



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201706_31(2).0003

Ni₂TiAl 介金屬在 800 ~ 1200 °C 的高溫氧化行為研究 Study on Air Oxidation of Ni₂TiAl at 800~1200°C

廖國鈞、周鈺峰、鄭福本、開物*

G. J. Liao, Y. F. Chou, F. P. Cheng, W. Kai*

中文摘要

本研究主要探討 Ni₂TiAl 介金屬合金在 800 ~ 1200°C 空氣下之高溫氧化行為特性，其結果並與 Ni₃Al 及 NiAl 合金相互比較。結果顯示，三種合金的氧化動力學皆遵守拋物線律，其氧化速率隨著溫度上升而加快。Ni₂TiAl 合金在 800°C 時生成單一氧化層，包括 TiO₂、NiTiO₃、Al₂TiO₅ 及 Al₂O₃，並在其下有 α-Ni 層，而 1000 ~ 1200°C 生成兩層不同的氧化層，其外層主要的氧化物為 NiO、TiO₂、NiTiO₃ 及 NiAl₂O₄，而內層主要生成 TiO₂、NiTiO₃、NiAl₂O₄、α-Al₂O₃ 及未氧化的 α-Ni。

關鍵詞：Ni₂TiAl；NiTiO₃；NiAl₂O₄；Al₂O₃；高溫氧化。

Abstract

The oxidation behavior of Ni₂TiAl intermetallic compound was studied at 800 ~ 1200°C in dry air. The oxidation kinetics of the alloy followed the parabolic rate law at all temperatures, with its oxidation rate constants increased with increasing temperature. The scales formed on the Ni₂TiAl alloy at 800°C consisted of TiO₂, NiTiO₃, Al₂TiO₅ and Al₂O₃, and an α-Ni layer was observed beneath the scales. Double scales formed on the alloy at 1000 ~ 1200°C, consisted mostly of NiO, TiO₂, NiTiO₃ and NiAl₂O₄ in the outer layer, and the scales formed in the inner layer consisted of TiO₂, NiTiO₃, NiAl₂O₄, Al₂O₃ and α-Ni.

Keywords: Ni₂TiAl；NiTiO₃；NiAl₂O₄；Al₂O₃；High temperature oxidation.

收到日期：2017 年 07 月 25 日

修訂日期：2018 年 12 月 20 日

接受日期：2019 年 01 月 03 日

國立臺灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

*聯絡作者：wkai@mail.ntou.edu.tw

1. 前言

因應二十一世紀的快速發展，世人對能源的開發與應用有極大的需求，因此，新型耐高溫材料的開發在氣渦輪引擎應用上廣泛地受到國內、外產學界的重視。為追求效率提升，並兼顧節能減碳，尋求耐更高溫的材料以提高渦輪引擎有效的運轉溫度，是現今耐高溫材料發展上刻不容緩的事情^[1]。在耐高溫材料的選用上，耐熔金屬 (Refractory alloys) 因為易形成固溶相、介金屬或複合材料等結構，可兼具優異的耐高溫及強度特性，故它的發展趨勢將可應用在耐高溫的結構材料上，如航太飛行器及噴射引擎的渦輪葉片、熱交換器等^[2]。

另一方面，為滿足航太科技耐高溫結構材料的需求，兼具輕量化且高強度含 Al 的金屬間化合物及介金屬合金受到高度重視。由於這些合金具有低密度、高比強度及穩定的抗氧化性，如 γ -TiAl 合金及 NiAl 合金等^[3-4]。然而這些晶格排列整齊的金屬間化合物在室溫下塑性變形能力差，也導致低溫應用受到許多限制^[5]。

合金藉由添加適量的 β -NiAl 可提升其抗壓強度，並會析出平均晶粒較小的析出物^[6-8]；因此，以 NiAl 基金屬為基礎，嘗試開發新的方式來進一步提升材料的機械性質極具研究價值。由文獻^[9]得知，在應用於高應力環境下，合金藉由 Ni₂TiAl 或 Ni₂TiAl/NiAl 兩相合金所產生的析出物，透過 Ni₂TiAl 型態析出強化而不是 β -NiAl 型態，比起 β -NiAl 更能強化鐵基金屬，提高抗潛變能力及合金室溫下的韌性；Koizumi 等人^[10]研究指出，添加 Al 能有效的提升 NiTi 在室溫及高溫 (800°C) 環境下的機械性質，尤其當添加足量的 Al，在基材形成 Ni₂TiAl 析出相時效果最佳。當溫度在 1000°C 時，析出 Ni₂TiAl 相之合金的抗壓強度約為 250 MPa，與鎳基超合金 U500 和 U700 相同；且室溫下的抗壓強度約為 2300 MPa，遠超過鎳基超合金

Inconel 617 (755 MPa) 與 Inconel 625 (930 MPa) 的值甚多。因此，Ni₂TiAl 相對於合金的析出強化極具有發展潛能與研究價值^[11-12]。另一方面，當考量 Ni₂TiAl 高溫應用時，它的氧化特性優劣將是另一個重要的考慮因素，因此，本研究將探討 Ni₂TiAl 合金在 800 ~ 1200°C 乾空氣下之高溫氧化行為，並探討不同氧分壓對該合金氧化特性之差異。

