

固態碳源經高溫真空熱處理後對鎳金屬表面擴散性質之改善

楊立爵、郭庭維、蔡尚維、張騰濞、彭坤增

明志科技大學材料工程系

摘要

碳與鎳易形成 NiC 合金，藉由奈米碳管、人工鑽石以及石墨粉末置於鎳金屬表面，研究高純度碳原子在金屬表面之擴散機制。純鎳真空熱處理溫度 1200°C、2 小時在高溫真空 (5×10^{-3} Torr.) 環境下得到細化合金晶粒之方法，觀察鎳基材橫截面場發掃描式電子顯微鏡圖發現，奈米碳管明顯有擴散深度 400 μm 發生；奈米碳均勻分佈在晶界且有 NiC_x 介金屬化合物產生，形成晶粒直徑小於 100 μm 細晶粒分佈達到細晶粒效果，藉由 TEM 分析可觀察表面有 2 nm 深度的富碳區提供石墨烯成長環境。熱處理過程中，奈米碳管等碳材顆粒可以有效抑制晶粒尺寸的成長，並且在碳材顆粒的擴散滲透之下維持或是提高合金表面材料的強度，以及提高金屬元件的抗疲勞強度；同時碳源也改變了型態並且以石墨烯特性存在。石墨烯確實可改善鎳金屬之導電性質，純度相對於金屬的細晶粒結構特性有其正相關性。

1. 前言

現有技術對鎳基合金之晶粒細化處理是透過給予高溫熱理之後加工而使之再結晶，連串熱作與冷作交互作用以降低再結晶溫度。過程中，高溫熱處理雖然可消除合金的內應力，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，晶粒的尺寸增加導致材料的機械強度劣化，容易因外加應力而加速晶界氧化或者會因潛變 (Creep) 導致使晶粒間破裂 (Crack) [1]。應用於航太工業的渦輪引擎、石化工業、汽車工業引擎及高溫模具等等，常被要求須要具有高強度、高硬度、耐磨耗、耐熱腐蝕及輕量化等性能；由於一般鋼鐵材料在高溫的環境中使用，機械性質會快速退化，因此在 1930 年後超合金 (耐高溫) 材料 [2-4] 被開發出來。為使材料不因熱處理而產生的裂化行為，嘗試其他細化合金晶粒之方法，簡單地透過鋪陳奈米碳管等碳材顆粒於合金之表面之後，將合金進行加溫，使得合金表面的因晶粒成長受到抑制而呈現細化現象。

Libera [5] 指出鎳表面非常容易沉積析出碳原子，在高溫下，沉積的石墨碳原子可利用過渡元素的催化作用自行修復聚集。利用奈米碳管置於高真空下加熱到 1300°C，當表面的碳原子層蒸發後，碳原子會因為鎳原子的催化作用鍵結進而形成碳-碳鍵結，而在表面可能形成磊晶石墨烯 (Epitaxial graphene, EG)。因長時間且高溫的作用下，碳會因擴散而深入鎳基材形成

細晶粒的現象。鎳基材上沉積碳原子分為三個階段：首先是鎳基材的處理，鎳基材會受到真空高溫的影響，形成具有粗糙度的多晶鎳。

第二階段則是鋪陳的奈米碳管與鎳表面作用，碳原子會被鎳表面吸附，雖然鎳基材為多晶結構，但因為鎳 (111) 與石墨擁有極佳的晶格匹配性，因此會在鎳 (111) 面上形成石墨化結構，而在鎳基材其他晶面上則會形成非晶碳，當熱處理時間增加非晶碳原子會與鄰近的石墨結構膜一起沿著鎳基材 (111) 面連結成長；第三階段則是冷卻過程，由於石墨與鎳的熱膨脹係數不同，產生了熱應力。實驗著眾於不同碳源 (奈米碳管、石墨以及人工鑽石) 對金屬材料熱擴散效果的討論所以不對熱應力的影響多所討論。本文主要探討固態碳源經高溫真空熱處理後對鎳金屬表面抑制晶粒成長與改善鎳金屬之導電性質。

