

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 氧化鈣含量對氧化鈣/氧化鋁系陶瓷材料與熔融鈦介面反應 的影響(第2年) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 97-2221-E-009-022-MY2  
執行期間：98年08月01日至99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：本計畫可公開查詢

中華民國 99年08月05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-MY2

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 99 年 8 月 5 日

## 目錄

目錄.....	2
圖目錄.....	4
表目錄.....	8
第一章 前言.....	9
第二章 原理與文獻回顧.....	11
第三章 實驗步驟.....	18
3.1 粉體混合製備.....	18
3.2 陶瓷粉末熱壓燒結.....	18
3.3 密度量測.....	19
3.4 固態擴散反應實驗.....	20
3.5 熔融擴散反應實驗.....	20
3.6 試片製作.....	21
3.7 分析儀器.....	22
3.7.1 X-ray 繞射分析.....	22
3.7.2 掃描式電子顯微鏡(SEMEDS).....	22
第四章 結果與討論.....	24
4.1 尚未與 Ti 反應之純陶瓷(17C/83Z 純陶瓷).....	24
4.2 17C/83Z 與 Ti 反應後之微觀結構.....	25

4.3 反應時間與反應溫度對 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 相之影響.....	28
4.4 固態擴散反應與熔融擴散反應對 $\text{CaZrO}_3$ 相生成機構之影響.....	31
4.5. 固態擴散反應與熔融擴散反應對 $\alpha\text{-Zr}$ 相生成機構之影響..	36
第五章 結論.....	41
參考文獻.....	43

## 圖目錄

Fig.2-1. 純鈦之同素晶體結構圖.....	38
Fig.2-2. 鈦由 $\beta$ 相轉變至 $\alpha$ 相之晶體結構圖.....	39
Fig.2-3. 添加不同 $\alpha$ 相穩定元素之相圖.....	39
Fig.2-4. 添加不同 $\beta$ 相穩定元素之相圖.....	39
Fig.2-5. 氧化鋯之相變化程.....	40
Fig.3-1. 擴散反應實驗流圖.....	41
Fig.3-2. 鈦與氧化鋯試片熱壓示圖.....	42
Fig.3-3. SEM/XRD 試片圖.....	42
Fig. 4-1. $ZrO_2$ - CaO 之二元相圖.....	42
Fig. 4-2. 未與鈦擴散反應前，17C/83Z 陶瓷試片之 XRD 分析.....	44
Fig. 4-3. 未與 Ti 擴散反應前，17C/83Z 陶瓷熱壓試片經 thermal etching( $1100^\circ\text{C}/1\text{hr}$ )之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖.....	45
Fig. 4-4. Ti 與 17C/83Z 經 (a) $1300^\circ\text{C}/0.5\text{ hr}$ (b) $1550^\circ\text{C}/0.5\text{ hr}$ (c) $1700^\circ\text{C}/0.5\text{ hr}$ 高溫擴散反應後，界面之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....	56
Fig. 4-5. Ti 與 17C/83Z 經 (a) $1550^\circ\text{C}/0.5\text{hr}$ (b) $1550^\circ\text{C}/3\text{hr}$ (c) $1550^\circ\text{C}/6\text{hr}$ 固態擴散反應後，界面之背向散射電子(BEI)微	

觀結構圖.....	47
Fig. 4-6. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1700°C/0.5hr (b) 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，界面之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....	48
Fig. 4-7. (a) Ti 與 17C/83Z 經 1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 III、IV 之微觀結構圖(BEI)；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping.....	49
Fig. 4-8. J. L. Murray 提出之 Ti-Ca 系統相圖.....	50
Fig. 4-9. (a) Ti 與 17C/83Z 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，鈦側、反應層 I、II、III 之微觀結構圖(BEI)；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping.....	51
Fig. 4-10. Ti 與 17C/83Z 經(a) 1550°C/0.5hr (b) 1550°C/3hr (c) 1700°C/0.5hr 固態擴散反應後，鈦側、反應層 I、II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....	52
Fig. 4-11. Domagala et al. 提出之 Ti-ZrO <sub>2</sub> 相圖.....	53
Fig. 4-12. J. L. Murray 提出之 Ti-Zr 系統圖.....	54
Fig. 4-13. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1300°C/0.5hr 固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I-II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。(b) 1550°C/0.5hr (c) 1550°C/3hr (d) 1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....	55

- Fig. 4-14. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1550°C/0.5hr (b) 1550°C/3hr (c) 1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 IV 與陶瓷側界面處之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....56
- Fig. 4-15. Ti 與 17C/83Z 經固態擴散反應後，陶瓷側反應層生成機構示意圖.....57
- Fig. 4-16. Ti 與 17C/83Z 經(a) 1700°C/0.5hr (b) 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，反應層 III 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....58
- Fig. 4-17. Ti 與 17C/83Z 經(a) 1700°C/0.5hr (b) 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....59
- Fig. 4-18. Ti 與 17C/83Z 經熔融擴散反應後，陶瓷側反應層生成機構示意圖.....60
- Fig. 4-19. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1300°C/0.5hr (b) 1550°C/0.5hr (c) 1700°C/0.5hr 高溫擴散反應後，陶瓷側靠近反應層處之背向散射電子(BEI)微觀結構圖.....61
- Fig. 4-20. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 固態擴散反應 (b) 熔融擴散反應 後，陶瓷側靠近反應層處之生成機構示意圖.....62
- Fig. 4-21. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1300°C/0.5hr (b) 1550°C/0.5hr(c) 1550°C/3 hr (d) 1550°C/6 hr (e) 1700°C/0.5 hr (f) 1700°C/2 hr 高溫擴散反應後，陶瓷側遠離原始界面處之背向散射電子(BEI)

微觀結構圖.....63



## 表目錄

Table 1. Ti 與 $17\text{CaO}-83\text{ZrO}_2$ 高溫固態擴散反應與熔融擴散反應後， 個別反應層反應物組成一覽表.....	64
---	----

## 第一章 前言

一般鈦合金之精密鑄造是採用電弧熔融法 (vacuum arc melting, VAR)，以水冷式銅坩鍋盛裝鈦融液，在坩鍋壁上產生凝固層，以保護銅坩鍋。對鈦合金的精密鑄造而言，由於熔融鈦合金的活性很高，容易與陶模材料發生化學反應，造成鑄件表面粗糙，而所產生的反應層，有殘留之針孔、氣孔等缺陷。Saha and Jacob 指出<sup>[1]</sup>，鈦金屬於高溫時與氧的親和力很大，氧含量之增加大幅地增加反應物的產生，在鑄件與模具接觸之表面會形成一硬化層，此硬化層為富含氧的影響區，其延性、硬度和微觀組織皆異於內部組織，這些硬化層常是鑄件產生裂縫成長的起始點。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，更會影響鑄件精密度。

為了尋找穩定的陶模材料，達到熔解鈦合金的相關要求，並有效控制鈦合金與陶瓷模具間之界面反應，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，使陶模不會在加熱過程中脆裂。
- (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。

本實驗研究鈦與鈣安定氧化鋯之間的反應。利用 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)觀察陶瓷與鈦金屬反應界面所產生之微觀結構

## 第二章 原理與文獻回顧

### 2-1 鈦與鈦合金

金屬元素鈦(Titanium, Ti)為週期表第四週期 IV-A 族原子序 22 的過渡金屬，原子量 47.9，密度  $4.54 \text{ g/cm}^3$ ，熔點  $1668^\circ\text{C}$ ，熱傳導係數為  $0.16 \text{ cal} \cdot \text{cm/sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 。鈦有兩種同素異構狀態，結晶構造分別為  $\alpha$  相、 $\beta$  相兩種。純鈦金屬的相轉變溫度為  $883^\circ\text{C}$ ，低於  $883^\circ\text{C}$  時為六方最密堆積結構(hexagonal close packed, hcp)之  $\alpha$  相，高於  $883^\circ\text{C}$  時，則轉變為體心立方晶結構(body center cubic, bcc)之  $\beta$  相，如 Fig.2-1<sup>[2]</sup>所示，晶體結構上的改變則如 Fig.2-2 所示。

比較純鈦與其他材料的主要物理性質後，可以發現純鈦的特色是熔點高，比重介於鐵跟鋁之間，熱膨脹係數與楊式模數比鋼小，耐蝕性佳，因此工業界積極開發以鈦為基材的輕量構造材料。

商業純淨(cp)級的鈦金屬主要優點為抗蝕性強，比重輕，但強度較差。若在鈦金屬中添加了不同合金元素，會造成其物理與機械性質各有不同。如 Fig.2-3<sup>[3]</sup> 所示，加入鋁、鎳等會形成  $\beta$ -偏析型( $\beta$ -peritectoid)合金；加入氮、氧及碳等非金屬會形成偏晶(peritectic)型合金，以上均是最常見的  $\alpha$  相穩定元素，會增加  $\alpha$  相到  $\beta$  相的相變化溫度，此類合金稱為  $\alpha$  或近  $\alpha$  相合金，此種合金無法用熱處理強化，擁有良好的抗

高溫潛變性及焊接性，但是較不易鍛造。

若是在鈦合金中加入了多量之  $\beta$  相穩定元素，稱為  $\beta$  相合金。其中加入鈳、鉬等會形成  $\beta$ -同晶型( $\beta$ -isomorphous)；加入銅、錳、鉻、鐵、鎳等會形成  $\beta$ -共析型( $\beta$ -eutectoid)，如 Fig.2-4<sup>[4]</sup> 所示。以上元素均能降低  $\alpha$  相到  $\beta$  相的相變化溫度，使  $\beta$  相的區域變大。此類合金其鍛造性佳，但是密度較高且韌性及抗潛變性差。另外還有一種鈦合金為  $\alpha + \beta$  混和相合金，此類合金內添加了  $\alpha$  相及  $\beta$  相穩定元素，如 Ti-6Al-4V。 $\alpha + \beta$  混和相合金可經由固溶時效處理來增加強度，由於強度好，高溫操作時性質佳，疲勞強度以及抗潛變強度良好，因此最為被廣泛採用。但  $\alpha + \beta$  型合金的缺點是變態點以下急冷時會脆化，造成焊接困難；反而單相之鈦合金較利於焊接。

## 2-2 氧化鋯<sup>[5][6]</sup>

氧化鋯是由 Hussak 在 1892 年於巴西發現，以天然礦物斜鋯石存在，氧化鋯大約佔地殼成分的 0.02~0.03%，最早的應用是做為耐火磚，如今氧化鋯已有更多的應用層面。

氧化鋯為同素異構物，在室溫時結構為單斜晶相(monoclinic)，當溫度升高至 1170°C 時，由單斜晶相轉變為正方晶相(tetragonal)，當升至 2370°C 時，再由正方晶相轉變為立方晶相(cubic)，於 2680°C 轉變為

液相，結構之轉變如 Fig.2-6 所示。

Wolten 指出<sup>[7]</sup>，單斜晶相與正方晶相的轉換是屬於麻田散型的轉換 (Martensitic transformation)，會造成 3%~5% 異方向性體積變化，此劇烈變化，常造成整體材料的破裂，較無使用價值，且無法利用退火方式消除轉換所產生的應變能<sup>[8]</sup>。若添加一些添加物，形成具有螢石結構 (Fluorite) 的立方相時，則不會有巨大的應變產生，這種將劇烈相變化消除而使立方晶相在低溫下穩定的材料，稱為立方穩定氧化鋯 (CSZ)。此種立方相穩定合金氧化物，實際上是把相變化的轉換溫度移到較低的溫度，因此，調整穩定劑的含量 (如: CaO、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 可以進一步製造出同時具有立方相和單斜晶相或正方晶相混合的微結構，這些材料被稱為部分穩定氧化鋯 (PSZ)，其具有比 CSZ 更好的熱震抵抗力。

依照在氧化鋯中添加安定劑的量多寡，氧化鋯之性質可分為:

#### (一) 純氧化鋯 (ZrO<sub>2</sub>)

完全不添加任何安定劑，具有較高的熔點及較低的熱傳導性，於其他氧化物耐火材料上，常被當作添加劑使增加其性質。

#### (二) 部分安定氧化鋯 (partially stabilized zirconia, PSZ)

氧化鋯中添加較少量的安定劑，在高溫下才能產生安定之正方晶相及立方晶相氧化鋯，亦能在常溫下安定存在於單斜晶基地相中。這種形式的部分安定氧化鋯，當微裂縫在單斜晶相中成長時，一但裂縫尖端到達立方晶相(t-Zr)處，即發生應力誘發相變化(stress-induced phase transformation)造成立方晶相轉變為單斜晶相的麻田散型相變化，由於此種相變化伴隨體積膨脹，結果阻止裂縫繼續成長<sup>[9]</sup>。部分安定氧化鋯具有高強度、高韌性、低熱傳導性和優良的化學抵抗力，因此常被使用於結構陶瓷方面。

