

鈦鋁介金屬合金的高溫氧化與熱腐蝕

于作浩 宋坤祐 王美勻 顧鈞豪

High Temperature Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Titanium Aluminide Intermetallic Alloys

T.H. Yu, K.Y. Song, M.Y. Wang and C.H. Koo

摘 要

鈦鋁介金屬合金具有優良的高溫強度，但抗高溫氧化性質不佳限制了此材料在高溫上的應用。在本文中主要探討鈦鋁介金屬合金($\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$)的高溫氧化和熱腐蝕行為。實驗結果顯示，鋁和鈮含量的增加有助於抗氧化性質的提升，微量的矽和鉻對抗氧化性也有幫助，同時添加鈮和鉬及微量的鉕（900°C時除外）對抗氧化性則有害。鈦鋁介金屬合金的氧化機構為擴散控制。鈮對抗氧化性的提升在於促進 Al_2O_3 的生成和使氧化層更為緻密。 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金氧化層結構由外而內為 Al_2O_3 和 TiO_2 混合層、摻雜少量氧化鈮的 TiO_2 層、 TiN 層和 TiAl 層，其中 TiN 層對氧化層的生長甚有影響。在熱腐蝕行為中，鈉會破壞 Al_2O_3 的保護性，硫則會加速氧化反應的進行，不過其行為仍需進一步的研究。

關鍵詞：鈦鋁介金屬合金，高溫氧化，抗氧化性，熱腐蝕

ABSTRACT

Titanium aluminide alloy has excellent high temperature strength. But its poor oxidation resistance restricts the application of this alloy at high temperature. In this article, high temperature oxidation and hot corrosion behavior of titanium aluminide ($\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$) was investigated and discussed. The experimental results reveal that increasing the content of Al and Nb in the alloy can improve the oxidation resistance. The oxidation resistance can also be slightly increased by small addition of Si or Cr. It is harmful to the oxidation resistance of the alloy by the addition of both V and Mo or Y (except at 900°C). The oxidation mechanism of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ alloy is diffusion-controlled. The effect on improving oxidation resistance by the addition of Nb is due to the fact that Nb can promote the growth of Al_2O_3 and make oxide layer more dense. The structure of oxide layer of $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ alloy from the outer surface to the substrate are $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, TiO_2 doped with small amount of niobium oxide, TiN and TiAl . TiN layer plays an important role on the growth of oxide layer. In the hot corrosion behavior, Na can destroy the protective feature of Al_2O_3 in the oxide layer and S may accelerate the oxidation reaction. Further research on the detailed oxidation and corrosion mechanism at high temperature is needed in the future.

Key words: Titanium aluminide, High temperature oxidation, Oxidation resistance, Hot corrosion

一、前言

鈦鋁介金屬合金 Ti_3Al 為 DO_{19} 序化結構，具有相當優異的機械性質，如良好的高溫強度及抗潛變特性，再加上其密度($4.5g/cm^3$)只有一般超合金的一半，因此 Ti_3Al 是未來在航太應用上極有潛力的高溫材料⁽¹⁻⁶⁾。然而 Ti_3Al 在實際應用上有兩個難題必須先加以克服：一是 Ti_3Al 序化結構的特性，導致其差排活性小且滑移系統有限，造成室溫延性極差⁽⁷⁾。近年來利用添加 β 相穩定元素，如鉬、鉬、鈮等，已可有效的增加其室溫延性^(2,3,8,9)。另一個則是高溫氧化的問題， Ti_3Al 其抗潛變極限溫度為 $815^\circ C$ ，而其抗高溫氧化極限溫度只有 $650^\circ C$ ，大大地阻礙 Ti_3Al 在高溫上的使用，解決方法主要為合金元素添加或表面處理⁽¹⁾。

在 Ti_3Al 介金屬合金高溫氧化性質研究方面，由於鉬可以有效地改善其室溫脆性，近年來的文獻報導大多著眼在 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ (regular α_2) (本文中合金成分皆為原子百分比) 和 $Ti_{61}Al_{25}Nb_{10}V_3Mo_1$ (super α_2)兩種商業化合金在高溫氧化行為之探討⁽¹⁰⁻¹⁵⁾。一般而言，添加鉬於 Ti_3Al 中除了可以增加室溫延性外，對抗高溫氧化性質亦有相當的助益，其原因^(10,13,16,17)有三：(1)鉬可以使鋁活性增加，使氧化層表面有更多的 Al_2O_3 形成，(2)鉬可以促進 TiO_2 和 Al_2O_3 互溶，使得氧化層更緻密，(3)鉬離子正五價的特性使得 TiO_2 中氧離子空位濃度和鈦離子在間隙位置濃度降低，減低氧離子和鈦離子在 TiO_2 中的擴散速率。

在本文中，將針對 Ti_3Al-Nb 合金系列的高溫氧化行為作有系統的研究並將結果作一討論，且對 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ 合金在熱腐蝕環境中的行為作一初步的探討。

