

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 氧化鈣含量對氧化鈣/氧化鋯系陶瓷材料與熔融鈦介面反應 的影響(第1年) 期中進度報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 97-2221-E-009-022-MY2  
執行期間：97年08月01日至98年07月31日  
執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：林健正

處理方式：期中報告不提供公開查詢

中華民國 99年08月11日

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

## 氧化鈣含量對氧化鈣/氧化鋯系陶瓷材料與鈦金屬 屬高溫擴散介面反應的影響

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-009 -022

執行期間：2008年8月1日至2010年7月31日

計畫主持人：林健正

共同主持人：

計畫參與人員：張耀文

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：國立交通大學材料工程與科學系所

中華民國 98 年 6 月 9 日

## 中文摘要

本實驗以熱壓法製備不同組成之  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$ (Calcium/Zirconia)複合材料，與鈦金屬在 (Titanium, Ti)在 1atm 氬(Ar)氣氛下，進行  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  之高溫擴散反應，利用 X 光繞射(x-ray diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, SEM/EDS)與穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, TEM/EDS)，分析擴散反應後介面之微觀結構，並探討 CaO 含量對  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  系陶瓷材料與 Ti 高溫擴散介面反應的影響。

CaO 含量小於 5mol%時，介面擴散反應明顯受到抑制，鈦側僅發現一層厚度約  $2\mu\text{m}$  之 TiO，陶瓷側則發現有  $t\text{-ZrO}_{2-x}$  及大量  $\alpha\text{-Zr}$  的產生，顯示由於 TiO 的產生讓 Ti、Zr 的交互擴散明顯受到抑制。9-17mol%CaO– $\text{ZrO}_2$  複合材料與鈦金屬在  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  會發生劇烈的擴散反應，有明顯的 Ti、Zr 交互擴散介面反應層，鈦與氧大量固溶於鈦中，鈦側發現有三層反應層依序為  $\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 、 $\beta'\text{-Ti} + \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 、 $\beta'\text{-Ti} + \text{acicular } \alpha\text{-Ti}$ ，陶瓷側靠近介面處發現有  $\beta'\text{-Ti}$  與  $\text{CaZrO}_3$  二相共存，陶瓷側遠離介面處發現有  $c\text{-ZrO}_{2-x}$  以及  $\alpha\text{-Zr}$  的產生，在 17mol%CaO– $\text{ZrO}_2$  中，陶瓷側遠離介面處除了有  $c\text{-ZrO}_{2-x}$  以及  $\alpha\text{-Zr}$  的產生，有少量的  $\text{CaZrO}_3$  會存在於晶界。陶瓷側  $\alpha\text{-Zr}$  的析出量會隨 CaO 含量的增加明顯的減少。

關鍵詞：氧化鋯、氧化鈣、鈦金屬、介面反應

## Abstract

Various CaO/ZrO<sub>2</sub> samples were fabricated by hot pressing, whereby CaO was completely dissolved or reacted with ZrO<sub>2</sub> as a solid solution or CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Hot pressed samples were allowed to react with Ti at 1550°C for 6 h in argon. Microstructural characterization was conducted using x-ray diffraction and analytical electron microscopy. After the effect of CaO on the interfacial reactions between Ti and CaO/ZrO<sub>2</sub> samples is fully explored, the ratio of CaO/ZrO<sub>2</sub> can be optimized to achieve a better control over the interfacial reactions.

When TiO layer functioned as a reaction barrier phase, Ti and Zr did not obviously diffuse mutually. The incorporation of less than 5 mol% CaO could effectively suppress the interfacial reactions in the Ti side, where only a TiO was found. When a large amount of Zr and O was dissolved into Ti on the zirconia side near the original interfaces, β'-Ti and CaZrO<sub>3</sub> were found in the samples more than 9 mol% CaO, due to the solubility of Ca in Ti was very limited. In the region far from the original interface, α-Zr, c-ZrO<sub>2-x</sub>, and/or residual CaZrO<sub>3</sub> were found in the sample containing more than 17 mol% CaO and the amount of α-Zr decreased with increasing CaO.

Key: zirconia, calcia, titanium, interfacial reaction

## 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
前言.....	1
實驗方法.....	3
結果與討論.....	5
結論.....	7
參考文獻.....	8
表與圖.....	9

## 前言

鈦金屬具有低密度及高熔點（1668°C）特性，耐蝕性佳，比重輕，藉由其它元素添加及應變處理，可大幅提高強度。由於鈦合金具有優異的防蝕能力與生物相容性，且比重介於鐵、鋁之間，熱膨脹係數、楊氏模數比鋼小，比强度高於鋼鐵材料，因此應用範圍極為廣泛。諸如航太工業的渦輪引擎壓縮段葉片，化學工業的耐腐蝕材料，生醫工業的人工骨骼關節，汽車工業的零組件，及民生工業的一般生活用品，如眼鏡、自行車、球拍、高爾夫球杆頭等各類運動器材及裝飾品。另外在科技產業及國防工業上亦有許多應用，如超導體、火箭、飛彈、潛艇、飛機零件等。