### (三)全安定化氧化鋯(full stabilized zirconia, FSZ)

添加安定劑之量足夠使氧化鋯於常溫時全部維持在高溫的立方晶相。因其高氧離子傳導性，完全安定氧化鋯亦常使用在氧氣偵測器及燃料電池工業(做為固態電解質)。

## 2-3 氧化鈣

鈣有良好的化學活性，在空氣中可氧化形成緻密氧化層氧化鈣，因此多以離子或化合物形式存在。在工業上的主要礦物來源如石灰岩、石膏等，主要應用在建築(水泥原料)、肥料、制鹼、和醫療上。Duwez *et al.* <sup>[10]</sup>的研究中指出，在氧化鋯中加入 16 mol%以上的氧化鈣，才能形成完全安定氧化鋯。

## 2-4 鈦與氧化鋯之反應

陶瓷材料具有好的高溫強度、硬度、化學穩定性及抗腐蝕性等優點。但是，陶瓷材料的韌性太低及強度分散等特徵，導致在分析材料的可靠性及材料壽命上，不能作正確的評估。而金屬材料具有良好的延性、韌性及高的再現性，但其缺點為高溫強度較低。金屬/陶瓷複合材料的研究則是為了結合上述兩種材料的優點，而被廣泛的研究。

陶瓷材料大部分都含有氧元素，由於氧的原子半徑較小，容易進入鈦的間隙中，在鈦表面形成一氧化層，會影響鑄件的機械性質；Ruh<sup>[11]</sup>觀察 Ti 與 ZrO<sub>2</sub> 的界面反應發現到，Ti 與 ZrO<sub>2</sub> 的晶格大小相差 20% 內 ( $\alpha$ -Ti 的晶格常數  $a=2.950\text{\AA}$ ， $c=4.686\text{\AA}$ ， $c/a=1.588$ ； $\alpha$ -Zr 的晶格常數  $a=3.232\text{\AA}$ ， $c=5.147\text{\AA}$ ， $c/a=1.592$ )，因此容易形成置換型固溶體。Ruh et al<sup>[12]</sup>也指出，Ti 與 ZrO<sub>2</sub> 的界面反應，Ti 在 ZrO<sub>2</sub> 中之飽和溶解度 4 at.%Ti，而 ZrO<sub>2</sub> 在 Ti 中之飽和溶解度約為 10at% ZrO<sub>2</sub>，O 在 Ti 中則容易進入間隙位置形成間隙型固溶體。

Welsch and Bunk<sup>[13]</sup>指出，Ti-6Al-4V 合金( $\alpha+\beta$  型合金)中的變形機制，與氧元素的濃度有關。在氧的影響下，鈦合金變形時的滑動(slip)平面由稜柱狀(prismatic)滑移平面轉變成錐面狀(pyramidal)滑移平面，提高了強度及楊式係數。同時，由於氧原子佔據了格隙位置，因此提



高其  $\beta$ -transus 的相轉換溫度，使得  $\alpha$  相區域變大，且氧原子排列位置的序化使其硬度增加。

Correia *et al.*<sup>[14]</sup> 將  $ZrO_2$  直接與 Ti 在  $1328^\circ C$  (持溫 15-180 分鐘) 和  $1494^\circ C$  (持溫 1-180 分鐘) 做擴散接合 (diffusion bonding)，界面反應層的實驗結果為  $ZrO_{2-x}/(Zr,Ti)O_{2-x} + (Zr,Ti)_2O/(Zr,Ti)_2O/Ti[O]$ ，靠近鈦金屬側的反應層為  $(Zr,Ti)_2O$  單一相，在靠近鈦金屬側的反應層氧的濃度相當接近 O 在 Ti 中的溶解極限，所以鈦金屬側的反應層為金屬氧化層，另外也發現 O 在 Ti 的溶解度隨著 Zr 的增加而減少。

在 Lin and Lin<sup>[15]</sup> 的文獻中指出， $ZrO_2$  可被大幅溶入高溫熔融鈦中，反應過程 Ti 將  $ZrO_2$  還原成  $ZrO_{2-x}$ ，伴隨氧的釋出，部份釋出的氧形成氣泡聚集在鈦金屬的晶界，部分溶入鈦中形成  $\alpha$ -Ti(O) 固溶體，在冷卻過程中， $\alpha$ -Ti(O) 固溶體轉變成有序結構的  $Ti_3O$ ，當反應時間加長或是在多孔性陶瓷的反應中，鈦會被氧化成  $TiO_2$ 。

由上述文獻可知，鈦金屬與氧化鋯反應，會發生氧化還原反應，在金屬表面會產生  $\alpha$ -case，由於  $\alpha$ -case 性質脆且硬，容易受外力而破裂，影響鈦合金的延性、硬度、及微觀結構。

此外，在 Lin *et al.*<sup>[16]</sup> 和 Weber *et al.*<sup>[17]</sup> 的研究中皆指出，當鈦進入氧化鋯中，會使氧化鋯晶粒變小，並且增加氧化鋯的強度以及抗熱震阻

力。

根據 Lin and Lin<sup>[18]</sup>的研究，鈦與氧化鋯在 1750°C 進行擴散反應，熔融態的鈦會固溶 ZrO<sub>2</sub> 而形成  $\alpha$ -Ti(Zr,O)，冷卻時 Ti<sub>2</sub>ZrO 相會在  $\alpha$ -Ti 中析出，但不確定此相是在固態還是液態中析出，而 Lin and Lin<sup>[19]</sup>則證實 Ti<sub>2</sub>ZrO 相是在固相  $\alpha$ -Ti 中析出。

1980 年代以後有許多研究稀土元素對鈦合金的反應，結果顯示 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為安定性極佳的材料。然而，其昂貴的成本，造成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 應用上的極大限制，因此尋求其他能代替的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定劑，是值得研究的課題。本實驗添加 17mol%CaO 於氧化鋯(17 mol%CaO/83 mol%ZrO<sub>2</sub>, 17C/83Z) 中，形成全安定化氧化鋯，探討在不同擴散時間及不同擴散溫度 (1300°C/0.5hr、1550°C/0.5hr、1550°C/3hr、1550°C/6hr、1700°C/0.5hr、1550°C/2hr) 下，氧化鋯與鈦金屬界面反應之影響。藉由分析陶瓷氧化物與鈦金屬的界面反應機構，達到有效控制鑄件與陶模之界面反應，進而應用在改善製程及降低成本之目的。

### 第三章 實驗步驟

本實驗將添加 17mol% CaO 於氧化鋯(17C/87Z)之陶瓷試片與鈦金屬以兩種高溫擴散方式接合，進而研究其界面反應，實驗流程如 Fig.3-1. 所示，以下將詳細介紹實驗流程。

#### 3.1 粉體混合製備

將氧化鈣與氧化鋯粉末依照 17mol% CaO/83mol%ZrO<sub>2</sub> 之比列比例混合，以乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 作為溶劑，再以氫氧化銨(NH<sub>4</sub>OH)調整溶劑之 pH 值至 11，導入陰陽離子防止陶瓷粉末顆粒產生團塊現象。

接著使用攪拌器充分攪拌 10 分鐘，再以超音波振盪器 (Sonicator, 550W) 震盪約 10 分鐘，此步驟重複三次，使其成為均勻分散之懸浮液。將磁石放入此懸浮液中，置於加熱板 (Hotplate) 上加熱攪拌，直至溶液成濃稠狀後，置入 200°C 溫度的烘箱中烘乾。

烘乾之後以瓷製研鉢及杵將凝結成塊的粉末搗碎，最後以 80mesh 過篩，完成後即可得到分散好的 17CaO/83ZrO<sub>2</sub> 粉末。

#### 3.2 陶瓷粉末熱壓燒結

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，抽真空後再通入一大氣壓氫氣，此步驟重複三次後開始加熱。

加熱過程中通入一大氣壓氫氣作為保護氣氛。以升溫速率  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至  $300^{\circ}\text{C}$ ，壓力加至  $5\text{MPa}$  後，持溫 3 分鐘，再以升溫速率  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫至  $1000^{\circ}\text{C}$ ，壓力加至  $10\text{MPa}$  後，持溫 3 分鐘，最後階段以升溫速率  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫至  $1600^{\circ}\text{C}$ ，壓力加至  $30\text{MPa}$  後，持溫持壓 30 分鐘。降溫過程中，漸漸釋放壓力，最終於  $1100^{\circ}\text{C}$  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，再以切割機切成寬  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 5\text{mm}$  的塊狀試片。由於熱壓後得到的為缺氧之氧化鋁，因此再將試片進行  $1300^{\circ}\text{C}/1\text{hr}$  空燒，得到足氧之氧化鋁。

### 3.3 密度測量

熱壓試片的表密度 (apparent density) 是利用 pycnometer (Model Multi Volume Pycnometer 1305, Micromeritics, Norcross, GA) 測量，而熱壓試片的體密度 (bulk density) 是由阿基米德原理 (Archimids' method) 測定。

對一個燒結良好的試片，表密度與真實密度非常接近，可以計算出理論密度。而體密度與理論密度的比值，即為陶瓷熱壓試片的相對密度。

### 3.4 固態擴散反應實驗

固態擴散反應實驗之溫度/時間參數為 1300°C/0.5hr、1550°C/0.5hr、1550°C/3hr、1550°C/6hr，此設定溫度皆低於鈦的熔解溫度(1668°C)，使鈦與陶瓷試片在固相中接合。固態擴散反應實驗流程如下：

- (一) 分別將鈦塊及氧化鋯塊材切割、研磨、拋光為 10mm×10mm×5mm 的試片。
- (二) 將鈦置於氧化鋯兩層中間，如 Fig.3-2. 所示。將排好試片放置於石墨模具中。
- (三) 把石墨模具置於熱壓爐(Model 4156, Centorr Inc., Nashua, NH)。
- (四) 將爐內抽真空至  $10^{-4}$ torr，再充入氬氣(argon)至一大氣壓。
- (五) 重複步驟(四)三次後，升溫至實驗溫度，熱壓爐升溫速率與熱壓氧化鋯粉末相同，並依照設定時間持溫。
- (六) 降溫時以每分鐘 25°C 降溫速率降至 1100°C，並將壓力完全卸除，接著爐冷至室溫。

### 3.5 融熔擴散反應實驗

融熔擴散反應實驗之溫度/時間參數分別為 1700°C/0.5hr、1700°C/2hr，此溫度高於鈦的熔解溫度(1668°C)，使鈦形成液態，進入陶瓷試片中進行擴散反應。融熔擴散反應之實驗流程如下：

- (一) 將鈦粉填入石墨坩鍋中，填至約一半位置，放入尺寸為 10mm x 10mmx 5mm 之氧化鋯陶瓷，再將鈦粉填滿，並稍為施加力量使鈦粉更加密合。
- (二) 將石墨模具放入熔煉爐內(Model No. 4156, Centorr Inc., Nashua, New Hampshire, UK)。
- (三) 將爐內抽真空至  $10^{-4}$ torr，再通入氬氣(argon)至一大氣壓。
- (四) 重複步驟(三)三次後，在最大輸出功率下，以 80°C/min 之升溫速率升至 1700°C。
- (五) 達到持溫時間後，爐冷至室溫。

### 3.6 試片製作

以慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 及鑽石刀片切取 17C/83 Z 陶瓷複合材料試片，界面反應試片則沿著垂直於 17C/83Z 陶瓷與鈦金屬介面的方向切取試片，再分別製作 X-ray、SEM 之試片。

- (一) X-ray 試片：將 CaO/ ZrO<sub>2</sub> 陶瓷複合材料試片切割為適當大小(約

10mm×10mm×5mm，如 Fig.3-3. 所示) 後，以鑽石砂紙(最小至 1 $\mu$ m) 研磨拋光。

(二)SEM 試片：切割尺寸略同於 X-ray 試片，約 10mm×10mm×5mm。

而背向散射電子成像 (BEI) 試片尺寸約為 15mm×10mm×2mm。SEM 試片以最小至 1 $\mu$ m 之鑽石砂紙研磨拋光。

### 3.7 分析儀器

#### 3.7.1 X-ray 繞射分析 (XRD)

利用同步輻射 X-ray 粉末繞射儀 (Model M18XHF, Mac Science, Japan)。設定電壓為 50kV，電流為 200mA，以 Cu 靶 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) 產生之 X 射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行 5°至 90°之掃瞄，掃瞄速度為每分鐘 2°，每隔  $2\theta=0.01^\circ$  自動記錄 X-ray 強度。對 17C/83Z 陶瓷試片作繞射分析以鑑定結晶相，掃瞄出來的圖形再與 JCPDS 卡相互比對，以判定相別。

