

鋼材被覆鎳鋁介金屬的抗熱循環氧化特性

何主亮、陳克昌、陳正銓

Cyclic Oxidation Resistance of Ni-Al Deposited Steel

J. L. He, K. C. Chen, C. C. Chen

摘要

鎳鋁介金屬如所周知為一高溫材料，可考慮做為抗氧化介層。如將其被覆在碳鋼或不銹鋼材表面並評估其氧化循環特性，將有助於日後應用於實際環境之參考。而近日更有利用陰極電弧放電離子被覆法製作 MCrAlY 介層，其性質優於傳統製程的報導。故本研究分別將鎳鋁介金屬被覆於碳鋼及不銹鋼，利用熱循環氧化試驗，探討其抗循環氧化特性。並使用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)觀察試片熱循環前後的表面形態，輔以能量分散式元素分析儀(Energy dispersive spectrometer, EDS)分析試片表面元素，X-光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)鑑定熱循環前後試片的氧化層晶體結構，輝光放電激發光譜分析儀(Glow discharge optical emission spectrometer, GDOES)分析熱循環前後試片表面元素組成及其縱深分佈狀況。

實驗結果顯示：鎳鋁介金屬可成功地被覆在碳鋼和不銹鋼表面，初沉積鍍膜中的主相為 NiAl_3 。熱循環氧化試驗顯示鎳鋁鍍層可以有效保護鋼材。在碳鋼的保護機制為鍍層本身或其生成的氧化鋁層阻擋氧擴散為主，兼而有鋁擴散使表面銹層不易脫落所致。在不銹鋼的保護行為方面， 500°C 熱循環時出現 NiAl_3 相轉變成 NiAl ，且在鍍膜開放性孔洞的基材表面生成氧化鋁。 800°C 熱循環時，微量鋁或鎳的擴散作用及生成的氧化層使氧化皮膜不易脫落，達到保護基材的效果。

關鍵詞：陰極電弧放電法、鎳鋁介金屬、介層、熱循環氧化。

ABSTRACT

Nickel-aluminide intermetallic compounds are known to be promising candidate for the bond coat materials. The cyclic oxidation behaviour can be used as a guide to suitability for applications in practical environments. Recent studies indicate that MCrAlY bond coats produced by cathodic arc plasma deposition are superior to those deposited by conventional coating processes. This has motivated the present study on the cyclic oxidation resistance of nickel-aluminide coatings deposited on carbon steel and stainless steel using a cathodic arc plasma process. The deposited specimens and cyclic oxidation tested specimens were examined by analytical instruments. Scanning electron microscope and the energy dispersive spectrometer were used to explore surface morphology and elemental composition. X-ray

*逢甲大學材料科學系

Department of Materials Science, Feng Chia University, Taichung, Taiwan.

diffractometer was used to characterize crystal structure. Glow discharge optical emission spectrometer was used to probe composition depth profile.

Our results show that nickel-aluminide films can be successfully deposited on carbon steel and stainless steel substrates by this process. NiAl_3 is the major phase in the deposited films. The cyclic oxidation behaviour suggests that such coatings can resist oxidation through physical blocking of oxygen, either by the coating itself or the subsequently formed aluminum oxide. The aluminum can also be beneficial to the iron oxide adhesion by the action of aluminum diffusion. The coating protects stainless steel at 500°C by transforming the NiAl_3 phase into NiAl , producing aluminum oxide on the substrate surface nearby open pores of the coated film. At 800°C , oxide flaking is suppressed by the trace amounts of nickel or aluminum which have partially diffused into the substrate.

Key words: Cathodic arc plasma deposition, nickel aluminide, bond coat, cyclic oxidation..

一、前言

高溫環境下使用的材料，其高溫機械性質和抗氧化性質具同樣的重要性。Spera 和 Grisaffe 指出，高溫潛變、機械疲勞、熱疲勞、氧化以及硫化是燃氣渦輪機高溫區段渦輪葉片損毀的主因^(1, 2)。現階段的解決對策，是使用耐熱超合金基材做為燃氣渦輪葉片材料，於其上高溫噴塗（或稱之為熱熔射，Thermal spray）一層具有絕熱作用的部份安定氧化鋯（Partially stabilized zirconia, PSZ）塗層，稱之為高溫絕熱塗層（Thermal barrier coating，簡稱 TBC）。不幸的是，噴塗的絕熱塗層含有開放性孔洞，無法阻擋氧的擴散⁽³⁾，導致基材表面於開放性孔洞處生成氧化層迫使絕熱塗層脫落。改善的方法則是在基材表面預先施鍍一層抗高溫氧化的介層（Bond coat），該介層並且有鬆弛熱應力的作用，提昇陶瓷面層（即 TBC）的附著力。目前介層主流材質為 MCrAlY ，其中 M 代表 Ni、Co 等元素。為使介層達到最佳的抗氧化效果，先後有若干研究進行，提出的方法包括預氧化或預氧化後粉浴^(4,5)，添加稀土元素^(6,7)及表面重融⁽⁸⁾等。

為更進一步提昇介層特性，不同製程先後被提

出，例如低壓噴塗⁽⁹⁾、電子束蒸鍍離子被覆或濺鍍⁽¹⁰⁾，乃至於近年更有人嘗試使用陰極電弧放電法⁽¹¹⁻¹³⁾。這些方法中，後者已被公認為具有極高的沉積速率、極高的鍍膜附著性以及極佳的繞鍍性（可處理複雜形狀的基材）。其原因在於該法從弧源（Arc source）釋放出來的金屬蒸氣中，有極高比例的離子分率 and 極高的離子能量，使到達基材表面的原子蠕動性（Adatom mobility）增大，成長出高品質鍍膜。

鎳鋁介金屬已被考慮應用在 CoCrPt 垂直記錄薄膜底層^(14,15)及玻璃成型模的保護鍍層。目前薄膜化製程的探討集中於濺鍍法⁽¹⁶⁻¹⁸⁾，亦有人嘗試脈衝雷射蒸鍍⁽¹⁹⁾。事實上，鎳鋁介金屬已被充份證實極佳的高溫機械性質與抗高溫氧化性^(20,21)，進而嘗試應用於航空發動機⁽²²⁾。因此，本研究嘗試利用陰極電弧放電法被覆鎳鋁介金屬於鋼材表面，評估其抗循環氧化特性，以做為日後應用在抗高溫氧化介層之參考。雖然在介層的製作上已由大氣高溫噴塗推演到真空薄膜製程，唯陰極電弧放電被覆法在施鍍過程的氣相空間中夾帶的高分率、高能量離子是其它真空薄膜製程望塵莫及。是故將陰極電弧放電法應用在絕熱塗層之中介層，預期可獲得高速沉積、緻密以及容易控制組成之優

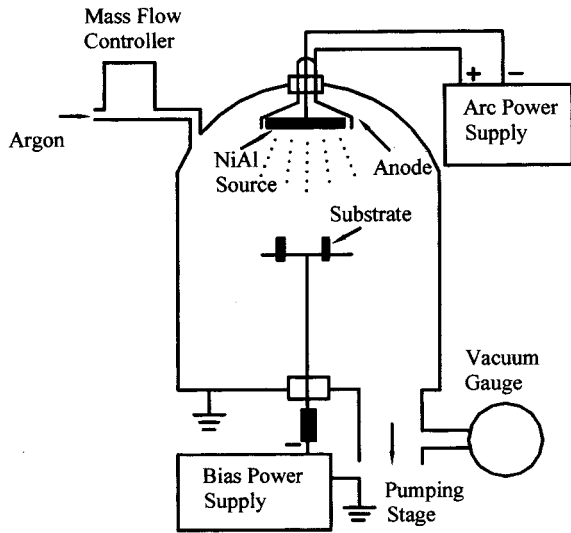


圖 1 被覆鎳鋁鍍膜的設備示意圖。
Fig. 1 Schematic deposition system for NiAl coating.