2. 實驗方法

對所要進行晶粒細化之合金表面，透過均勻鋪陳的方式，將碳材顆粒直接散佈於合金表面。選擇奈米碳管 (Carbon Nanotube, CNT)、人工鑽石粉末與石墨粉末。細化金屬的使用選擇純鎳。將散佈碳材顆粒之金屬移至高溫真空管狀爐當中進行熱處理。根據相圖比對合金熔點位置，進行高溫熱處理，為達到奈米碳管或碳材均勻擴散的目的，實驗設計皆持溫加熱兩小

時後爐冷為設計基準，升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。熱處理後進行拉曼光譜、X-Ray (PAN analytical X' Pert-Pro MPD) 低角度繞射分析晶體結構、與相的鑑定，場發SEM (JSM-6701F) 對其表面形貌進行掃描，高解析度透射電子顯微鏡 (HRTEM, Philips, FET TECNAI G2 20) 對橫截面進行微結構分析與霍爾效應量測電阻率與導電率[6]與微小維克氏硬度分析，實驗方法如圖1所示。



圖1 實驗製備與分析流程圖

3. 結果與討論

3-1 表面形貌與拉曼光譜分析

一般都將鎳定位成催化劑在典型的溫度製程下成長奈米碳管[7-9]，造成催化劑與基材反應，會在催化劑層與基材之間加一層阻障層，防止金屬催化劑的擴散，可得到百分之百良率的碳管，一般而言，都是以 SiO_2 、 TiN 、 TaN 當阻障層[10]。若以此類金屬做為材料的催化劑應可促進細晶粒的生成，此為研究的起始點。

由C-Ni相圖[11]發現 $\text{Ni}/(\text{C}+\text{Ni})$ 最高飽和濃度為0.9 mole。ASTM Handbook[12]，鎳熔點為 1455°C ，分別鋪陳奈米碳管、石墨與人工鑽石的影響：藉由高溫由表面擴散到鎳材，因此在真空熱處理，升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加熱溫度 1200°C 、持溫2小時。圖2場發掃描式電子顯微鏡觀察(a)鎳表面與奈米碳管交互影響，(b)橫截面晶粒分佈的情況，奈米碳管擴散深度 $800\mu\text{m}$ 且奈米碳均勻分佈在晶界，(c)形成晶粒直徑小於 $100\mu\text{m}$ 細晶粒分佈達到細晶粒效果。未受奈米碳管擴散影響區域，明顯因高溫而使經歷成長而變大，量測圖(c)小

晶粒直徑 $<100\mu\text{m}$ 分佈均勻，相對於因高溫而使晶粒變大部分其直徑 $>200\mu\text{m}$ 。

一般碳材料在拉曼光譜上有一些明顯的特性光譜：鑽石結構的 sp^3 混成軌域與其他四個碳原子所組成的C-C鍵振動的拉曼光譜線位置在 1332cm^{-1} ；晶型石墨結構的 sp^2 混成軌域組成，其C-C及C=C鍵振動的拉曼光譜線位置各在 1350cm^{-1} (D peak，又稱二階雙共振拉曼散射)及 1580cm^{-1} (G peak，又稱為一階共振拉曼散射)，另外，石墨烯還有個特性譜線在 2700cm^{-1} (2D peak，也是屬於二階雙共振拉曼散射)位置[13]。圖3為Ni表面鋪陳奈米碳管熱處理後拉曼光譜圖，可以明顯在 1339 ， 1584 以及 2663cm^{-1} 有明顯的碳峰值，表示擴散的碳源以石墨烯的形態存在，石墨烯主要是看D峰、2D峰及G峰，而圖3的拉曼光譜符合上述的峰值，說明碳固溶在基材內與圖2說明相互應。