#### 3.7.2 掃瞄式電子顯微鏡 (SEM/EDS)

使用熱場發射掃瞄式電子顯微鏡 (FESEM, JSM-6500F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) 之背向散射電子成像 (BEI) 與二次電子成像 (SEI)，觀察 17C/83Z 陶瓷與鈦金屬之反應界面微觀組織，並以 EDS 鑑定試片中

各相組成元素及半定量分析，SEM 之操作電壓為 20kV。因陶瓷部分試片不導電，為避免在腔體內觀察試片時產生電荷累積放電（charging）現象，需使用 Ion coater 在試片表面度上一層鉑(Pt)，設定電流為 20 mA，濺鍍時間為 120 秒。



## 第四章 結果與討論

固態擴散反應與熔融擴散反應後，所生成的反應相很類似，但相的形貌與生成機構不盡相同，在固態擴散反應鈦側處反應層會有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相在  $\alpha\text{-Ti}$  中析出，但當反應時間較短時，卻不是全部的  $\alpha\text{-Ti}$  皆有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相析出；另外，熔融擴散反應鈦側處不會有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相產生。固態擴散反應以及熔融擴散反應陶瓷處皆會有  $\text{CaZrO}_3$  相生成，但各層形貌以及生成機構不同，將在下文探討其原因。在反應層之後的陶瓷側，兩種擴散反應皆會有  $\alpha\text{-Zr}$  的生成，也將針對其生成機構所造成形貌的不同進行討論。

### 4.1 尚未與 Ti 反應之純陶瓷(17C/83Z 純陶瓷)

根據文獻，Fig. 4-1 為 Hellmann and Stubican<sup>[20]</sup>所提出之  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  相圖，由相圖上可知有序相為  $\text{CaZr}_4\text{O}_9(\phi_1)$  及  $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}(\phi_2)$ 。本實驗所使用之 17C/83Z 陶瓷試片經熱壓(hot-press)處理後冷卻路徑標示於相圖。由  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  相圖發現，17C/83Z 試片從高溫 cubic  $\text{ZrO}_2$  相，經冷卻到常溫相變成 monoclinic  $\text{ZrO}_2$  與  $\text{CaZr}_4\text{O}_9(\phi_1)$ ，而由 Fig. 4-2 之 XRD 分析結果可看出含有 cubic  $\text{ZrO}_2$  相與 monoclinic  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相，應該在高溫存在之 cubic  $\text{ZrO}_2$  相卻在低溫下出現，顯示 17C/83Z 應為完全安定化氧化鋯，使得高溫相(cubic  $\text{ZrO}_2$ )可保存至低溫出現，而  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相 peak 的出現，也與預期相同。

Fig. 4-3 為未與 Ti 擴散反應前，17C/83Z 陶瓷熱壓試片經 thermal etching (1100°C/1hr) 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。Fig. 4-3 中灰區的基地相 (點 1) 之 SEM/EDS 定量分析為 5.82 at% Ca, 29.93 at% Zr, 64.25 at% O, 配合上述之 XRD 分析可以判斷，灰區基地相為 cubic ZrO<sub>2</sub>，其晶粒大小約為 10~13μm。而 Fig. 4-3 晶界上之暗區處，經 SEM/EDS 定量分析為，7.25 at% Ca, 26.79 at% Zr, 65.96 at% O，與上述 XRD 分析比對，判斷此相為 monoclinic CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub>。

本實驗之陶瓷試片，氧化鋯基材中固溶 17 mol% CaO，換算成原子百分比後，Ca 的原子百分比為 6 at%，而基材處之 SEM/EDS 分析為 5.82 at% Ca，顯示大部份的 CaO 皆固溶進氧化鋯基材中，因此可歸納出，17C/83Z 陶瓷為完全安定化氧化鋯，在 1600°C/0.5 hr 熱壓反應下，CaO 會完全固溶在 ZrO<sub>2</sub> 中或者與 ZrO<sub>2</sub> 反應形成 CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相，而 cubic 結構之 ZrO<sub>2</sub> 則保存至室溫。

#### 4.2. 17C/83Z 與 Ti 反應後之微觀結構

固態擴散反應共採用四個參數，反應溫度與持溫時間分別為 1300°C/0.5 hr、1550°C/0.5 hr、1550°C/3 hr 與 1550°C/6 hr。而熔融擴散反應的反應溫度與持溫時間則為 1700°C/0.5 hr 與 1700°C/2 hr。

Fig. 4-4 為 Ti 與 17C/83Z 經固定時間，不同溫度之高溫擴散反應後，各組試片界面處之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。

由圖可觀察到，反應溫度對於反應層厚度以及數量的影響很大。在 1300°C/0.5 hr 時[Fig. 4-4(a)]，鈦側及陶瓷側各有一層反應層，反應層厚度皆非常薄，陶瓷側處有少量的  $\alpha$ -Zr 以及  $\text{CaZrO}_3$  相在晶界上析出，遠離原始界面的陶瓷晶界處則會有  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相殘留。到了 1500°C/0.5 hr [Fig. 4-4(b)]，反應劇烈許多，鈦側處產生三層反應層，反應層 I 為層狀結構的  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相 +  $\alpha$ -Ti 相，此層厚度約 8 $\mu\text{m}$ ，為所有反應層中最薄的一層。反應層 II 由  $\beta'$ -Ti 基材與樹枝狀結構的  $\alpha$ -Ti 所組成，而  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相會在  $\alpha$ -Ti 析出，厚度約 37 $\mu\text{m}$ 。反應層 III 則為許多細小的針狀  $\alpha$ -Ti 在  $\beta'$ -Ti 基材析出，厚度約 13 $\mu\text{m}$ 。位在陶瓷側的反應層 IV，是由許多塊狀與毛毛蟲狀(caterpillar-like)之  $\text{CaZrO}_3$  相在  $\beta'$ -Ti 基材中析出。在氧化鋯陶瓷側部分，可以看到有  $\text{CaZrO}_3$  相與顆粒狀  $\alpha$ -Zr 在晶界析出；遠離原始界面的陶瓷晶界處一樣有  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相殘留。當反應溫度來到 1700°C [Fig. 4-4(c)]，鈦已成為熔融態，鈦側跟陶瓷側各有兩層反應層，反應層 I 為亮區羽毛狀  $\beta'$ -Ti 析出，厚度約為 31 $\mu\text{m}$ ；反應層 II 則是暗區針狀  $\alpha$ -Ti 在  $\beta'$ -Ti 基材中析出，此層厚度最薄，約 20 $\mu\text{m}$ ；陶瓷側反應層 III 有暗區的顆粒狀  $\text{CaZrO}_3$  相在  $\beta'$ -Ti 基材中產生，厚度約為 50 $\mu\text{m}$ ；而反應層 IV 則有許多暗區的  $\text{CaZrO}_3$  相條狀及團塊物在亮區

$\alpha$ -Zr 中析出，此層厚度最厚，約為  $70\mu\text{m}$ 。反應層 IV 之後的陶瓷側有大量片狀的亮區  $\alpha$ -Zr 析出，晶界處則有  $\text{CaZrO}_3$  相形成。遠離反應層的陶瓷處，則有細小顆粒狀的亮區  $\alpha$ -Zr 在晶界析出，與固態擴散系統的陶瓷側型貌相類似。

Fig. 4-5 與 Fig. 4-6 分別為 Ti 與 17C/83Z 在  $1550^\circ\text{C}$ 、 $1700^\circ\text{C}$  下，經過不同反應時間之高溫擴散反應後，各組試片界面處之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。由圖可觀察到，隨著持溫時間的增長，對反應層造成的影響為反應層厚度的增加，相組成都是一樣的。但只有在  $1550^\circ\text{C}/0.5\text{ hr}$  的反應參數下，陶瓷側遠離原始界面的晶界處才會有  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相的殘留。

觀察各元素在試片的分布情形，可以判斷出陶瓷與鈦金屬的原始界面處。Fig. 4-7 (a)為 Ti 與 17C/83Z 經  $1550^\circ\text{C}/6\text{hr}$  固態擴散反應後，反應層 III、IV 之微觀結構圖(BEI)。Fig. 4-7 (b)-(e) 依序為 Ti、Zr、O、Ca 元素之 x-ray mapping。根據 Fig. 4-8 之 Ti-Ca 相圖，可知 Ti 與 Ca 彼此不互溶，再由 Fig. 4-7 (e) Ca 元素之 x-ray mapping，可以看出 Ca 元素只擴散到反應層 III 與反應層 IV 的交界，因此判定反應層 III 與反應層 IV 之交界為固態擴散反應之原始界面。另外，由 Fig. 4-9 (e) Ca 元素之 X-ray mapping，可以看出熔融擴散系統中，Ca 元素只擴散至反

應層 II 與反應層 III 的交界，因此判定反應層 II 與反應層 III 交界為熔融擴散反應之原始界面。

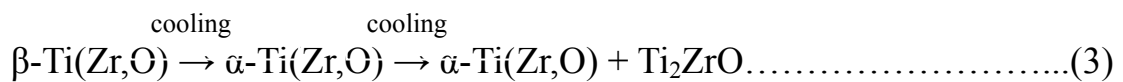
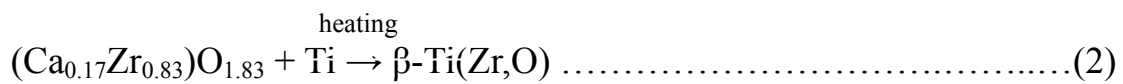
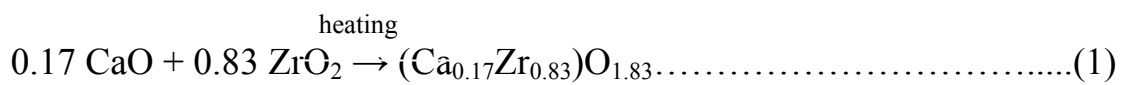
### 4.3. 反應時間與反應溫度對 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 相之影響

固態擴散反應鈦側處反應層有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相的產生。Fig. 4-10 為 Ti 與 17C/83Z 經  $1550^\circ\text{C}/0.5\text{ hr}$ 、 $1550^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ 、 $1700^\circ\text{C}/0.5\text{ hr}$  高溫擴散反應後，鈦側處反應層 I、II 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。由 Fig. 4-10(a)-(b) 可觀察到，固態擴散反應反應層 I 為亮區條紋狀  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相與暗區  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  基底材的層狀結構；反應層 II 則為灰區  $\beta'\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  基底材中有著暗區樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  相析出，而亮區條紋狀的  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相會在暗區樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  相中析出。Fig. 4-10(a) 中暗區樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  相，經由 SEM/EDS 分析(點 1)含量為 74.16 at% Ti，5.53 at% Zr，20.31 at% O；而 Fig. 4-8(a) 中灰區  $\beta'\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  基底材，經由 SEM/EDS 分析(點 2)含量為 62.31 at% Ti，24.20 at% Zr，13.49 at% O，顯示灰區  $\beta'\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  基底材的 Zr 含量比暗區樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}_2\text{O}_7)$  多。

由於 Ti 與  $\text{ZrO}_2$  在高溫反應時會產生氧化還原反應，陶瓷側的 O 和 Zr 大量往鈦側擴散，而 O 原子擴散速率較 Zr 原子快，因此在較遠離原始界面的 Ti，會固溶大量的 O 原子與少量的 Zr 原子，形成  $\alpha\text{-Ti}(\text{O})$ 。根據 Domagala *et al.*<sup>[22]</sup> 所提出的 Ti-ZrO<sub>2</sub> 相圖[Fig. 4-11]，反應層 I 在高