2. 實驗方法

本研究實驗步驟包含合金製備、TGA 氧化實驗、顯微結構分析。首先製備的 Ni₂TiAl 與對應 Ni₃Al 及 NiAl 合金，選取高純度鋁粒 (99.95%)、鎳塊 (99.95%) 及鈦塊 (99.99%)，分別對 Ni₂TiAl 合金以 Ni、Ti 及 Al 依原子百分比 2:1:1 配比；Ni₃Al 合金以 Ni、Al 依原子百分比 3:1 配比；及 NiAl 合金以 Ni、Al 原子百分比 1:1 之配比而成。合金熔煉前先將欲熔煉之合金原材與少許的純鈦錠分別置於熔煉爐內不同位置的無氧銅模中，接著，將爐內腔體以機械幫浦抽真空至 10² Pa (~10⁻³ atm)，之後通入高純度氬氣 (99.99%)，以降低熔煉爐內的氧含量，並依此方式反覆抽換五次以上，最後再通入些許高純度氬氣作為電弧離子之來源。起弧時，先熔煉鈦錠，藉以去除腔體內殘餘的氧氣，之後再熔煉不同成份之合金，且每塊合金至少反覆翻煉六次以上，以確保合金的均勻性。熔煉的試塊平均重量約為 20 g，再將試塊用慢速切割機切成厚約 1.0 mm，表面積及重量分別約為 150 mm² 及 0.4/g 的試片，部分試片利用放電加工機打孔，並將所有試片研磨至 1000 號 SiC 砂紙，再分別置於丙酮及酒精之中，以超音波震盪機反覆清洗並吹乾備用。

其次，高溫氧化實驗主要分別在乾空氣及不同氧分壓下進行合金的氧化測試。其中，乾空氣

氧化是將試片直接以白金細線吊掛於熱重分析儀 (TGA) 中，TGA 升溫速率為 10 °C/min，測試溫度 800~1200 °C，持溫 24 小時。此外，為求實驗精準，每次氧化測試之空氣流率皆固定為 40 cm³/min；恆溫量測氧化的時間終了後，再以 10 °C/min 速率降至室溫，待 TGA 冷卻後，再取出試片進行微結構分析。而不同氧分壓實驗，是另選氧分壓分別為 10⁻⁴ 及 10⁻² atm 之純氧氣體在 1000 °C 下持溫 24 小時，其結果與空氣下的數據進行比較，而測試條件亦與空氣下相同。

氧化後，試片以 X-光繞射儀 (X-ray) 進行氧化物的相鑑定，掃描式電子顯微鏡 (SEM)、含能譜分析儀 (EDS) 與背向散射電子影像 (BEI)，分析氧化物的組成及顯微結構。

3. 實驗結果

3.1 合金顯微組織

熔煉後 Ni₂TiAl 合金之 BEI 影像如圖 1 所示，並配合 EDS (表 1 所示) 及 XRD 分析後可知，Ni₂TiAl 為單相的三元合金。

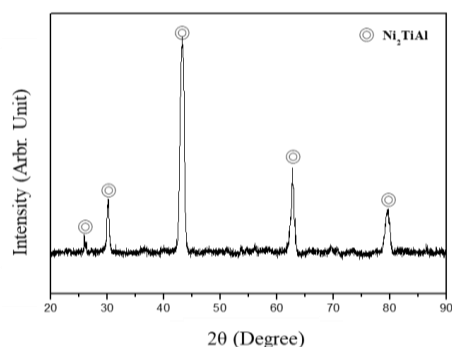


圖 1 Ni₂TiAl 合金的背向散射電子影像 (BEI) 之顯微組織及原材之 XRD 分析。
Figure 1 BEI micrograph and XRD spectra of the Ni₂TiAl alloy.

表 1 Ni₂TiAl 合金的 EDS 成分分析 (at.%)。
Table 1 Chemical composition of the Ni₂TiAl alloy.

合金/成份	Ni at. %	Ti at. %	Al at. %
Ni ₂ TiAl (Overall)	50.77	24.83	24.40

3.2 氧化動力學

3.2.1 乾空氣氧化

Ni₂TiAl 合金在 800~1200°C 氧化 24 小時的氧化動力學，如圖 2(a) 所示，由圖可知，合金在所有溫度下的氧化動力學皆遵守拋物線律，顯示它的氧化主要機制為固態離子擴散，且合金氧化的單位面積之增重變化量隨溫度上升而增加。另外，合金之氧化速率常數 (k_p 值)，由圖 2 之曲線回歸而得，同時，NiAl 及 Ni₃Al 合金在 1000°C 氧化 24 小時的氧化動力學曲線與 Ni₂TiAl 合金結果，一併繪於圖 3，三種合金在 1000°C 的 k_p 值，亦彙整於表 2。此外，圖 2(b) 為 Ni₂TiAl 在 800°C 之氧化動力學局部放大圖，由圖亦知，合金在 800°C 溫度下的氧化增重量較不明顯，相對地此時的氧化速率也最緩慢，而 1200°C 乾空氣下氧化 24 小時之