二、實驗方法

實驗中使用的合金是在氬氣保護下藉非消耗

表 1 實驗所使用之鈦鋁介金屬合金成分

Table 1 Composition of titanium aluminide alloys in this research

Binary	Ternary	Quarternary or others
$Ti_{75}Al_{25}$	$Ti_{70}Al_{25}Nb_5$	$Ti_{64.5}Al_{25}Nb_{10}Si_{0.5}$
$Ti_{67}Al_{33}$	$Ti_{68}Al_{25}Nb_7$	$Ti_{64.5}Al_{25}Nb_{10}Cr_{0.5}$
$Ti_{57}Al_{43}$	$Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$	$Ti_{64.5}Al_{25}Nb_{10}Y_{0.5}$
	$Ti_{65}Al_{24}Nb_{11}$	$Ti_{61}Al_{25}Nb_{10}V_3Mo_1$
	$Ti_{63}Al_{25}Nb_{12}$	

性鎢極電弧熔煉爐配製，合金成分如表 1 所示。為了消除凝固時產生的微觀偏析，所有配好的合金都在 10^{-5} torr真空下作 $1050^\circ C$ ，120小時均質化熱處理。將合金切成 $10 \times 10 \times 1mm^3$ 的試片，經1000號砂紙研磨，量測其表面積，試片再以超音波丙酮清洗並記錄其重量。高溫氧化實驗是將試片置於加熱爐中，定時取出記錄其重量變化量。而熱腐蝕實驗則是在試片表面噴覆 $0.8mg/cm^2$ 的 Na_2SO_4 ，同樣地把試片置於爐中，定時取出記錄其重量變化量。兩者實驗在試片取出後並不再放回爐中，以XRD測知氧化及熱腐蝕產物，並利用SEM觀察表面形態，以及用SEM + EDX和EPMA觀察試片氧化及熱腐蝕後截面結構及元素分布。

三、結果與討論

1. 氧化動力學

圖 1 為鈦鋁二元合金與 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ 在 $700^\circ C$ 時的氧化曲線。圖中顯示 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ 之抗氧化性優於 $Ti_{75}Al_{25}$ 或 $Ti_{67}Al_{33}$ 兩元合金，鉬的添加可有效地提升抗氧化性。但 $Ti_{57}Al_{43}$ 的抗氧化性仍比 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ 為佳。就兩元合金而言，鋁含量的增加有助抗氧化性，此因生成的氧化鋁係較為連續的保護膜對氧離子的擴散有更大的阻擋力，而氧化鈦則否（見圖 6）。從圖 2 中可以明顯地看出鉬對抗氧化性質改進的效應，氧化速率隨著

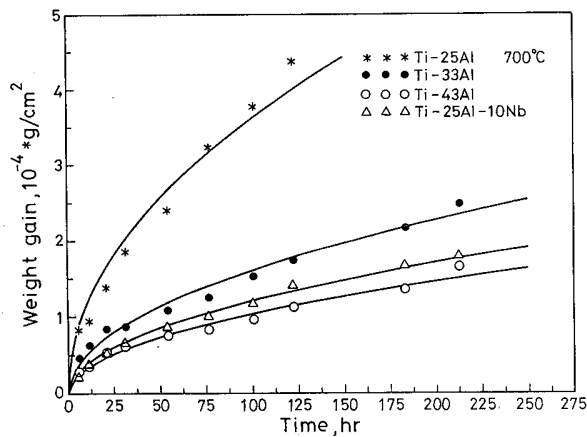


圖 1 Ti-Al二元合金與 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ 合金在 $700^{\circ}C$ 時的氧化曲線

Fig. 1 Oxidation behavior of binary Ti-Al and $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ alloys at $700^{\circ}C$.

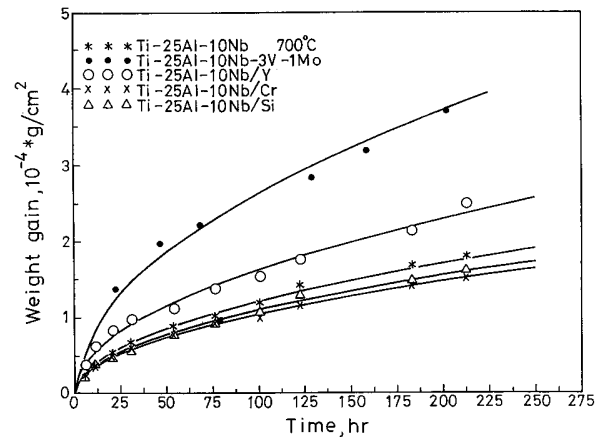


圖 3. 添加第四合金元素之 Ti_3Al-Nb 合金在 $700^{\circ}C$ 時的氧化曲線

Fig. 3 Oxidation behavior of modified Ti_3Al-Nb alloys at $700^{\circ}C$.