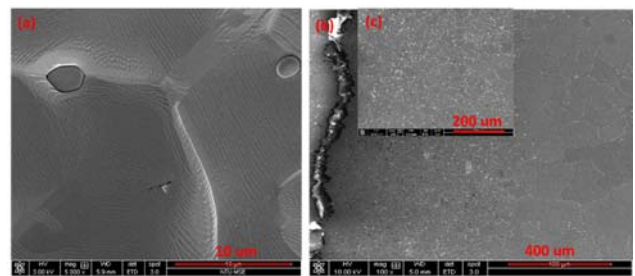


圖2 鎳表面鋪陳奈米碳管熱處理後場發掃描式電子顯微鏡圖(a)表面(b)橫截面(c)圖(b)細晶粒放大

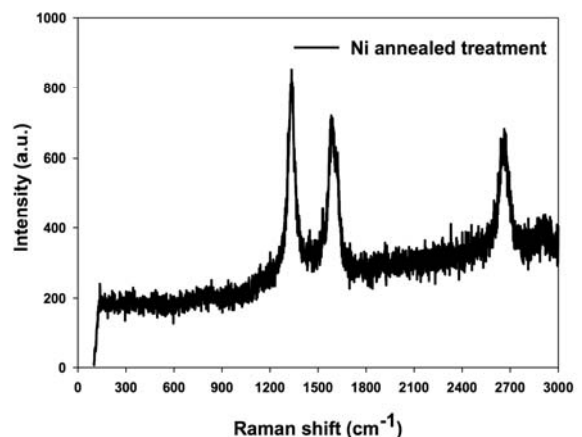


圖3 為鎳表面鋪陳奈米碳管熱處理後表面拉曼光譜圖

圖4為鎳表面鋪陳石墨燒結 1200°C 、持溫2小時後場發掃描式電子顯微鏡觀察圖，圖(a)表面少量的石墨

在表面形成較大的晶粒區塊而圖(b)形成細晶粒區域並不明顯且深度不深。觀察圖(a)晶粒附近的紋路與奈米碳管表面場發掃描式電子顯微鏡圖譜相似，只是紋路有些差異，主因是石墨的結構與奈米碳管的結構不同所導致的現象，並有石墨粉末的殘留且有大塊石墨團聚現象發生。

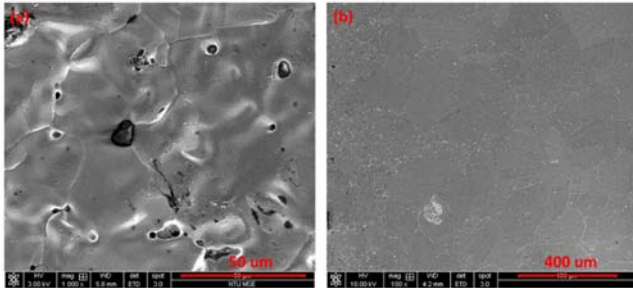


圖4 鎳表面鋪陳石墨熱處理後FE-SEM圖 (a)表面(b)橫截面

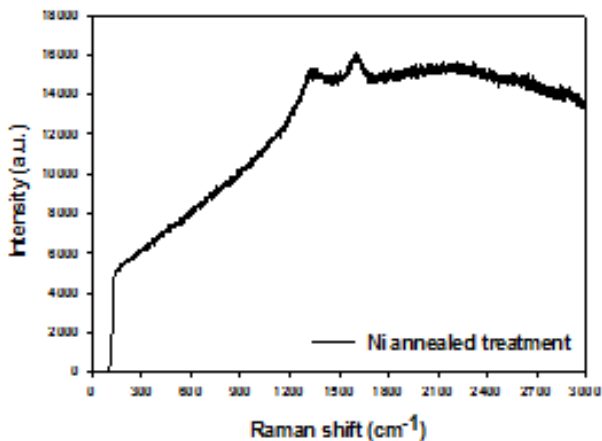


圖5 鎳表面鋪陳石墨熱處理後表面拉曼光譜圖

圖5為鎳表面鋪陳石墨熱處理後表面拉曼光譜圖，雖然強度不強但仍可在1582以及1334.5 cm^{-1} 有碳峰值，說明碳的確固溶在基材內與圖4說明相互應，奈米碳管與石墨對於鎳相互比較，可知道鎳對於石墨的反應遠不及對奈米碳管，其原因除碳純度遠不及CNT外另一原因是石墨化碳原子較大擴散速率較慢。

圖6為Ni表面鋪陳人工鑽石1200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫2小時後場發掃描式電子顯微鏡觀察圖，圖(a)表面多量的人工鑽石在表面形成不均勻表面，說明人工鑽石並不會跟鎳基材反應而殘留在表面，拉曼圖譜無很明顯的碳圖譜產生，經稍微抖動之後，表面的碳很輕易因抖動而脫

