

高溫真空熱處理對奈米碳管於銅、鈷、鎳及錫鈹合金晶粒細化的影響

*,#彭坤增 #楊立爵 #楊朝越
明志科技大學材料工程學系

高純度碳原子在不同金屬表面擴散，高溫真空(5×10^{-3} Torr.)管狀爐冷使碳原子有足夠時間擴散至金屬基材內。以此特性將奈米碳管置於銅、鎳、鈷及錫鈹合金表面，製備合金細化晶粒之方法；觀察金屬橫截面被奈米碳管擴散深度發現：黃銅真空熱處理溫度 900°C 、2小時，擴散深度 $750\mu\text{m}$ ，奈米碳均勻分佈在擴散層且不與黃銅固溶；錫鈹合金熱處理溫度 110°C 、2小時，擴散深度 $600\mu\text{m}$ 奈米碳亦不與合金相互固溶；純鎳真空熱處理溫度 1200°C 、2小時，擴散深度 $800\mu\text{m}$ ，奈米碳均勻分佈在晶界且有 NiC_x 固溶相產生，形成晶粒直徑小於 100nm 細晶粒分佈。研究發現在熱處理過程中，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提高合金表面材料的強度，提高金屬元件的抗疲勞強度，對於不同的金屬對碳的反應也不相同，碳源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因潛變(creep)致使晶粒間破裂(crack)。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[1]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。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(poly crystallization)；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沿著鎳基材(111)面連結成長；第三階段則是冷卻過程時，由於石墨與鎳的熱膨脹係數不同，產生了熱應力。實驗在於不同碳源(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有所討論。

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。細化金屬的選擇有錫(50wt.%)鈹(50wt.%)合金、純鎳、S45C 碳鋼、純鈷及64 黃銅合金。將散佈碳材顆粒之合金移至高溫真空管狀爐當中進行熱處理。查考欲進行熱處理的相圖比對合金熔點位置，選擇適當的熱處理溫度進行高溫熱處理，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爐冷為設計基準，升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

對滲碳後的材料做微小維克氏硬度(Mitutoyo, Vicker Hardness HM)量測，對鎳與錫鈹合金荷重調整為10克；其他金屬如銅、鐵與鈷則荷重調整為100克。改變荷重其主因是為量測細晶粒與大晶粒的硬度而調整。

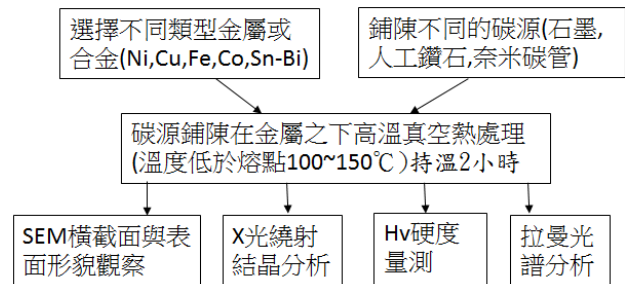


圖1 實驗製備與分析流程圖

3. 結果與討論

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液內，由於熔解過多的碳於過渡金屬液中產生過飽和現象，而析出的石墨在表面移動懸浮聚集，同時因高溫擴散產生鍵結，發生有規則性的重組排列；接著由高溫冷卻到室溫時，原本懸浮於過渡金屬液表面的石墨將在合金之表面形成連續石墨薄膜，而金屬內

部因碳材擴散形成一定厚度的晶粒細化層。

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塊材或薄膜合金，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。

3.1 Ni 與碳源的影響

先備知識得知，鐵、鈷、鎳 [2-4] 為催化劑在典型的溫度製程下成長奈米碳管，會造成催化劑與基材反應，因此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 SiO₂、TiN、TaN 當阻障層 [5]。若以此類金屬做為材料的催化劑應可促進細晶粒的生成，此為本研究的起始點。

