

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

Al-Ti-Zr-Sc 合金契合析出相之研究及高溫機械性質之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2221-E-034-005-

執行期間：96 年 8 月 1 日至 97 年 7 月 1 日

計畫主持人：曹春暉

共同主持人：

計畫參與人員：楊雅筑、陳定穠、黃厚鈞

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：中國文化大學 材料科學與奈米科技研究所

中華民國九十七年十月三十一日

Al-Ti-Zr-Sc 合金契合析出相之研究及高溫機械性質之研究

摘要

析出強化之商用鋁合金(例如 7XXX 及 2XXX 等合金)基地內之析出強化相的晶體結構及晶格常數均與鋁基地差異甚大，亦即是，在此類鋁合金基地內之析出相是屬於非契合析出相。所以此類析出相具有相當高的界面能，也因此在高溫下具有相當快的成長速率，而無法應用於高溫下。本計劃之實驗目的在研究開發高溫應用之鋁合金，在鋁合金中尋求一種高溫穩定的析出相，使其在高溫下依然能有析出強化效應，亦即是類似鎳基超合金中 L_{12} 結構之 γ' 相析出強化效應，使得鋁合金之應用溫度可以提升到 425°C (即 $0.75 T_m$, T_m 為純鋁之絕對熔點，參考 Ni 基超合金而訂定之溫度)，以大幅擴展鋁合金之應用範圍。目前的文獻資料中指出可以在鋁合金中穩定的 L_{12} 結構之析出相僅有 Al_3Sc ，由於 Sc 價格很貴，所以一般的研究皆以其他元素替代，例如 Zr 及 Ti 等。而 L_{12} 結構之 Al_3Zr 及 Al_3Ti 是屬於介穩定態，其穩定態為正方晶系，有較高的成長速率，不適合高溫應用。本研究即在研究添加部份的 Sc 來形成穩定的 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sc})$ 析出相，以提高鋁合金的高溫應用潛力。本計劃中將以快速凝固及傳統鑄造方法製備不同成分及不同尺寸之鋁鈦鋯銦合金，再將試片真空密封於 425°C 下進行長時間之時效處理以避免氧化。時效處理後的試片，再以穿透式電子顯微鏡觀察合金內 L_{12} 結構之 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sc})$ 析出相在高溫下之成長及相變化情形。另外，以硬度試驗機測試其機械性質，以瞭解合金的應用潛力。

關鍵詞：鋁鈦鋯銦合金、硬度、契合析出相、粗化現象、晶粒尺寸

Abstract

The precipitates in commercial precipitate-strengthening aluminum alloys, such as 7XXX and 2XXX alloys, are incoherent with the Al matrix, their lattice structures and lattice constants are different with the Al-matrix. Therefore, large coarsening rates of these precipitates due to their higher interfacial energies are expected. From the example of the Ni-base superalloys, a temperature of 425°C , three-quarters of the absolute melting point of Al, may be an achievable goal for a high temperature Al alloys. But, none of the currently available Al alloys exhibit satisfactory results at this high temperature. The precipitates present in these alloys grow too fast at this temperature and thus the strength and creep resistance degrade unacceptable. Only Al_3Sc is the stable and coherent L_{12} -structured precipitates in Al matrix from the literatures. Most of research used other elements, such as Ti and Zr, to substitute Sc because Sc is a very expensive element. However, L_{12} -structured Al_3Zr and Al_3Ti are only metastable phases, and their coarsening rates would become faster while they transfer to stable tetragonal DO_{23} phases. Therefore, they are no longer suitable used at high temperatures. To find the stable $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sc})$ precipitates and enhance high-temperature applications of Al alloys is the goal of this proposal. Both of the rapidly solidified technology and conventional casting will be used in the project to get the Al-Ti-Zr-Sc alloys with different compositions and different sizes of casts. Some of the specimens will be vacuum sealed in quartz tubes and annealed at 425°C for long period of times. The coarsening rates and phase transformation of L_{12} -structured $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sc})$ precipitates will be investigated by TEM observation. Moreover, the hardness of these alloys will be examined. All of these would help us to further understand the potential of high-temperature application of these Al-Ti-Zr-Sc alloys.