鑄造法是製造鈦合金元件最經濟的方法之一。鈦合金在液態時是一種活性極強的金屬，其活潑之化性對陶模的抗蝕性及產品的品質影響很大。由於液態之鈦合金容易侵蝕一般的坩鍋材料，鈦合金在高溫熔融態下若直接與坩鍋接觸，易在介面發生劇烈反應，故無法如超合金以感應熔融法（vacuum induction melting, VIM, 或稱真空誘導熔融）溶解鈦合金，一般鈦合金之精密鑄造係採用電弧熔融法（vacuum arc melting, VAR, 一名 Skull melting, 骸式熔融法），以水冷式銅坩鍋盛裝鈦溶液，在坩鍋壁上產生凝固層，以保護銅坩鍋，惟此法會使液態鈦金屬之流動性不良。故目前多以離心鑄造法進行鈦合金之鑄造。

液態之鈦金屬活性極強，易與坩鍋/陶模材料發生化學反應，造成鑄件表面粗糙，產生的反應層殘留有針孔、氣孔等缺陷。同時，鈦金屬於高溫時與氧的親和力很大，鈦之氧含量亦伴隨反應的發生而大幅增加。Saha and Jacob<sup>[1]</sup>指出，鈦金屬與陶瓷氧化物介面處會發生氧化還原反應，導致鈦鑄件與模具接觸的表面會形成一硬化層（ $\alpha$ -case），此硬化層為鈦鑄件表面富含氧的影響區，其延性、硬度及微觀結構皆異於內部組織。Welsch and Bunk<sup>[2]</sup>則指出，固溶氧的鈦金屬會改變其變形機制（deformation mechanism），其滑動面（slip plane）由 prismatic 轉變為 pyramidal 滑動面，因而提高其強度及楊氏模數。同時，由於氧原子佔據格隙位置（interstitial site）而提高其  $\alpha \rightarrow \beta$  相轉換溫度，使  $\alpha$  相區域變大，且氧原子排列位置的序化（ordering）使其硬度增加。Ruh<sup>[3]</sup>觀察 Ti 與  $ZrO_2$  介面反應，發現 Ti 與 Zr 的晶格大小差距小於 20%，易形成置換形固溶體：氮、氫、氧因原子半徑小，在鈦中易進入格隙位置形成間隙形固溶體，造成鈦的晶格常數改變以及硬度增加，在 Ti 與  $ZrO_2$  的介面反應中， $ZrO_2$  最多可溶解 4at%Ti 形成置換型固溶體，而 Ti 最多可固溶 10 mol%  $ZrO_2$ 。Weber<sup>[4]</sup>研究 15.5mol%MgO- $ZrO_2$  與鈦合金於 1860°C 反應後，發現顯著的介面反應現象，會使  $ZrO_2$  變黑，並在介面處生成羽毛狀析出物，由不同成份之層狀物交互排列構成，為一類似共析層狀組織。

表面硬化層常是鑄件在使用期間產生裂縫成長的起始點，影響鑄件的機械性質。因此，一般在鑄件完成後會以化學溶液洗蝕或噴砂法除去表面硬化層，如此不僅增加成本，亦影響鑄件精密度。尋找穩定的坩鍋/陶模材料以抵擋高溫熔融態之鈦金屬的侵蝕，並有效控制鈦金屬與坩鍋/陶模間介面反應，成為長期以來之研究主題。

為達到溶解鈦合金的相關要求，有效地控制鈦合金與陶瓷模之間的介面反應，所使用的坩鍋材料需滿足下列需求：

- （一）對於液態鈦有足夠的安定性，不因溶入陶模物質而影響鈦合金性質。
- （二）足夠的熱震抵抗性，陶模不致在加熱過程中脆裂。
- （三）於常溫下不會吸附水氣。
- （四）陶模材料成本符合經濟性。
- （五）可重複使用。

(六) 有相當的透磁度可使用真空誘導熔煉技術。

1980 年代後有許多探討稀土族元素氧化物(如  $Y_2O_3$ )對鈦合金的反應<sup>[10-11]</sup>，然而昂貴的成本，造成應用上極大的限制。如何選用最適合的坩堝/陶模材料應用於精密鑄造，並且兼顧產品品質及降低生產成本，是鈦合金鑄造工程實務上最重要的課題之一。

氧化鈣相對較容易取得，價格又很便宜，因此本實驗嘗試以組成成分介於 100%  $ZrO_2$  與 100% $CaO$  間之陶瓷材料，探討其鈦金屬進行高溫擴散介面反應。並以 X-ray 繞射儀、熱場發射掃描式電子顯微鏡及能量分散能譜儀 (FESEM/EDS)、穿透式電子顯微鏡能量分散能譜儀 (TEM/EDS) 等分析鈦金屬與陶瓷間反應介面之微觀結構，並探討  $CaO$  含量對  $CaO/ZrO_2$  系陶瓷材料與 Ti 金屬高溫擴散介面反應的影響，期以獲得最佳的  $CaO/ZrO_2$  比例。

## 實驗方法

本研究為探討鈦金屬與 CaO/ZrO<sub>2</sub> 系陶瓷試片高溫擴散之介面反應，實驗採用三組不同混合比例之 CaO/ZrO<sub>2</sub> 試片，試片組成成分詳列於 Table 1。三組陶瓷試片與鈦金屬在 1550°C 持溫反應 6 小時產生介面反應區，而後以慢速切割機垂直 CaO/ZrO<sub>2</sub> 與鈦金屬介面之方向切取試片，製備處理後以相關儀器分析，實驗流程如 Fig. 1. 所示。