由 C-Ni 相圖發現 Ni/(C+Ni) 最高飽和濃度為 0.9 mole [6]。ASTM Handbook [7]，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，真空熱處理、升溫速率 10°C/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) 是橫截面晶粒分佈的情況，奈米碳管擴散深度 800um 且奈米碳均勻分佈在晶界，(c) 是形成晶粒直徑小於 100um 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 < 100um 分佈均勻，相對於因高溫而使晶粒變大部分其直徑 > 200um。

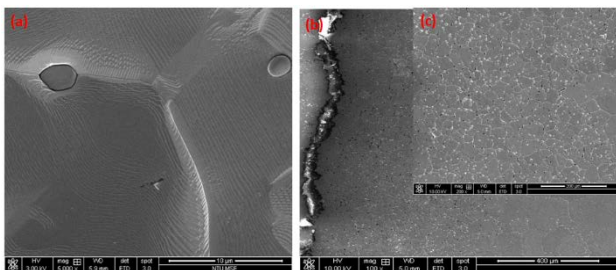


圖 2 鎳表面鋪陳奈米碳管熱處理後 (a) 表面 (b) 橫截面 (c) 表面細晶粒放大 場發掃描式電子顯微鏡圖

一般碳材料在拉曼光譜上有一些明顯的碳特性譜線：鑽石結構的 sp³ 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 1332 cm⁻¹；晶型石墨結構的 sp² 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 1350 cm⁻¹ 及 1580 cm⁻¹，另外，石墨烯特性譜在 2700 cm⁻¹ 位置 [8]。圖 3 為鎳表面鋪陳奈米碳管熱處理後拉曼光譜圖，在 1339、1584 以及 2663 cm⁻¹ 有明顯的碳峰值，說明碳固溶在基材內

與圖 2 說明相互應。實驗數據雖與標準圖譜有一些誤差，可能的原因是實驗未做標準碳的位移校正所致。

微小維克氏硬度計分別對純鎳、奈米碳管擴散形成細小晶粒與內部因熱處理所形成之大晶粒，量測其硬度，純鎳 Hv(原始)=304.89，奈米碳管分別是 Hv(小晶粒)=28.75；Hv(大晶粒)=42.88。小晶粒的硬度小於內部的大晶粒，此部分應用於濺鍍鎳靶材與機械的超塑性加工材料選擇。