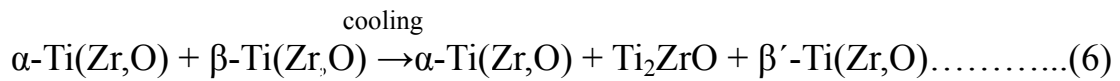
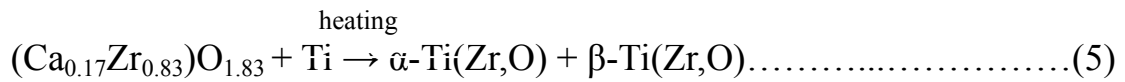
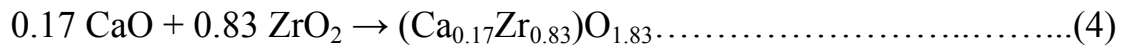
溫時，Ti 固溶較少量的  $ZrO_2$ ，高溫時會形成  $\beta-Ti(Zr,O)$  單相固溶體，當溫度冷卻下來後，反應層 I 之  $\beta-Ti(Zr,O)$  會轉變為  $\alpha-Ti(Zr,O)$ ；而反應層 II 較靠近原始界面，高溫時 Ti 固溶較大量的  $ZrO_2$ ，高溫會形成  $\alpha-Ti(Zr,O)$  +  $\beta-Ti(Zr,O)$  兩相共存區，根據 Murray 所提出的 Ti-Zr 相圖 [Fig. 4-12]，顯示 Zr 為 Ti 的  $\beta$ -stabilizer。因此當反應層 II 中  $\beta-Ti$  固溶大量的 Zr 時，溫度冷卻下來後， $\beta-Ti$  不會轉變為  $\alpha-Ti$ ，而是由原本的立方晶相轉變為斜方晶相之  $\beta'-Ti(Zr,O)$ 。另外 Lin and Lin<sup>[19]</sup> 指出，在高溫時，primary  $\alpha-Ti$  固溶了大量的 Zr 和 O，形成介穩定 (metastable) 過飽和的  $\alpha-Ti(Zr, O)$  固溶體，在冷卻的過中， $Ti_2ZrO$  相會經由共析 (eutectoid) 反應從過飽和的  $\alpha-Ti$  中析出。因此，在反應溫度為  $1550^\circ C$  時，固態擴散反應鈦側處的反应層 I 及反应層 II，在  $\alpha-Ti$  中會有  $Ti_2ZrO$  相析出。反应層 I、II 之生成反应式描述如下：

反应層 I:



反应層 II:





然而，由 Fig. 4-10(a) 可觀察到，Ti 與 17C/83Z 經 1550°C/0.5hr 固態擴散反應後，反應層 II 中並不是所有暗區樹枝狀結構的  $\alpha\text{-Ti}$  皆有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相析出，而在反應層 I 中卻有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相在  $\alpha\text{-Ti}$  中析出。

造成此現象的原因為高溫時，Zr 和 O 擴散至 Ti 側，而 O 原子擴散速率比 Zr 快很多，Zr 原子最遠擴散至反應層 I 處，高溫時反應層 I 形成  $\beta\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ ，而在反應層 II 固溶較大量的  $\text{ZrO}_2$ ，高溫時形成  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O}) + \beta\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  兩相共存，溫度冷卻下來後，反應層 I 的  $\beta\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  會轉變為  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ ，而  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相會從過飽和的  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  中析出。然而在反應層 II，Zr 原子大部份固溶在  $\beta\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  中，冷卻後形成  $\beta'\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  相，剩餘的 Zr 原子則固溶在樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  中，但由於反應時間 0.5 hr 較短，所以較遠離原始界面處之樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  固溶的 Zr 較少，此區域大部份的 Zr 都提供給了  $\beta\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ ，因此在溫度冷卻下來後，遠離原始界面的樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$  中不會有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相的析出。與 Fig. 4-10(b) 比較，此現象在擴散反應時間拉長至 3 hr 後即無發現，因為反應時間較長所以 Zr 擴散至 Ti 側的量會變多，可以讓所有樹枝狀  $\alpha\text{-Ti}$  皆固溶過飽和的 Zr，冷卻後所有樹枝狀的  $\alpha\text{-Ti}$  都發現有層狀  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相

析出。

當反應溫度上升至 1700°C，鈦為熔融態時，如 Fig. 4-10(c)，反應層 I 為亮區無方向性羽毛狀(feather-like)之  $\beta'$ -Ti(Zr,O)析出在暗區  $\alpha$ -Ti(O)基底材中，反應層 II 為暗區之針狀  $\alpha$ -Ti 在亮區的  $\beta'$ -Ti(Zr,O)基材中析出，與固態擴散反應比較[Fig. 4-10(a)-(b)]，熔融擴散反應在鈦側處的反應層沒有  $Ti_2ZrO$  相的形成。造成此現象的原因為，熔融擴散反應陶瓷處產生了極大量的  $CaZrO_3$  相，而  $CaZrO_3$  相會阻擋陶瓷側 Zr 和 O 擴散至鈦側，因此較少量的 Zr 擴散到鈦側，不足以形成過飽和的  $\alpha$ -Ti，所以溫度冷卻下來後，在鈦側處沒辦法形成  $Ti_2ZrO$  相。

#### 4.4. 固態擴散反應與熔融擴散反應對 $CaZrO_3$ 相生成機構之影響

固態擴散反應以及熔融擴散反應的陶瓷側，皆有  $CaZrO_3$  相的生成，其形貌以及生成機制的不同將由下列敘述探討。Fig. 4-13(a)為 Ti 與 17C/83Z 經 1300°C/0.5hr 固態擴散反應後，反應層 I、II 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。反應層 I 為厚度約 1 $\mu$ m 的  $\beta'$ -Ti。而反應層 II 則為圓型或細小毛毛蟲狀(worm-like)的  $CaZrO_3$  相在  $\beta'$ -Ti 基材中析出。Fig. 4-13(b)-(d)為 Ti 與 17C/83Z 經 1550°C/0.5hr、1550°C/3hr、1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 IV 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。反應層 IV 為大量條狀與塊狀的暗區析出物在灰區基材中析出，根據 SEM/EDS 定量分析，暗區析出物(點 1) 為

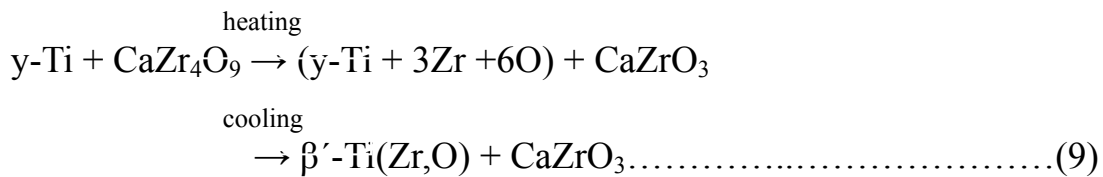
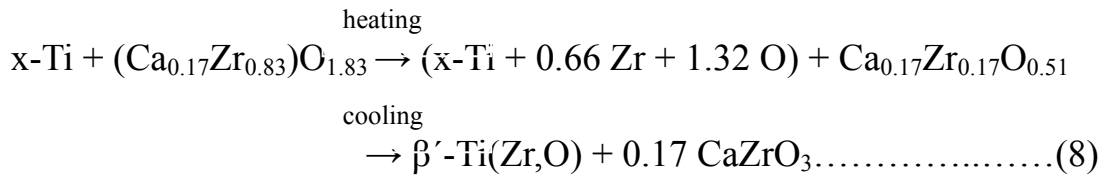
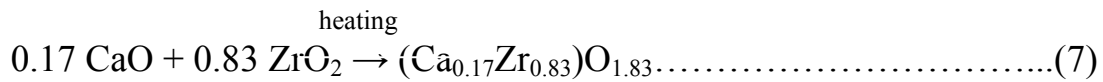


CaZrO<sub>3</sub> 相，其組成為 20.94 at% Ca，20.22 at% Zr，58.84 at% O；而灰區基地相(點 2) 為 β'-Ti(Zr,O)相，其組成為 43.65 at% Ti，30.57 at% Zr，25.79 at% O。Fig. 4-14 為 Ti 與 17C/83Z 經 1550°C/0.5hr、1550°C/3hr、1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 IV 與氧化鋯界面交界之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。在交界處的 CaZrO<sub>3</sub> 相，幾乎為細小的條狀。由 Fig. 4-13 及 Fig. 4-14 可以歸納出，在反應溫度較低時，陶瓷側會先生成細小條狀的 CaZrO<sub>3</sub> 相，隨著反應溫度及反應時間的增加 [Fig. 4-13(b)-(d)]，更多條狀的 CaZrO<sub>3</sub> 相生成，且部分條狀的 CaZrO<sub>3</sub> 相會聚集成塊狀的 CaZrO<sub>3</sub> 相。

Goward and Boone<sup>[23]</sup> 在鎳基超合金鋁化過程的研究中，提到了 diffusion zone 的產生。將此觀念應用在 Ti 與 17C/83Z 的固態擴散系統中，配合 Fig. 4-15 生成機構示意圖，高溫時 Ti 擴散進陶瓷側(inward diffusion)，固溶了 ZrO<sub>2</sub> 中的 Zr 和 O(outward diffusion)，高溫時形成 β-Ti(Zr,O)相，由於 Zr 為 β-Ti 之 stabilizer，溫度冷卻後形成斜方晶之 β'-Ti(Zr,O)相。由於陶瓷處之 ZrO<sub>2</sub> 在高溫時大量擴散出去，CaO 則留在陶瓷處，因此陶瓷中 CaO/ZrO<sub>2</sub> 比例漸漸上升，最後產生 CaO/ZrO<sub>2</sub> 比例為 1:1 的 CaZrO<sub>3</sub> 相，CaZrO<sub>3</sub> 的形貌為條狀並且幾乎平行於 O 和 Zr 的擴散方向。此外，原始陶瓷晶界處，少量的 CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相，在高溫時，會釋出 Zr 和 O 固溶進 Ti 中形成 β-Ti(Zr,O)，最後也形成 CaZrO<sub>3</sub>

相。隨著反應溫度的上升與反應時間的增長，Zr 和 O 的擴散現象愈劇烈，因此生成更多條狀之  $\text{CaZrO}_3$  相，並且部分條狀之  $\text{CaZrO}_3$  相會漸漸聚集成塊狀之  $\text{CaZrO}_3$  相。

由上述文字可歸納，固態擴散反應系統中，反應層 IV 為 diffusion zone， $\text{CaZrO}_3$  相的形貌與 Zr 和 O 擴散路徑有關。反應層 IV 之生成反應式表示如下：



當反應溫度上升至  $1700^\circ\text{C}$  的熔融擴散反應，陶瓷處反應層也有  $\text{CaZrO}_3$  相的產生，但形貌與固態擴散系統大不相同。Fig. 4-16 為 Ti 與 17C/83Z 經  $1700^\circ\text{C}/0.5\text{hr}$ 、 $1700^\circ\text{C}/2\text{hr}$  融熔擴散反應後，反應層 III 之 SEM 背向散射電子(BEI)微觀結構圖。反應層 III 中灰區的基底材中有許多暗區圓球狀顆粒。根據 SEM/EDS 定量分析，暗區之圓球顆粒(點 1) 為  $\text{CaZrO}_3$  相，其組成為 20.13 at% Ca，20.49 at% Zr，59.38 at% O；而灰區基底材部份(點 2) 為  $\beta'\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ ，其組成為 42.56 at% Ti，35.49 at%

Zr, 21.95 at% O。

熔融擴散反應反應層 IV 之微觀結構圖如 Fig. 4-17，反應層 IV 為大量暗區塊狀及蟲狀(worm-like)物在亮區基材中生成，反應時間較少時，蟲狀析出物較少，反應時間增多後，蟲狀物也跟著增多。根據 SEM/EDS 分析指出，Fig. 4-17(b) 之暗區團狀析出物(點 1)之組成為，19.56 at% Ca, 20.54 at% Zr, 59.90 at% O，判斷此相為  $\text{CaZrO}_3$  相；而 Fig. 4-17(b) 中白區亮區部份(點 2)，其組成為 2.32 at% Ca, 65.45 at% Zr, 32.23 at% O，顯示少量的 Ca 和 O 固溶在大量的 Zr 中，因此判斷此相為  $\alpha\text{-Zr(O)}$ 。熔融擴散反應之反應層 IV 的組成為  $\text{CaZrO}_3 + \alpha\text{-Zr}$ ，固態擴散反應並沒有出現這兩種相的反應層，是兩種擴散反應不同之處。