穿透式電子顯微鏡(TEM)有好的解析度，並可做EDS成分分析，以及以電子束繞射分析結晶相的晶體結構，是微觀結構的鑑定工作最有力的工具之一。為了要詳細的觀察Ti與不同組成的CaO/ZrO<sub>2</sub>高溫擴散反應後的介面微觀結構，本研究主要以TEM/EDS分析為主要分析儀器，配合其他分析儀器。實驗步驟簡述如下：

### 1. 粉體混合製備

將氧化鋇與氧化鈣粉末依 Table 1 所列的不同莫耳組成比例混合，以乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 作為溶劑，再以 NH<sub>4</sub>OH 調整溶液之 pH 值為 11，使用超音波振盪器 (Sonicator, 550W) 振盪 10 分鐘，使其成為均勻分散之懸浮液，然後至於加熱板 (Hotplate) 上加熱攪拌至成濃稠狀，接著置入烘箱中以 150°C 的溫度烘乾，乾燥完畢之後再以瓷置研鉢及杵將凝結成塊的粉末搗碎，最後以 80mesh 過篩，即可得到分散好的 CaO/ZrO<sub>2</sub> 粉末。

### 2. 熱壓試片製備

分散好的粉末以熱壓燒結的方式製成塊狀試片。先將混合好的粉末置於石墨模具中預壓，為了避免熱壓後發生黏模的情形，在層與層的粉末生胚之間分別以石墨紙加以隔離，再將石墨模具放入熱壓爐 (Model HP50-MTG-7010, Thermal Technol. Inc.) 中，抽真空再通入一大氣壓氬氣，重複三次後開始加熱，加熱過程中通入一大氣壓氬氣作為保護氣氛。以升溫速率 30°C/min 升至 300°C，壓力加至 5MPa 後，持溫 3 分鐘，再以升溫速率 35°C/min 升溫至 1000°C，壓力加至 10MPa 後，持溫 3 分鐘，最後階段以升溫速率 25°C/min 升溫至設定溫度，壓力加至 30MPa 後，持溫持壓 30 分鐘。試片的熱壓溫度條件詳列於 Table 1。降溫過程在 1100°C 時將壓力完全洩掉，爐冷至室溫。熱壓完成之試片由熱壓爐取出後，首先去除表面的石墨紙，再將表面以鑽石砂盤研磨 (grinding) 及鑽石膏拋光 (polishing) 之後，最後以切割機切成寬 10mm 的條狀試片。

### 3. 介面擴散反應試片製備

將氧化鋇塊材及商業用純鈦塊材分別切割、研磨、拋光為 10mm x 10mm x 5mm 的塊狀試片後，將純鈦置於氧化鋇兩層中間，如 Fig. 2. 所示，置於熱壓爐內，抽真空並通入一大氣壓氬氣，重複三次後開始加熱，以升溫速率 30°C/min 升至 300°C，壓力加至 5MPa 後，持溫 3 分鐘，最後階段以升溫速率 25°C/min 升溫至 1550°C，並持溫 6 小時，之後爐冷至室溫，形成擴散偶試片。

介面反應試片以慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 及鑽石刀片沿著垂直於 CaO/ZrO<sub>2</sub> 陶瓷與鈦金屬介面的方向切取試片，再分別製作 X-ray、SEM、TEM 之試片。



## 分析儀器：

### 1. X-射線繞射分析

利用 X-射線繞射儀(Siemens Modes 5000)，對熱壓陶瓷試片及介面反應試片表面作繞射分析，以鑑定結晶相之相別。設定電壓為 40KV、電流為 30mA，以 Cu 靶  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) 產生之射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行  $10^\circ$  至  $90^\circ$  之掃描，掃描為速度每分鐘  $2^\circ$ ，每隔  $2\theta=0.02^\circ$  自動記錄 X-ray 的強度。掃描出來的圖形再與 JCPDS 卡相互比對，以判定相別。

### 2. 掃描式電子顯微鏡(SEM)&能量散射分析儀(EDS)

利用熱場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL Model JSM-6500F)及背向散設電子分析儀(Backscattering Electron Instrument, BEI)，觀察接合界面的微觀組織，並以能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)初步鑑定各形成相的組成元素，因試片本身導電性較差且周圍以鑲埋樹脂包裹著，所以必須先將鑲埋樹脂用銅膠包覆，再利用離子鍍金機在試片表面上鍍一層鉑(Pt)，增加其導電性，以得到較佳的圖像。其中鍍金機的設定電流為 20mA，濺鍍時間為 90 秒。

### 3. 穿透式電子顯微鏡(SEM)&能量散射分析儀(EDS)

分別利用穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)進行微觀結構鑑定，以明視野像(Bright Field Image, BFI)及暗視野像(Dark Field Image, DFI)觀測試片之介面微觀結構，利用擇區繞射圖(Selection Area Diffraction Pattern, SADP)判別晶體結構及 EDS 分析元素組成。