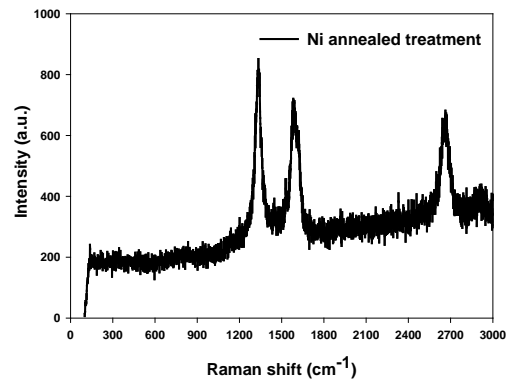


圖 3 為鎳表面鋪陳奈米碳管熱處理後表面拉曼光譜圖

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，只是表面紋路有些差異，並有石墨粉末的殘留。

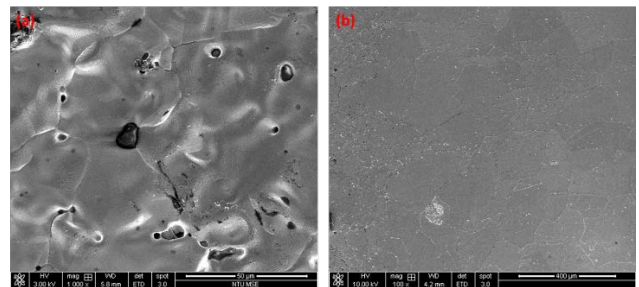


圖 4 鎳表面鋪陳石墨熱處理後 (a) 表面 (b) 橫截面 場發掃描式電子顯微鏡圖

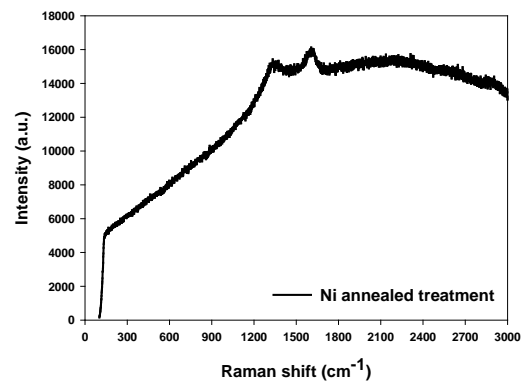


圖 5 鎳表面鋪陳石墨熱處理後表面拉曼光譜圖

圖 5 為鎳表面鋪陳石墨熱處理後表面拉曼光譜圖，明顯在 1582 及 1334.5 cm^{-1} 有明顯的碳峰值，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。

微小維克氏硬度計分別對石墨擴散形成細小晶粒，與內部因熱處理所形成之大晶粒，量測其硬度分別是 $Hv_{(小晶粒)}=15.86$ ； $Hv_{(大晶粒)}=20.89$ 。外部小晶粒的硬度小於內部的大晶粒的硬度，應用性與奈米碳管擴散至鎳基材相同，但石墨形成細晶粒的驅動力則小於奈米碳管對鎳的反應。

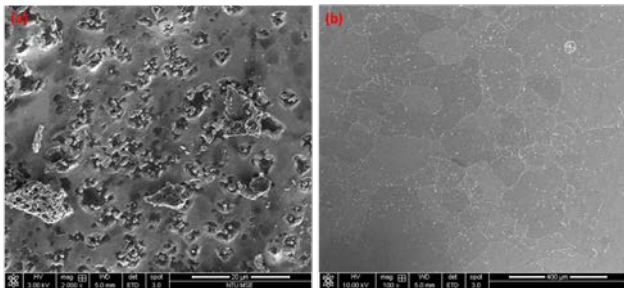


圖 6 鎳表面鋪陳人工鑽石粉熱處理後(a)表面(b)橫截面場發掃描式電子顯微鏡圖

圖 6 為鎳表面鋪陳人工鑽石 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，人工鑽石與鎳基材並無固溶之現象，另由圖(b)形成細晶粒區域完全不明顯推論無晶粒細化。因此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推論，碳源的純度與鎳反應呈正相關。即，鎳形成細晶粒的程度，奈米碳管>石墨>人造鑽石。微小維克氏硬度計分別對人工鑽石擴散形成細小晶粒與內部因熱處理所形成之大晶粒量測其硬度分別是 $Hv_{(小晶粒)}=16.24$ ； $Hv_{(大晶粒)}=16.63$ 。內部小晶粒的硬度與內部的大晶粒硬度無很大差異，人工鑽石對鎳的影響並不明顯，更加確認以下的實驗不將人工鑽石列為變異參數。

3.2 S45C 與碳源的影響

由 C-Fe 相圖發現 $\text{Fe}/(\text{C}+\text{Fe})$ 最高飽和濃度為 0.82 mole [6]。圖 7 是 S45C 熔點為 1460 $^{\circ}\text{C}$ ，為讓所鋪陳的奈米碳管、石墨藉由高溫由表面擴散到鋼材，真空熱處理、升溫速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加熱溫度 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、持溫 2 小時。由場發掃描式電子顯微鏡觀察奈米碳管與石墨的擴散效果並不如預期，充分擴