勢。

二、實驗方法

基材採用 AISI 1046 中碳鋼及 AISI 304 不銹鋼。二者的尺寸分別為 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.25\text{ cm}$ 及 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ 。首先將基材機械研磨拋光到鏡面程度，並進行脫脂酸洗的前清洗及烘乾。被覆方法採用陰極電弧放電離子被覆法，其示意圖如圖 1 所示。靶材為成份 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 的合金靶。選擇該成份之原因乃鑑於以往真空電弧法製備 TiNi 薄膜時⁽²³⁻²⁵⁾，以 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金為靶材，所得鍍膜為 $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{60}$ ，又鎳鋁合金其組成為富鋁時會有較佳抗氧化性，因此選擇該合金成份。為求基材完全被鍍膜覆蓋，採基材面與靶源蒸氣通量平行方式，並與夾具僅形成兩點接觸。被覆步驟分成三階段如圖 2 所示，分別為輝光放電氬離子轟擊、靶離子轟擊及鎳鋁被覆。第一階段之作用，在於清除基材表面自然生成氧化層及加熱基材。第二階段之作用，在於利用較高的基材偏壓吸引來自靶材的鎳離子及鋁離子，以便增加鍍膜及基材的附著性。

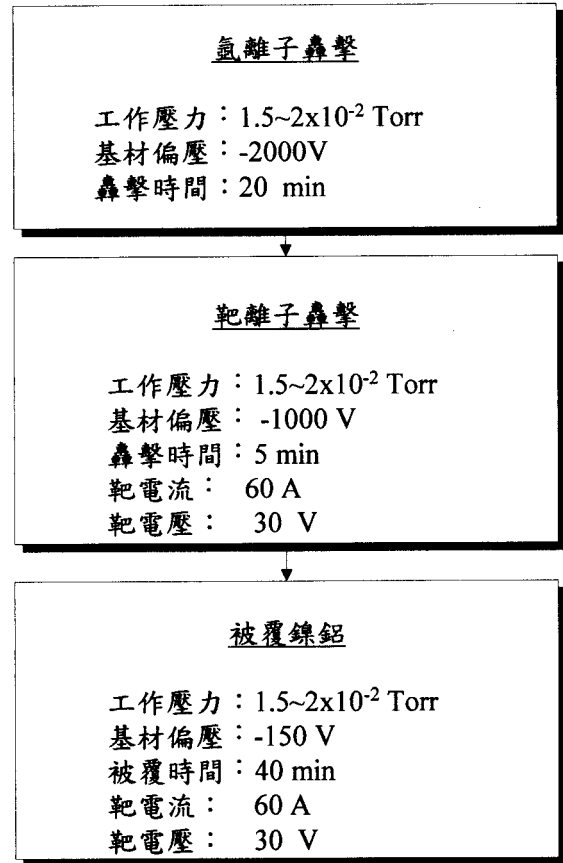
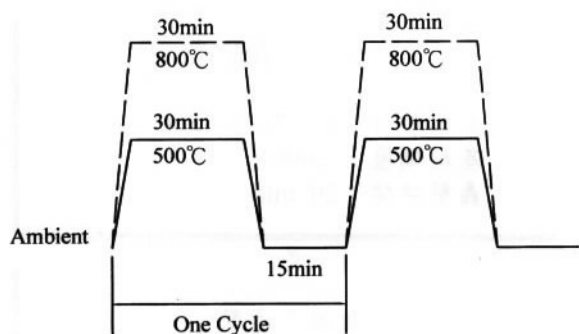
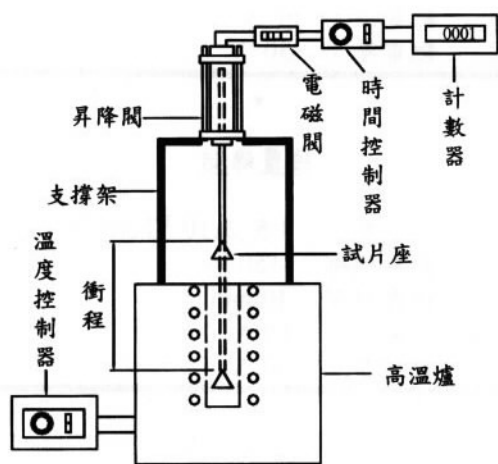


圖 2 被覆鎳鋁鍍膜的步驟及其使用之條件。
Fig. 2 Coating sequence and coating parameters.

第三階段，則調降基材偏壓值開始成長鎳鋁合金。熱循環氧化試驗於大氣進行，熱循環一次之時間為高溫氧化 30 分鐘，冷卻 15 分鐘；由於一般絕熱塗層在面層的絕熱效果下，介層的操作溫度約為 800°C ，因此試驗溫度分選用 800°C 及較低的 500°C 以做為比較，並在此兩種不同的溫度下分別進行 20 次、50 次及 100 次的循環，實驗條件如圖 3(a) 所示。實驗設備乃為一自組的設備，如圖 3(b) 所示，其中昇降閥連接到計時器上，在固定的時間內，可自動的將試片昇出、降入高溫爐，而達到加溫、冷卻的目的地並由計數器記錄其循環的次數。最後對熱循環後的試片進行秤重的工作，並以其單位面積的重量變化比較各試片的氧化情形。



(a)

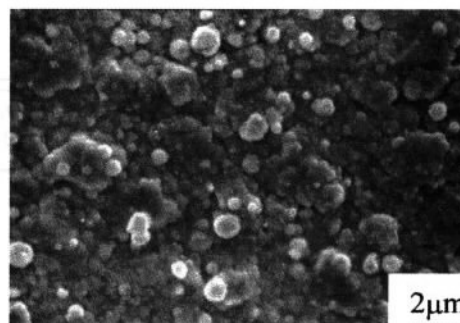


(b)

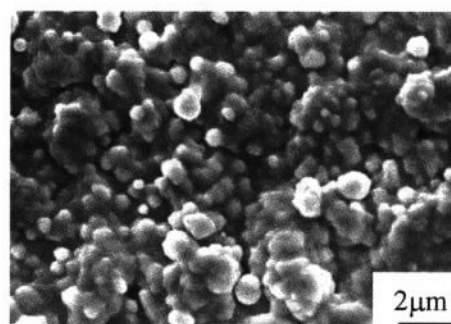
圖 3 (a)熱環氧化試驗條件，(b)熱環氧化試驗設備示意圖。

Fig. 3 (a) Cyclic thermal oxidation test conditions, (b) Cyclic thermal oxidation test rig.

