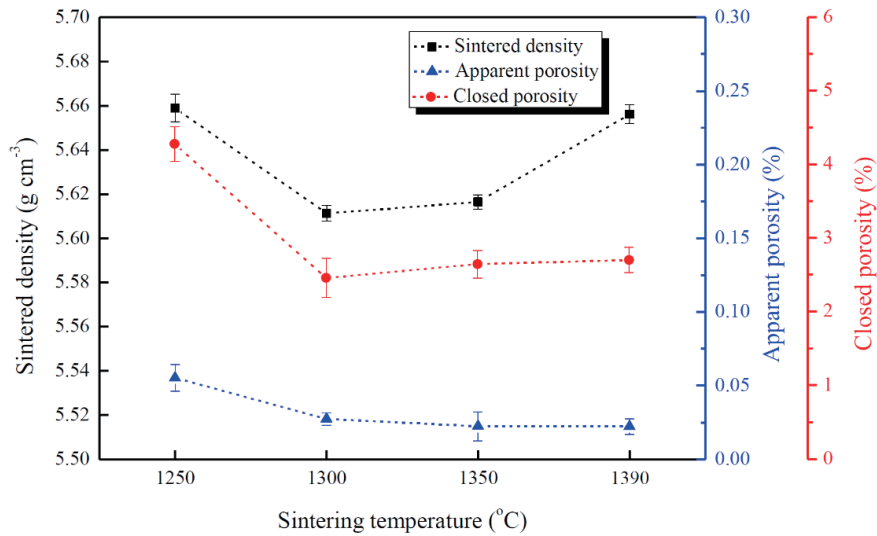


圖 4 不同熱壓燒結溫度之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金密度與孔隙率比較圖

圖 6 為 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金之金相顯微組織，由圖中可發現，隨著燒結溫度上升 ($1300 \rightarrow 1390^{\circ}\text{C}$)，封閉孔隙率有微幅上升的趨勢，使得相對密度下降，這是由於胚體密度達到 92% 以上之燒結後期，此階段孔隙會有逐漸減少的趨勢，但燒結溫度過高，反而使孔洞有成長的現象，乃因小的孔洞與大孔洞周圍之空位濃度不同，造成空位之擴散，產生小孔洞越小，但是大孔洞越大之 Ostwald Ripening 現象⁽¹⁰⁾。

由於高的熱壓溫度容易造成材料晶粒的成長現象，因此，本研究對真空熱壓燒結後之試片中心切取適當長度及寬度，並選擇試片內側截面製作成熟鑲埋試片，將鑲埋好之試片進行研磨與拋光處理後，以 SEM 觀察其微結構組織，並利用截線法計算出試片截面其單位截線所通過之總界面數，再將實際截線總長度除以總界面數得到合金之平均粒徑。由顯微組織可以發現，在壓力相同的情況下，隨著燒結溫度的提高，內部孔隙確實有逐漸減少的趨勢，但晶粒卻隨溫度提高而有明顯的成長，經由界面數統計，計算出平均粒徑後，由圖 7 可看出，整體平均晶粒尺寸由 $1.31\text{ }\mu\text{m}$ 成長至 $3.09\text{ }\mu\text{m}$ ，且由熱壓溫度 1350°C 上升至 1390°C 之溫度區間，晶粒成長最為顯著。