散在鋼材表面，此法與傳統的表面固體滲碳最大的不同在於真空熱處理，因真空可避免空氣中的氧與碳作用而形成 CO_x ，傳統固體滲碳法為將鋼材加熱至沃斯田鐵相，藉由碳原子跟鋼材表面交互擴散形成插入式的固溶體而使鋼材表面硬化。由圖(a)觀察，S45C 鋼材受高溫後爐冷造成晶粒粗大波來鐵；比較圖(b)的奈米碳管表面滲碳與(c)的石墨表面滲碳，明顯觀察出奈米碳管使晶粒細化程度高於石墨，這兩種方法皆可達到細化的目的，相較於傳統固體表面滲碳可以減少 CO_x 的產生造成空氣的危害。

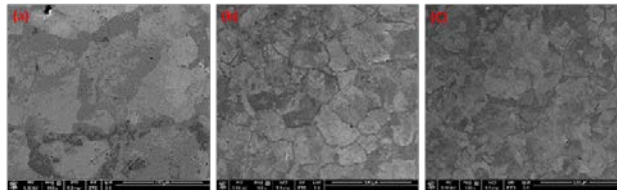


圖 7 S45C 表面鋪陳不同碳源熱處理後橫截面觀察(a)未鋪陳碳源熱處理(b)奈米碳管(c)石墨 場發掃描式電子顯微鏡圖

微小維克氏硬度計對未加熱 $Hv_{(原始)}=127.12$ 與分別加入奈米碳管熱處理的硬度值分別為 $Hv_{(外部)}=129.82$ ； $Hv_{(內部)}=113.65$ 、石墨熱處理的硬度值分別為 $Hv_{(外部)}=153.17$ ； $Hv_{(內部)}=136.97$ 。奈米碳管與石墨相對於原始硬度皆有提升，機械性質與傳統熱處理相同趨勢，滲奈米碳管與石墨對 S45C 硬度明顯提升。

3.3 黃銅與奈米碳管的影響

ASTM Handbook [7]，黃銅熔點為 1100 $^{\circ}\text{C}$ ，為讓所鋪陳的奈米碳管可藉由高溫由表面擴散到黃銅底材，真空熱處理、升溫速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加熱溫度 900 $^{\circ}\text{C}$ 、持溫 2 小時。由圖 8 之場發掃描式電子顯微鏡觀察奈米碳管均勻擴散在表面且深度 750 μm 。且未受奈米碳管擴散影響區域，明顯因高溫而使晶粒成長而變大。圖(a)為原始黃銅表面顯微鏡觀察，晶粒細小而存有許多因冷加工而存在的晶界缺陷。

黃銅對碳完全不固溶，高溫時銅含量較高的合金可以完全達到熔融液態狀，且黃銅合金與石墨的比重差異，理論來說石墨幾乎完全漂浮在熔融合金液表面，內部並沒有石墨的存在，然而圖(b)實驗驗證當黃銅表面鋪陳奈米碳管時奈米碳管會固溶於黃銅內部，是在於奈米碳管的活性優於黃銅，且形成插入式固溶體與黃銅表面增加硬度。但心部仍維持較大的晶粒結構，圖(a)心部仍維持較大晶粒且具方向性，其原因是黃銅在製備過程中屬於冷加工壓延造成晶粒方向一致。

黃銅微小維克氏硬度 $Hv=47.34$ 。分別對石墨擴散形成細小晶粒與內部因熱處理所形成之大晶粒量測其硬度分別是

$Hv_{(小晶粒, 外部)}=16.14$; $Hv_{(大晶粒, 內部)}=31.78$, 此特性適合超塑性的表面加工方式進行。

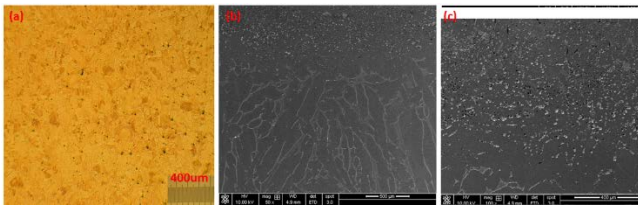


圖 8 黃銅表面 OM 光譜(a) 鋪陳奈米碳管熱處理後(b)橫截面(c)橫截面細晶粒放大場發掃描式電子顯微鏡圖

圖 9 為黃銅表面鋪陳奈米碳管熱處理後拉曼光譜圖，可以明顯在 1326、1592.7 以及 2647.6 cm^{-1} 有明顯的碳峰值，說明碳的確溶在基材內與圖 8(c)說明相互應。