Keywords: Al-Ti-Zr-Sc alloy, Rapid-solidification, Hardness, Precipitate, Coarsening, Grain Size

前言

鋁合金具有耐腐蝕性、低密度及常溫下高比強度之優點，因此廣泛應用於航空零件上。但是，由於它的高溫機械性質不佳，無法長時間於高溫下使用，以至於鋁合金的應用受限。鋁合金之高溫性質不佳，是因為鋁合金主要是靠第二相之散佈強化，而目前商用鋁合金內部之析出強化相與鋁基地並非完全契合(coherent)，因此造成析出相/基地的界面能太高，使得其析出相的成長速率太快，所以在高溫下很容易喪失其原有的析出強化效應，並進而使得其強度銳減。如何提昇鋁合金的高溫性質，已是當前研究發展的重點。

研究目的

若能在鋁合金中尋求一種在高溫下穩定的析出相，如同 $L1_2$ 結構之 γ' 析出相在鎳基超合金中的貢獻一般，使其高溫之機械性質維持在一定的水準以上；則就有可能使得鋁合金在高溫使用下，依舊能維持析出強化效應，進而提昇鋁合金的使用溫度到 $425\text{ }^\circ\text{C}$ (即 $0.75 T_m$ ， T_m 為純鋁的絕對熔點，此溫度是參考 Ni 基超合金而訂定)，如此即可大幅擴展鋁合金的應用層次及範圍。在鋁合金中之析出物的成長現象是屬於一種擴散控制的 Ostwald ripening 現象[1]，即

$$r_2^3 - r_1^3 = k(t_2 - t_1) \quad (1)$$

其中 r 是析出物的半徑， t 是熱處理時間，及 k 是比例常數。方程式(1)中之比例常數 k 為析出物與基地之間界面能 σ 的函數，即

$$k = \frac{8\sigma DC_0 V_m^2}{9\nu RT} \quad (2)$$

其中 σ 是界面能， D 是擴散係數， C_0 是溶質在基地內之固溶度， V_m 是析出相的莫耳體積， ν 是化學量係數， R 是氣體常數，及 T 是絕對溫度。所以擴散係數、溶質在基地內之固溶度、及第二相與基地之界面能愈低，即 σDC_0 的值越小，則析出物的成長速率越慢。例如，在 Al-Ti-Zr 及 Al-Zr-V 合金中的析出相，主要為 $Al_3(\text{Ti,Zr})$ 及 $Al_3(\text{Zr,V})$ ，這兩種析出相又以兩種不同結構存在鋁合金中，分別為介穩定的 $L1_2$ 相(ordered fcc)及穩定的 DO_{23} 相(tetragonal)，其中以介穩定的 $L1_2$ 相與鋁合金基地晶格常數的差異較小而具有較小的界面能，同時也具有較慢的成長速率。另外，根據 Gibbs-Tomson 方程式[1]，溶質在基地內的固溶度亦與析出物的半徑有關，如下

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r}\right) \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r}\right) \quad (3)$$

式中的 C_r 及 C_∞ 是當析出相的平均半徑為 r 及無限大(即是平面)時，基地內的固溶度。亦就是說明，如果析出相的尺寸越小則基地內的固溶量就越大。

傳統強化鋁合金高溫性質的方法，大多是採取鋁矽合金或是添加第二相之複合強化材料。在鋁矽合金中，由於矽顆粒與鋁基地的晶格常數差異太大，使得矽顆粒在鋁基地中呈現混亂分佈狀態，且矽顆粒與鋁基地的介面為非契合(incoherent)介面，因此，如同方程式(2)所示，界面能增大將使得比例常數 k 增大，結果使得析出相之成長速率增快。析出物之成長速率增快則會使其尺寸增大且數量減少，這樣的結果不僅不能產生析出強化效應，當材料受到外力時，過大的第二相顆粒也容易成為裂隙起源，使材料更容易破壞。矽顆粒在鋁合金中的成長現象已經由主持人觀察研究並發表過論文[2]。而於鋁合金中添加第二相之複合強化材料，如添加氧化鋁或碳化矽的顆粒或纖維，雖然就不會如同鋁矽合金中矽顆粒的成長，但是如何能將此複合強化相均勻分佈於鋁合金中，以及如何增進此複合強化相與鋁基地介面的接合性，以避免讓介面成為裂隙起源，則是這個課題的研發改良的重點之一[3-6]。