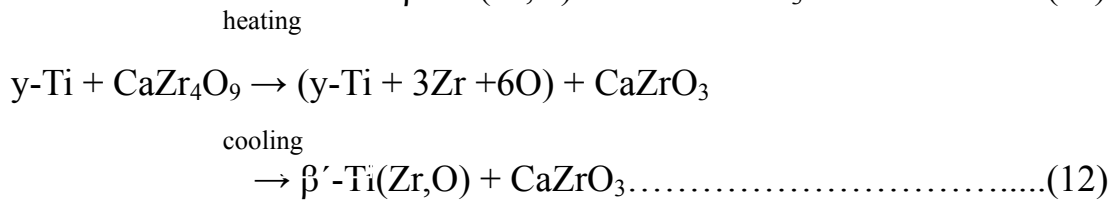
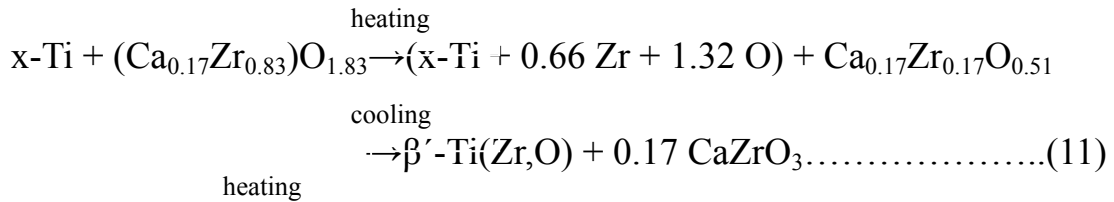
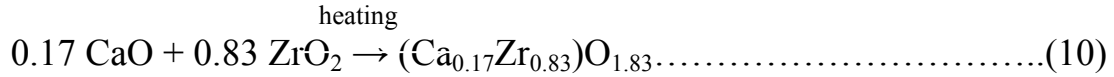
Fig. 4-18 為 Ti 與 17C/83Z 經熔融擴散反應後，陶瓷側反應層之生成機構示意圖。與固態擴散系統不同，在  $1700^\circ\text{C}$  時，Ti 為熔融態，高溫反應 Ti 進入陶瓷側反應層 III 處，侵蝕(erosion)氧化鋯，固溶  $\text{ZrO}_2$  中大量的 Zr 和 O，形成  $\beta\text{-Ti(Zr,O)}$ ；同時因為 Zr 和 O 大量擴散出去，且 Ca 與 Ti 不互溶，因此陶瓷處之  $\text{CaO/ZrO}_2$  比例持續上升，最後形成  $\text{CaZrO}_3$  相。此外，原始陶瓷晶界處有少量的  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相，高溫時會分解 Zr 和 O 形成  $\text{CaZrO}_3$ ，Zr 和 O 則固溶進 Ti 中中形成  $\beta\text{-Ti}$ 。溫度冷卻後，反應層 III 即是由圓球顆粒狀之  $\text{CaZrO}_3$  相以及  $\beta'\text{-Ti(Zr,O)}$  基材組成。到了反應層 IV，Ti 已沒有擴散至此，在高溫反應時， $\text{ZrO}_2$  的 O 原

子和 Zr 原子大量往反應層 III 及 Ti 側方向擴散，而 O 原子相較於 Zr 原子會擴散得更多，造成反應層 IV 會大量缺氧，形成  $\alpha$ -Zr(O)。由於 O 原子持續擴散出去，造成 Zr 不斷析出，最後基材處都形成  $\alpha$ -Zr(O)；其餘殘留下來的  $ZrO_2$  會跟 CaO 反應而形成  $CaZrO_3$  相，最後反應層 IV 全部的  $ZrO_2$  皆會反應完，所以反應層 IV 的相組成是由  $CaZrO_3$  相和  $\alpha$ -Zr(O) 所組成。而熔融擴散反應的反應層 IV 和反應層 III 不同之處在於，反應層 III 的  $\beta'$ -Ti( $Zr, O$ ) 基材高溫時為液態，反應層 IV 的  $\alpha$ -Zr(O) 析出時為固態，因此  $CaZrO_3$  相在高溫生成時受到周圍相的影響，因此生成不同的形貌。反應層 III 為圓球狀，反應層 IV 則為 worm-like 及塊狀之  $CaZrO_3$  相。

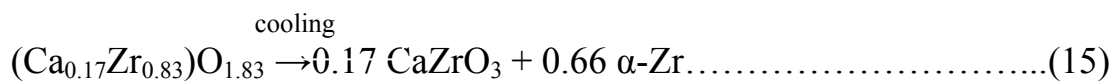
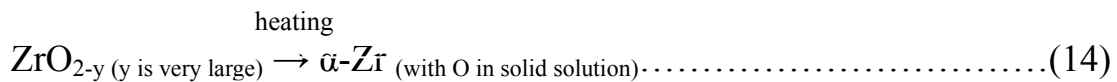
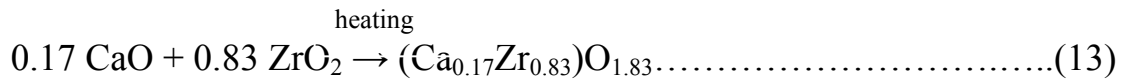
將固態擴散系統反應層 IV [Fig.4-13、Fig.4-14] 與熔融擴散系統反應層 III [Fig.4-16] 相比較，反應層皆是由  $\beta'$ -Ti 與  $CaZrO_3$  兩個相組成，但兩種系統的生成機構卻不同。固態擴散反應中，反應層 IV 為 diffusion zone， $CaZrO_3$  相析出的形狀為條狀，析出路徑幾乎平行 Zr 和 O 原子擴散出去的路徑；熔融擴散反應則沒有 diffusion zone 產生，熔融 Ti 進入陶瓷側後，侵蝕(erosion) $ZrO_2$  基材而形成  $\beta'$ -Ti 與  $CaZrO_3$  相， $CaZrO_3$  相是以圓球狀形成。而熔融擴散系統的反應層 IV 是由  $\alpha$ -Zr +  $CaZrO_3$  相組成，固態擴散系統並沒有此層的出現。

熔融擴散反應反應層 III 與反應層 IV 之生成反應式如下：

反應層 III:



反應層 IV :

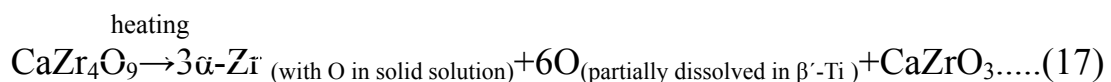
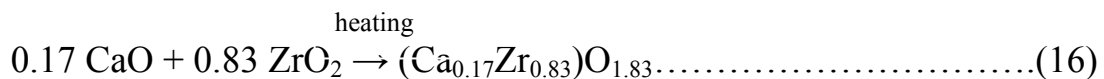


#### 4.5. 固態擴散反應與熔融擴散反應對 $\alpha\text{-Zr}$ 相生成機構之影響

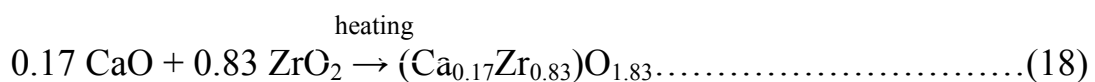
固態擴散反應與熔融擴散反應陶瓷側反應層之後的氧化鋯，晶界處會有兩種析出物產生。Fig. 4-19 為 Ti 與 17C/83Z 經 1300°C/0.5hr、1550°C/0.5 hr 與 1700°C/0.5 hr 高溫擴散反應後，陶瓷側靠近反應層處之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。由 Fig. 4-19(a)-(b)可觀察到，固態擴散反應系統在晶界處會產生  $\text{CaZrO}_3$  相以及少量顆粒狀之  $\alpha\text{-Zr(O)}$  相；而熔融擴散系統在晶界處除了生成  $\text{CaZrO}_3$  相外， $\alpha\text{-Zr(O)}$  相的形貌為

大量片狀，與固態擴散系統  $\alpha$ -Zr(O) 相的形貌大不相同。這兩種系統的生成機構示意圖由 Fig. 4-20 表示之。根據 Fig.4-20(a)，固態擴散反應層 IV 之後的陶瓷側，已沒有 Ti 進入，在高溫時，原始陶瓷晶界處的  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相會釋出 Zr 和 O，形成  $\text{CaZrO}_3$  相與  $\alpha$ -Zr，在此處的氧化鋯為 stable cubic  $\text{ZrO}_{2-x}$ 。當溫度升高來到  $1700^\circ\text{C}$  的熔融擴散反應，根據 Fig.4-20(b)，高溫造成氧化鋯基材的 O 原子和 Zr 原子擴散出去，而 O 原子擴散出去的量大於 Zr 原子，造成氧化鋯大量缺氧，形成 metastable cubic  $\text{ZrO}_{2-x}$ ，冷卻後大量的片狀  $\alpha$ -Zr(O) 在晶界處析出。由於 Zr 和 O 在高溫時大量的擴散出去，因此陶瓷處  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  的比值上升，最後形成  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  為 1:1 的  $\text{CaZrO}_3$  相。此外，原始陶瓷晶界處少量之  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相，在高溫時也會釋出 Zr 和 O，形成  $\alpha$ -Zr(O) 與  $\text{CaZrO}_3$  相。兩種擴散系統靠近反應層之陶瓷處相生成機構如下：

固態擴散反應靠近反應層之陶瓷處：



熔融擴散反應靠近反應層之陶瓷處：



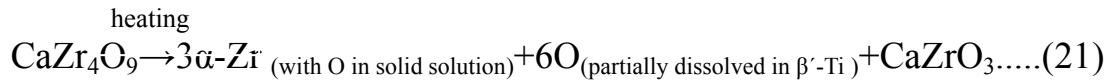
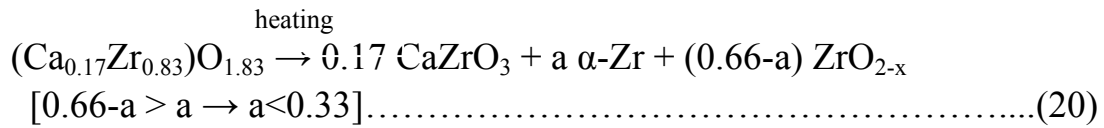
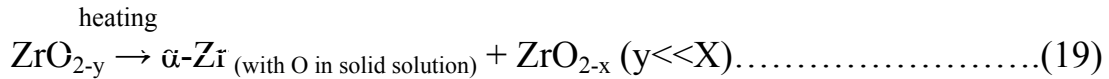


Fig. 4-21 為 Ti 與 17C/83Z 經高溫擴散反應後，各組參數試片陶瓷側遠離原始界面處之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

Fig. 4-21(a)-(b)晶界處暗區的析出物，此析出物經 SEM/EDS 定量分析分別為 6.89 at% Ca，32.89 at% Zr，61.52 at% O (點 1)；7.82 at% Ca，28.03 at% Zr，64.15 at% O (點 2)，判斷此暗區析出物為 CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相，與原始陶瓷晶界處之析出物[Fig. 4-3]相同。而 Fig.4-21(c)-(d)晶界處暗區析出物之 SEM/EDS 定量分析分別為 20.43 at% Ca，20.96 at% Zr，58.61 at% O (點 3)；20.05 at% Ca，20.02 at% Zr，59.93 at% O(點 4)，判斷此暗區析出物為 CaZrO<sub>3</sub> 相，與原始陶瓷晶界處之析出物不同，顯示只有在 1300°C/0.5 hr 以及 1550°C/0.5 hr 兩個參數下，由於反應溫度及反應時間較短，在陶瓷側遠離原始界面處，會有 CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相的殘留，其餘參數皆轉變為 CaZrO<sub>3</sub> 相。由 Fig.4-21 也可觀察到，在陶瓷側遠離原始界面處的 α-Zr(O)相，其形貌皆為細小的顆粒狀，且數量很少，此處的氧化鋯為 stable cubic ZrO<sub>2-x</sub>，陶瓷晶界處的 CaZrO<sub>3</sub> 相與 α-Zr(O)相是由高溫時 CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 相釋放 Zr 和 O 而形成。

由上述文字歸納，陶瓷側反應層之後的  $\alpha$ -Zr(O) 相有兩種不同的生成機構。熔融擴散反應較靠近反應層的氧化鋯會有氧化還原反應，形成 metastable cubic  $ZrO_{2-x}$ ， $\alpha$ -Zr(O) 的析出是由大量缺氧所形成的。而固態擴散系統與熔融擴散系統遠離反應層的氧化鋯，不會有氧化還原反應，形成的是 stable cubic  $ZrO_{2-x}$ ， $\alpha$ -Zr(O) 的形成是由原始陶瓷晶界處少量的  $CaZr_4O_9$  相釋出 Zr 和 O 所形成的。