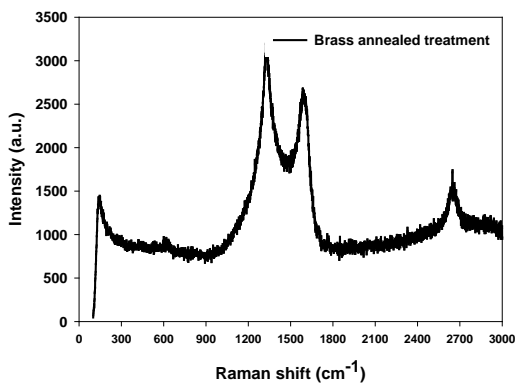


圖 9 黃銅表面鋪陳奈米碳管熱處理後表面拉曼光譜圖

3.4 錫鈹合金與奈米碳管的影響

傳統錫-鈹合金應用於無鉛焊錫的焊接材料上，材料受熱所衍生熱疲勞與潛變關係其機械性質可靠度正相關，為增加其機械性質所以添加第三元的鋅或銀等元素來增強其機械性質。但錫-鈹合金的低熔點特性不應添加第三元或第四元合金而使熔點變高。

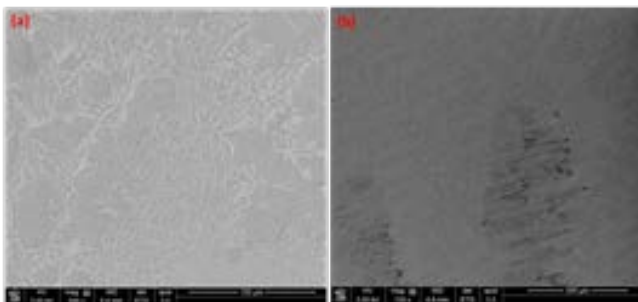


圖 10 錫鈹合金表面鋪陳奈米碳管(a)橫截面細晶粒(b)放大觀察場發掃描式電子顯微鏡圖

ASTM Handbook [7], 50wt.%Sn-50wt.%Bi 合金熔點為 139 $^{\circ}C$ ，為讓所鋪陳的奈米碳管可藉由高溫由表面擴散到錫-鈹合金，如圖 10(a)橫截面細晶粒(b)放大觀察所示，因此在真空熱處理，升溫速率 10 $^{\circ}C/min$ ，加熱溫度 110 $^{\circ}C$ 、持溫 2 小時。由場發掃描式電子顯微鏡觀察奈米碳管分散不均勻

擴散在表面且擴散最長深度 600 μm 。且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。目前工業界無鉛焊料所選擇的熱門合金為 Zn-Sn-Cu-Bi 或 Sn-Ag-Cu-Bi 材料，添加鈹含量不同對於抗剪強度性質有其正相關的影響。圖 11 為錫-鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後拉曼光譜圖，可以明顯在 2335.79 以及 2647.27 cm^{-1} 有明顯的碳峰值，說明碳並不固溶在基材內形成合金與圖 10 說明相互應。微小維克氏硬度計分別對奈米碳管擴散形成細小晶粒與內部因熱處理所形成之大晶粒量測其硬度分別是 $Hv_{(小晶粒, 外部)}=20.34$; $Hv_{(大晶粒, 內部)}=23.0$ ，兩者之間的硬度差並不明顯。