綜合上述方法，在鋁合金中開發尋求一種穩定且契合性良好的析出相，必為開發高溫鋁合金的關鍵。在 Al-Ti-Zr 合金中之 L1₂ 結構的 Al₃(Ti, Zr) 析出相是屬於介穩定態，雖然不會輕易的產生相變化成為穩定態 DO₂₃ 結構析出相，但是長時間暴露於高溫下，當析出相成長到相當尺寸時，仍會變化成穩定的 DO₂₃ 結構析出相而具有相當高的高溫成長速率，此時合金的強度將會明顯的降低。由於在鋁合金中能形成穩定的 L1₂ 結構的析出相只有 Al₃Sc，而 Sc 的價格太過昂貴，所以本計劃終將研究添加 Sc 來增加 Al₃(Ti, Zr) 析出相的穩定性，同時研究此種 Al₃(Ti, Zr, Sc) 析出相的各項性質，在兼顧成本及性能的情形下，增進此種鋁合金之應用性。

文獻回顧

在鋁合金中開發這種類似鎳基超合金中 γ' 析出相的研究在 80 年代即已開始，但是大多僅止於添加少量的合金元素到鋁合金中，主要的研究集中在美國西北大學材料所之知名教授 Morris E. Fine 的實驗室[7-13]，近年來則由於畢業於該實驗室的學生日漸增多，而使得這項研究漸漸擴展到其他學術研究機構。在這些實驗中設計的鋁合金析出相主要為 Al₃(Ti, Zr)，而其析出相的含量最多為 5 vol.%，這些研究比較偏向研究析出相的成長現象以及對整體晶格常數的影響，如表 1 所列。由表中的數據可得知，在 425 °C 下時效，Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25}) 及 Al₃(V_{0.75}Zr_{0.25}) 兩種析出相的成長速率較低，因此可用來設計高溫鋁合金的析出相。

表 1. L1₂ 結構析出相於 425 °C 時效處理之成長速率

L1 ₂ phase	Aging Temperature (°C)	k coarsening coefficients (m ³ /hr)	Precipitates (vol.%)	
Al ₃ (Ti _{0.25} Zr _{0.75})	425	3.94×10^{-28}	5vol.%	[ref.14]
Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})	425	1.61×10^{-28}	5vol.%	[ref.14]
Al ₃ Zr	425	2.49×10^{-26}	1vol.%	[ref.15]
Al ₃ (V _{0.875} Zr _{0.125})	425	1.63×10^{-26}	1vol.%	[ref.15]
Al ₃ (V _{0.725} Zr _{0.275})	425	2.26×10^{-26}	1vol.%	[ref.15]
Al ₃ Zr	375	1.22×10^{-27}	1vol.%	[ref.12]
Al ₃ Zr	400	7.50×10^{-27}	1vol.%	[ref.12]
Al ₃ (V _{0.75} Zr _{0.25})	425	1.03×10^{-28}	5vol.%	[ref.8]
Al ₃ (V _{0.75} Zr _{0.25})	450	6.13×10^{-28}	5vol.%	[ref.8]
Al ₃ (V _{0.75} Zr _{0.25})	500	1.28×10^{-26}	5vol.%	[ref.8]

另外，添加 Zr 及 Sc 等元素亦可細化晶粒[14-21]，提升室溫及高溫的拉伸強度。同時，Al₃Sc 的固溶溫度很高，可抑制再結晶而達到細化晶粒的效果。Kun Yu 等人[15]在 2618 鋁合金中添加 0.3wt.%Zr 及 0.3wt.%Sc，發現 Al₃(Zr, Sc) 不僅可細化晶粒，亦可提高在結晶溫度約 200 °C。Harada 等人[16,17]研究 Al₃(Sc_{0.75}X_{0.25}) 析出相發現 Al₃(Sc_{0.75}Ti_{0.25}) 與 Al 基地的晶格差異最小。Lee 等人[18]則在 Al-Mg 合金中添加 Zr 及 Sc 元素(Al-3Mg-0.2Sc-0.12Zr)，可提升合金的超塑性，此合金於 773K 下測試可達 1680 % 的拉伸變形量。這些研究均採用合金塊材，尺寸均有數個 mm 以上，並非採用快速凝固方式，因此具有相當高的應用價值。由於介穩定態之 L1₂ 析出相與鋁基地之差異很小，析出物於熱處理過程中仍然與鋁基地維持完全契合的情形，表 2 列出一些 Al₃X 析出相與鋁基地的晶格常數，目前仍欠缺 L1₂ 結構之 Al₃Ti 的資料。

表 2. Al₃X 析出相與純鋁的晶體結構及晶格常數 [12,22-26]