落，另由圖(b)形成細晶粒區域完全不明顯無晶粒細化。

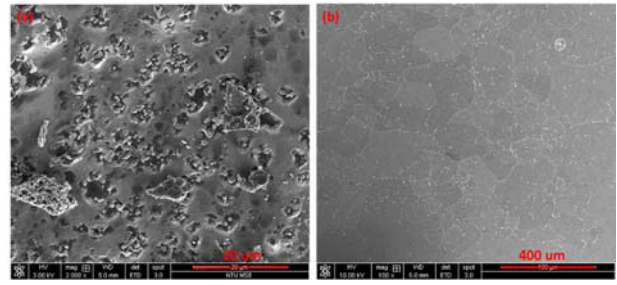


圖6 鎳表面鋪陳人工鑽石粉熱處理後FE-SEM圖(a)表面(b)橫截面

如圖6所示推論，鑽石因碳的純度不高而無法與鎳共溶，以下的實驗就不再使用鑽石為變因之一。由鎳與不同碳源在固定溫度與固定持溫時間下所得細晶粒細化的程度可以從上述場發掃描式電子顯微鏡圖與X光繞射圖中可得知：以奈米碳管晶粒細化效果最為優良，同時產出之磊晶石墨烯之品質亦為最佳，故其後實驗以鎳滲奈米碳管為主，針對其為結構進行檢測，碳源的純度與鎳反應呈正相關。即，鎳形成細晶粒程度大小依序為奈米碳管>石墨>人工鑽石。

3-2 X光繞射光譜分析

圖7鎳表面鋪陳不同碳源熱處理後X光繞射圖譜分析，純鎳的部分有三支較為明顯的峰值，其中在45 $^{\circ}$ 有(111)晶面，而 NiC_x 的結晶相中在約30 $^{\circ}$ 有(111)晶面有優選結晶面，可解釋鎳與碳形成了介金屬化合物，可推測在微觀結構上鎳與碳的排列應該是相當整齊的，鎳(111)與石墨烯擁有極佳的晶格匹配，本實驗選用鎳催化後金屬在表面鋪陳奈米碳管使其進行熱處理達到碳擴散至金屬薄膜的目的，抑制金屬表面之晶粒成長，同時達到強化效果。確認此一現象可由TEM橫截面觀察顯示。鎳-奈米碳管或鎳-石墨熱處理之後皆有相同的結晶相，比較不同的是鎳-石墨的結晶特性優於鎳-奈米碳管，另外，鎳-人工鑽石對於 NiC_x 的結晶特性相對於前二者的強度明顯不足的現象。

3-3 HRTEM圖譜分析

碳源利用擴散的方式進入鎳基材，而多數的碳源與鎳在表面形成介金屬化合物，整齊的排列再一起；而過量滲入鎳金屬的碳源則發生析出硬化，黑色部分為碳均勻排列與場發掃描式電子顯微鏡圖相同，明顯

知其碳的大小約3.53nm如圖8所示。可以觀察鎳與碳的
 在在鎳基材仍存在結晶特性奈米碳點分佈均勻在基
 材內，對於電性的量測可增加導電性降低電阻率。

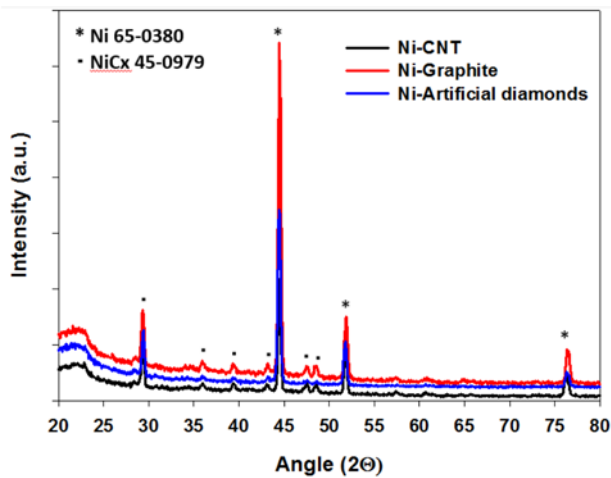


圖7 鎳表面鋪陳不同碳源熱處理後X光繞射圖譜

抑制了鎳金屬的晶粒成長。從圖9高倍率中清楚的
 看見，鎳金屬與碳源排列的方向一致，形成介金屬化
 合物。圖中說明表面富碳深度為2nm，且鎳擴散後之晶
 面間距為0.2nm，藉由溫度與時間擴散現向下延伸，雖
 為介金屬化合物但仍以結晶形式存在。