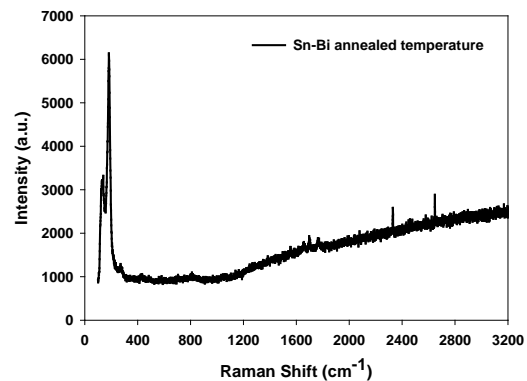


圖 11 錫鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後表面拉曼光譜圖

3.5 純鈷與碳源的影響

由 C-Co 相圖發現 Co/(C+Co)最高飽和濃度為 0.88 mole [6]。前述所言，鐵、鈷、鎳為催化劑在典型的溫度製程下成長奈米碳管，若在鈷表面鋪陳奈米碳管或石墨使碳在真空高溫下滲入鈷底材。

ASTM Handbook [7]，鈷熔點為 1495 $^{\circ}C$ ，為讓所鋪陳的奈米碳管或石墨可藉由高溫由表面擴散到鈷基材，因此在真空熱處理、升溫速率 10 $^{\circ}C/min$ ，加熱溫度 1200 $^{\circ}C$ 、持溫 2 小時。由場發掃描式電子顯微鏡觀察石墨完整擴散在 Co 金屬內且呈現多層次分佈呈現多層次，而奈米碳管與石墨均勻擴散在鈷金屬內且具細晶粒的效果。

圖 12(a)觀察到有三層的結構，層與層之間有很明顯的界面所區隔，靠近外表面的第一層細晶粒區域深度為 125 μm ；中間柱狀晶層的厚度為 300 μm ；圖(b)則石墨均勻分散在 Co 底材。

鈷表面鋪陳不同碳源受擴散梯度的影響，梯度的形成主要受碳擴散和高溫與內層 Co 晶粒長大，溶解在液相中的 η 相與擴散進來的 C 原子發生分解反應[9]，為了降低系統的自由能，在表層液相中碳濃度梯度的作用下， η 相分解出的鈷原子開始向內層遷移並與溶解於液相中的碳原子結合形

成 Co-C 化合物，並在表層鈷顆粒上析出使表面的鈷晶粒細化。碳原子向合金表面遷移留下的體積缺陷被液相鈷所填補。

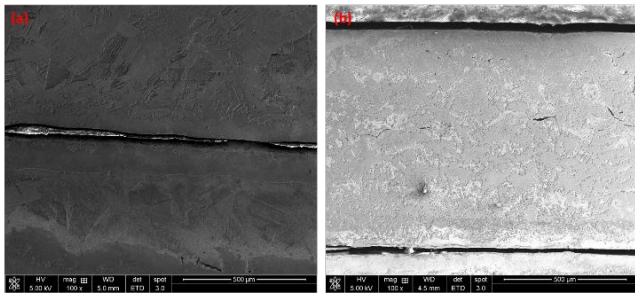


圖 12 鈷表面鋪陳不同碳源熱處理後橫截面觀察(a)奈米碳管 (b)石墨 場發掃描式電子顯微鏡圖

微小維克氏硬度計對奈米碳管擴散形成細小晶粒與內部因熱處理所形成之大晶粒量測其硬度分別是 $HV_{(外部)}=140.0$; $HV_{(內部)}=117.10$; 另外對石墨擴散形成細小晶粒與內部因熱處理所形成之大晶粒量測其硬度分別是 $HV_{(外部)}=240.0$; $HV_{(內部)}=223.64$ 。此滲奈米碳管之結果與傳統材料的滲碳處理應度相同趨勢。

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。部分碳材顆粒也會滲入這些晶粒的結構之間隙而維持或強化其強度。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。