成份	晶體結構	狀態	晶格常數(Å)	
Al	fcc	stable	$a_0 = 4.0495$	
Al ₃ Ti	tet. (DO ₂₃)	stable	$a = 5.443$	$c = 8.610$
Al ₃ Zr	tet. (DO ₂₃)	stable	$a = 4.013$	$c = 17.321$
Al ₃ Zr	cubic (L ₁₂)	metastable	$a_0 = 4.09$	
Al ₃ Hf	tet. (DO ₂₃)	stable	$a = 3.989$	$c = 17.155$
Al ₃ V	tet. (DO ₂₃)	stable	$a = 5.345$	$c = 8.322$
Al ₃ Sc	cubic (L ₁₂)	stable	$a_0 = 4.1026$	

研究方法

因為傳統製程的冷卻速率無法抑制 DO₂₃ 結構之析出相出現，所以本計劃欲利用急速凝固製程將 Al-Ti-Zr-Sc 合金噴製成過飽和的速凝薄帶，以利研究後續的析出相成長現象。將合金以傳統熔煉方式，再澆鑄於銅模中以得到不同尺寸之試片，觀察合金內析出相的分佈與冷卻速率之關係，及後續的高溫時效處理之成長情形，並測試其機械性質。主要工作在研究 Al-Ti-Zr-Sc 析出相的成長速率及相變化情形，以作為以後相關研究進行之依據。根據個人先前的研究及其他相關文獻，本計劃將以含有 Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})析出相的合金為主，亦即是，在 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})合金中分別添加 0.1wt.%、0.2 wt.% 及 0.3 wt.% 的 Sc，添加量是參考前述文獻而訂定。且為了觀察 Sc 的影響，所以 Ti-Zr 的重量及比例不變。然後觀察 Sc 對此析出相的影響，包括成長速率及析出相的穩定性等。首先將純元素，Al、Ti、Zr 及 Sc，依照計算好的重量比例，如表 3 所列，再分別添加 0.1wt.%、0.2 wt.% 及 0.3 wt.% 的 Sc，Sc 所增加的量以減少 Al 的量來達成平衡。然後將全部元素放進氣氛保護電弧爐中反覆熔煉三至四次，使其成為成分均勻的鋁合金後，再以氣氛保護急冷旋鑄機將此合金噴製成寬約 10mm 及厚度約 50~80μm 的速凝薄帶。接著，取出部分噴製成薄帶的試片，真空密封於石英管中進行不同時間及不同溫度之熱處理，接著以穿透式電子顯微鏡觀察析出相的成長及變化情形。噴製成薄帶的試片，以微硬度試驗機量測其硬度，並記錄硬度與熱處理時間的關係。最後，分析以上數據，歸納出較佳的合金成份。

表 3. Al-Ti-Zr-Sc 合金成份表

合 金	Ti	Zr	Sc	Al
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})	1.74	1.14		Bal.
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})+0.1wt.Sc	1.74	1.14	0.10	Bal.
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})+0.2wt.Sc	1.74	1.14	0.20	Bal.
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})+0.3wt.Sc	1.74	1.14	0.30	Bal.
Al-5vol.% Al ₃ Sc			2.07	Bal.

結果與討論

實驗中以急冷旋鑄機所噴製的合金中，析出相含量為 1 vol.% 的 Al-1vol.% Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 合金呈現完全固溶狀態，而含 5 vol.% 析出相的 Al-5vol.% Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 合金則有非常少量的條狀 L₁₂ 結構析出物析出於鋁基地內，而沒有達到完全固溶的狀態。這些薄帶經過時效處理之後，析出物含量較少的 Al-1vol.% Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 合金中，析出物比較容易產生相變化而由介穩定態的 L₁₂ 結構變化為穩定態的 DO₂₃ 結構，由於合金中的析出相呈現不穩定狀態，所以本計畫中即排除此析出物含量較少的 Al-1vol.% Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 合金。

經過 TEM 觀察，在噴製狀態(as-spun)的 Al-5vol.%Al₃(Ti_xZr_{1-x})合金薄帶仍有少量的條狀(cellular)之析出物，同時在晶界上亦可觀察到少量的穩定態之 DO₂₃ 結構析出相，但整體而言，此合金薄帶是呈現過飽和的狀態，如圖 1 所示。經過 500°C 下之先期時效(preaging)一小時後之微結構則如圖 2 所示。已經有相當多的 L1₂ 結構的球狀析出物出現於鋁基地上。經過時效處理 Al-5 vol.%之 Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})合金薄帶內 L1₂ 結構析出相在 425°C 下時效處理的成長粗化情形如圖 3 所示。