將 Ti 與 17C/83Z 固態擴散反應系統和 Lin and Lin<sup>[26]</sup> 之 Ti 與 3Y/97Z (3 mol%  $Y_2O_3$ /97 mol%  $ZrO_2$ ) 固態擴散反應系統相比較，Ti 與 17C/83Z 系統陶瓷側所產生的  $\alpha$ -Zr 明顯的細小且量少很多，此現象是因為氧化鋯中固溶較多的安定劑 (CaO)，添加一分子的 CaO，會產生一分子的氧空孔，因此在添加 17mol% 的 CaO 後，會形成較多的氧空孔，所以跟 Ti 反應後，使得  $ZrO_2$  較不容易被 Ti 搶走 O，所以此區域不會有氧化還原反應，因此此區域氧化鋯為 stable  $ZrO_{2-x}$ ，而  $\alpha$ -Zr 的析出是由  $CaZr_4O_9$  相分解而成， $\alpha$ -Zr 量會較少。

各實驗參數所產生的各個反應層一覽表標示在 Table 1 中。根據 Table 1，在固態擴散反應系統中，1300°C/0.5hr 鈦側處有一層  $\beta'$ -Ti 反應層，而 1550°C/0.5hr、1550°C/3hr、1550°C/6hr 的鈦側處有  $\alpha$ -Ti(Zr,O) +  $Ti_2ZrO$ 、 $\alpha$ -Ti(Zr,O) +  $Ti_2ZrO$  +  $\beta'$ -Ti(Zr,O)、acicular  $\alpha$ -Ti(Zr,O)



+ $\beta'$ -Ti(Zr,O)三層反應層，反應層厚度隨著反應時間增加而增加；在熔融擴散系統中，1700°C/0.5hr 與 1700°C/2hr 兩組參數的鈦側處皆有兩層反應層，分別是羽毛狀之  $\beta'$ -Ti(Zr,O)在  $\alpha$ -Ti(Zr,O)基材中析出，以及針狀之  $\alpha$ -Ti(Zr,O)在  $\beta'$ -Ti(Zr,O)基材中析出。

在陶瓷側，固態擴散反應陶瓷處皆有  $\text{CaZrO}_3 + \beta'$ -Ti(Zr,O)反應層， $\text{CaZrO}_3$  形貌為橢圓狀的團塊與條狀，橢圓狀團塊隨著反應時間增加而變大。而熔融擴散反應的陶瓷側反應層分別為小顆粒圓球狀之  $\text{CaZrO}_3$  相在  $\beta'$ -Ti(Zr,O)基材中析出的反應層，以及團塊狀和蟲狀(worm-like)之  $\text{CaZrO}_3$  相伴隨大量  $\alpha$ -Zr(O)相所組成的反應層。反應層厚度隨著反應時間增加而增加。在離開反應層之陶瓷處部份，固態擴散系統的 1300°C/0.5hr 以及 1550°C/0.5hr 兩組參數中，在遠離原始界面處可以發現有  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相在晶界處殘留，而其餘四組參數中，陶瓷晶界處皆無  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  相殘留。而固態擴散反應的  $\alpha$ -Zr(O)相顆粒較細小，與熔融擴散反應靠近反應層陶瓷處之片狀  $\alpha$ -Zr(O)相不同。

## 第五章 結論

1. 17C/83Z 陶瓷試片與鈦金屬經過 1550°C 高溫固態擴散反應後，在鈦側會有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相以共析反應在  $\alpha$ -Ti 中析出，當反應條件為 1550°C/0.5hr 時，反應層 II 較遠離原始界面的樹枝狀  $\alpha$ -Ti 中則不會有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相析出，原因是反應時間不足以使所有  $\alpha$ -Ti 皆固溶過飽和的 Zr。另外，熔融擴散反應鈦側處也不會有  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相產生，因為陶瓷側高溫時會產生大量  $\text{CaZrO}_3$  相，阻擋了 Zr 和 O 擴散至鈦側，因此 Zr 的固容量不足以形成  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  相。
2. 固態擴散反應系統會產生 diffusion zone，陶瓷側反應層 IV 的  $\text{CaZrO}_3$  相是沿著 Zr 和 O 擴散出去的路徑而生成，形貌為條狀，隨著反應時間增長，條狀會聚集為塊狀。熔融擴散反應則沒有 diffusion zone 產生，熔融 Ti 在高溫時侵蝕(erosion)氧化鋯，固溶氧化鋯中大量的 Zr 和 O，形成  $\beta$ -Ti(Zr,O)；又因為 Zr 和 O 大量擴散出去，最後在熔融態的  $\beta$ -Ti 中形成圓球形的  $\text{CaZrO}_3$  相。熔融擴散反應陶瓷處反應層 IV 已沒有 Ti 進入，此層的 Zr 與 O 大量往鈦側方向擴散，造成基材大量缺氧形成  $\alpha$ -Zr(O)， $\text{CaZrO}_3$  生成時受到固態  $\alpha$ -Zr(O) 影響，最後形成許多 worm-like 及塊狀之  $\text{CaZrO}_3$  相。
3. 17C/83Z 陶瓷本身固溶較多的 CaO，造成過多的氧空孔，與 Ti 反應後，不容易產生氧化還原反應，因此固態擴散反應系統以及熔融擴

散反應系統遠離原始界面之陶瓷處， $ZrO_{2-x}$  為 stable，晶界處析出的  $\alpha$ -Zr 是由原始陶瓷晶界處之  $CaZr_4O_9$  相分解而來，因此形貌較為細小且量少。而熔融擴散反應靠近反應層的  $ZrO_{2-x}$  為 metastable，因此高溫時產生氧化還原反應後造成基材大量缺氧，在晶界處形成較大量片狀的  $\alpha$ -Zr。

4. 固態擴散反應的氧化鋯基材，因為缺氧程度並不嚴重，因此晶界處之  $CaZrO_3$  相是由原始陶瓷中的  $CaZr_4O_9$  相變化而來。而熔融擴散反應較靠近反應層的氧化鋯，高溫時 Zr 和 O 往鈦側方向擴散，因此  $CaO/ZrO_2$  比例上升，而形成  $CaZrO_3$  相在晶界析出
5. 固態擴散反應系統中， $1300^\circ\text{C}/0.5\text{hr}$  與  $1550^\circ\text{C}/0.5\text{hr}$  陶瓷側遠離原始界面處，會有  $CaZr_4O_9$  相在晶界處殘留，與原始陶瓷相同。而  $1550^\circ\text{C}/3\text{hr}$ 、 $1550^\circ\text{C}/6\text{hr}$  與熔融擴散反應系統，陶瓷晶界處皆為  $CaZrO_3$  相，沒有  $CaZr_4O_9$  相殘留。

## 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. Eugene P. Lautenschlager, Peter Monaghan, "Titanium And Titanium Alloy as Dental Materials," International Dental Journal, [43]245-531, (1993).
3. Molchanova. E. K, "Phase Diagrams of Titanium Alloy," [Transl. Of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov], Israel Program for Scientific Translations. (1965).
4. Collings, E. W, "Applied superconductivity, Metallurgy, and physics of Titanium Alloy Vol.1 Fundamental," splenum press, New York and London, (1985).
5. 周振嘉, "氧化鋁陶瓷中的麻田散鐵相變化與韌化," 十三卷一期, 民國 83 年 1 月
6. 李源弘.張文固, "氧化鋁至製備與應用," 化工技術, 一卷六期, 民國 82 年 9 月
7. G. M. Wolten, " Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia," J. Am. Ceram. Soc. 46 [9] 418-422, (1963).
8. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, "Stability of Tetragonal  $ZrO_2$  Particles in Ceramic Matrices," J. Am. Ceramic.Soc. 65 [12] 642-650, (1982).
9. R. C. Garvie, R. H. Hannik and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel," Nature Vol.258 (1975), p.703.

10. P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia," *J. Am. Ceram. Vol.* 35[5], 107-113, (1952).
11. R. Ruh, "Reaction of Zirconia and Titanium at Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.* 46[7], 301-306, (1976).
12. R. Ruh, N. M. Tallan, and H. A. Lipsitt, "Effect of Metal Addition on the Microstructure of Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* 47[12], 632-635 (1964).
13. 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).
14. R. N. Correia, J. V. Emiliano, and P. Moretto, "Microstructure of Diffusional Zirconia-Titanium and Zirconia-(Ti-6Al-4V) alloy joint," *J. Mater. Sci.*, 33, 215-221 (1998).
15. K. F. Lin and C. C. Lin, "Interface Reaction between Ti-6Al-4V alloy and Zirconia mold during casting," *J. Mater. Sci.*, 34, 5899-5906 (1999).
16. C. L. Lin, D. Gan, P. Shen, "Stabilization of zirconia sintered with Titanium," *J. Am. Ceram. Soc.* 71[8], 624-629 (1988).
17. B. C. Weber, W. M. Thompson, H. O. Bielstein, M. A. Schwarts, "Ceramic crucible for Melting Titanium," *J. Am. Ceram. Vol.* 40[11], 363-373 (1957).
18. K.F. Lin and C. C. Lin, "Transmission Electron Microscope Investigation of the Interface between Titanium and Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[11], 3179-85 (1999).

19. K. L. Lin and C. C. Lin, "Ti<sub>2</sub>ZrO Phases Formed in the Titanium and Zirconia Interface after Reaction at 1550oC," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [5] 1268-72 (2005).
20. J. R. Hellmann and V. S. Stubican, "Stable and Metastable Phase Relations in the System ZrO<sub>2</sub>-CaO," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [4] 260-64 (1983).
21. J. L. Murray, "Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys," ASM International, (1987).
22. R. F. Domagala, S. R. Lyon, and R. Ruh, "The Pseudobinary Ti-ZrO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 [11] 584-7 (1973).
23. G. W. Goward and D. H. Boone, "Mechanism of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys," *Oxi. Met.*, Vol., 3 [5] 475-495 (1971).

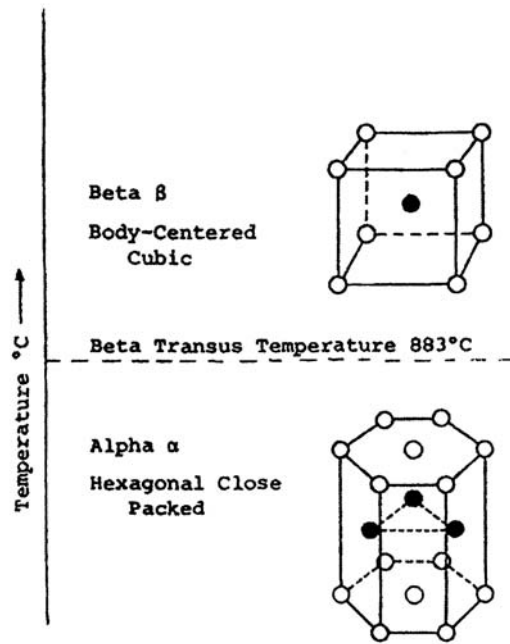


Fig.2-1. 純鈦之同素晶體結構圖

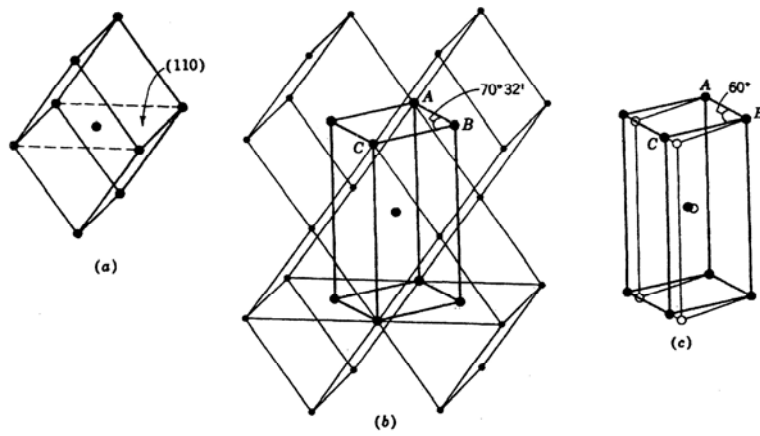


Fig.2-2. 鈦由β相轉變至α相之晶體結構圖

[ From Structure and Properties of Engineering Material,4<sup>th</sup> Ed.,  
by R.Brick, A. W. Pense and R. B. Gordon Copyright.1997 By  
McGraw-Hill,New York.