鎳(111)與石墨擁有極佳的晶格匹配，因此實驗選用鎳當做過渡催化金屬；選擇黃銅當催化合金材料；選擇鈷當催化合金材料，除了黃銅為過渡金屬，且與碳完全不會產生碳化物，主要是因黃銅的熔點低，未來實驗嘗試濺鍍的方式製備合金薄膜，對於相圖中高溫時黃銅與鎳會形成完全的固溶體，有助於降低合金熔點，選擇錫-鈹、鎳、鈷等合金也是相同原理；選用鎳與其他合金混合或利用真空濺鍍設備濺鍍不同比例的金屬藉由熱處理方法，鋪陳奈米碳管使其將低熱處理溫度達到碳擴散至金屬薄膜的目的，增加金屬塊材與金屬薄膜應用價值性擴展。

5. 討論

不同碳源對所選擇材料熱處理後對於細化晶粒有明顯的結果，然而奈米碳管對金屬材料的影響，相對於金屬材料結構方面的影響，也是一個重點討論的方向。圖 12-16 是不同金屬材料對於碳源 X 光繞射圖譜的分析，此分析可釐清碳源與材料之間的固溶相的結構分析。

圖 13 鎳表面鋪陳不同碳源熱處理後 X 光繞射圖譜分析，除純鎳之外，還有 NiC_x 的結晶相，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。

圖 14 S45C 的 X 光繞射圖譜分析，對 S45C 熱處理之後，除鐵的峰值之外還有 C70 的峰值；相較於 S45C-奈米碳管與 S45C-石墨亦有鐵與 C70 的峰值產生，最大的不同在於 C70 的結晶相的數目略多於 S45C 的值。

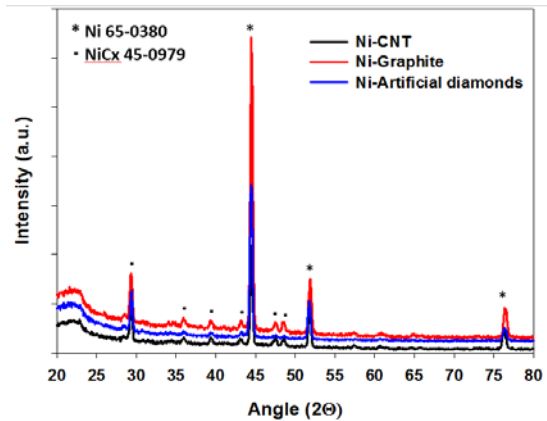


圖 13 鎳表面鋪陳不同碳源熱處理後 X 光繞射圖譜

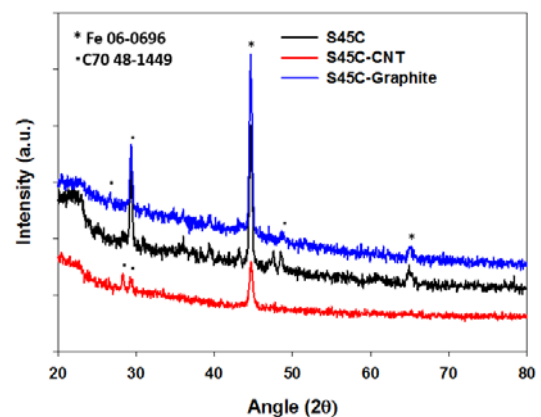


圖 14 S45C 表面鋪陳碳源熱處理後 X 光繞射圖譜

圖 15 黃銅表面鋪陳奈米碳管熱處理後 X 光繞射圖譜，明顯可觀察碳並不與黃銅有固溶截晶相的產生，有 Chaoite(NR)-C、 Cu_5Zn_8 以及 $Cu_{10.64}Zn_{0.36}$ 等 3 結晶相。由 X 光圖譜說明表面所鋪陳奈米碳管在真空高溫下能滲入底材當中，