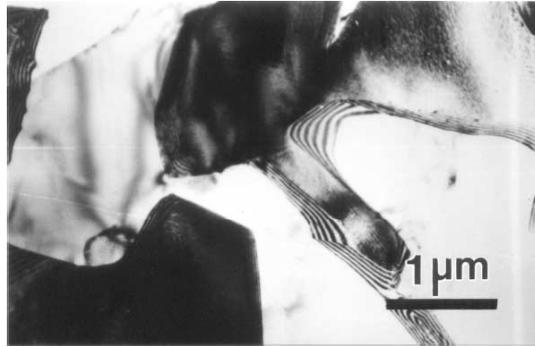


圖 1. 噴製狀態(as-spun)的 Al-5vol.%Al₃(Ti_{0.25}Zr_{0.75})合金薄帶之明視野影像

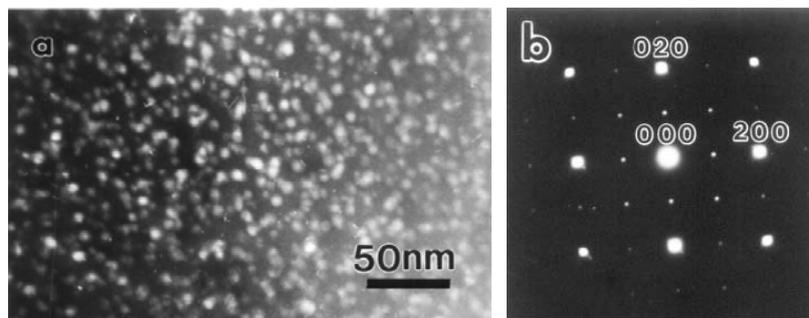


圖 2. (a) Al-5vol.%Al₃(Ti_{0.25}Zr_{0.75})合金經過 500°C 下之先期時效(preaging)一小時後之暗視野影像，可觀察到許多 L1₂ 結構之析出物影像；(b) 所對應之選區繞射圖形。

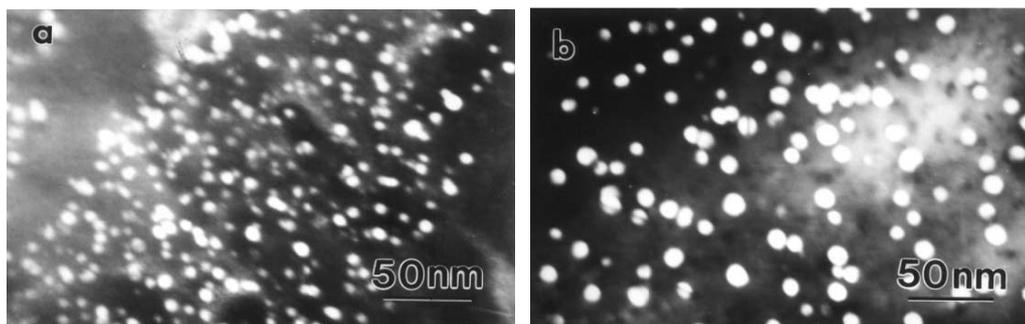


圖 3. Al-5vol.%之 Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})合金於在 425°C 下進行不同時間之時效處理後之暗視野影像：(a) 50 小時，及(b) 400 小時之時效處理。

如前所述，由於析出相的成長現象是屬於 Ostwald ripening [1]，其驅動力就是在於降低析出相與基地之界面積，以降低總界面能。而此種契合性析出相的成長情形是屬於擴散控制的成長機構，亦即是成長速率會依照方程式(1) $r_2^3 - r_1^3 = k(t_2 - t_1)$ 的行為模式進行。表 4 列出一些 L1₂ 結構析出相的成長速率。表中可看出 Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})析出相的成長速率較 Al₃(Ti_{0.25}Zr_{0.75})低。所以此種析出相具有相當高的高溫應用潛力，值得開發成為高溫應用之鋁合金基地內之析出強化相。圖 4 為 Al₃(Ti, Zr)析出相在時效處理後的尺寸分佈曲線，圖中

的曲線為擴散控制下析出相成長的理論分佈曲線，黑色條狀即為析出相的實際分佈圖。

表 4. $L1_2$ 結構析出相於 425 °C 時效處理之成長速率

$L1_2$ phase	k coarsening coefficients (m^3/hr)	alloy composition (wt.%)	
$Al_3(Ti_{0.25}Zr_{0.75})$	3.94×10^{-28}	Al-0.65Ti-3.22Zr *	[ref.27]
$Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$	1.61×10^{-28}	5vol.% precipitates Al-1.74Ti-1.14Zr *	[ref.27]
Al_3Zr	2.49×10^{-26}	5vol.% precipitates Al-0.75Zr *	[ref.12]
$Al_3(V_{0.875}Zr_{0.125})$	1.63×10^{-26}	1vol.% precipitates Al-0.1Zr-0.4V *	[ref.12]
$Al_3(V_{0.725}Zr_{0.275})$	2.26×10^{-26}	1vol.% precipitates Al-0.23Zr-0.34V *	[ref.12]

* Preaged for at 500 °C for 1 hour prior to isothermal aging.