利用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)觀察試片熱循環前後的表面形態，並輔以能量分散式元素分析儀(Energy dispersive spectrometer, EDS)分析試片表面元素，X-光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)鑑定熱循環前後試片的氧化層晶體結構，輝光放電激發光譜分析儀(Glow discharge optical emission spectrometer, GDOES)分析熱循環前後試片表面元素組成及其縱



(a)



(b)

圖 4 被覆在(a)AISI 1046 碳鋼以及(b)AISI 304 不銹鋼的 NiAl 鍍膜表面形態。

Fig. 4 Surface morphology of the NiAl coated (a) AISI 1046 and (b) AISI 304.

深分佈狀況。

三、實驗結果

1. 初沉積鎳鋁介金屬鍍膜之微觀組織

圖 4(a)及(b)分別為鎳鋁介金屬鍍膜在 AISI 1046 及 AISI 304 試片的表面形態，顯示著陰極電弧放電被覆之特徵微粒狀表面。觀察圖 5 施鍍在 AISI 1046 基材的鎳鋁鍍膜截面形態，可見得基材完全被鍍膜覆蓋，其鍍膜厚度約 $2.5\mu\text{m}$ 。圖 6 為對初沉積鍍膜所做的 GDOES 成份縱深分佈，在厚度上亦顯示相近的結果。從分佈曲線中點計算鍍膜成份可得與靶組成 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ 相同的成份。

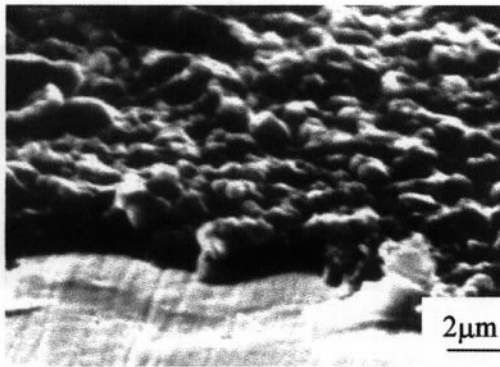
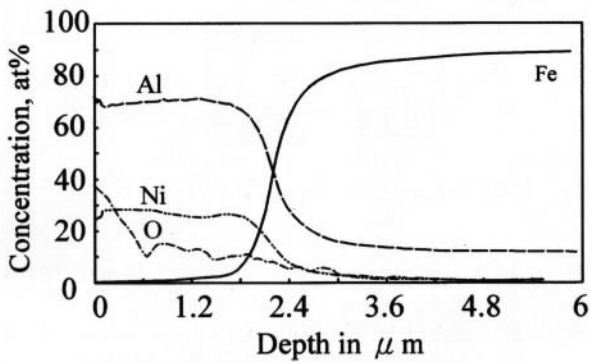
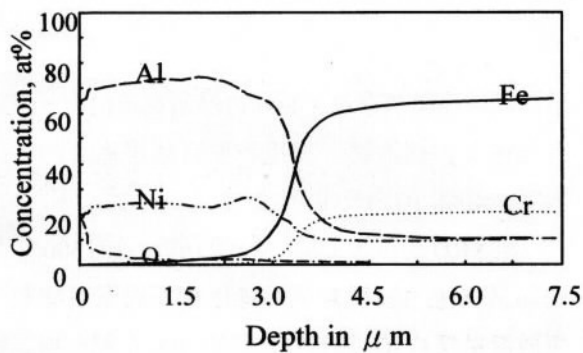


圖 5 鎳鋁鍍膜的截面形態。
Fig. 5 Cross sectional morphology of the as-deposited NiAl coating.



(a)



(b)

圖 6 (a)AISI 1046 及(b)AISI 304 基材表面初沉積鎳鋁鍍膜的元素縱深分析。
Fig. 6 Compositional depth profile of the NiAl coating on (a) AISI 1046 and (b) AISI 304 substrates.

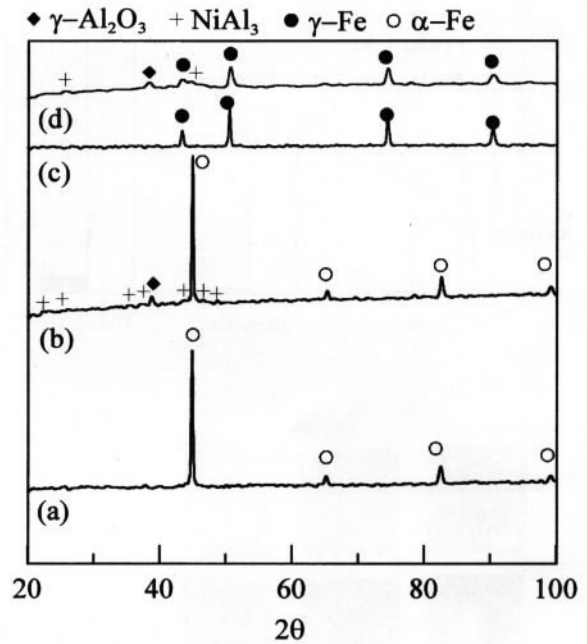
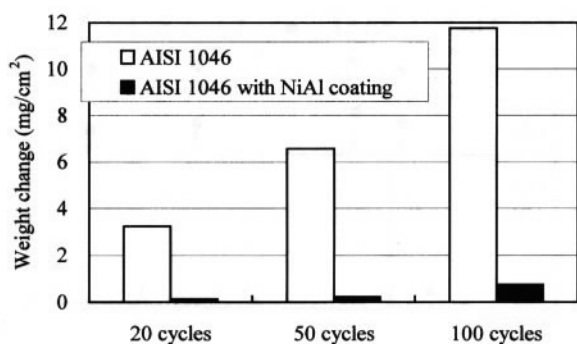


圖 7 (a)AISI 1046 原材(b)NiAl 被覆的 AISI 1046(c)AISI 304 原材以及(d)NiAl 被覆的 AISI 304 之 X-光繞射圖。
Fig. 7 XRD patterns of (a) AISI 1046 substrate (b) NiAl coating on AISI 1046 (c) AISI 304 substrate and (d) NiAl coating on AISI 304.