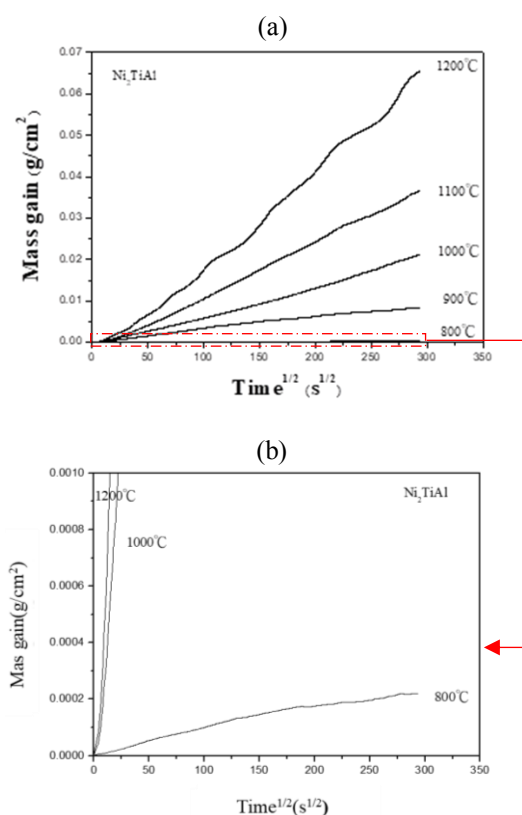


圖 2 (a) Ni₂TiAl 在空氣中 800~1200°C 之氧化動力學，(b) 為 (a) 局部放大圖。
Figure 2 Oxidation kinetics of the Ni₂TiAl at 800~1200°C in dry air, (b) enlarged region of (a).

單位面積增重約為 0.066 g/cm^2 ，增重量最為明顯。此外，由圖 3 得知， Ni_2TiAl 與 NiAl 、 Ni_3Al 合金在 1000°C 時的氧化速率以 Ni_2TiAl 最快，其次為 Ni_3Al ，而 NiAl 氧化速率最慢，顯示 NiAl 生成之氧化物具有較佳的抗氧化能力。

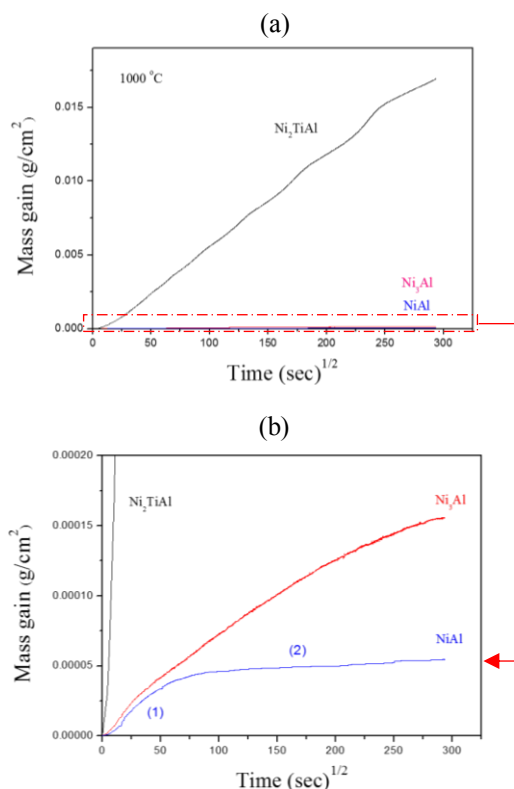


圖 3 Ni_2TiAl 、 Ni_3Al 與 NiAl 在 (a) 1000°C 下之氧化動力學，(b)為(a)局部放大圖。
Figure 3 Oxidation kinetics of the Ni_2TiAl , Ni_3Al and NiAl at (a) 1000°C in dry air, (b) enlarged region of (a).

3.2.2 不同氧分壓氧化

Ni_2TiAl 合金在 1000°C 不同氧分壓之氧化動力學，如圖 4 所示。由圖可知，在不同氧分壓下，合金的氧化動力學皆遵守拋物線律，其 k_p 值亦如表 2 所示，由表可知，合金在 1000°C 不同氧分壓下之 k_p 值差異很小，顯示此合金氧化後的氧化生成物不隨著氧分壓的增加而改變，其氧化物呈現 N-型半導體的特徵。

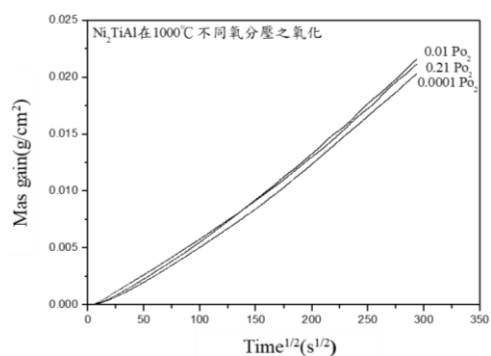


圖 4 Ni_2TiAl 在 1000°C 不同氧分壓之氧化動力學。
Figure 4 Oxidation kinetics of the Ni_2TiAl alloy at 1000°C for various oxygen pressures.

3.3 顯微組織與組成分析

3.3.1 乾空氣下氧化物的相組成及顯微結構分析

Ni_2TiAl 合金在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 氧化 24 小時之橫截面組織，如圖 5 所示。由圖可知，此合金在不同溫度下的氧化層厚度分別約為 2.20 ± 0.30 、

表 2 Ni_2TiAl 、 Ni_3Al 與 NiAl 在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 與 1000°C 不同氧分壓下氧化速率常數($\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$)。
Table 2 Oxidation rate constants, $k_p(\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec})$, of the Ni_2TiAl , Ni_3Al and NiAl at $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ in different oxygen pressures.