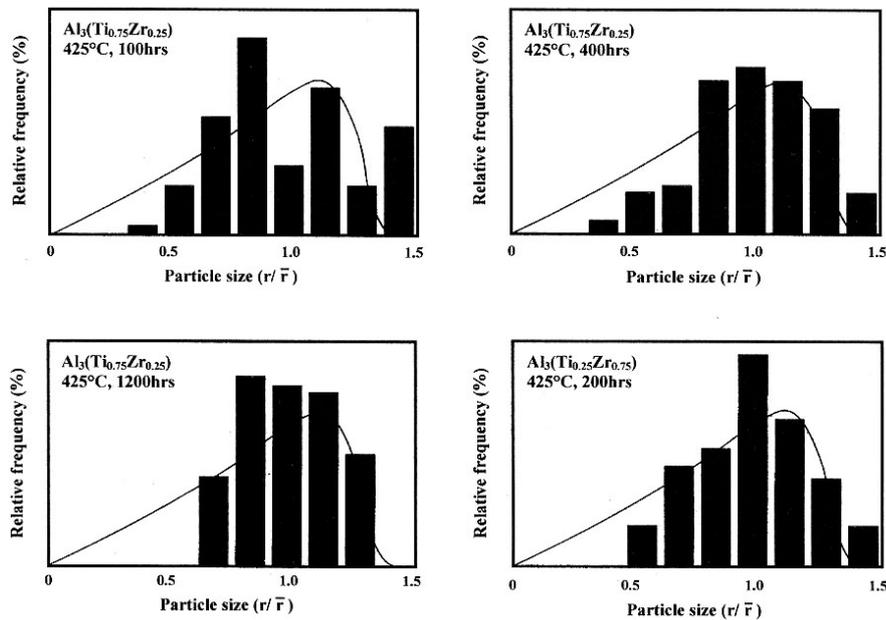


圖 4. $Al_3(Ti, Zr)$ 析出相在時效處理後的尺寸分佈曲線

因為 Al-5vol.% 之 $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金中的析出相比較穩定，所以選擇以此合金為基礎，將 Sc 添加到 Al-5vol.% 之 $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金，同時也依照相同的方式製作 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶，再進行高溫時效處理及特性分析。表 5 為 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在噴製狀態及 500 °C 下先期熱處理 1 小時後之硬度。將其繪製成圖 5 以觀察 Sc 的影響，圖 5 為 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在不同狀態下之硬度與 Sc 含量關係。圖中可看出添加 Sc 可明顯提升噴製狀態下的 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶的硬度。將這些試片施以 500 °C、1 小時之先期熱處理後，未添加 Sc 的 Al-5vol.% 之 $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金薄帶之硬度明顯提升，析出效應已經出現。反觀，添加 Sc 的 Al-5vol.% 之 $Al_3(Ti_{0.75}Zr_{0.25})$ 合金薄帶，其硬度則明顯下降。為了瞭解 Sc 的效應，本研究另以 Al-5vol.% Al_3Sc 合金薄帶進行相同的處理，同樣發現 Al-5vol.% Al_3Sc 合金薄帶在施以 500 °C、1 小時之先期熱處理後，硬度明顯下降。所以，Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在噴製狀態及 500 °C 下先期熱處理 1 小時後之硬度變化情形，明顯受到 Sc 含量的影響。

表 5 為 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在不同狀態下之硬度

合 金	HV (load = 10g)	
	噴製狀態 (as-spun)	500 °C-1hr preaging
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})	51 ± 1	61 ± 1
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})+0.1wt.%Sc	88 ± 6	64 ± 2
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})+0.2wt.%Sc	95 ± 5	78 ± 1
Al-5vol.% Al ₃ (Ti _{0.75} Zr _{0.25})+0.3wt.%Sc	132 ± 10	81 ± 1
Al-5vol.% Al ₃ Sc	107 ± 8	61 ± 1