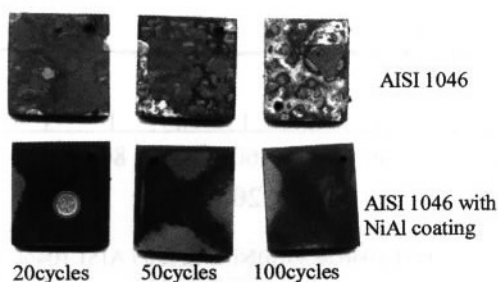
圖 7 為初沉積鍍膜的 XRD 繞射圖，經過鑑定，鍍膜中的主相為 NiAl_3 。同時並發現歸屬於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之極弱繞射峰，此與圖 6 之氧元素縱深分佈曲線臨近鍍膜表面處的富氧現象呈現一致性的結果。

2. 被覆鎳鋁之 AISI 1046 熱循環氧化結果

圖 8(a)顯示被覆鎳鋁前、後的 AISI 1046，經 500°C 不同熱循環氧化次數後的重量變化，圖中發現被覆鎳鋁後的試片重量變化顯著變小。熱循環氧化後之試片外觀如圖 8(b)所示，原材表面呈現圓片狀隆起，並有局部脫落的現象；被覆鎳鋁後的試片則僅出現顏色上的變化，表面失去原始的金屬光澤。當熱循環氧化溫度提高到 800°C 時，重量變化的情形剛好相反，如圖 9(a)所示，但兩者的重量變化相差不大。圖 9(b)為 800°C 熱循環氧化後的



(a)



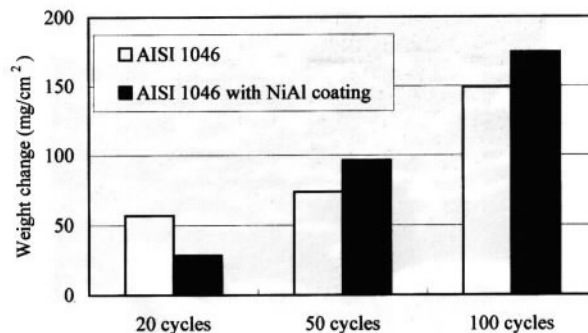
(b)

圖 8 AISI 1046 原材及被覆鎳鋁鍍膜後，經 500°C 熱循環氧化不同次數後的(a)試片重量變化(b)試片外觀。圖(b)中的圓形淺坑係GDOES元素縱深分析遺留之痕跡。(試片尺寸：2cm×2cm×0.25cm)

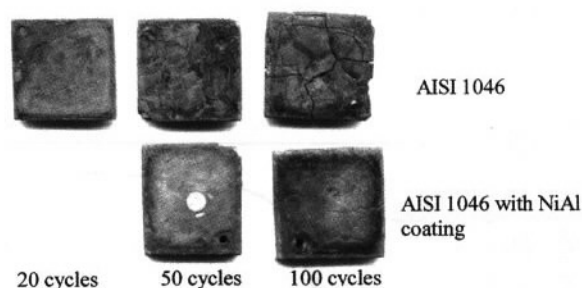
Fig. 8 (a) Weight change and (b) the appearance of AISI 1046 with and without NiAl coating after different thermal oxidation cycles at 500°C. The crater shown on the specimen is caused by etching during GDOES analysis. (Sample size: 2cm×2cm×0.25cm)

試片外觀，可清楚觀察到 AISI 1046 原材因劇烈氧化循環作用而出現巨觀裂縫，同時試片周圍因銹層成塊狀脫落而出現缺角的現象。反觀被覆鎳鋁後的試片，其表面僅呈現較小裂縫，表面銹層並未脫落。

經 SEM 觀察被覆鎳鋁前、後的 AISI 1046 在 500°C 及 800°C 熱循環氧化 100 次之後的試面表面形態，如圖 10 所示。可發現 AISI 1046 原材在 500°C 氧化後銹層呈疏鬆而多孔，如圖 10(a) 所示，而被覆鎳鋁後的 AISI 1046 表面可觀察到鎳鋁鍍膜微粒特徵仍存在於表面，如圖 10(b) 所示，顯



(a)



(b)

圖 9 AISI 1046 原材及被覆鎳鋁鍍膜後，經 800°C 熱循環氧化不同次數後的(a)試片重量變化(b)試片外觀。圖(b)中的圓形淺坑係GDOES元素縱深分析遺留之痕跡。(試片尺寸：2cm×2cm×0.25cm)

Fig. 9 (a) Weight change and (b) the appearance of AISI 1046 with and without NiAl coating after different thermal oxidation cycles at 800°C. (Sample size: 2cm×2cm×0.25cm)

示鎳鋁鍍膜仍然存在。800°C 熱循環氧化後，無論有無被覆鎳鋁鍍膜，試片表面皆呈現龜裂的表面形態，如圖 10(c)及(d)所示。

經 XRD 分析，如圖 11(a)及(b)所示，500°C 熱循環試驗後，被覆鎳鋁的試片在不同循環次數下表面皆生成 Fe_2O_3 氧化物，而在 800°C 熱循環試驗下，被覆鎳鋁的試片在不同循環次數下，表面則皆生成 FeO 氧化物。另一件有趣的發現是在 500°C 熱循環試驗之下，初沉積 $NiAl_3$ 相轉變成 $NiAl$ 相。而初沉積的 $\gamma-Al_2O_3$ 也轉而變成 $\kappa-Al_2O_3$ 。當 Ni_3Al 相轉變成 $NiAl$ 相時，鍍膜中鋁元素的耗損則

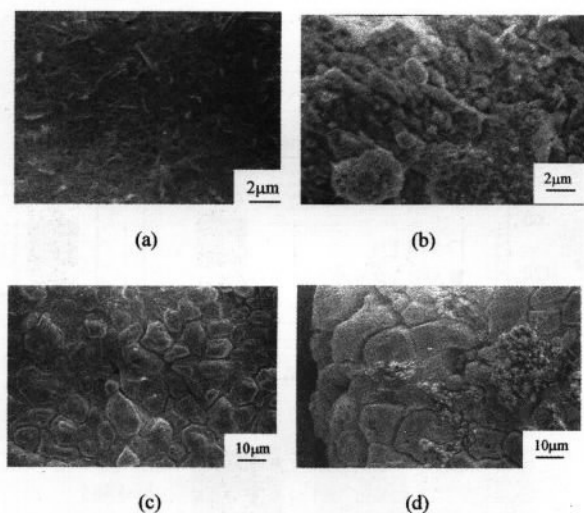


圖 10 (a)AISI 1046 原材以及(b)被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 1046 經 500°C 熱循環氧化 100 次, (c)AISI 1046 原材以及(d)被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 1046 經 800°C 熱循環氧化 100 次之後的表面形態。

Fig. 10 Surface morphology of (a) AISI 1046 (b) AISI 1046 with NiAl coating after 100 cycles at 500°C, (c) AISI 1046 (d) AISI 1046 with NiAl coating after 100 cycles at 800°C.