Temp K_p value atmospheres	Temp ($^\circ\text{C}$)		
	800 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$	1200 $^\circ\text{C}$
$\text{Ni}_2\text{TiAl}(0.21 \text{ atm})$	4.3×10^{-13}	5.9×10^{-9}	5.6×10^{-8}
$\text{Ni}_2\text{TiAl}(10^{-2} \text{ atm})$	--	7.5×10^{-9}	--
$\text{Ni}_2\text{TiAl}(10^{-4} \text{ atm})$	--	5.9×10^{-9}	--
NiAl	--	(1) 1.7×10^{-13} (t = 0 ~ 1.5hr)	--
		(2) 4.9×10^{-15} (t = 1.5 ~ 24hr)	
Ni_3Al	--	2.2×10^{-13}	--

180.23 ± 5.56 與 642.00 ± 21.30 μm；顯示該合金氧化後所生成的氧化層厚度隨溫度升高而增厚，尤其當氧化溫度 ≥ 1000°C 時，更為明顯。基本上，該合金在 800°C 僅生成一層薄厚不均的氧化層，主要是以 TiO₂、NiTiO₃、Al₂TiO₅ 及 Al₂O₃ 混合組成，並在其下有 α-Ni 的相變態層生成；而在 1000~1200°C 氧化則生成雙層氧化層，其中，外層主要的氧化物為 NiO、TiO₂、NiTiO₃ 及 NiAl₂O₄，而內層主要生成 TiO₂、NiTiO₃、NiAl₂O₄、α-Al₂O₃ 及未氧化的 α-Ni。同時，試片在 1200°C 氧化後的冷卻過程中，外層皆會有明顯的剝落現象發生如圖 5(c)，尤其在 1200°C 時最為明顯。相對地，NiAl 及 Ni₃Al 合金在氧化後生成不同的氧化物，其中 NiAl 氧化後生成單一的 α-Al₂O₃ 層，而 Ni₃Al 氧化後則生成 α-Al₂O₃ 與 NiAl₂O₄；因此可知，僅生成 α-Al₂O₃ 的 NiAl 的抗氧化能力佳，而 Ni₂TiAl 的抗氧化能力最差。

3.3.2 白金指標

白金指標實驗的目的主要是瞭解 Ni₂TiAl 合金在 1000°C 空氣下的氧化機構。結果如圖 6 所示，由圖可知，白金指標位於氧化外層的中間，因此可知，外層氧化層係由陽離子之外擴散主導，而內層氧化層主要是陰離子內擴散所形成的氧化層。

3.3.3 短時間氧化反應

為探討氧化物之生成順序，本研究針對 Ni₂TiAl 合金在 1000°C 下進行短時間氧化測試，由圖 7 之表面 XRD 分析可知，合金氧化 5 分鐘後，會先在表面生成 TiO₂ 與少許的 α-Ni 參雜其中；而氧化時間增至 15 分鐘時，氧化層中有 NiAl₂O₄ 及少量的 α-Al₂O₃ 出現；當時間再增長到 150 分鐘後，另有 NiTiO₃ 的生成，同時，α-Ni 隨著氧化時間的增加其訊號強度減弱，顯示隨著氧化時間的增長，表面氧化物生成量則增加，而使