Used with the permission of McGraw-Hill Book Company]

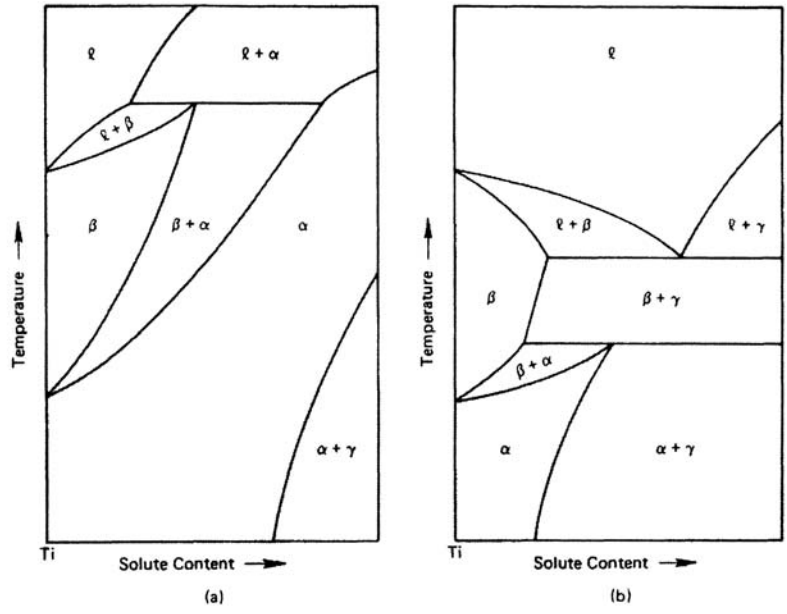


Fig.2-3. 添加不同  $\alpha$  相穩定元素之相圖

(a) 偏晶型(peritectic) (b) 偏析型(peritectoid)

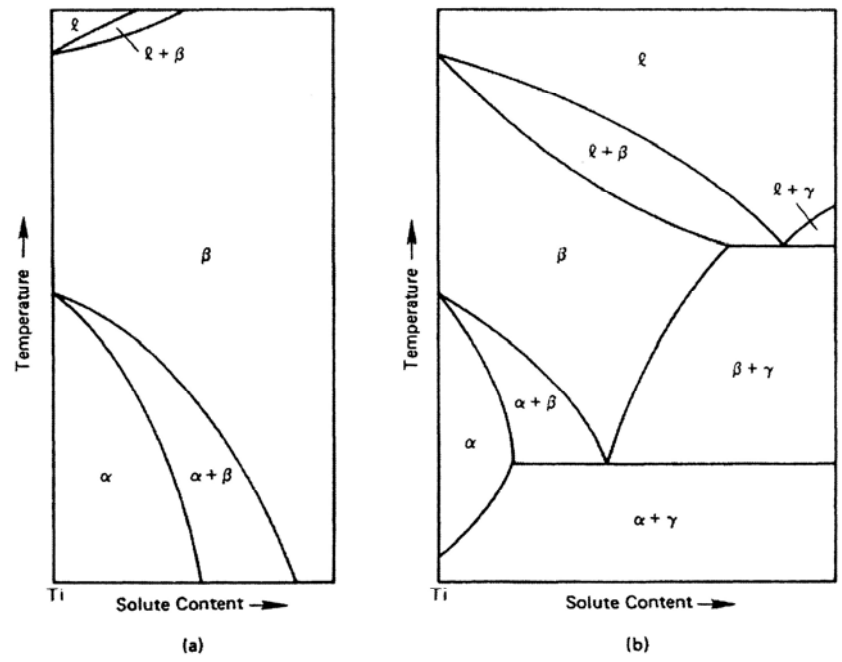


Fig.2-4. 添加不同  $\beta$  相穩定元素之相圖

(a) 同晶型(isomorphous) (b) 共析型(eutectoid)



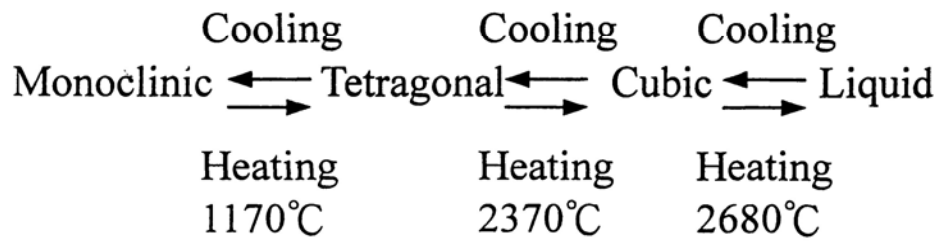


Fig.2-5. 氧化鋯之相變化過程

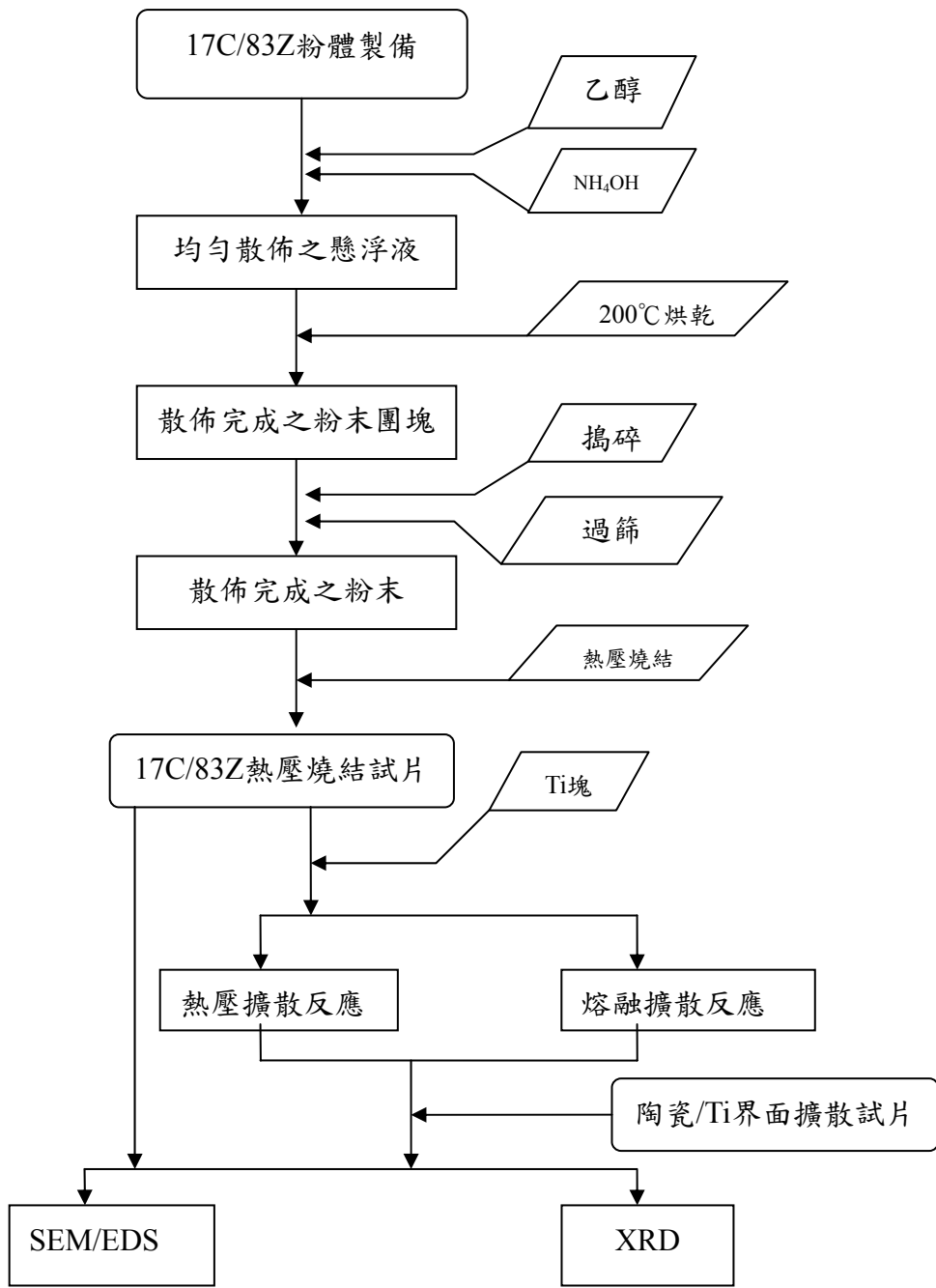


Fig. 3-1 擴散反應實驗流程圖

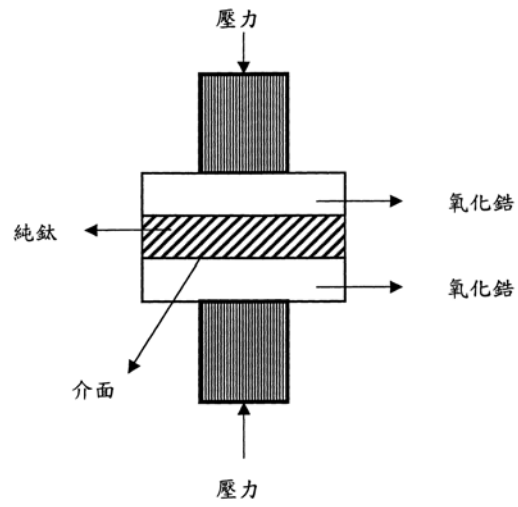


Fig.3-2. 鈦與氧化鋯試片熱壓示意圖

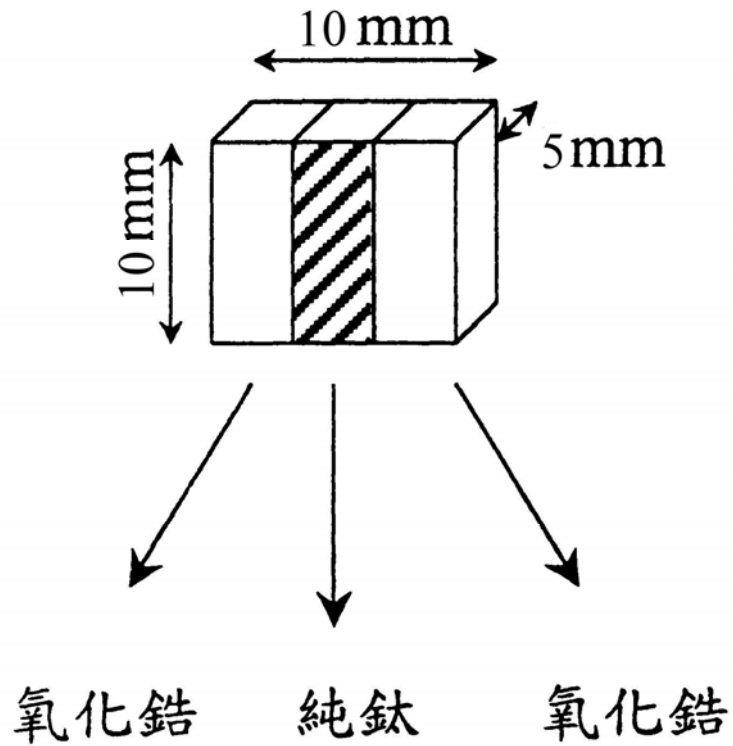
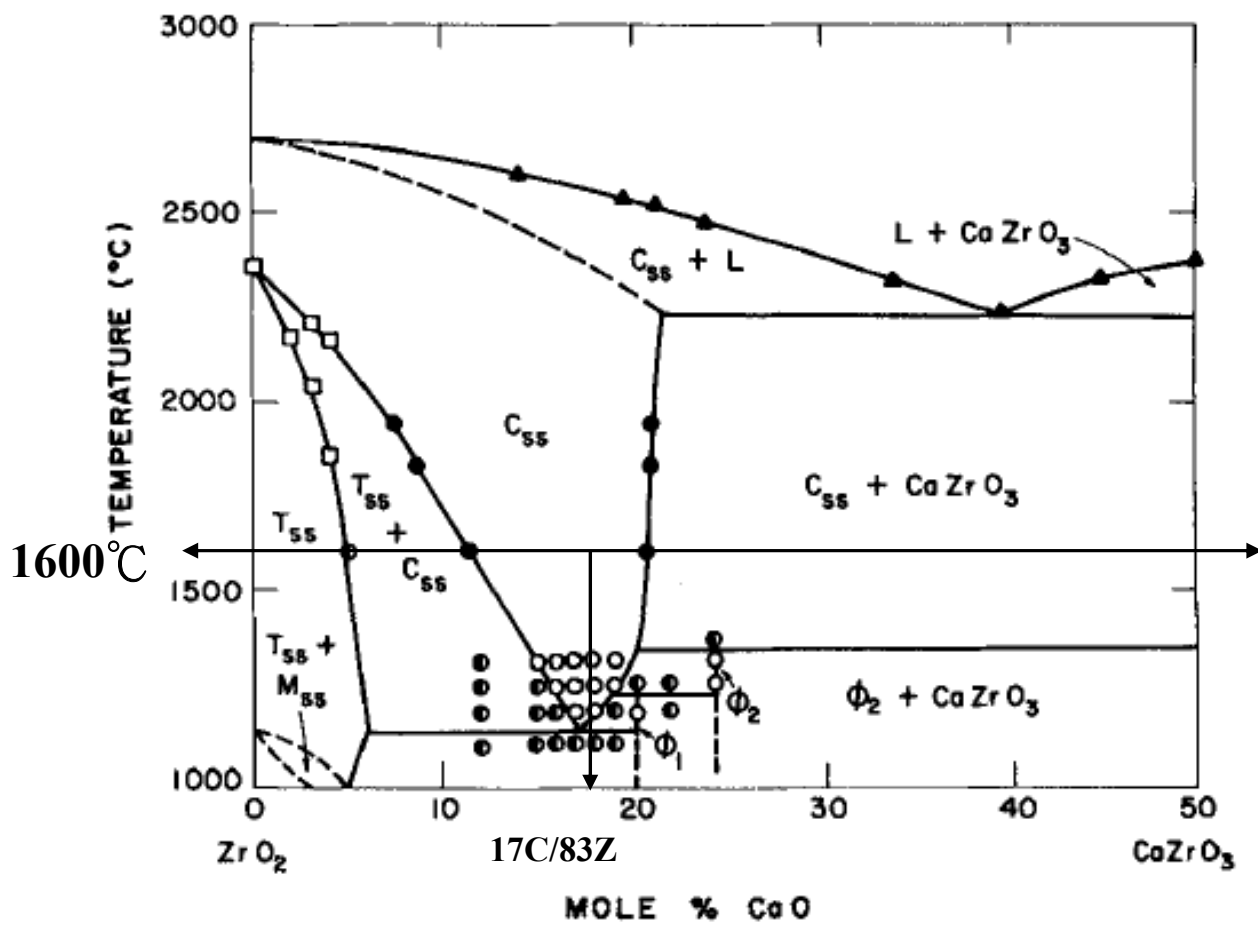