## 結果與討論

### 1. X-射線繞射分析(XRD)分析

Fig. 3. 為各種不同成分的陶瓷熱壓試片(17C83Z, 9C91Z,及 5C95Z)在尚未與鈦金屬反應前的 XRD 分析結果, 17C83Z 試片有 monoclinic  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相及 cubic  $\text{ZrO}_2$  相, 換言之, 17C83Z 為全安定化氧化鋯, 9C91Z 試片則含有 cubic、tetragonal、monoclinic  $\text{ZrO}_2$  三種相, 5C95Z 試片則含有 tetragonal、monoclinic  $\text{ZrO}_2$  二種相, 簡言之, 在  $1600^\circ\text{C}/30\text{ min}$  的熱壓反應中, CaO 會完全固溶在  $\text{ZrO}_2$  中或者與  $\text{ZrO}_2$  反應形成  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$ , 各組熱壓試片 XRD 分析資料詳如 Table 1。

### 2. 掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)分析

Fig. 4(a)為 Ti 與 5C95Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。Ti 側僅發現有一層反應層, 而陶瓷側則發現有大量明亮團塊的析出。Fig. 4(b)為 Ti 與 9C91Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。Ti 側有三層反應層, 介面反應明顯比 5C95Z 還要劇烈, 而陶瓷側有二層反應層, 反應層 IV 靠近原始介面處有二相, 其中暗區的形貌有類似圓形及毛毛蟲的形狀, 遠離介面處一樣發現有明亮團塊的析出, 但量比 5C95Z 還要少。Fig. 4(c)為 Ti 與 17C83Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。Ti 側有三層反應層, 反應層 IV 與 9C91Z 相比可發現暗區明顯連接起來形成毛毛蟲的形狀, 反應層 V 有三個相, 明亮團塊變少並且會在晶界上析出。由上述可知在氧化鋯中添加氧化鈣的莫耳比例小於 5% 時, 介面反應明顯會受到抑制, 當添加的比例大於 9 mol% 時, 高溫時由於鈦側會固溶大量的 Zr、O, 冷卻至常溫時會有較多的反應生成物產生, 鈦側反應層的厚度也會明顯的增加許多。

Fig. 5. 為 Ti 與 5C95Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。反應層 I 為 TiO, 厚度大約為  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , 其生成機制應為 Ti 搶了  $\text{ZrO}_2$  中的 O, 而氧化鋯側 (反應層 V) 則因缺氧而造成  $\alpha\text{-Zr}$  的析出。TiO 的生成造成了類似阻障層的效果, 讓後續的 Ti、Zr 交互擴散明顯受到了抑制。

Fig. 6. 為 Ti 與 17C83Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。反應層 I 為  $\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{ZrO}$ , 反應層 II 為  $\beta'\text{-Ti} + \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{ZrO}$ , 在鈦側, 高溫時大量的 Zr 及 O 元素固溶於  $\alpha\text{-Ti}$  中並達到過飽和, 溫度冷卻至常溫時,  $\alpha\text{-Ti}$  的固容量降低造成層狀結構的  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  會從  $\alpha\text{-Ti}$  中析出。 $\beta\text{-Ti}$  因固溶了量的 Zr 及 O 元素, 冷卻後並無殘留並轉變成斜方晶相的  $\beta'\text{-Ti}$  相。

Fig. 7(a)為 Ti 與 9C91Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。反應層 IV 有二相, 其中亮區為  $\beta'\text{-Ti}$ , 暗區為  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  的形貌有類似圓形跟毛毛蟲的形狀。 Fig. 7(b)為 Ti 與 17C83Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。反應層 IV 一樣有二相共存, 其中亮區為  $\beta'\text{-Ti}$ , 暗區為  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  的形貌大多連接在一起類似毛毛蟲的形狀。尚未跟 Ti 反應前的 17C83Z 經由 XRD 的分析結果發現有  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  這個相, 在與 Ti 經由  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後,  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  中的 Zr 及 O 會大量固溶於擴散至陶瓷側的 Ti 中, Ca 與 Ti 經由相圖得知是不互溶的, 因此  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  會轉變成  $\text{CaZrO}_3$ 。 Fig. 7(c)為 Ti 與 17C83Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{ h}$  高溫擴散反應後, 反應層 IV 到反應層 V 之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。在 IV 與 V 的交界處會發現  $\beta'\text{-Ti}$  與  $\text{CaZrO}_3$  的形貌都變得較細小, 推測應為熱膨脹細數差異所造成的結果。

Fig. 8(a)為 Ti 與 9C91Z 經 1550°C/6 h 高溫擴散反應後，反應層 V 遠離介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。基地相(暗區)為  $c\text{-ZrO}_{2-x}$ ，會有板狀或顆粒狀的  $\alpha\text{-Zr}$ (亮區)析出。Fig. 8(b)為 Ti 與 17C83Z 經 1550°C/6 h 高溫擴散反應後，反應層 V 遠離介面處之背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖。基地相為  $c\text{-ZrO}_{2-x}$ ，晶界上會有  $\text{CaZrO}_3$  (暗區)和顆粒狀的  $\alpha\text{-Zr}$ (亮區)析出。 $\alpha\text{-Zr}$  析出的量會隨著  $\text{CaO}$  含量的增加而減少。