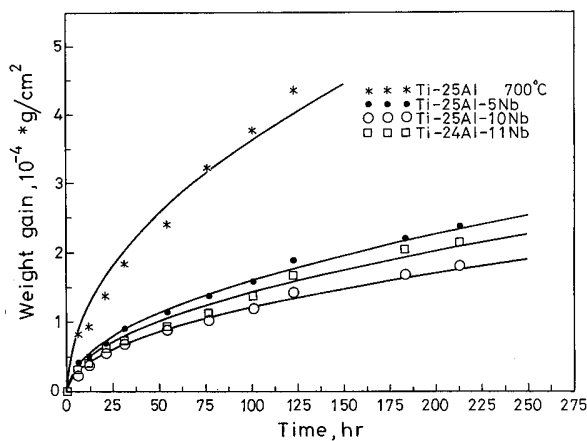


圖 2 Ti_3Al-Nb 合金在 $700^{\circ}C$ 時的氧化曲線

Fig. 2 Oxidation behavior of Ti_3Al-Nb alloys at $700^{\circ}C$.

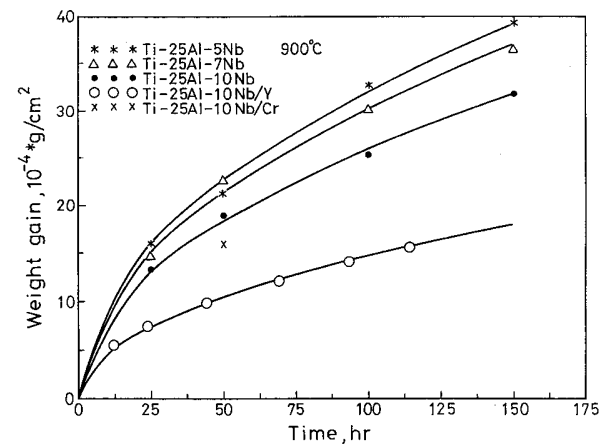


圖 4 Ti_3Al-Nb 合金在 $900^{\circ}C$ 時的氧化曲線

Fig. 4 Oxidation behavior of Ti_3Al-Nb alloys at $900^{\circ}C$.

鈮添加量的增加而減少，只是 $Ti_{65}Al_{25}Nb_{10}$ 比 $Ti_{65}Al_{24}Nb_{11}$ 有較佳的抗氧化性。

圖 3 則顯示在 $700^{\circ}C$ 時第四合金元素添加對氧化速率影響的效應。微量矽和鉻的添加對抗氧化性均有所提升，而鈮對抗氧化性則有降低的情形。商業化的 $Ti_{61}Al_{25}Nb_{10}V_3Mo_1$ 在這些合金中

則有最高的氧化速率，可見同時添加鈮和鉻對抗氧化性有不良的影響。

在 $800^{\circ}C$ 時的氧化曲線，其結果與 $700^{\circ}C$ 時相似。然而在 $900^{\circ}C$ 時，如圖 4 所示，氧化速率仍然隨著添加鈮的量增加而減少，但微量添加矽和鉻的合金雖然抗氧化性較佳，不過在50小時後氧

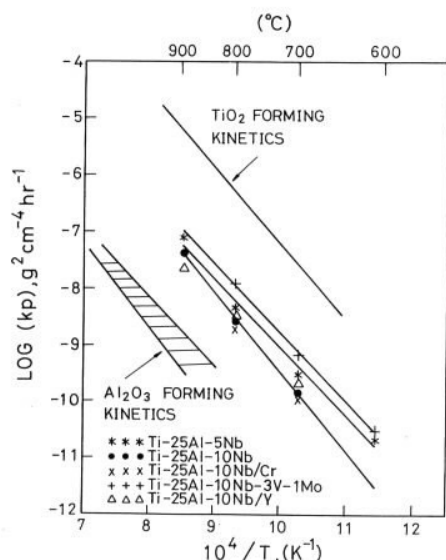


圖 5 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金在氧化動力學上之Arrhenius關係圖。其中形成 TiO_2 和 Al_2O_3 動力學之數據出自參考文獻(10)

Fig. 5 Arrhenius plot of the oxidation kinetics of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ alloys. Data of TiO_2 and Al_2O_3 Forming kinetics are from Ref.(10).

化層卻出現剝落的現象。但添加鈮的合金，與 700°C 和 800°C 時不同，抗氧化性要比未添加時更佳。

一般而言，氧化速率可以下式表示：

$$W^n = k \times t$$

其中 W 為單位面積的重量變化， n 為氧化指數， k 為速率常數， t 為時間。氧化指數 n 的大小可以顯示出氧化速率控制的機構，如 $n=2$ 時為擴散控制，而 $n=1$ 時為界面反應控制。表2為不同 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金的氧化指數， n 值大約為2，可知 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金氧化速率是為離子擴散所控制。此外，速率常數 k 為溫度的函數且為一Arrhenius關係式：

$$k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT)$$



圖 6 Ti_3Al 合金在 800°C 氧化24小時後之氧化層表面結構

Fig. 6 Scanning electron micrograph showing oxide surface of Ti_3Al alloy oxidized in air at 800°C for 24 hours.