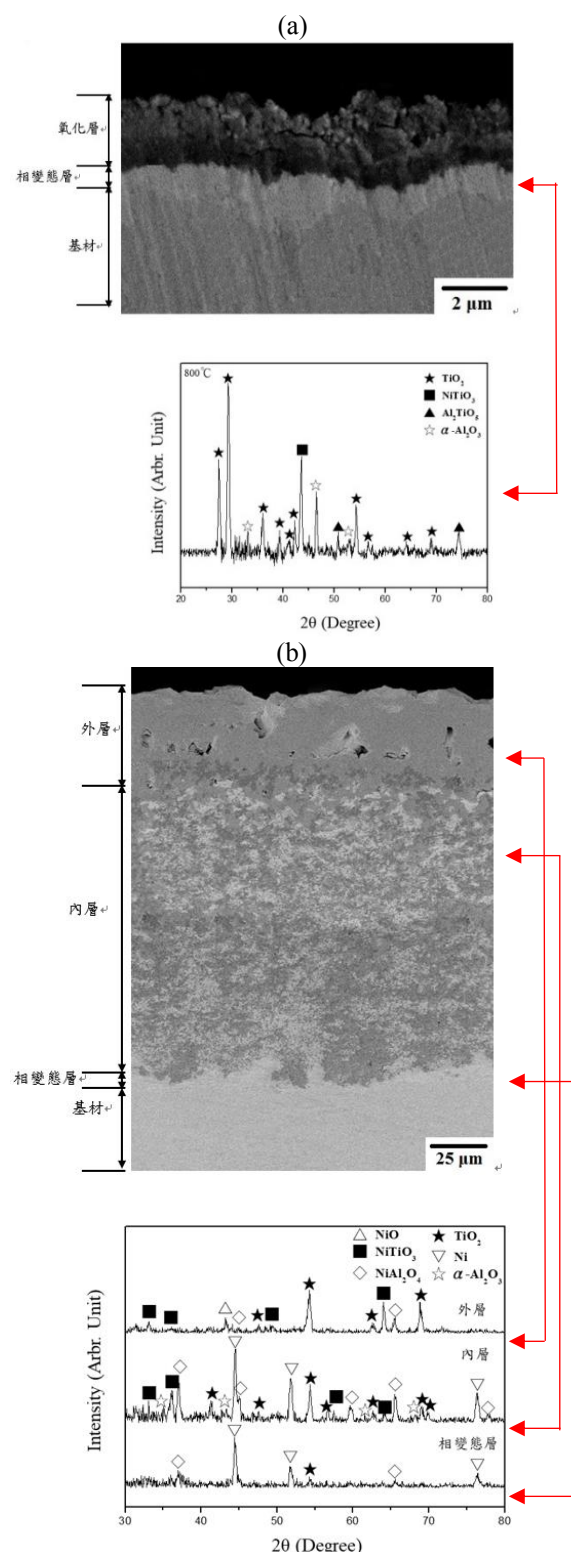


圖 5 Ni₂TiAl 在乾空氣(a) 800°C、(b) 1000°C 與 (c) 1200°C 氧化 24 小時之橫截面型態與對應 XRD 分析。

Figure 5 BEI micrographs and XRD spectra of the Ni₂TiAl alloy at (a) 800°C、(b) 1000°C and (c) 1200°C for 24h in dry air.

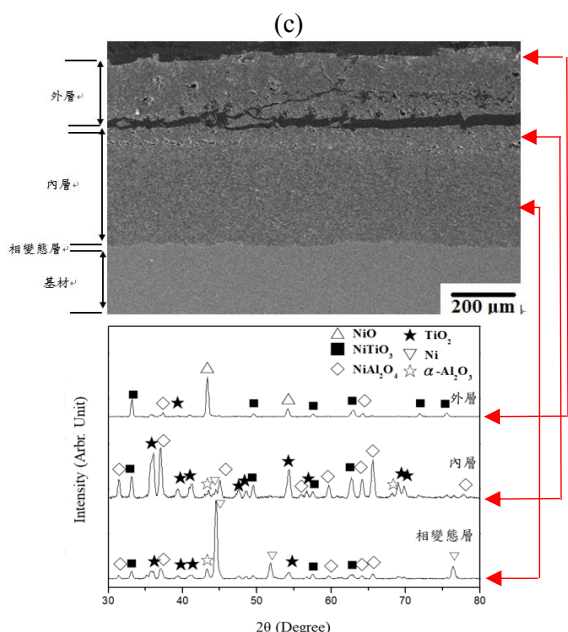


圖 5 續上頁。
Figure 5 continued.

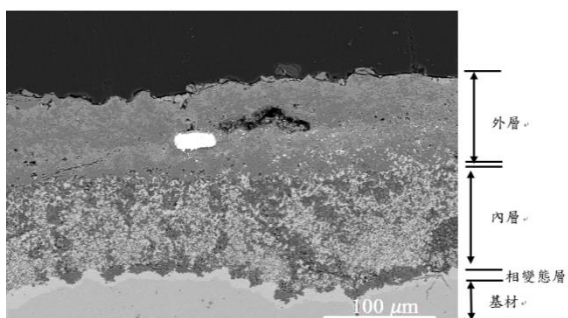


圖 6 Ni_2TiAl 白金指標在乾空氣 1000°C 氧化 24 小時之 BEI 橫截面。
Figure 6 BEI micrograph illustrating the position of Pt-marked on the Ni_2TiAl alloy oxidized at 1000°C for 24h in dry air.

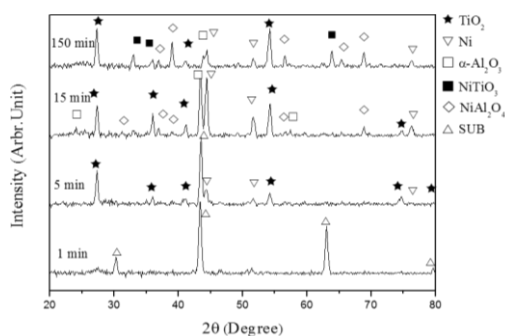


圖 7 Ni_2TiAl 在 1000°C 短時間氧化之 XRD 分析。
Figure 7 XRD spectra of the Ni_2TiAl alloy at 1000°C for various periods of time.

α -Ni 訊號降低，並在 24 小時氧化後無法偵測判定的訊號。

3.3.4 不同氧分壓下氧化物的相組成及顯微結構分析

Ni_2TiAl 合金在 1000°C 不同氧分壓下 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-4} \sim 0.21 \text{ atm}$) 氧化 24 小時之橫截面形態，如圖 8 所示，由圖得知，在氧分壓 0.21 、 10^{-2} 及 10^{-4} atm 下的氧化層厚度分別為 180.23 ± 5.56 、 188.77 ± 8.60 與 $176.35 \pm 9.05 \mu\text{m}$ ，其對應曲線回歸所得的 k_p 值分別約為 5.9×10^{-9} 、 7.5×10^{-9} 與 $5.9 \times 10^{-9} (\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec})$ ，顯示氧化層的厚度與速率在不同氧分壓大致相同，經由 XRD 分析得知，三種不同氧分壓下的氧化生成物皆相同；因此，依據 Wagner 理論^[13]得知，氧化層厚度與氧分壓高低近乎無關，顯示合金氧化後的氧化生成物呈現 N-型半導體的特徵。