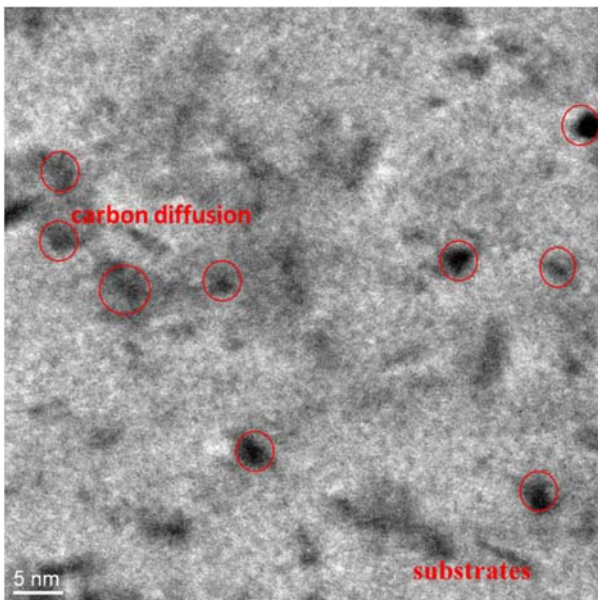


圖8 鎳鋪陳奈米碳管熱處理後，TEM圖譜

3-4 霍爾效應

表1利用霍爾效應，便可測得電阻率，藉由公式 $\sigma = 1/\rho$ 導出導電率。單純比較熱處理及未熱處理，兩者

之間並沒有太大的變化。但當滲碳熱處理完後，可測
 得電阻率的下降。證明了擴散至金屬表面的碳材有效
 地提升了金屬鎳的導電性質。

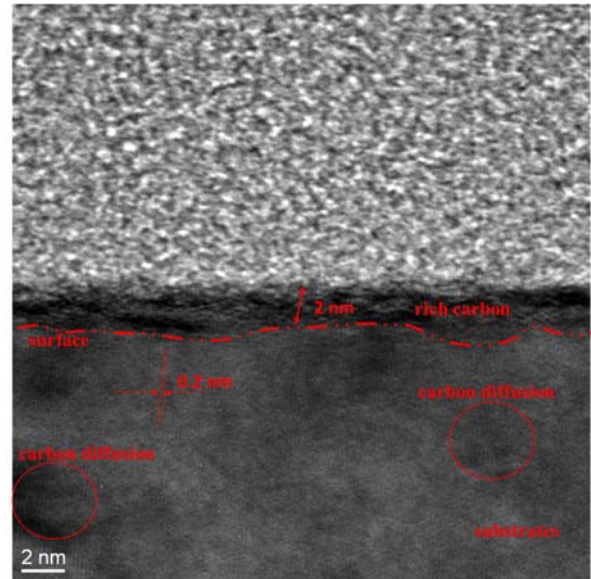


圖9 鎳鋪陳奈米碳管熱處理後表面TEM圖譜

表1 霍爾效應之電阻率/導電率

	鎳滲碳熱處理	鎳熱處理	金屬純鎳
電阻(Ohm/m)	3.807×10^{-6}	4.397×10^{-6}	4.41×10^{-6}
導電率($S \cdot m^{-1}$)	2.627×10^5	2.274×10^5	2.268×10^5

3-5 維小維克氏

表2利用微小維克氏荷重使用100克停留時間10
 秒使之產生塑性型變後進行測量硬度值，一般情況下的
 純金屬鎳，較為堅硬；而進行一般的退火處理硬度
 值變低，這是因為退火過程中因晶粒成長變大，導致
 熱處理完後硬度值變小。滲碳熱處理後硬度值有些許
 的上升，證明了發掃掃式電子顯微鏡圖中所描述的抑
 制了晶粒成長，達到強化金屬表面的效果。