表現在圖 12 的鋁元素縱深分佈曲線, 乃是向基材方向擴散。800°C 熱循環試驗的試片因為試片表面粗度過高, 致使無法使用 GDOES 進行元素縱深分析。但經過 EDS 分析, 確認表面僅有鐵及氧元素, 說明鎳鋁鍍膜已經脫落的事實。

3. 被覆鎳鋁之 AISI 304 的熱循環氧化結果

圖 13(a)及(b)分別顯示被覆鎳鋁前、後的 AISI 304 在 500°C 不同熱循環氧化次數之後的重量變化及試片外觀。由圖 13(a)中可發現, AISI 304 在被覆鎳鋁前、後熱循環氧化的重量變化不若 AISI 1046 來得大, 但被覆鎳鋁後的 AISI 304 則比未被覆之原材有較高的重量變化。其中, 圖 13(a)中被覆鎳鋁的 AISI 304, 在循環 20 次之後的重量變化數據較大, 研判應屬實驗上的個別誤差所致。不論是否被覆鎳鋁, 如圖 13(b)所示, 此一溫度下熱循

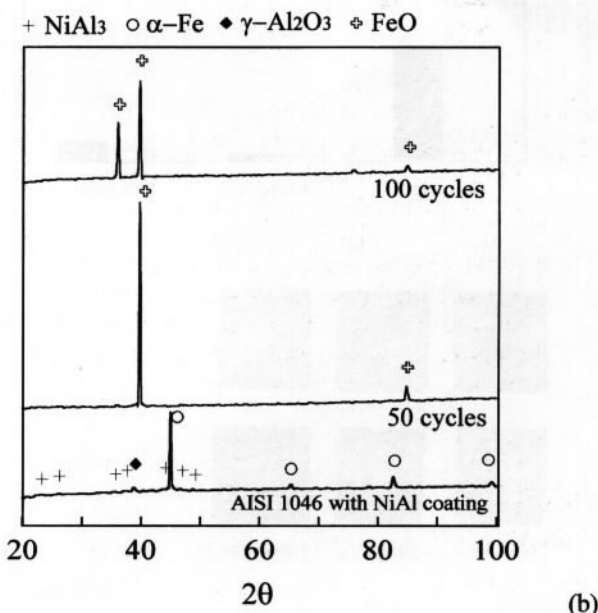
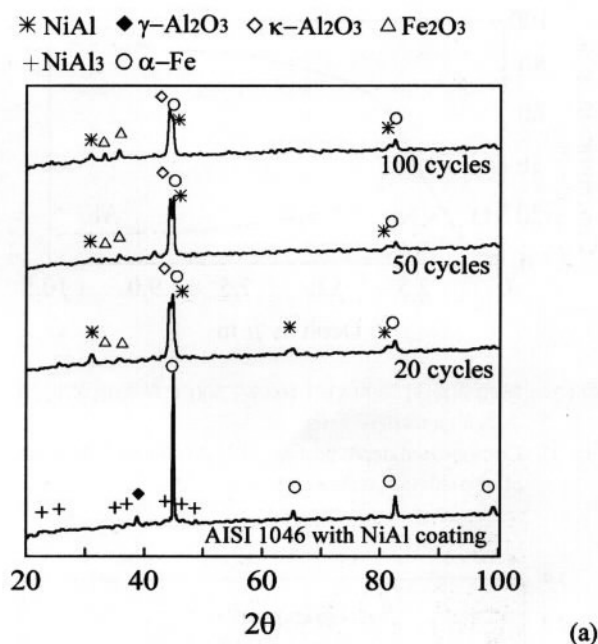


圖 11 被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 1046 在(a)500°C 以及(b) 800°C 熱循環氧化 20、50 及 100 次後的 X-光繞射圖

Fig. 11 XRD patterns of NiAl coated AISI 1046 after (a) 500°C and (b) 800°C tests for 20, 50 and 100 cycles.

環氧化後的試片表面均較 AISI 1046 為平整, 外觀上僅呈現顏色上的變化。當試片進行 800°C 熱循環氧化之後, 不論是否被覆鎳鋁, 重量變化則多呈

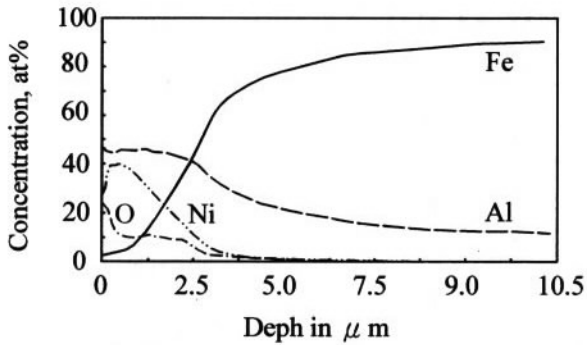


圖 12 被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 1046 在 500°C 熱循環氧化 20 次後的元素縱深分佈
 Fig. 12 Composition depth profiles of NiAl coated AISI 1046 after oxidation tests at 500°C for 20 cycles.

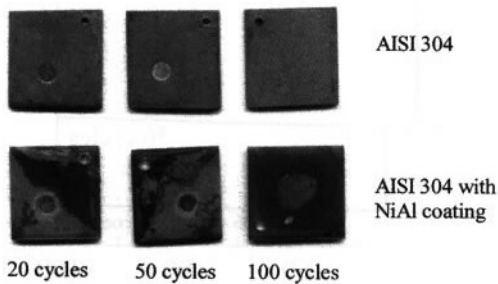
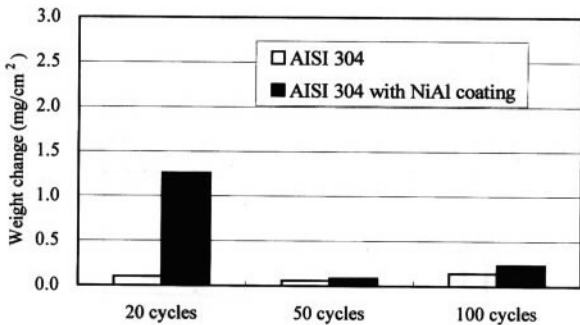


圖 13 AISI 304 原材及被覆鎳鋁鍍膜後，經 500°C 熱循環氧化不同次數後的(a)試片重量變化(b)試片外觀。(試片尺寸：2cm×2cm×0.2cm)
 Fig. 13 (a) Weight change and (b) the appearance of AISI 304 with and without NiAl coating after different thermal oxidation cycles at 500°C. (Sample size: 2cm×2cm×0.2cm)

現負值，如圖 14(a)所示。但被覆鎳鋁試片的重量變化，則遠低於 AISI 304 原材。由圖 14(b)的試片

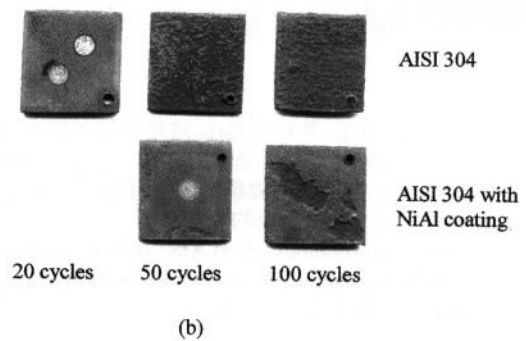
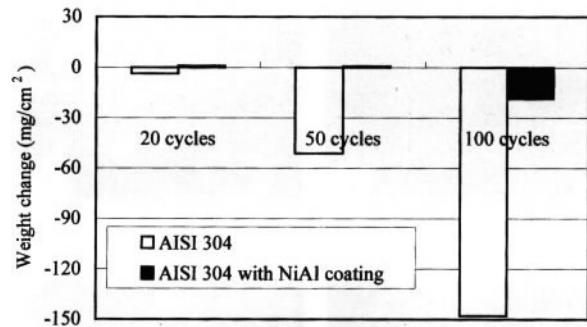