## 結論

1. 當CaO含量小於5mol%時，介面擴散反應明顯受到抑制，鈦側僅發現一層厚度約 $2\mu\text{m}$ 之TiO，陶瓷側則發現有 $t\text{-ZrO}_{2-x}$ 及大量 $\alpha\text{-Zr}$ 的產生。
2. 9-17mol%CaO-ZrO<sub>2</sub>複合材料與鈦金屬在1550°C/6 h會發生劇烈的擴散反應，有明顯的Ti、Zr交互擴散介面反應層，鋁與氧大量固溶於鈦中，鈦側發現有三層反應層依序為 $\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 、 $\beta'\text{-Ti} + \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 、 $\beta'\text{-Ti} + \text{acicular } \alpha\text{-Ti}$ 。
3. 9-17mol%CaO-ZrO<sub>2</sub>複合材料與鈦金屬在1550°C/6 h擴散反應後，陶瓷側靠近介面處發現有 $\beta'\text{-Ti}$ 與CaZrO<sub>3</sub>二相共存，陶瓷側遠離介面處發現有 $c\text{-ZrO}_{2-x}$ 以及 $\alpha\text{-Zr}$ 的產生，在17mol%CaO-ZrO<sub>2</sub>中，陶瓷側遠離介面處除了有 $c\text{-ZrO}_{2-x}$ 以及 $\alpha\text{-Zr}$ 的產生，並有少量的CaZrO<sub>3</sub>會存在於晶界。
4. 陶瓷側 $\alpha\text{-Zr}$ 的生成量隨CaO含量的增加而減少。

## 參考文獻

- [1].R. L. Saha and K. T. Jacob, "Casting of Titanium and It's Alloy," Def. Sci. J., 36[2], 121-141 (1986).
- [2].G. Welsch and W. Bunk, "Deformation Modes of the Alpha-Phase of Ti-6Al-4V as a Function of Oxygen Concentration and Aging Temperature," Met. Trans.A., 13A, 889-899 (1982).
- [3].R. Ruh, "Reaction of Zirconia and Titanium at Elevated Temperatures," J. Am. Ceram.Soc. 46[7], 301-306, (1963).
- [4].B.C.Weber, W.M. Thompson, H.O. Bielstein, and M.A. Schwartz "Ceramic Crucible for Melting Titanium," J. Am. Ceram. Soc. 40[11], p.363-73, (1957).
- [5].Kung-Fung Lin and Chien-Cheng Lin, "Interfacial Reactions between Zirconia and Titanium," Scripta Mater., 39 [10] 1333-1338 (1998).
- [6].R.C.Garvie, "The Cubic Field in the System  $ZrO_2$ -CaO," J. Am. Ceram. Soc. 51[10],p.553, (1968).
- [7].E. S. Lassow, P. R. Johnson, S. R. Whitaker, and Haniel. Jr. Guerra, "Ceramic Shell Mold Face Coat and Core Coating System for Investment Casting of Reactive Metals," US Patent No. 4073, 806 (1987).
- [8].V.S.Stubican and S.P.Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System  $ZrO_2$ -CaO," J. Am. Ceram. Soc. 60[11-12], p.534, (1977).
- [9].J.R.Hellmann and V.S.Stubican, "Stable and Metastable Phase Relations in the System  $ZrO_2$ -CaO," J. Am. Ceram. Soc. 66[4], p.260, (1983).
- [10].S. R. Lyon, S. Inouye, C. A. Alexander, and D. E. Niesz, "The interaction of Titanium with Refractory Oxides," Fourth World Conference of Titanium, 271-284, (1980).
- [11].R. L. Saha and T. K. Nandy, R. D. K. Misra, and K. T. Jacob, "On the Evaluation of Stability of Rare Earth Oxides Face Coat for Investment Casting of Titanium," Metal. Trans. B. 21B[6]559-566 (1990).

表 1 各組試片組成條件及相關資料

試片名稱	莫耳組成(mole%)	熱壓條件	相對密度	XRD Phase
5C95Z	5% CaO + 95% ZrO <sub>2</sub>	1600°C/30min/1 atm Ar	98.4%	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> , <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>
9C91Z	9% CaO + 91% ZrO <sub>2</sub>	1600°C/30min/1 atm Ar	98.9%	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> , <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> , <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>
17C83Z	17% CaO + 83% ZrO <sub>2</sub>	1600°C/30min/1 atm Ar	98.0%	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> , CaZr <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