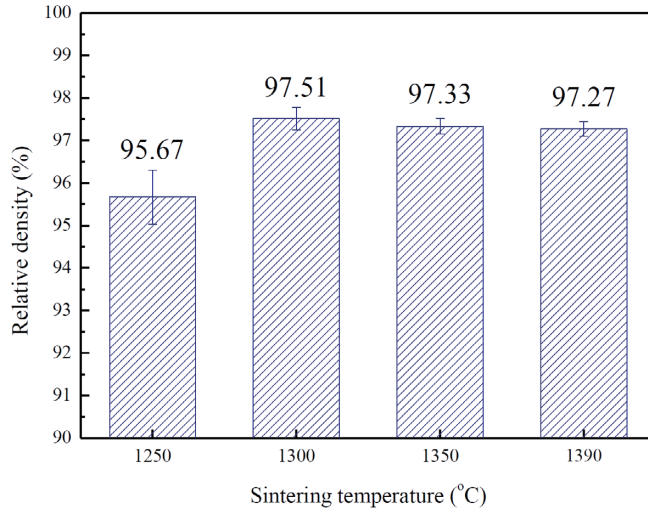


圖 5 不同熱壓燒結溫度之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金相對密度比較圖

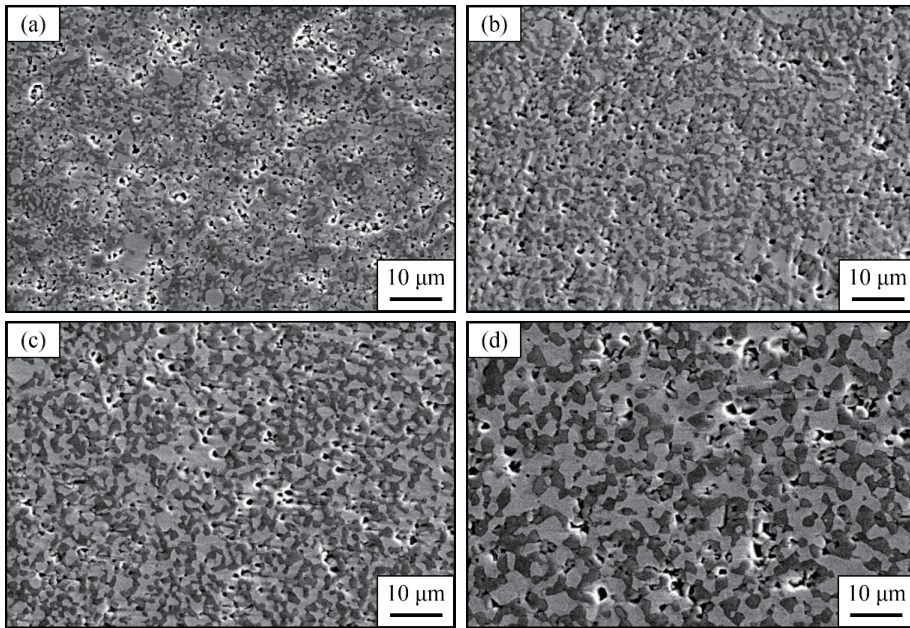


圖 6 不同熱壓燒結溫度之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金之顯微組織
(a) 1250°C , (b) 1300°C , (c) 1350°C , (d) 1390°C 。

此外，由於靶材本身之電性好壞，會直接影響到鍍膜之效率，若電性過差會導致表面電荷累積，使得表面產生一電場，造成離子束難以轟擊，因此，製作靶材時對其導電性有一定之要求。本研究利用高解析度毫歐表搭配四點探針座，並輔以修正因子來對鉻鈦合金之電阻進行量測，並經由軟體計算得到鉻鈦合金之電導率。材料之整體電阻率(ρ_{Total})可表示為 $\rho_{\text{Total}} = \rho_{\text{Phonon}} + \rho_{\text{Interface}} + \rho_{\text{Impurity}} + \rho_{\text{Dislocation}}$ ⁽¹¹⁾。 ρ_{Phonon} 為聲子散射作用，一般在室溫下量測，故此因素可忽略不計；

$\rho_{\text{Interface}}$ 為不同界面影響因素，例如二次相 - 母相界面及晶界等； ρ_{Impurity} 為異質元素所產生的電阻，如合金元素的添加而造成的固溶反應或二次相的形成； $\rho_{\text{Dislocation}}$ 為差排因素，由於在熱壓燒結過後的降溫過程中，非急速冷卻而是漸進式降溫，所以會有些微的退火效果存在，故差排所造成的電阻值非常小，亦可忽略不計⁽¹¹⁾。因此，材料之電阻率主要是受組織內部之結構與缺陷所影響 ($\rho_{\text{Total}} = \rho_{\text{Interface}} + \rho_{\text{Impurity}}$)，如晶粒尺寸、析出物大小、孔洞與析出物的比例等。

圖 8 為 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金在不同熱壓燒結溫度下之電導率與密度比較圖。由圖 8 中可以發現，由於有 TiCr_2 的形成，其晶體結構複雜 (TCP)，會形成高電阻區域，而降低整體之電性。在 1250°C 時，有最高之電導率 $1.35 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，由先前的分析可知，此溫度下，由於 TiCr_2 未大量形成而殘留較多的鉻，鉻元素相較於金屬間化合物 TiCr_2 有較簡單的結構 (BCC)，故有利於