其中 k_0 為常數， Q 為活化能， R 為氣體常數， T 為絕對溫度。 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金之速率常數與溫度之關係如圖5所示。其中可看出鈮的添加使動力學行為更趨近 Al_2O_3 形成動力學行為，可見鈮的添加可以促進 Al_2O_3 的生成。由圖5中直線的斜率即可算出氧化活化能，表3則為不同的 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 的合金之氧化活化能，不過活化能的數值甚為相近，顯示此類合金對溫度的氧化反應敏感性極為相似。

2. 表面氧化物和氧化層結構

圖6為 Ti_3Al 合金在 800°C 加熱24小時的氧化層表面結構，氧化物呈現柱狀晶的形態，由XRD的分析可知此柱狀形氧化物主要為 TiO_2 。由此可見高溫氧化時，鈦的擴散速率較快，在表面先生成 TiO_2 柱狀晶。圖7為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在 800°C 加熱150小時後氧化層表面結構，氧化物的顆粒變得更為細小緻密，氧化物主要為 TiO_2 和 Al_2O_3 。由此可得一推論：鈮的添加不但促使 Al_2O_3 的生成，而且可以使 TiO_2 和 Al_2O_3 互溶，形成較為濃密的氧化層，而更具抗氧化性。

圖8為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在 900°C 氧化144小

表 2 各種鈦鋁介金屬合金氧化指數 n 之比較Table 2 Comparison of oxidation exponent, n , for various titanium aluminide alloys

Temperature °C	Ti ₃ Al*	Ti ₇₀ Al ₂₅ Nb ₅	Ti ₆₅ Al ₂₅ Nb ₁₀	Ti _{64.5} Al ₂₅ Nb ₁₀ Y _{0.5}	Ti ₆₁ Al ₂₅ Nb ₁₀ V ₃ Mo ₁
600			1.94		2.31
650	2.2				
700	1.84	1.98	1.76	2.06	2.87
800	1.02	2.10	1.96	2.21	2.03
900		2.19		2.18	

*data from Ref.(11)

表 3 鈦鋁介金屬合金之高溫氧化活化能

Table 3 Activation energy for oxidation of various titanium aluminide alloys

Alloys	$Q_{(oxid.)}$ KJ/mol
Ti ₃ Al	265*
Ti ₇₀ Al ₂₅ Nb ₅	232
Ti ₆₅ Al ₂₅ Nb ₁₀	291
Ti _{64.5} Al ₂₅ Nb ₁₀ Y _{0.5}	210
Ti _{64.5} Al ₂₅ Nb ₁₀ Cr _{0.5}	233
Ti ₆₁ Al ₁₅ Nb ₁₀ V ₃ Mo ₁	312

*data from Ref.(11)

時的氧化層截面結構。氧化層結構由外而內分別為TiO₂和Al₂O₃的混合層，摻雜少量氧化鈮(NbO和Nb₂O₅)的TiO₂層，以TiN為主的氮化層及富鋁的TiAl層，最後為Ti₆₅Al₂₅Nb₁₀基地。由氧化層截面的觀察得知，氧化層厚度的增加主要在於摻雜少量氧化鈮的TiO₂厚度的增加，因此可推斷氧化層的生長和TiO₂的生長有密切的關係。由氧化層的結構觀察，TiO₂的生長與內層以TiN為主的氮化層有關。圖9為Ti₆₅Al₂₅Nb₁₀合金在900°C氧化12小時的氧化層截面構造，顯示TiN氮化層在氧化的初期就已經生成，且圖8和圖9中TiO₂和Al₂O₃混合層的厚度幾乎相同。對於TiN氮化層在高溫氧化過程扮演的角色和效應，則討論如下。

TiN在半導體高溫應用上常用來作為阻礙鋁擴散的物質，TiN對純鋁並沒有擴散阻礙(diffu-

圖 7 Ti₆₅Al₂₅Nb₁₀合金在800°C氧化150小時後之氧化層表面結構Fig. 7 Scanning electron micrograph showing oxide surface of Ti₆₅Al₂₅Nb₁₀ alloy oxidized in air at 800°C for 150 hours.