表2 維小維克氏硬度值

	鎳滲碳熱處理	鎳熱處理	金屬純鎳
HV	22.4	16.99	55.34

此法除在晶粒細化之餘，使得合金素材或元件表
 面更為緻密而降低微縮孔的存在比例，均質性也同時
 提高，因此讓加工後的合金具有更高的應用價值；然
 而此作法不需要經過壓延處理，因此所獲得之合金將

不限於平板或是薄片，因此成品的應用範圍上，有更佳的靈活性推論可應用於多種合金。

此外碳源以石墨烯的方式存在於晶粒間，不僅抑制晶粒成長達到機械性質的強化，同時還提升了金屬鎳的導電性質；因石墨烯各方面的性質都相當優良，不論是導熱、導電、抗腐蝕能力等等，可推論是石墨烯不僅只能提升導電這部分的性質，還可以強化導熱、抗腐蝕等能力。

4. 結論

加溫熱處理的過程中，合金素材或元件的內應力會獲得有效的消除，但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，導致材料的機械強度因晶粒的尺寸增加而劣化；散佈不同碳材顆粒後，碳材顆粒可以有效抑制晶粒尺寸的成長，讓晶粒細化之結果得以實現。利用過渡金屬在高溫熔融時產生的催化機制，當金屬因高溫由固態轉為液相時，熔點較高且比重較輕的石墨會先被熔融分解成碳原子狀態固溶至過渡金屬內，由於熔解過多的碳於過渡金屬液中產生過飽和現象，而析出的石墨往表面移動懸浮聚集，同時因高溫擴散產生鍵結，發生有規則性的重組排列部分碳材顆粒也會滲入此些晶粒的結構之間隙強化其強度。透過高溫真空管狀爐進行熱處理約兩個小時之後，進行冷卻而讓晶粒細化後的合金回復到室溫。冷卻完畢該些自高溫真空管狀爐熱處理之的合金之後，接著再將其表面上多餘殘留之碳材顆粒移除，即可獲得所欲取得之成品。

5. 參考文獻

- [1] 王碩銘，1994，民國 83 年，潛變-破裂動態可靠度退化模式之探討，碩士論文，國立中央大學。
- [2] C. T. Sims and W. C. Hagel, *Superalloys*, New York: John Wiley & Sons, 1973.
- [3] W. F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, Taiwan: McGraw-Hill Education, 1993, pp. 515-518.
- [4] W. H. Jiang, H. R. Guan and Z. Q. Hu, "Effects of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a directionally solidified cobalt-base superalloy," *Materials Science and Engineering*, vol. 271, 1999, pp. 101-108.

- [5] J. A. Libera and Y. Gogotsi, "Hydrothermal synthesis of graphite tubes using Ni catalyst", *Carbon*, vol. 39, 2001, p.1307-1318.
- [6] E. H. Putley, 1968, *The Hall effect and semiconductor physics*, Dover Publications, New York.
- [7] Bower C, Zhou O, Zhu W, Werder D.J., Jin S, "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, Vol. 77 (17), pp. 2767-2769, 2000
- [8] Sohn J I, Choi C-J, Lee S and Seong T-Y, "Growth behavior of carbon nanotubes on Fe-deposited .001. Si substrates", *Applied Physics Letters*, 78 (2001)
- [9] Teo K B K, Chhowalla M, Amaratunga G A J, Milne W I, Hasko D G, Pirio G, Legagneux P, Wyczisk F and Pribat D, "Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon", *Applied Physics Letters*, 79 (2001), 1534
- [10] A. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, and S. Jin, "In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics", *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000), 3813
- [11] Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics. May 28, 2013. PhaseDiagram-Web. Available at: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=C-Ni.jpg&dir=BINARY Accessed 11 October 2014.
- [12] Hugh Baker Editor, *ASTM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams*
- [13] Andrea C. Ferrari, John Robertson 編，譚鈞恒，李峰，成會明譯，*碳材料的拉曼光譜：從納米管到金剛石*，北京市：化學工業出版社，2007，第1-36頁