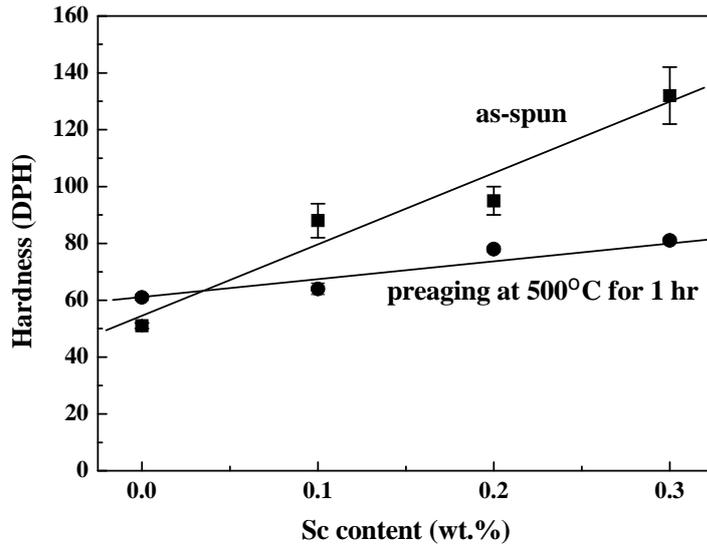


圖 5. Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在不同狀態下之硬度與 Sc 含量之關係

圖 6 為五個 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在 425 °C 下之時效曲線，所有合金薄帶均在 500 °C 下施以先期熱處理 1 小時。Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25}) 合金薄帶在 425 °C 下時效處理 100 小時達到最高值 HV78，接著就是過時效，硬度即向下降低。Al-5vol.% Al₃Sc 合金薄帶在 425 °C 下熱處理之表現則是由 HV61 一直向下降到 HV50，亦即是在此條件下熱處理，對此 Al-5vol.% Al₃Sc 合金無任何時效的效應。而對於 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.%Sc、Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.2wt.%Sc 及 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.3wt.%Sc 等三個合金薄帶而言，以添加 0.1wt.%之 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.%Sc 合金薄帶在 425 °C 下之時效表現較佳，在時效 50 小時候即達到尖峰時效 HV88，高於無添加 Sc 之 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25}) 合金薄帶之尖峰時效 HV78；但是此 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.%Sc 合金薄帶過了尖峰時效後，硬度隨著時效時間之增加快速下降，降幅高於無添加 Sc 之 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25}) 合金薄帶。Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.2wt.%Sc 及 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.3wt.%Sc 等兩個合金薄帶在 425 °C 下之尖峰時效時間亦是 50 小時，與 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.%Sc 合金薄帶相同，但是其尖峰時效硬度不如 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.1wt.%Sc 合金薄帶，同時其過時效後硬度之降幅亦較小。Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25})+0.3wt.%Sc 合金薄帶在 425 °C 下 200~1200 小時後之硬度仍維持在 HV67 左右，在本計畫所有合金中，其過時效(overaging) 硬度是屬於最佳的。綜合以上之結果，可以得知，添加 Sc 對 Al-5vol.% Al₃(Ti_{0.75}Zr_{0.25}) 合金薄帶的效應之加速析出相的出現及成長。