sion barrier)的效果，但對如TiAl₃中的鋁，TiN的擴散阻礙效應就甚為明顯⁽¹⁸⁾。所以在氧化的過程中，因TiN擴散阻礙效應，阻止鋁向外擴散，氧化層的生長只有TiO₂的生成而沒有Al₂O₃的出現。同時，在金屬基地和氮化層之間生長出一富鋁的TiAl層。由熱力學的計算，900°C時在TiO₂層與TiN層的界面，平衡狀態時氮和氧的分壓比值竟然高達10²¹之譜⁽¹⁹⁾，固然此一複雜系統在熱力學計算中的基本假設可能不夠周延，然而此一粗略計算顯示在TiO₂層與TiN層的界面上，氮和氧的分壓比值應是個相當大的值。

TiN層的形成可能與氧化層表面的緻密性有

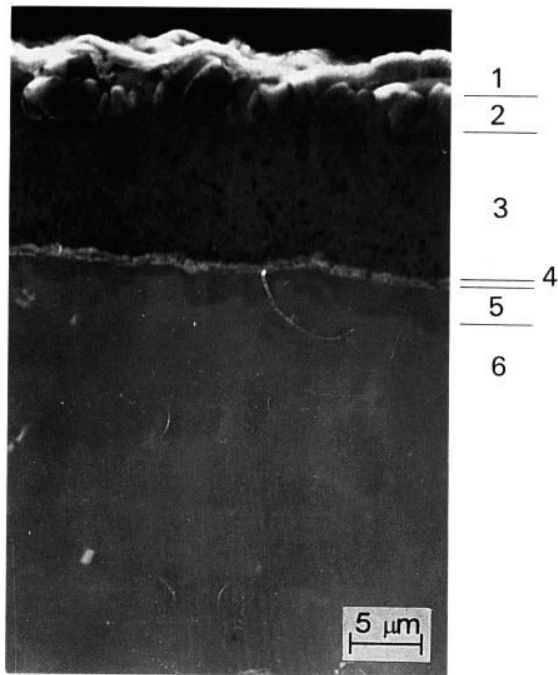


圖 8 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在 900°C 氧化144小時後之氧化層截面結構。其中(1)為無電鍍鍍層，(2)為 Al_2O_3 和 TiO_2 混合層，(3)為摻雜少量氧化鈮之 TiO_2 層，(4)為 TiN 層，(5)為 TiAl 層及(6)為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 基地

Fig. 8 Scanning electron micrograph showing cross-sectional oxide layer of $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ alloy oxidized at 900°C for 144 hours. The numbers represent (1)Ni layer, (2) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, (3) $\text{TiO}_2 +$ small amount niobium oxide, (4) TiN , (5) TiAl and (6) $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ substrate.

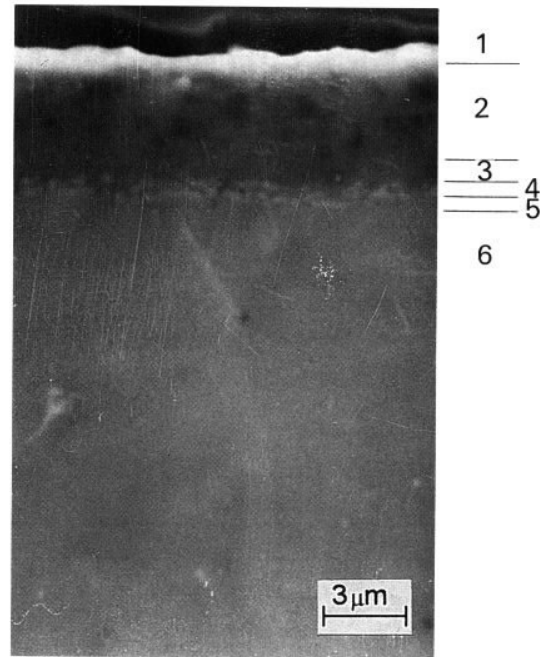


圖 9 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在 900°C 氧化12小時後之氧化層截面結構。其中(1)為無電鍍鍍層，(2)為 Al_2O_3 和 TiO_2 混合層，(3)為摻雜少量氧化鈮之 TiO_2 層，(4)為 TiN 層，(5)為富鋁層及(6)為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 基地

Fig. 9 Scanning electron micrograph showing cross-sectional oxide layer of $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ alloy oxidized at 900°C for 12 hours. The numbers represent (1)Ni layer, (2) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, (3) $\text{TiO}_2 +$ small amount niobium oxide, (4) TiN , (5)Al-rich layer and (6) $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ substrate.