圖 14 AISI 304 原材及被覆鎳鋁鍍膜後，經 800°C 熱循環氧化不同次數後的(a)試片重量變化(b)試片外觀。(試片尺寸：2cm×2cm×0.2cm)
 Fig. 14 (a) Weight change and (b) the appearance of AISI 304 with and without NiAl coating after different thermal oxidation cycles at 800°C. (Sample size: 2cm×2cm×0.2cm)

外觀，可發現 AISI 304 原材的銹層呈均勻而分散的脫落方式，而被覆鎳鋁試片則較集中而局部。

經 SEM 觀察被覆鎳鋁前、後的 AISI 304，在 500°C 及 800°C 熱循環氧化 100 次之後的試片表面形態，如圖 15 所示。可發現 AISI 304 原材在 500°C 氧化後銹層呈片狀，不似 AISI 1046 疏鬆而多孔，如圖 15(a)所示；而被覆鎳鋁後的 AISI 304 表面，如圖 15(b)所示，可觀察到鎳鋁鍍膜微粒特徵仍存在於表面，顯示鎳鋁鍍膜仍然存在。試片經 800°C 熱循環氧化後，不論是否被覆鎳鋁鍍膜，表面形態仍相同於 500°C 熱循環氧化，皆呈現片狀脫落的表面形態，如圖 15(c)及(d)所示。

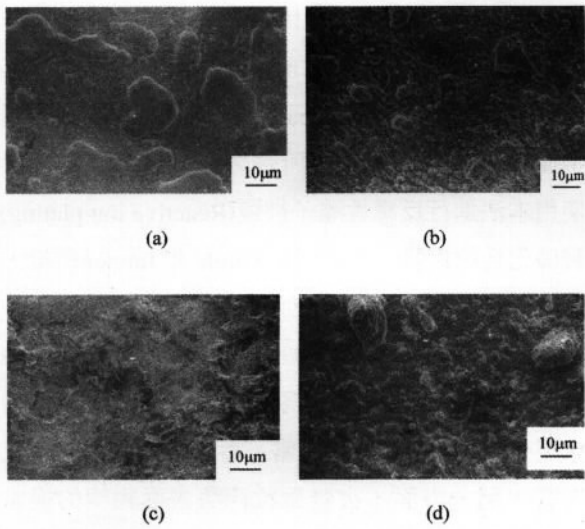


圖 15 (a) AISI 304 原材以及 (b) 被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 304 經 500°C 熱循環氧化 100 次, (c) AISI 304 原材以及 (d) 被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 304 經 800°C 熱循環氧化 100 次之後的表面形態。

Fig. 15 Surface morphology of (a) AISI 304 (b) AISI 304 with NiAl coating after 100 cycles at 500°C (c) AISI 304 (d) AISI 304 with NiAl coating after 100 cycles at 800°C.

進一步以 GDOES 分析 500°C 熱循環 20 次及 800°C 熱循環 50 次之後的被覆鎳鋁之 AISI 304 的元素縱深分佈, 如圖 16(a) 及 (b) 所示。如圖可發現前者的鎳鋁鍍膜仍存留在試片表面, 鋁元素的濃度略低於初沉積鍍膜, 惟氧元素則在鍍膜和基材的界面處出現峰值, 且未發現 AISI 1046 的鋁元素向基材擴散的情形。800°C 熱循環 50 次的情況, 則顯示鍍膜與基材的界線已經模糊, 鎳元素和鋁元素的表面濃度亦顯著下降。

圖 17(a) 及 (b) 分別為經循環氧化後的被覆鎳鋁試片之 XRD 繞射分析結果, 可發現在 500°C 循環時, 首先延續 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生長, 繼而被 $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ 取而代之。同樣的 NiAl_3 也轉而變成 NiAl 相, 對照圖 16(a), 顯示 NiAl_3 相轉變伴隨的鋁消耗是轉而生成氧化鋁, 此外氧化鐵相並未被偵測出來。當被覆鎳鋁試片在 800°C 循環時, 表面相成份變得較複雜, 隨循環次數的不同, 可能出現的氧化鋁相

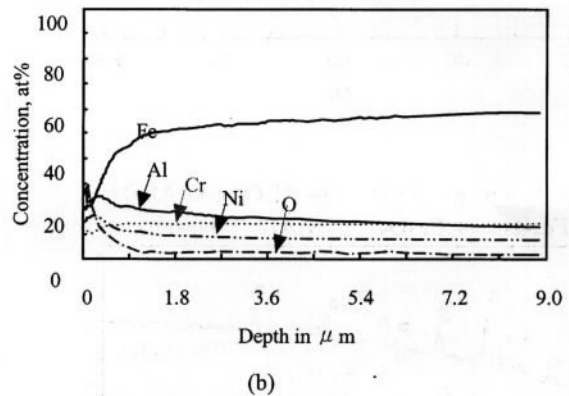
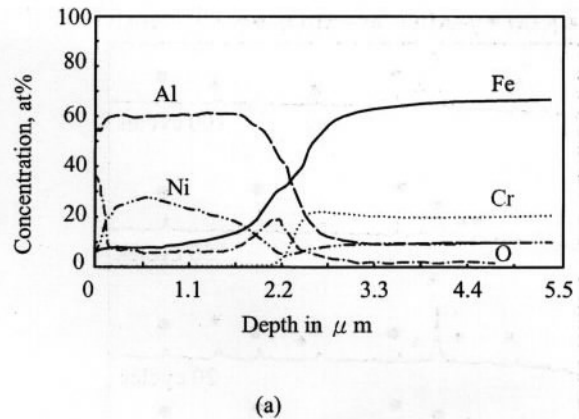


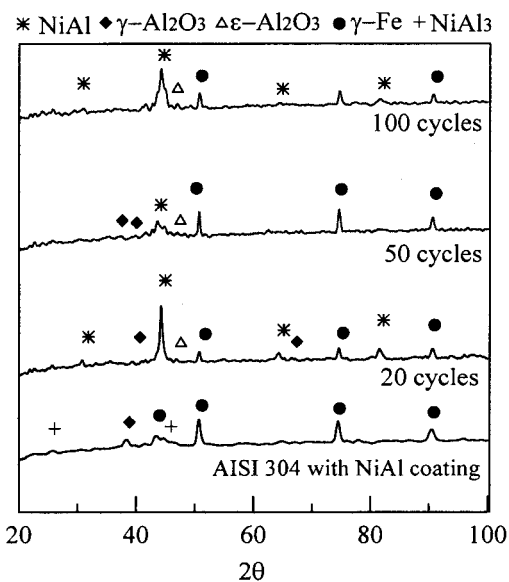
圖 16 被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 304 經 (a) 500°C 熱循環氧化 20 次 (b) 800°C 熱循環氧化 50 次之後的元素縱深分佈。

Fig. 16 Composition depth profile of (a) NiAl coated AISI 304 tested at 500°C for 20 cycles and (b) NiAl coated AISI 304 tested at 800°C for 50 cycles.