但卻不與黃銅產生反應形成鏈結式，至於銅與鋅相互固容所產生不同的結晶相，是因鋅金屬受高溫熱處理後汽化產生溶鋅不足的現象。

圖 16 錫-鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後 X 光繞射圖譜，Bi、Sn-Tin 與等 3 結晶相，相圖輔助說明錫-鈹難有固溶之合金相產生，亦相較與奈米碳管也沒有固溶相產生，錫-鈹無法跟奈米碳管產生反應形成鏈結式。此結果與黃銅鋪陳奈米碳管的結果相似，對於未來石墨稀直接此在低溫金屬生成，此二種合金提供可行的方向。

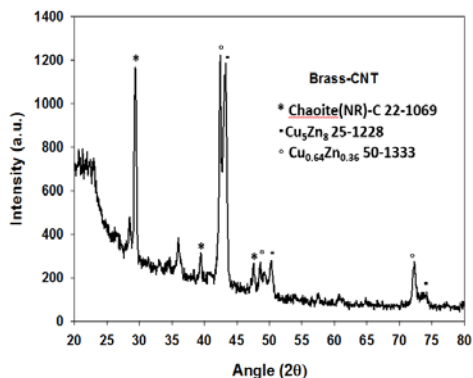


圖 15 黃銅表面鋪陳奈米碳管熱處理後 X 光繞射圖譜

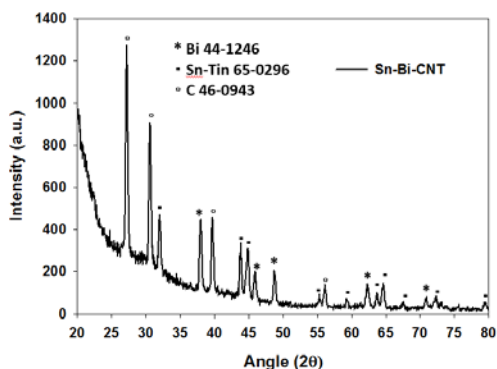


圖 16 錫-鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後 X 光繞射圖譜

圖 17 鈷表面鋪陳奈米碳管與石墨熱處理後 X 光繞射圖譜，有 C70 與 Co₃C 等合金相產生，奈米碳管除與鈷產生合金相 Co₃C 外，飽和碳源就以 C70 的型式存在。此一結果與鎳分別與不同碳源熱處理後的 X 光繞射圖譜相類似。

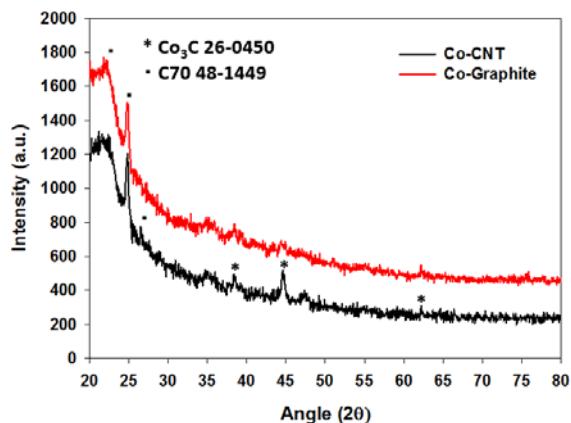


圖 17 鈷表面鋪陳奈米碳管與石墨熱處理後 X 光繞射圖譜

參考文獻

- [1] J. A. Libera and Y. Gogotsi, "Hydrothermal synthesis of graphite tubes using Ni catalyst", Carbon, vol. 39, 2001, pp. 1307-1318.
- [2] Bower C, Zhou O, Zhu W, Werder D J and Jin S, "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition", Applied Physics Letters, 77 (2000), 2767
- [3] 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), 3130
- [4] 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
- [5] 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
- [6] http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase_diagram
- [7] Hugh Baker Editor, ASTM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams
- [8] Andrea C. Ferrari, John Robertson 編，譚打恒，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
- [9] 龙郑易，刘咏，贺跃辉，肖逸锋，周永贵，李芳。

渗碳时间对梯度硬质合金显微组织和抗弯强度的影响, 中国有色金属学报, 2007, 17(2): 326-330.