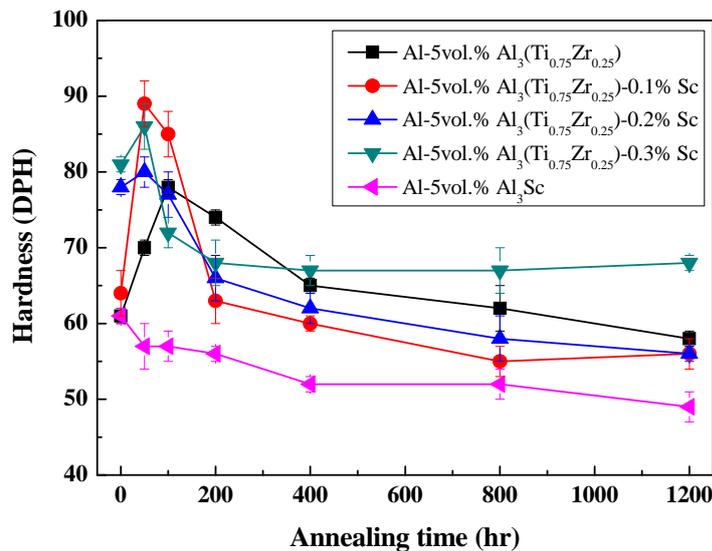


圖 6. Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在 425 °C 下之時效曲線

結論

本計劃之實驗目的在研究開發高溫應用之鋁合金，在鋁合金中尋求一種高溫穩定的析出相，使其在高溫下依然能有析出強化效應，使得鋁合金之應用溫度可以提升，以大幅擴展鋁合金之應用範圍。本計劃以含有 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 析出相的合金為主，亦即是，在 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金中分別添加 0.1wt.%、0.2 wt.% 及 0.3 wt.% 的 Sc，然後觀察 Sc 對此析出相及硬度的影響。主要觀察結果：添加 Sc 可明顯提升噴製狀態下的 Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶的硬度；但是在 500 °C、1 小時之先期熱處理後，未添加 Sc 的 Al-5vol.% 之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶之硬度明顯提升，析出效應已經出現。反觀添加 Sc 的 Al-5vol.% 之 $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶，其硬度則明顯下降。所以，Al-Ti-Zr-Sc 合金薄帶在噴製狀態及 500 °C 下先期熱處理 1 小時後之硬度變化情形，明顯受到 Sc 含量的影響。另外，添加 0.1wt% 之 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})+0.1\text{wt.}\% \text{Sc}$ 合金薄帶在 425 °C 下之時效表現較佳，在時效 50 小時即達到尖峰時效 HV88，高於無添加 Sc 之 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶之尖峰時效 HV78；但是此 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})+0.1\text{wt.}\% \text{Sc}$ 合金薄帶過了尖峰時效後，硬度隨著時效時間之增加快速下降，降幅高於無添加 Sc 之 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶。綜合以上之結果，可以得知添加 Sc 對 Al-5vol.% $\text{Al}_3(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 合金薄帶的效應之加速析出相的出現及成長。

參考文獻

1. R. D. Vengrenovitch, *Acta Metall.*, **30** (1982) 1079
2. C. H. Tsau and J. W. Yeh, *Mater. Chem. and Phys.*, **38** (1994) 258
3. Anil V. Nadkarni, James E. Synk, Paul S. Gilman, and John S. Benjamin in *Metals Handbook*, Vol. 7, Ninth Edition, ASM, 1984, p.710-727
4. A. K. Garg and L.C. De Jonghe, *J. Meter. Sci.*, **28** (1993) 3427
5. C. D. DesForges, *Powder Metallurgy*, **3** (1979) 138
6. J. E. Hack, R.A. Page, and G.R. Leverant, *Metall. Trans. A*, **15A** (1984)1389
7. Y. C. Chen, M. E. Fine and J. R. Weertman, *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, Materials Research Society, **3** (1989) 627

8. Y. C. Chen, M. E. Fine, and J. R. Weertman, *Acta Metall.*, **5** (1990) 771
9. Y. C. Chen, M. E. Fine, J. R. Weertman and R. E. Lewis, *Scripta metall.* **21** (1987) 1003
10. Y. C. Chen, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston, IL. 1988
11. V. R. Parameswaran, J. R. Weertman and M. E. Fine, *Scripta metall.* **23** (1989)147
12. M. S. Zedalis and M. E. Fine, *Metall. Trans. A*, **17A** (1986) 2187
13. M. S. Zedalis and M. E. Fine, *Scripta Metall.*, **17** (1983) 1247
14. M. N. Desmukh, R.K. Pandey and A.K. Mukhopadhyay, *Scripta Metall.*, **52** (2005) 645
15. Kun Yu, Wenxian Li, Songrui Li and Jun Zhao, *Mater. Sci. Eng.*, **A368** (2004) 88
16. Y. Harada and D.C. Dunand, *Scripta Metall.*, **48** (2003) 219
17. Y. Harada and D.C. Dunand, *Acta Mater.*, **48** (2000) 3477
18. S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita and T. G. Langdon, *Acta Mater.*, **50** (2002) 553
19. D. N. Seidman, E. A. Marquis and D. C. Dunand, *Acta Mater.*, **50** (2002) 4021
20. E. A. Marquis and D. N. Seidman, *Acta Mater.*, **49** (2001) 1909
21. J. D. Robson, *Acta Mater.*, **52** (2004) 1409
22. F. J. J. van Loo and G. D. Rieck, *Acta Met.*, **21** (1973) 61
23. G. Brauer, *Z. anorg. Alls. Chem.*, **242** (1939) 1
24. G. Brauer, *Z. F. Elektrochemie*, **49** (1943) 208
25. A. E. Dwight, J. W. Downey and R. A. Conner, Jr., *Acta Cryst.* **14** (1961) 75
26. S. Zhang, J. P. Nic and D. E. Mikkola, *Scripta Metall. Mater.*, **24** (1990) 57
27. Chun-Huei Tsau and Yen-Cheng Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **73** (2002) 111