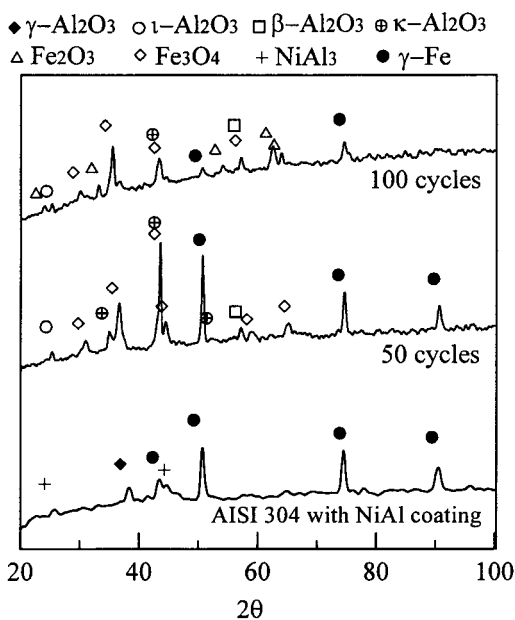
包括 τ 、 β 、 κ 等相, 同時氧化鐵相 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 也被偵測出來。

四、討論

基本上, 利用陰極電弧放電法可以成功的得出鎳鋁鍍膜, 鍍膜外觀呈金屬光澤。鍍膜微觀表面形態顯示出的特徵微粒在其它研究報告中也出現過相同的結果, 例如本研究室之前使用相同的被覆方法製備鎳鈦介金屬薄膜時⁽²³⁻²⁵⁾以及 Vetter 等人使用相同的被覆方法製備 MCrAlY 薄膜時⁽¹¹⁾也得



(a)



(b)

圖 17 被覆鎳鋁鍍膜的 AISI 304 在(a)500°C 以及(b)800°C 熱循環氧化 20、50 及 100 次後的 X-光繞射圖。

Fig. 17 XRD patterns of NiAl coated specimens after (a) 500°C and (b) 800°C tested for 20, 50 and 100 cycles.

出相同微粒狀特徵。粒狀特徵是來自於陰極電弧靶，當靶面引燃弧點之後，微滴(Microdroplet)伴隨必要的金屬蒸氣以及金屬離子從靶面釋放出來。

這些物種到達基材時，其中的金屬蒸氣及金屬離子凝結成鍍膜基地(Film matrix)，微滴則夾雜於其中而凝固成微粒(Macroparticle)。利用本法製備純金屬或合金鍍膜時，其所得之微粒數量會遠高於使用本法進行反應性離子被覆(Reactive ion plating)製備化合物鍍膜。其原因如 Guole 和 Juttner 所提，乃非反應性氣氛中的靶面弧坑面積較大所致⁽²⁶⁾。當鍍膜極薄時，夾雜的微粒或許會對鍍膜的耐蝕性造成負面影響，但做為介層之用的鍍膜厚度需求至少 50μm 以上，故應當不會對鍍膜耐蝕性造成影響。另一方面，夾雜微粒伴隨表面粗度的適當昇高，有助於面層附著性的提昇。

本研究之鍍膜厚度僅達 2.5μm，換算成成長速率約 5μm/hr。利用本法製備鎳鈦鍍膜時，成長速率可達 30μm/hr⁽²³⁻²⁵⁾，MCrAlY 鍍膜則有 25μm/hr 的報導⁽¹¹⁾。影響鍍膜成長速率的因素極多，如靶到基材距離(Target-to-substrate distance)、基材的幾何因素(Substrate geometry)、靶電流(Cathode current)、靶材種類(Target material)及基材負偏壓值(Substrate bias voltage)等。本研究中為求平板試片的兩面之鍍膜厚度一致，採用基材面與靶源蒸氣通量平行的放置方式。研判此乃造成淨通量較低之原因。

本研究鍍膜成份與靶材成份一致，為 Ni₃₀Al₇₀。此與先前使用 Ti₅₀Ni₅₀ 靶材成長出 Ti₄₀Ni₆₀ 的結果比較⁽²⁴⁾，顯然鋁蒸氣並未如預期在成膜過程中流失。這可能與鋁元素的活性不及鈦元素所致，鍍膜中的結晶相也因此主要為 NiAl₃，兼而有微量的 γ-Al₂O₃。而依圖 6 之縱深分析結果，γ-Al₂O₃ 集中在鍍層表面，推測可能是成膜之際，基材受離子轟擊逐漸昇溫而與腔體內殘氧反應或鍍膜暴露在大氣時自然生成的氧化層。

被覆在 AISI 1046 碳鋼及 AISI 304 不銹鋼的鎳鋁鍍膜，經 500°C 及 800°C 不同次數的熱循環氧化試驗，均顯示鎳鋁鍍膜可以有效地降低高溫氧化。

但兩種合金底材對高溫氧化抵抗性有相當差異，因此被覆鋁鋅鍍膜後所展現的抗高溫氧化特性也就不一。基本上，碳鋼的抗高溫氧化性較差，在 500°C 時的循環試驗時，碳鋼仍然處於 α -Fe 相區間內，基材體積在熱循環過程中並未顯著變化，線性膨脹帶來的熱應力較小，因而在循環過程中，鍍膜能保持完整的密封性，故鍍膜後的碳鋼在 500°C 熱循環之下得出極低的重量變化。但在 800°C 熱循環試驗下，每次昇降溫的碳鋼必承受 α 與 γ 相轉變之間的劇烈體積變化，於是導致鍍膜承受較高的體積變化，致使鍍膜完整性被破壞，因而造成碳鋼之重量變化與未被覆前相差不大。例如圖 9(b) 及圖 10(c) 及 (d) 800°C 之試片可觀察到的巨觀裂縫及微觀裂縫，而圖 8 及圖 10(a) 及 (b) 為 500°C 試片之實驗結果所證。然而重量變化量並非抗高溫氧化特性的單一指標，因為氧化過程中銹層脫落會使重量變化量呈負值。雖然圖 9(a) 顯示 800°C 熱循環試驗的被覆鋁鋅試片，其重量變化量與原材相差不大，但檢視圖 9(b) 可發現原材試片周圍因銹層成塊狀脫落而出現缺角的現象，因而造成原材的重量變化量遠低於實際稱量值。反觀被覆鋁鋅碳鋼，在 800°C 循環氧化後表面僅呈現微裂縫，銹層並未脫落。此一原因係如圖 12 所示，鋁擴散進入基材使表面銹層不易脫落所致。這項推論係觀察結果，至於為何鋁進入基材會導致銹層保持完整性，仍不得而知。可能是微量鋁改變鍍層殘留應力或銹層晶粒細化所致。