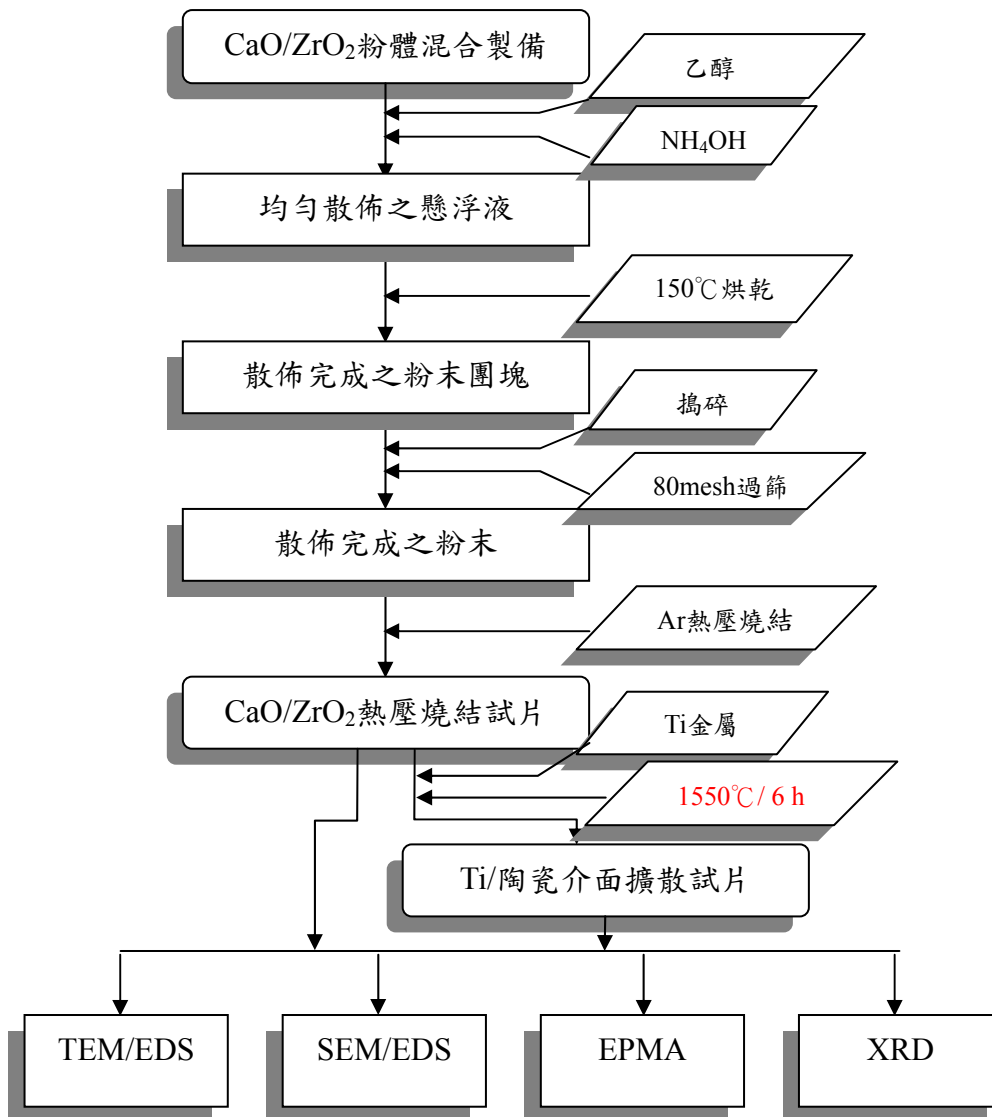


Fig. 1. 實驗流程圖

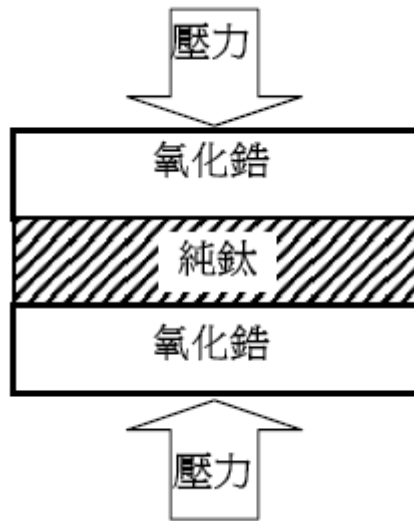


Fig. 2. 熱壓介面試片示意圖

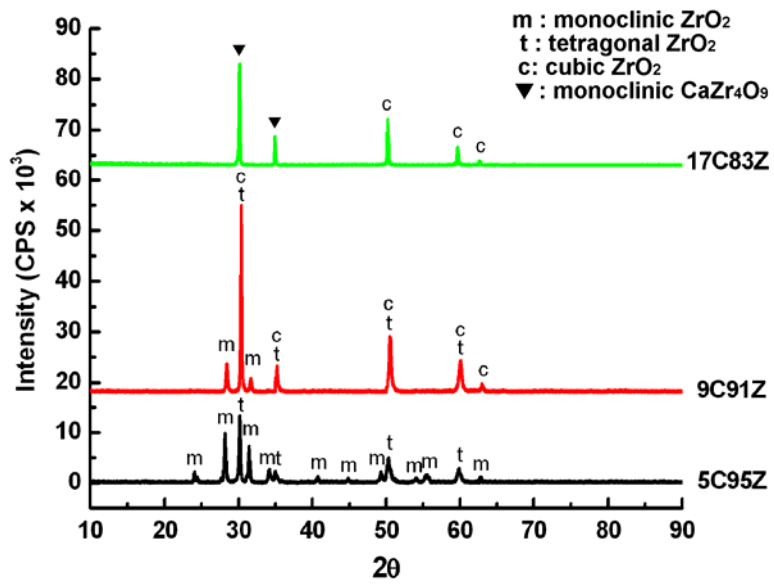