4. 實驗結果

本研究探討 Ni_2TiAl 合金在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下之氧化行為。依前述之結果，可彙整合金之氧化特性如下：

(1) 合金在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 之氧化動力學皆遵守拋物線律，且氧化速率隨溫度升高而加快；(2) 於 800°C 氧化後僅生成一層氧化層，主要的氧化物包括 TiO_2 、 NiTiO_3 、 Al_2TiO_3 及 Al_2O_3 ，並在其下有 α -Ni 的相變態層；而在 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 則生成雙層不同的氧化層，其外層主要的氧化物為 NiO 、 TiO_2 、 NiTiO_3 及 NiAl_2O_4 ，內層主要生成 TiO_2 、 NiTiO_3 、 NiAl_2O_4 、 α - Al_2O_3 及未氧化的 α -Ni；(3) 合金在 1000°C 不同氧分壓下之 k_p 值大致相同，顯示此合金氧化後氧化物呈現 N-型半導體的特徵。

由結果得知， Ni_2TiAl 合金的氧化動力學皆遵守拋物線律，顯示固態離子擴散為氧化反應主導之機制。一般而言，當氧化溫度上升，氧離子與

金屬離子在氧化層中的擴散加快，使得氧離子向內之擴散速率以及金屬離子向外之擴散速率增加，以致整體的氧化反應加快。

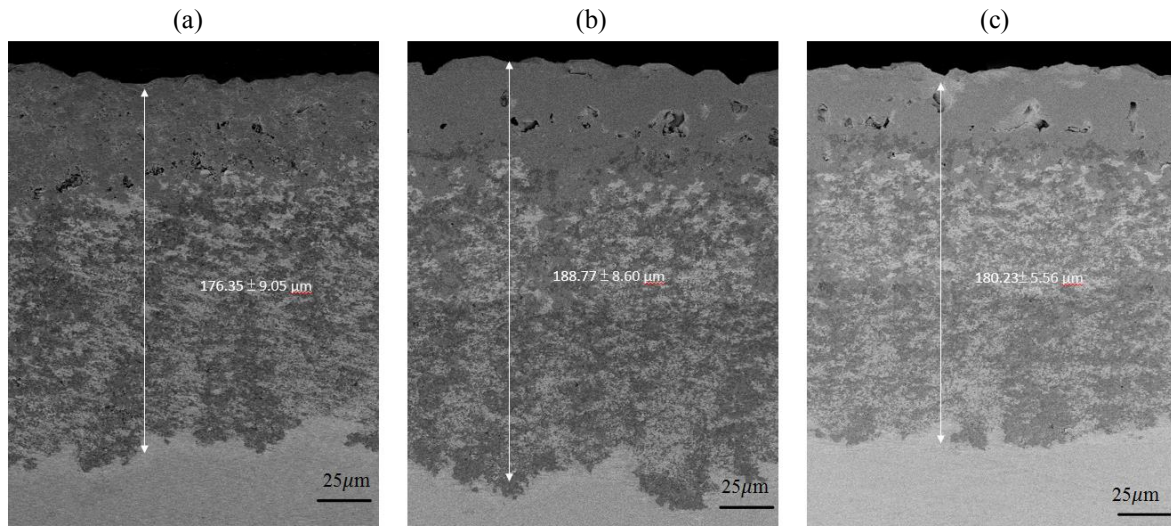


圖 8 Ni₂TiAl 在不同氧分壓下 1000°C 氧化 24 小時之橫截面型態：在 Po₂ 分別為(a)0.21、(b)0.01 及 (c)0.0001 atm。
 Figure 8 BEI micrographs of the Ni₂TiAl alloy oxidized at 1000°C for 24h in different oxygen pressures of (a)0.21, (b)10⁻² and (c)10⁻⁴ atm.

根據文獻^[14-16]可知，TiNi 合金在 700~900°C 乾空氣氧化時，因 Ti 合金活性較高，易與氧反應，而有被選擇性氧化的趨勢，容易生成兩層的氧化層，其中，外層為 TiO₂，內層為 TiO₂ 與金屬 Ni 參雜，且於氧化層下方會生成相變態層 Ni₃Ti；而 Ni₃Ti 合金在 700~900°C 乾空氣氧化時，也同樣會生成兩層氧化層外層以 TiNiO₃ 與 NiO 為主，內層則是 TiO₂ 與金屬 Ni 參雜的混合組織；此外，上述兩種合金的氧化層皆會在冷卻階段產生剝落現象^[17]，這是因為多層氧化層結構的界面因膨脹係數差異，以致產生熱應力不同所造成。另有文獻^[18]指出，不同成份的 Ni-Ti 合金(Ni-5Ti、Ni-10Ti、Ni-15Ti)在 750~850°C 進行氧化後，亦生成兩層的氧化層，外層主要生成物為 TiNiO₃，並在最表面有 NiO 生成，內層則為 TiO₂ 與金屬 Ni 參雜。同時，文獻^[19]亦指出，TiAl 合金在 600~1100°C 乾