綜合 XRD 結晶相繞射之分析結果，可歸納如下：500°C 熱循環氧化時，鍍層的初沉積 NiAl_3 相轉變為 NiAl 相，多餘的鋁元素經由擴散進入基材以及生成其它氧化鋁相而消耗掉。這兩種途徑均能使基材獲得抗高溫氧化的效果。而 800°C 熱循環氧化時，XRD 繞射和 EDS 並未探測到任何有關鋁鍍層的訊息。顯示鋁鍍層可能已經脫落。但雖然如此，相信微量擴散進入基材的鋁元素有助

於保持銹層完整性。

鋁鋅鍍膜被覆在 AISI 304 不銹鋼的抗高溫氧化方面，基本上不銹鋼比碳鋼稍抗高溫氧化，因此低溫 500°C 熱循環試驗時，如圖 13(a) 所示，被覆鋁鋅試片的重量變化量與原材相差不大，當高溫 800°C 熱循環試驗時，被覆鋁鋅試片的抗氧化性就相對突顯。由於不銹鋼 AISI 304 常溫即為 γ 相，因此無論在 500°C 或 800°C 熱循環時皆無劇烈的體積變化，故如圖 13(b) 及圖 14(b) 所見，循環後試片外觀皆未見到巨觀裂縫或塊狀脫落。又比較圖 15 及圖 10，不銹鋼的氧化銹層呈片狀脫落，推測此種銹層的內聚力大於附著力，只要不脫落，則阻絕氧元素或其它元素向基材擴散的效果優於碳鋼所生的銹層。然而這種特性的銹層，一旦成長到特定厚度即告脫落，因此在較高溫的 800°C 熱循環之下，試片重量變化量呈負值。此外基材自生的氧化層阻絕氧元素及鋁元素的擴散，故如 500°C 的試驗結果圖 16(a) 的縱深分析，顯示鋁元素的擴散深度低於圖 12 所示碳鋼試片，因而氧元素透過鍍層的開放性孔洞，只能群集於鍍層與基材的界面。不過在 800°C 下的擴散速率較高，在銹層不斷脫落的情況下，鋁元素仍然有機會向基材擴散，縱使鋁鍍膜已脫落，圖 16(b) 縱深分析仍可觀察到鋁元素存留在表面，將鍍膜與基材的界線模糊化，進而保護不銹鋼抵抗氧化。

綜合 XRD 結晶相繞射之分析結果，可歸納如下：不銹鋼組成元素較複雜，在 500°C 熱循環氧化時，鍍層的初沉積 NiAl_3 相轉變為 NiAl 相，多餘的鋁元素主要是以生成氧化鋁相而消耗掉。而 800°C 熱循環氧化時，表面相成份變得較複雜，隨循環次數的不同可能出現的氧化鋁相包括 τ 、 β 及 κ 等相，同時也造成氧化鐵相 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 。這些共生的氧化物層，加之以微量擴散的鋁元素形成的 γ 固溶體底層，應是為提昇不銹鋼抗高溫氧化之主因。

五、結 論

鍍鋁介金屬可以使用陰極電弧放電法成功的被覆在碳鋼和不銹鋼表面，初沉積鍍膜中的主相為 NiAl_3 。熱循環氧化試驗顯示鍍鋁鍍層可以有效保護鋼材。在碳鋼的保護行為方面為鍍層本身或其生成的氧化鋁層阻擋氧擴散為主，兼而有鋁擴散使表面銹層不易脫落所致。在不銹鋼之保護行為方面， 500°C 熱循環時出現 NiAl_3 相轉變成 NiAl ，並且在基材表面臨近鍍膜開放性孔洞的表面生成氧化鋁。 800°C 熱循環時，微量鋁或鎳的擴散作用及生成的氧化層使氧化皮膜不易脫落，達到保護基材的效果。

參考資料

1. D. A. Spera and S. J. Grisaffe, NASA Tech. Memo, TMX-2664.
2. R. Sivakumar and B. L. Mordike, Surf. Coat. Technol., 37 (1989) 139-160.
3. B. A. Pint, L. G. Wright, W. Y. Lee, Y. Zhang, K. Prubner, K. B. Alexander, Materials Science and Engineering, A245 (1998) 201-211.
4. W. Lih, E. Chang, B. C. Wu, C. H. Chao and A. Peng, Oxidation of Metals, 40, 3-4 (1993) 229-243.
5. W. Lih, E. Chang, B. C. Wu, C. H. Chao, Surf. Coat. Technol., 50, 3 (1992) 277-288.
6. W. Beele N. Czech, W. J. Quadackers and W. Stamm, Surf. Coat. Technol., 94-5, 1-3 (1997) 41-45.
7. N. Czech, F. Schmitz and W. Stamm, Surf. Coat. Technol., 76, 1-3 (1995) 28-33.
8. W. H. Goward, D. H. Boone and P. G. Moore, Journal of Metals, 32, 8 (1980) 32-32.
9. D. S. Rickerby and A. Matthews, in: "Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering", Blackie, London (1992) 88.
10. B. A. Movchan, JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 48, 11 (1996) 40-45.
11. J. Vetter, O. Knotek, J. Brand and W. Beele, Surf. Coat. Technol., 68/69 (1994) 27-31.
12. O. Knotek, E. Lugscheider, F. Löffler, W. Beele, C. Barimani, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995) 118-122.
13. S. A. Leontiev, V. G. Kuznetsov, A. I. Rybnikov, I. V. Burov, Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 41-46.
14. L. L. Lee, D. E. Laughlin, L. Fang and D. N. Lambeth, IEEE Transactions on Magnetics, 31, 6 (1995) 2728-2730.
15. L. L. Lee, D. E. Laughlin and D. N. Lambeth, IEEE Transactions on Magnetics, 30, 6 (1994) 3951-3953.
16. J. K. Ho and K. L. Lin, J. Vac. Sci. Technol., A, 13, 4 (1995) 2170-2176.
17. Y. Q. Ding, Y. Zhang, D. O. Northwood and A. T. Alpas, Surf. Coat. Technol., 94-5, 1-3 (1997) 483-489.
18. K. Barmak, G. Michaelsen and G. Lucadamo, Journal of Materials Research, 12, 1 (1997) 133-146.
19. R. k. Singh, D. Bhattacharya, S. Sharan, P. Tiwari and J. Narayan, Journal of the Materials Research, 7, 10 (1992) 2639-2642.
20. D. B. Miracle, Acta Metall. Mater. 41, 3 (1993) 649-684.
21. R. D. Noebe, R. R. Bowman and M. V. Nathal, Int. Mat. Rev. 38, 4 (1993) 193-232.
22. Z. Z. Wu, Acta, Metallurgica Sinica, 33(1), (1997) 78-84.
23. K. W. Won, Mater thesis, Department of Materials Science, Feng Chia University, Taichung, Taiwan, (1998).
24. J. L. He, K. W. Won and J. T. Chang, Thin Solid Films, 359 (2000) 46-54.
25. J. L. He, K. W. Won, C. T. Chang, K. C. Chen and H. C. Lin, Wear, 233-235 (1999) 104-110.
26. A. E. Guile and B. Juttner, IEEE Transactions on Plasma Science, PS-8, 3 (1980) 259-269.