關。由 Ti_3Al 氧化層結構的觀察，氧化層表面以疏鬆的 TiO_2 為主，提供氧一快速擴散路徑(high diffusivity path)⁽¹⁷⁾，這使氧在氧化層的分壓提高，所以在 Ti_3Al 的氧化層中 TiN 不能生成。從圖 6 和圖 7 可知 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金表面緻密的氧化層降低了氧化層中氧的分壓，使得氧化層和金屬基地間可產生 TiN 氮化層，如圖 8 和圖 9 所示。這也說明了前述鈮的添加改變表面氧化層型態的推論，此情形造成 TiN 層的生成同時也改變後續氧化層生長的結構。由圖 8 和 9 的結果可見 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金氧化層的成長應是先生成 TiO_2

和 Al_2O_3 的混合層，接著由於 TiN 層的出現再生長出摻雜少量氧化鈮的 TiO_2 層。氧化層結構的改變亦會使得氧化過程中氧化反應常數會有所變異。例如 $\text{Ti}_{61}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}\text{V}_3\text{Mo}_1$ 合金在 900°C 氧化 2 小時後氧化反應常數會由一較大的值轉變成另一較小的值⁽¹⁴⁾，因而間接得到證明。但在此一研究中並未觀察到此一現象。上述 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金的高溫氧化結果與 TiAl-Nb 合金的高溫氧化行為相似，表面氧化層較鬆散的 TiAl 合金沒有氮化層的出現，而表面氧化層較緻密的 $\text{Ti}_{46}\text{Al}_{48}\text{Cr}_4\text{Nb}_2$ 合金在氧化層和金屬基地間則有氧化層的生成⁽²⁰⁾。

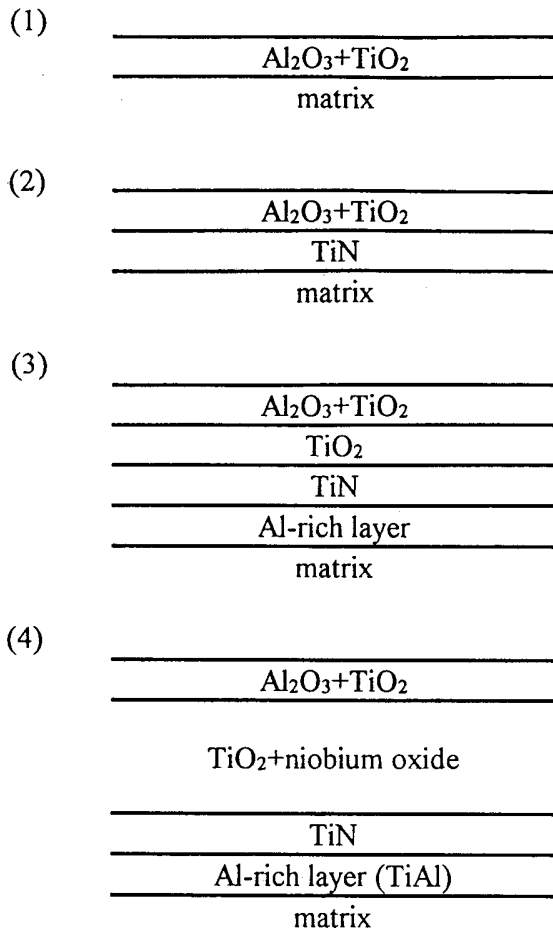


圖10 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金氧化層生長過程之示意圖。

Fig. 10 Schematic diagram showing the growth of oxide layer of $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ alloy.

由以上的討論可綜合而得 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在高溫氧化時，氧化層生長的過程，如圖10所示，為：(1)首先生成 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合層，(2)內部再生成TiN氮化層，因氮對氧分壓比值升高，容易在氧化層和金屬基地間形成，(3)由於TiN對鋁的擴散阻礙效應，而鈦仍可繼續向外擴散，使得氧化層中只有 TiO_2 繼續生長，繼之在氮化層和金屬基地間有一富鋁層（或缺鈦層）出現，(4)摻雜少量氧化鈮的 TiO_2 層隨著氧化時間增加而愈來愈厚，且富鋁層也隨之變成一TiAl層，最後氧化層結構如圖8之結果。

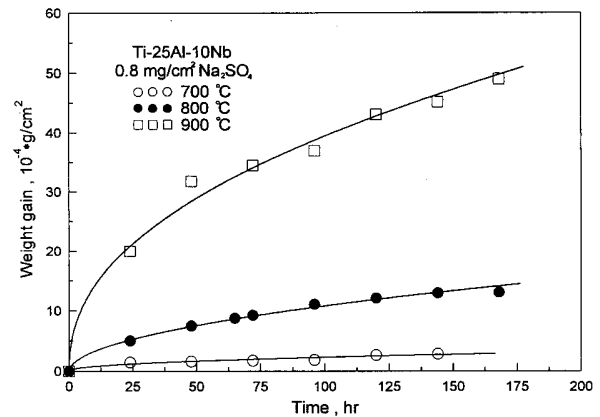


圖11 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金熱腐蝕曲線

Fig. 11 Hot corrosion behavior of $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$