空氣氧化時，因 Ti 和 Al 的活性相當，Al₂O₃ 生長較 TiO₂ 慢，且 Ti⁺⁴ 離子的擴散速率(4.55 × 10⁻¹⁸ m²/s)又比 Al⁺³ 離子的擴散速率(8.25 × 10⁻¹⁹ m²/s)快^[20](約快 0.7 個數量級)，因此氧化層結構由外至內為 TiO₂ 及 TiO₂ 參雜 Al₂O₃ 的混合層。另一方面，文獻^[21-22]亦知，NiAl 合金氧化會優先形成 Al₂O₃，氧化物與金屬界面因成長應力而產生裂縫，導致氧離子沿著裂縫擴散進入合金，使內層合金生成 Al₂O₃ 混雜 α-Ni 相的內氧化發生。由本研究結果得知，Ni₂TiAl 合金氧化實驗後之冷卻過程中亦會發生氧化層剝落的現象，在 800°C 乾空氣氧化中，只生成單層的氧化層(主要是 TiO₂、Al₂O₃、NiTiO₃ 及少量 Al₂TiO₅ 生成)；而 Al₂TiO₅ 可視為 TiO₂ 與 Al₂O₃ 以 1:1 比例互溶形成的氧化物^[23]。反之，合金在 1000~1200°C 氧化後生成雙層的氧化層，外層以 NiO、NiTiO₃ 及 NiAl₂O₄ 為

主，含有少量的 TiO_2 氧化物，造成氧化層冷卻容易因產生熱應力而造成裂縫的生長，因而使氧化層發生嚴重剝落現象。另外，由短時間氧化得知，外層氧化初期主要的氧化生成物為 TiO_2 ，而非 Al_2O_3 ，即便是 TiO_2 生成後接著有 Al_2O_3 生成，但由於 Ti 離子擴散速度較快，所以在外層形成連續的 TiO_2 氧化層，當 TiO_2 生成後，Al 和 Ni 的活性相對增加，因此內層會生成 Al_2O_3 ，這是因為 Al_2O_3 生成的解離壓較 TiO_2 生成時更低的結果；同時，由於 TiO_2 並非緻密的氧化膜，亦可能使得 Ni 離子外擴散到最外層，並與氧反應而形成 NiO，或與 TiO_2 及 Al_2O_3 互溶而生成 NiAl_2O_4 及 NiTiO_3 ^[24]。此外，若與 NiAl 及 Ni_3Al 的結果比較，可發現 Ni_2TiAl 在 1000°C 以上時，其抗氧化能力明顯低於 Ni-Al 基二元合金。其中，NiAl 氧化速率最慢，有較佳的抗氧化能力，乃是因 NiAl 氧化過後只生成單一的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層，單純且緻密的結構使其有最佳的抗氧化能力，對應 NiAl 的氧化動力曲線得知，它呈現兩段式拋物線，它在約 90 分鐘後即可生成連續且緻密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層，使得它的氧化速率大幅減緩，而 Ni_3Al 主要生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與 NiAl_2O_4 的混合層，緻密性相對地比 NiAl 差；而 Ni_2TiAl 則因其氧化層結構複雜且生成物阻擋氧離子擴散的能力不佳，導致 Ni_2TiAl 在 1000°C 下的氧化速率遠快於 NiAl 與 Ni_3Al 。此外， Ni_2TiAl 合金氧化後產生的 NiAl_2O_4 、 NiTiO_3 及 NiO 皆不具有保護性，並混雜於 TiO_2 ，而可能使氧化層產生孔洞與裂縫，因此使合金的氧化層厚度持續增厚；另外，由於氧離子向內擴散，因此使內層產生 TiO_2 、 NiTiO_3 、 NiAl_2O_4 及 Al_2O_3 的混合氧化物，並且參雜著 $\alpha\text{-Ni}$ 相產生，以致於合金氧化速率隨溫度增加而加快，整體而言， Ni_2TiAl 合金於 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 氧化未能於表面生成連續且緻密的 Al_2O_3 層，故其抗高溫氧化性質不佳。

此外，由表 2 得知， Ni_2TiAl 合金在 1000°C 下

不同氧分壓($10^{-4}\sim 0.21\text{ atm}$)環境下氧化，其 k_p 值差異不大，且由圖 8 亦知，不同氧分壓下的氧化生成物及氧化層厚度也大致相同，顯示氧化速率與氧分壓無關，亦呈現 N-型半導體的特徵。

5. 結論

本研究探討 Ni_2TiAl 合金在 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 下之氧化行為。依前述之結果，可彙整合金之氧化特性如下：

1. Ni_2TiAl 合金在 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 氧化 24 小時之氧化動力學皆遵守拋物線律，且氧化速率皆隨溫度升高而加快。比較 Ni_2TiAl 與 Ni-Al 基二元合金的 k_p 值得知， Ni_2TiAl 在 1000°C 乾空氣下其抗氧化能力明顯低於 Ni-Al 基二元合金。
2. Ni_2TiAl 合金在 800°C 僅生成一層氧化層，主要的氧化生成物為 TiO_2 、 NiTiO_3 、 Al_2TiO_5 及 Al_2O_3 ，並在其下有 $\alpha\text{-Ni}$ 的相變態層； $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 生成雙層不同的氧化層，外層主要的氧化物為 NiO、 TiO_2 、 NiTiO_3 及 NiAl_2O_4 ，而內層主要生成 TiO_2 、 NiTiO_3 、 NiAl_2O_4 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及未氧化的 $\alpha\text{-Ni}$ 。
3. Ni_2TiAl 合金在 1000°C 不同氧分壓下($10^{-4}\sim 0.21\text{ atm}$)之氧化速率常數近乎相同，顯示合金的氧化生成物呈現 N 型半導體的特徵。

致謝

本研究感謝行政院國家科學委員會補助經費 (MOST103-2221-E-019-007-MY2)，及海洋大學實驗設備 (NTOU-RD-972-04-03-01-01) 之支援，使本實驗得以順利完成，特此一併致謝。

參考文獻

- [1] R. W. Buckman, in: Alloying of Refractory Metals, (ASM. Metals Park, Ohio, USA 1988), pp. 419-445.