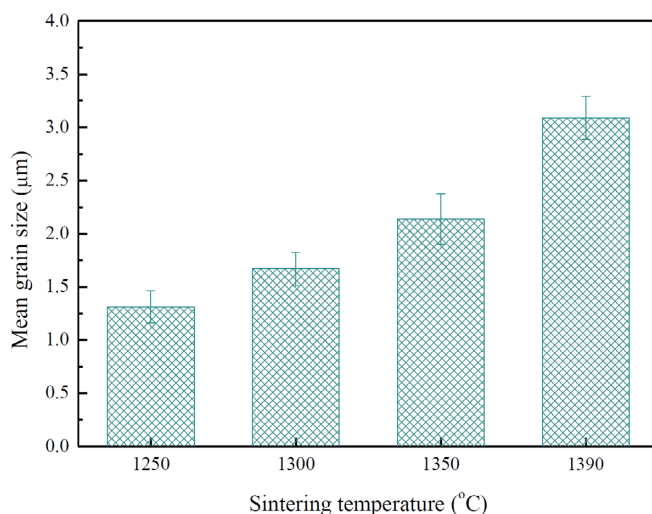


圖 7 不同熱壓燒結溫度之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金平均粒徑比較圖

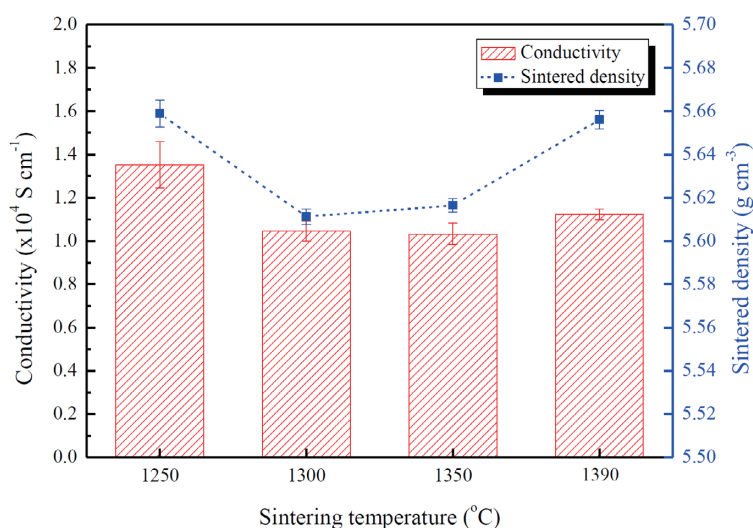


圖 8 不同熱壓燒結溫度之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金電導率及密度比較圖

電子在內部的遷移，因此有較高之電導率，隨著燒結溫度的提高， TiCr_2 反應完全，使得電導率大幅下降，當燒結溫度到達 1390°C 時，燒結後亦殘留較多的鉻，但由圖 3 之 X-ray 繞射圖分析可知，隨著燒結溫度的提升，鉻之繞射峰值越往低角度偏移，表示有較明顯的固溶反應，固溶現象發生會導致晶格扭曲，進而使內部電場扭曲，影響電子在合金內的遷移率，因此燒結溫度 1390°C 之電導率僅有微幅的提升。此外，隨著燒結溫度的提高，孔隙率隨之降低，但電導率並沒有隨之上升；另一方面，晶粒亦隨溫度提高而成長，使高能晶界區減少，但電導率亦無明顯增加，表示孔洞與晶界在此合金中並非影響電導率的主要因素，而金屬間化合物 TiCr_2 的比例與固溶情形則有較明顯的影響性。

四、結 論

利用真空熱壓燒結法製備 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金，在熱壓燒結溫度 1300°C ，有最高緻密度 (97.51%)，而隨著燒結溫度的提高 ($1300 \rightarrow 1390^\circ\text{C}$)，由於產生 Ostwald ripening 現象，使得緻密度微幅下降 ($97.51 \rightarrow 97.27\%$)。鉻鈦合金中，由於有 TiCr_2 的形成，其晶體結構複雜 (TCP)，會形成高電阻區域，而降低整體之電性。隨著燒結溫度的提高 ($1250 \rightarrow 1350^\circ\text{C}$)， TiCr_2 大量形成，使得電導率大幅下降 ($1.35 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \rightarrow 1.03 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。以整體之性質而言，熱壓燒結溫度 1250°C 之 $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金擁有較適當的晶粒尺寸 ($1.31 \mu\text{m}$) 與電導率 ($1.35 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)，但相對密度較低 (95.67%)。

五、參考文獻

- (1) 聶小武、魯世強、王克魯，Laves 相 TiCr_2 基金屬間化合物的研究進展，熱加工工藝，第三十六卷，第十四期，2007，第 75-78 頁。
- (2) 何玉定、曲選輝、黃伯雲，機械活化熱壓合成 Laves 相 TiCr_2 及其力學性能的研究，稀有金屬，第二十七卷，第二期，2003，第 303-306 頁。
- (3) 何玉定、曲選輝、黃伯雲，合金元素對 Laves 相 TiCr_2 力學性能的影響，中國有色金屬學報，第八卷，第四期，1998，第 568-572 頁。
- (4) B. Mallia and P. A. Dearnley, The corrosion-wear response of Cr-Ti coatings, Wear, vol. 263, issues 1-6, 2007, pp. 679-690.
- (5) M. A. Ezazi et al., Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075-T6 by magnetron-sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings, Ceramics International, vol. 40, issue 10, 2014, pp. 15603-15615.
- (6) S. Amira et al., Hydrogen sorption properties of Ti-Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling, Intermetallics, vol. 18, issue 1, 2010, pp. 140-144.
- (7) C. C. Jia et al., Hot pressing of nanometer WC-Co powder, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 25, 2007, pp. 53-56.
- (8) 馮亮、葛鵬等，Ti-10Cr 合金析出相對硬度的影響，中國有色金屬學報，第二十卷，2010，第 1-5 頁。
- (9) William D. Callister and David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th Edition, New York: Wiley, 2007, pp. 67-70.
- (10) 黃坤祥，粉末冶金學，新竹縣竹東鎮：中華民國粉末冶金協會，2001，第 137-155 頁，第 238-239 頁。
- (11) A. K. Shukla et al., Effect of powder milling on mechanical properties of hot-pressed and hot-rolled Cu-Cr-Nb alloy, Journal of Alloys and Compounds, vol. 580, 2013, pp. 427-434.

✱