文獻曾報導 $\text{Ti}_{61}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}\text{V}_3\text{Mo}_1$ 合金在高溫氧化行為中有剝離氧化(breakaway oxidation)的現象⁽¹⁴⁾。調整氧化層的結構，降低剝離氧化的現象是未來值得研究的課題之一。此外氧化層的形成，無論在 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金⁽¹⁷⁾或一些抗氧化性較佳的TiAl-Nb合金^(20,21)上，至今仍了解有限。雖然本文中對 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金中TiN層的生成提出初步的解釋，但其對抗氧化性的影響至今尚不明瞭，例如 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ 合金抗氧化性雖佳，不過TiN層的出現卻阻礙具有保護性的 Al_2O_3 繼續生成，這也是鈦鋁介金屬合金在高溫氧化行為上急需了解的題目。

3. 熱腐蝕行為

圖11為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在700°C至900°C範圍的熱腐蝕曲線，溫度愈高則重量增加愈明顯。由XRD的結果可知為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 的熱腐蝕產物有 $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$ 、 NaNbO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 和少量的TiN。圖12為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在800°C經熱腐蝕168小時的腐蝕層截面結構，由外而內為 $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$ 、 NaNbO_3 和 TiO_2 的混合層， TiO_2 、 Al_2O_3 和少量 Nb_2O_5 的混合層， TiO_2 、 Nb_2O_5 和少量 Al_2O_3 的混合層和硫影響層，最後是 Ti_{65} -

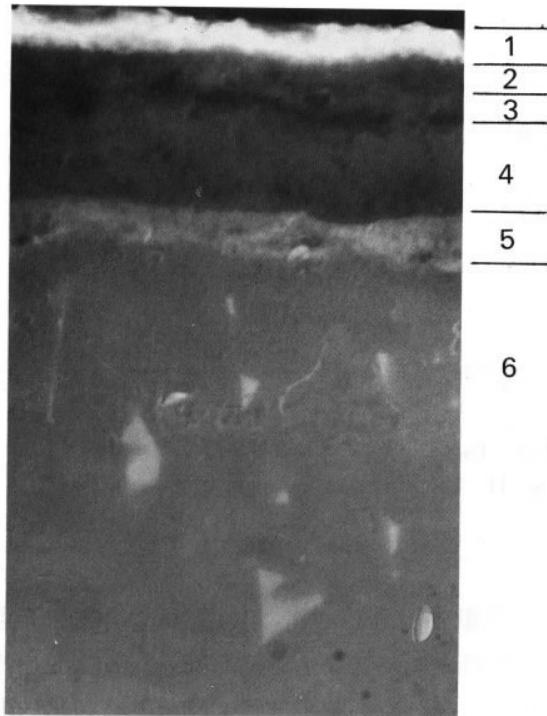


圖12 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在 800°C 熱腐蝕168小時後之腐蝕層截面結構。其中(1)為無電鍍鍍層，(2)為 $\text{Na}_7\text{Al}_2\text{O}_8$ 、 NaNbO_3 和 TiO_2 混合層，(3)為 TiO_2 、 Al_2O_3 和少量 Nb_2O_5 混合層，(4)為 TiO_2 、 Nb_2O_5 和少量 Al_2O_3 混合層，(5)為硫影響層及(6)為 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 基地

Fig. 12 Scanning electron micrograph showing the cross-sectional surface layer of $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ alloy hot-corroded by Na_2SO_4 at 800°C for 168 hours. The numbers represent (1) Ni layer, (2) $\text{Na}_7\text{Al}_2\text{O}_8 + \text{NaNbO}_3 + \text{TiO}_2$, (3) $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{small amount Nb}_2\text{O}_5$, (4) $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{small amount Al}_2\text{O}_3$, (5) Sulfur-affected zone and (6) $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ substrate.

$\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 金屬基地。

實驗結果顯示熱腐蝕和高溫氧化行為有很大的不同，在熱腐蝕行為中因為 Na_2SO_4 會分解形成 Na_2O 而與 Al_2O_3 及 Nb_2O_5 生成 $\text{Na}_7\text{Al}_2\text{O}_8$ 和 NaNbO_3 ，並使得具有保護性的 Al_2O_3 被破壞，這使得腐蝕層中的氧分壓提高。所以，腐蝕層中 Na_2O_5 的量明顯地比高溫氧化行為中氧化層內 Na_2O_5 的量多，甚至與表面的 Na_2O 形成 Na -

NbO_3 。此外，在熱腐蝕初期出現的 TiN ，隨著時間增長也反應成為 TiO_2 ，這應該也是因氧分壓升高造成的結果。一般而言，超合金熱腐蝕行為是先硫化再氧化的過程，在 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金中亦是如此，雖然XRD結果並沒有找到任何的硫化物，但由鈦-硫和鋁-硫二元相圖⁽²²⁾觀之，依硫在鈦和鋁中的溶解度極低來判斷，在熱腐蝕過程中應該會有某種形態的硫化物生成。因為硫的介入，使得氧的活性提高且促進氧化反應加速進行，所以熱腐蝕的重量增加量要比氧化大的多，如圖4及圖11比較可以得知。