- [2] “Mechanical Behaviour of MoSi₂ and MoSi₂ Composites”, J.J. Petrovic, *Materials Science and Engineering A*, 192 (1995) pp. 31-37.
- [3] “High-temperature Structural Intermetallics”, M. Yamaguchi, H. Inui, and K. Ito, *Acta Materialia*, 48 (2000) pp. 307-322.
- [4] “Review of Alloy and Process Development of TiAl Alloys”, X. H. Wu, *Intermetallics*, 14 (2006) pp. 1114-1122.
- [5] “Orientation Relationship and Interfacial Structure between ζ -Ti₅Si₃ Precipitates and γ -TiAl Intermetallics”, R. Yu, L. L. He, J. T. Guo, H. Q. Ye, and V. Lupinc, *Acta Materialia*, 48 (2000) pp. 3701-3710.
- [6] “Design of Ferritic Creep-resistant Steels”, H. K. D. H. Bhadeshia, *ISIJ International*, 41 (2001) pp. 626-640.
- [7] “Materials for Ultra-supercritical Coal-fired Power Plant Boilers”, R. Viswanathan, K. Coleman, and U. Rao, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 83 (2006) pp. 778-783.
- [8] “U.S. Program on Materials Technology for Ultra-supercritical Coal Power Plants”, R. Viswanathan, J.F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis, and R. Purgert, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14 (2005) pp. 281-292.
- [9] “New Design Aspects of Creep-resistant NiAl-Strengthened Ferritic Alloys”, Z. Sun, C. H. Liebscher, S. Huang, Z. Teng, G. Song, G. Wang, M. Asta, M. Rawlings, M. E. Fine, and P. K. Liaw, *Scripta Materialia*, 68 (2013) pp. 384-388.
- [10] “Microstructure and Mechanical Properties of Nb- and Mo-modified NiTi–Al-based Intermetallics Processed by Isothermal Forging”, X. Song, Y. Li, and F. Zhang, *Materials Science and Engineering A*, 594 (2014) pp. 229-234.
- [11] “NiTiAl Intermetallic Alloys Strengthened by Mo Replacement”, X. Song, Y. Li, F. Zhang, and S. Li, *Chinese Journal of Aeronautics*, 23 (2010) pp. 715-719.
- [12] “Fabrication of Supersaturated NiTi(Al) Alloys by Mechanical Alloying”, M. M. Verdian, *Materials and Manufacturing Processes*, 25 (2010) pp. 1437-1439.
- [13] N. Birks, G.H. Meier, and F. S. Pettit, in: *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals* (Edward Arnold, London, UK, 1983) p.176.
- [14] “Effect of the Surface Oxide Layer on Transformation Behavior and Shape Memory Characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Mo Alloys”, T. H. Nam, *Journal of Materials Science*, 28 (2003) pp. 1333-1338.
- [15] “Oxidation Behavior of TiNi Shape Memory Alloy at 450–750 °C”, C. H. Xu, *Materials Science and Engineering A*, 371 (2004) pp. 45-50.
- [16] 王薇雅， “鈦鎳與鈦鎳鋁合金之高溫氧化行為研究”，國立臺灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，2006。
- [17] “High Temperature Oxidation Behavior of TiNi Alloys”, J. H. Ko and D. B. Lee, *Materials Science Forum*, 475 (2005) pp. 853-856.
- [18] “Air Oxidation of Ni–Ti Alloys at 650–850°C”, C. L. Zeng, M. C. Li, G. Q. Liu, and W. T. Wu, *Oxidation of Metals*, 58 (2002) pp. 171-184.
- [19] “Oxidation Behavior of Titanium Aluminide

- Alloys”, G. Welsch and A. I. Kahaveci, *Intermetallics*, 21 (1989) pp. 207-218.
- [20] “Diffusion in the Ti–Al System”, Y. Mishin and C. Herzig, *Acta Materialia*, 48 (2000) pp. 589-623.
- [21] “The Oxidation of NiAl-III. Internal and Intergranular Oxidation”, M. W. Brumm, H. J. Grabke, and B. Wagemann, *Corrosion Science*, 36 (1994) pp. 37-53.
- [22] “Oxidation Behaviour of NiAl—II. Cavity Formation beneath the Oxide Scale on NiAl of Different Stoichiometries”, M. W. Brumm and H. J. Grabke, *Corrosion Science*, 34 (1993) pp. 547-553.
- [23] “Microstructure and Oxidation of Hot-dip Aluminized Titanium at High Temperature”, D. Wang, Z. Shi, and Y. Teng, *Applied Surface Science*, 250 (2005) pp. 238-246.
- [24] “Oxidation Behavior of Equiatomic TiNi Alloy in High Temperature Air Environment”, C. L. Chu, S. K. Wu, and Y. C. Yen, *Materials Science and Engineering A*, 216 (1996) pp. 193-200.