Fig. 3. 未與鈦擴散反應前各組陶瓷試片之 XRD

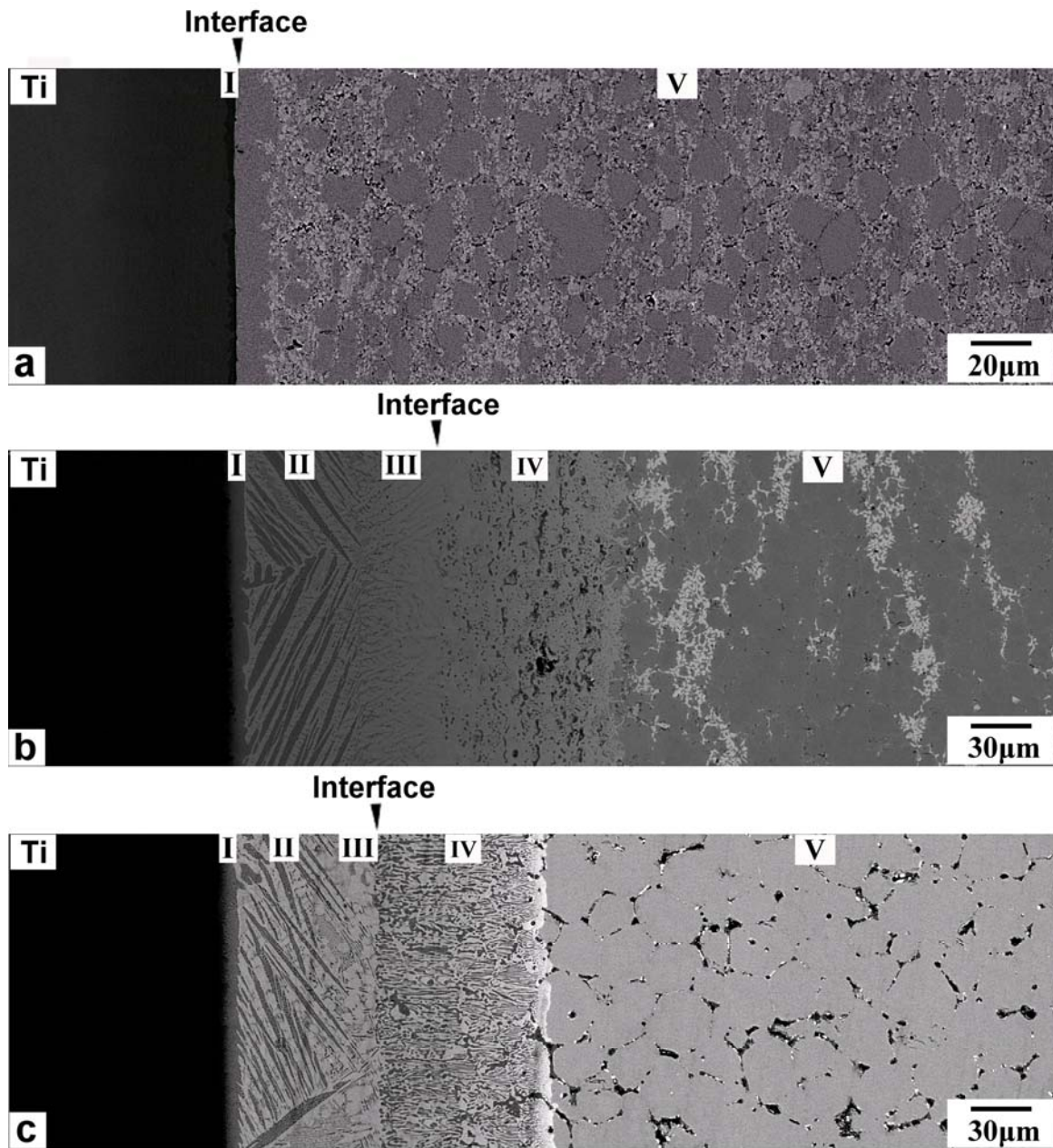


Fig. 4. Ti 與(a) 5C95Z, (b) 9C91Z, and (c) 17C83Z 在 1550°C/6 h 擴散反應後之介面微觀結構圖 (BEI)，箭頭所指為原始介面。