關於鈦鋁介金屬合金的熱腐蝕行為至今仍無任何相關文獻報導。在我們的研究⁽²³⁾中，抗氧化性質極佳的 TiAl_3 鍍層對熱腐蝕環境的抵抗力反而較弱。所以對於鈦鋁介金屬合金在抗熱腐蝕性質上的研究仍需要更多的努力。

四、結論

1. 鋁和鈮含量的增加對鈦鋁介金屬合金的抗氧化性均有明顯的提升。添加少量的矽和鉻也可略為增強抗氧化性，但對氧化層的附著性則有不良的影響。添加少量的鈮（ 900°C 除外）及同時添加鈮和鉬則會降低抗氧化性。
2. 鈦鋁介金屬合金之氧化機構為擴散控制。
3. 鈮的添加可使氧化層結構較為緻密，不但可促進 Al_2O_3 的生成，並且緻密的氧化層可減少氧的快速擴散路徑，這都使得含鈮的鈦鋁介金屬合金可有較佳的抗氧化性。
4. $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金氧化層結構由外而內為 Al_2O_3 和 TiO_2 混合層、摻雜少量氧化鈮的 TiO_2 層、 TiN 為主的氮化層和富鋁的 TiAl 層。 TiN 層在氧化層的生長過程中扮演一重要的角色，但對抗氧化性的影響尚不明瞭。
4. $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{25}\text{Nb}_{10}$ 合金在 Na_2SO_4 的熱腐蝕行為中，鈉會破壞 Al_2O_3 的保護性，硫則會促進氧化反應的進行。但熱腐蝕機構仍需要進一步的研

究。

參考文獻

1. H.A. Lipsitt, in: *High-Temperature Ordered Inter-metallic Alloys*, Vol.39, eds. C.C. Koch *et al*, (Materials Research Society, 1985)p.351.
2. R.G. Rowe, in: *High temperature Aluminides and Intermetallics*, eds. S.H. Whang *et al*, (The Minerals, Metals and Materials Society, 1990)p.375.
3. Y.W. Kim and F.H. Froes, in: *High Temperature Aluminides and Intermetallics*, eds. S.H. Whang *et al*, (The Minerals, Metals and Materials Society, 1990)p.465.
4. F.H. Froes, C. Suryanarayana and D. Eliezer, *ISIJ Inter.*, 31(1991)p.1235.
5. S. Naka, M. Thomas and T. Khan, *Mater. Sci. Tech.*, 8(1992)p.291.
6. F.H. Froes, C. Suryanarayana and D. Eliezer, *J. Mater. Sci.*, 27(1992)p.5113.
7. H.A. Lipsitt, D. Shechtman and R.E. Schafrik, *Metall. Trans.*, 11A(1980)p.1369.
8. W.P. Hon, S.K. Wu and C.H. Koo, *Mater. Sci. Eng.*, A131(1991)p.85.
9. W.P. Hon, C.H. Koo, S.K. Wu and T.S. Chou, *Scripta Metall. Mater.*, 25(1991)p.2171.
10. M. Khobaib and F.W. Vahldiek, in: *Space Age Metals Technology*, Vol.2, eds. F.H. Froes and R. A. Cull (SAMPE, 1988)p.262.
11. G. Das and F.W. Vahldied, in: *Corrosion and Particle Erosion at High Temperature*, eds. V. Srinivasan and K. Vedula, (The Minerals, Metals and Materials Society, 1989)p.531.
12. K.E. Wiedemann, S.N. Sankaran, R.K. Clark and T.A. Wallace, in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, eds. T. Grobstein and J. Doychak (The Minerals, Metals and Materials Society, 1989)p.195.
13. G. Welsh and A.I. Kahveci, in: *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, eds. T. Grobstein and J. Doychak (The Minerals, Metals and Materials Society, 1989)p.207.
14. T.A. Wallace, R.K. Clark, K.E. Wiedemann and S.N. Sankaran, *Oxid. Met.*, 37(1992)p.111.
15. M. Akai, S. Taniguchi and T. Shibata, *J. Japan Inst. Metals*, 58(1994)p.1169.
16. L. Gauer, S. Alperime, P. Steinmetz and A. Vassel, *Oxid. Met.*, 42(1994)p.49.
17. C.H. Koo, J.W. Evans, K.Y. Song and T.H. Yu, *Oxid. Met.*, 42(1994)p.529.
18. M. Wittmer, *Appl. Phys. Lett.*, 36(1980)p.456 & 37(1980)p.540.
19. T.H. Yu, M.S. Thesis, (National Taiwan University, 1993).
20. T.H. Yu and C.H. Koo, unpublished experimental results, (1994).
21. S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schütze, *Oxid. Met.*, 38(1992)p.425.
22. T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, (ASM, 1986).
23. M.Y. Wang, M.S. Thesis, (National Taiwan University, 1994).