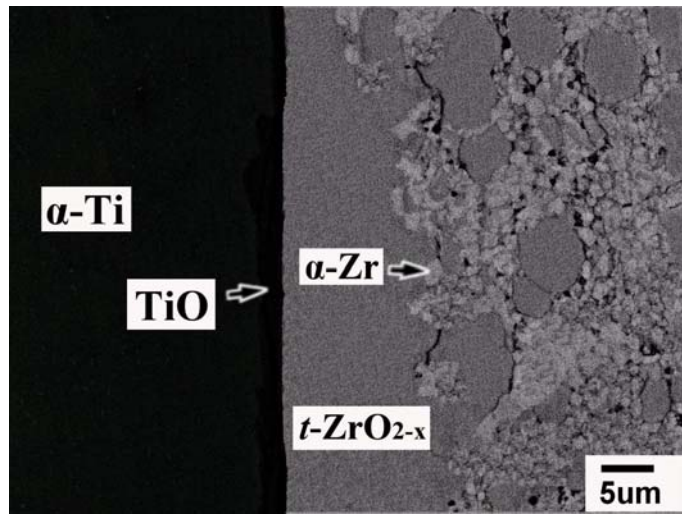


Fig. 5. Ti 與 5C95Z 在 1550°C/6 h 擴散反應後反應層 I、V 之介面微觀結構圖 (BEI)。

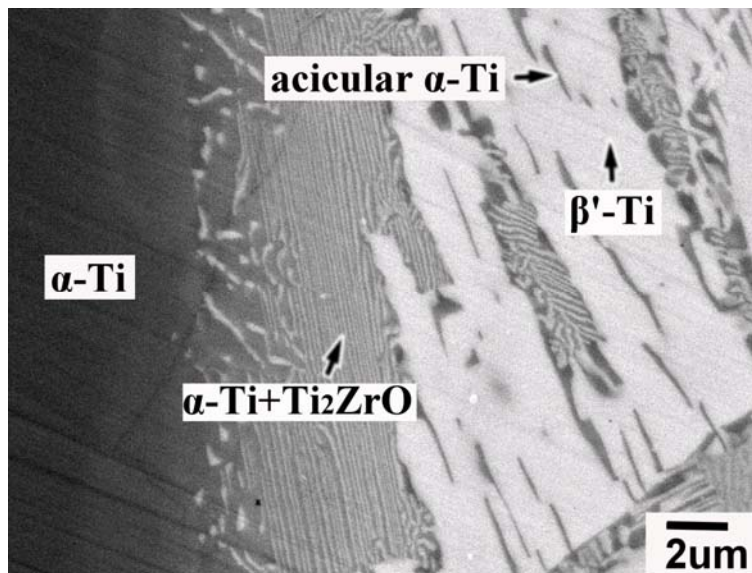


Fig. 6. Ti 與 17C83Z 在 1550°C/6 h 擴散反應後反應層 I、II 之介面微觀結構圖 (BEI)。

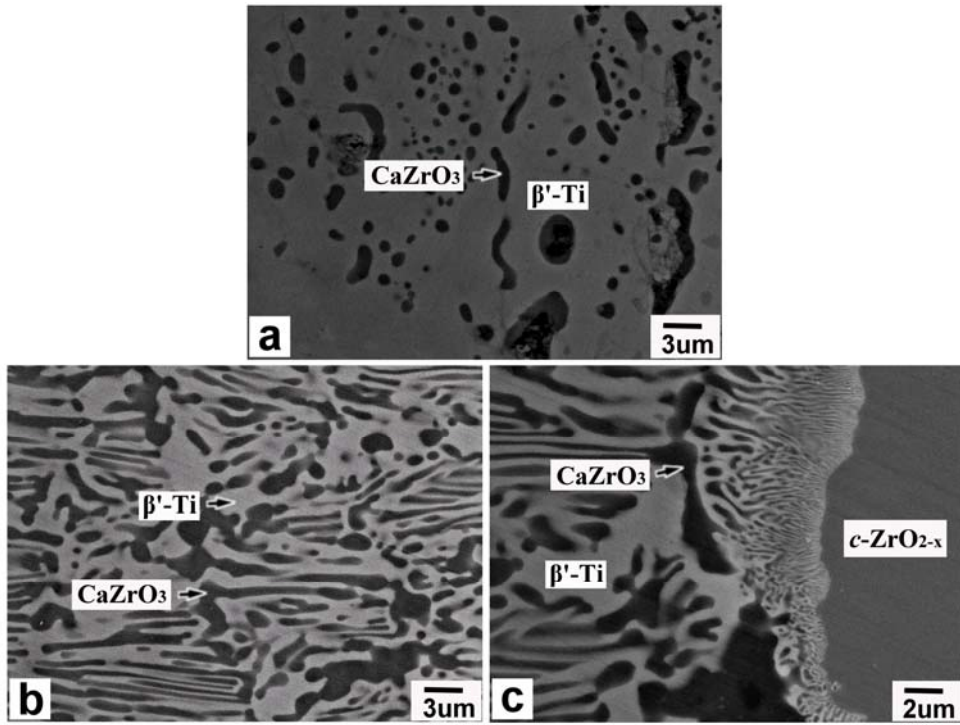


Fig. 7. Ti 與(a) 9C91Z, (b) 17C83Z, and (c) 17C83Z 在 1550°C/6 h 擴散反應後反應層 IV 之介面微觀結構圖 (BEI)。

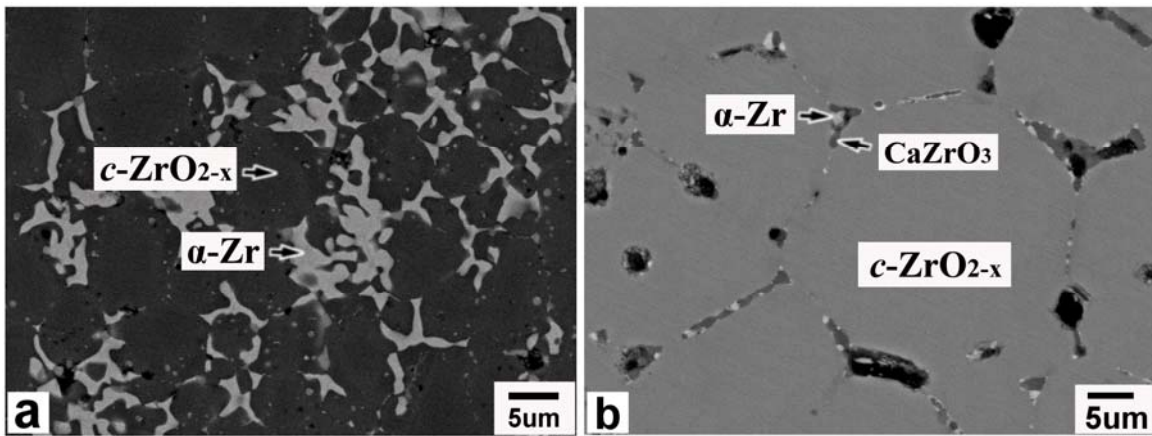


Fig. 8. Ti 與(a) 9C91Z, (b) 17C83Z 在 1550°C/6 h 擴散反應後反應層 V 之微觀結構圖 (BEI)。