Fig.3-3. SEM/XRD 試片圖



C : cubic ZrO<sub>2</sub>

T : tetragonal ZrO<sub>2</sub>

M : monoclinic ZrO<sub>2</sub>

φ<sub>1</sub> : CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

φ<sub>2</sub> : Ca<sub>6</sub>Zr<sub>19</sub>O<sub>44</sub>

Fig. 4-1. ZrO<sub>2</sub>-CaO 之二元相圖

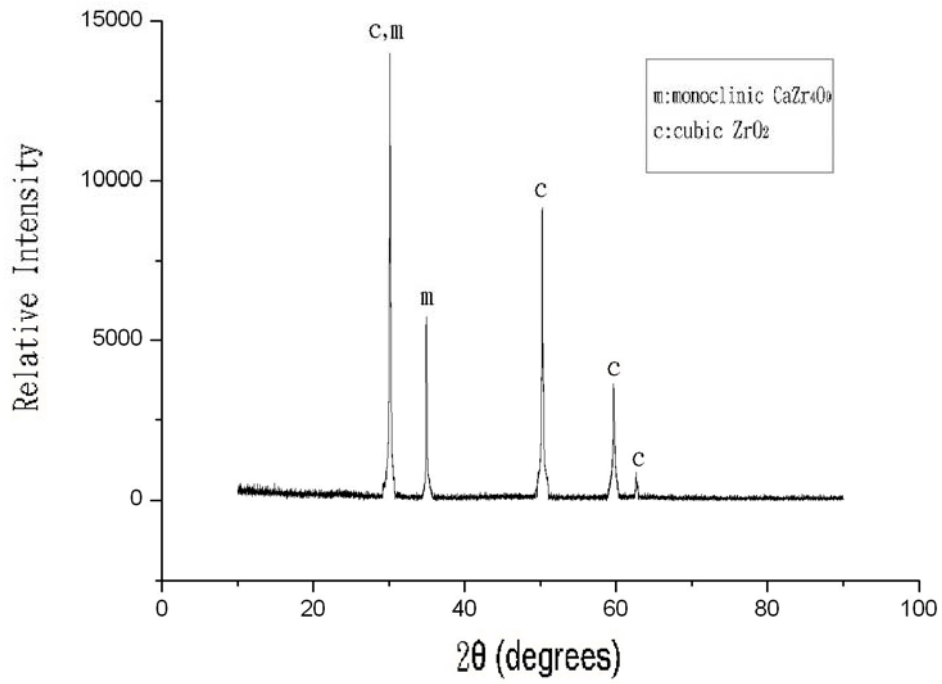


Fig. 4-2. 未與鈦擴散反應前，17C/83Z 陶瓷試片之 XRD 分析。

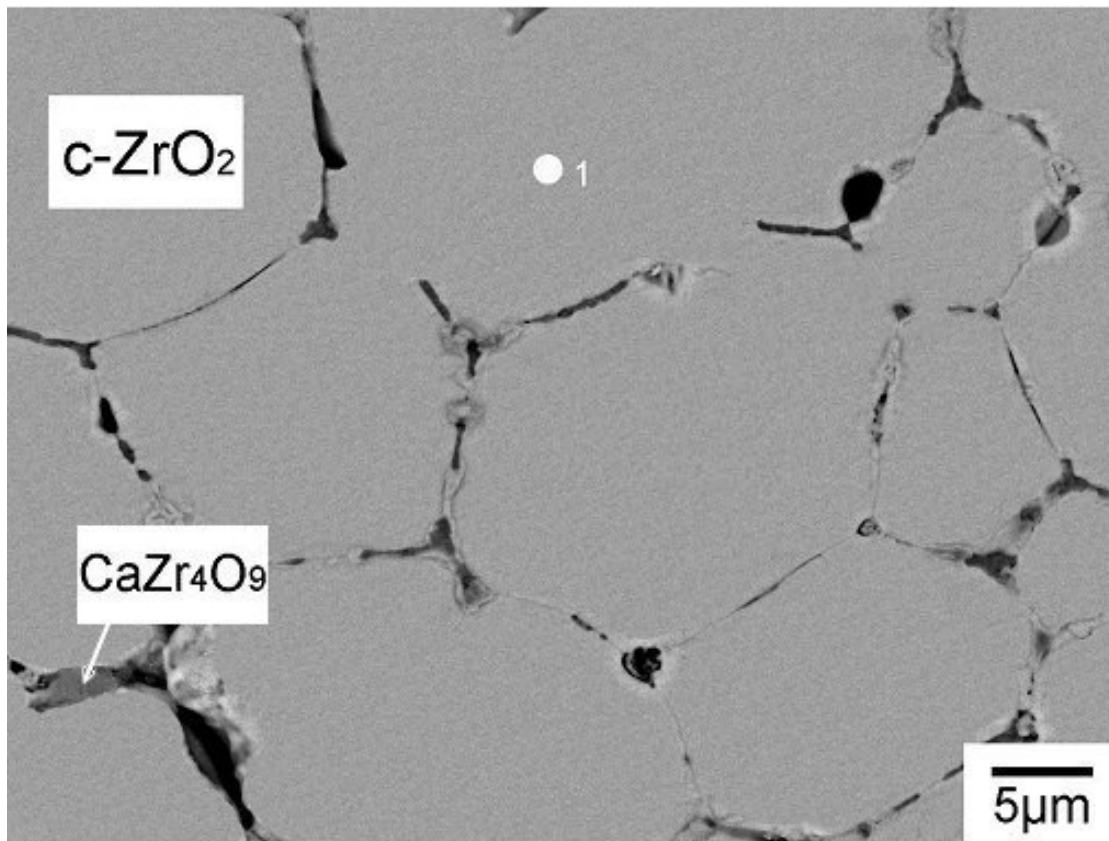


Fig. 4-3. 未與 Ti 擴散反應前，17C/83Z 陶瓷熱壓試片經 thermal etching(1100°C/1hr)之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。

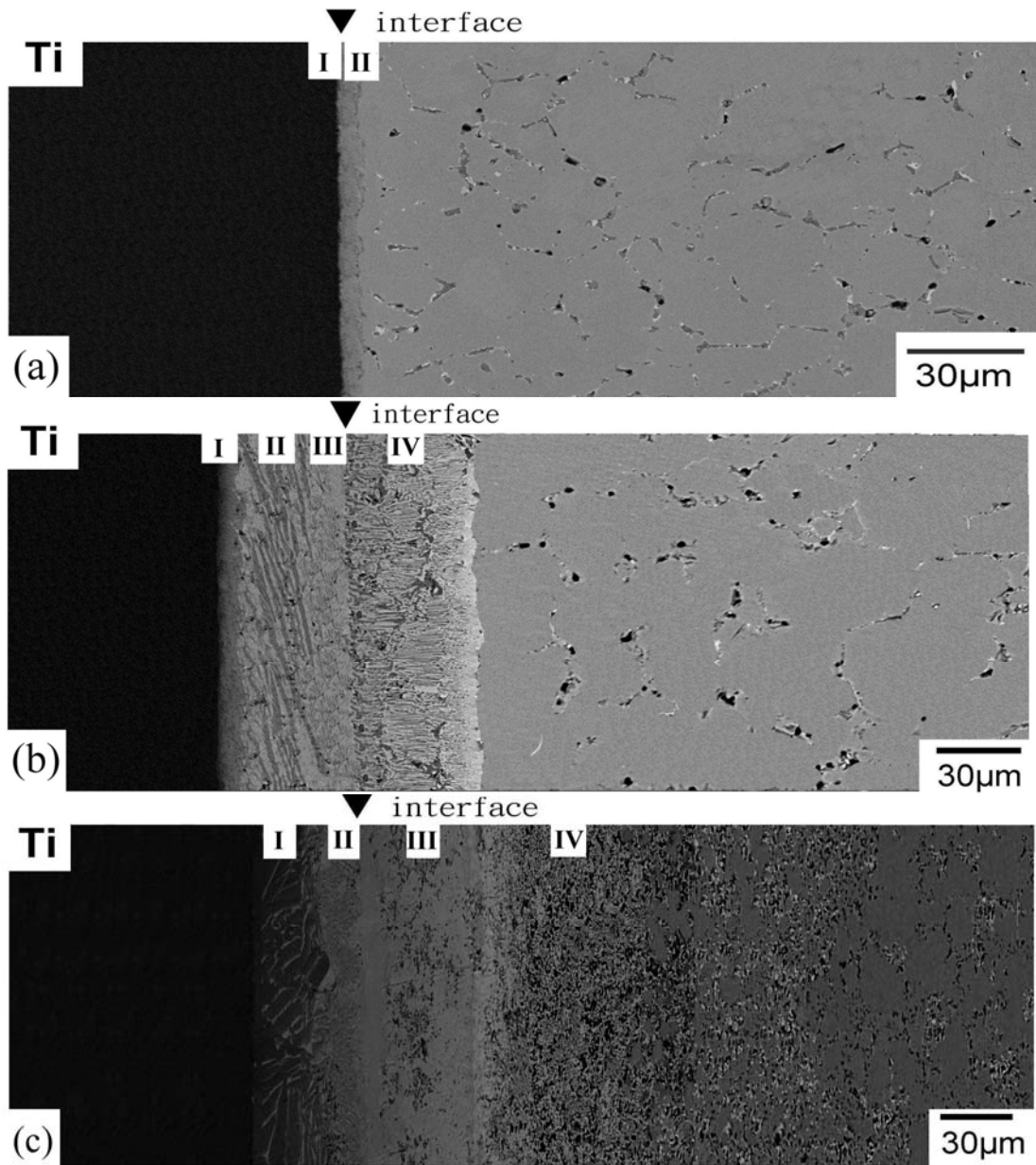


Fig. 4-4. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1300°C/0.5 hr (b) 1550°C/0.5 hr

(c) 1700°C/0.5 hr 高溫擴散反應後，界面之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

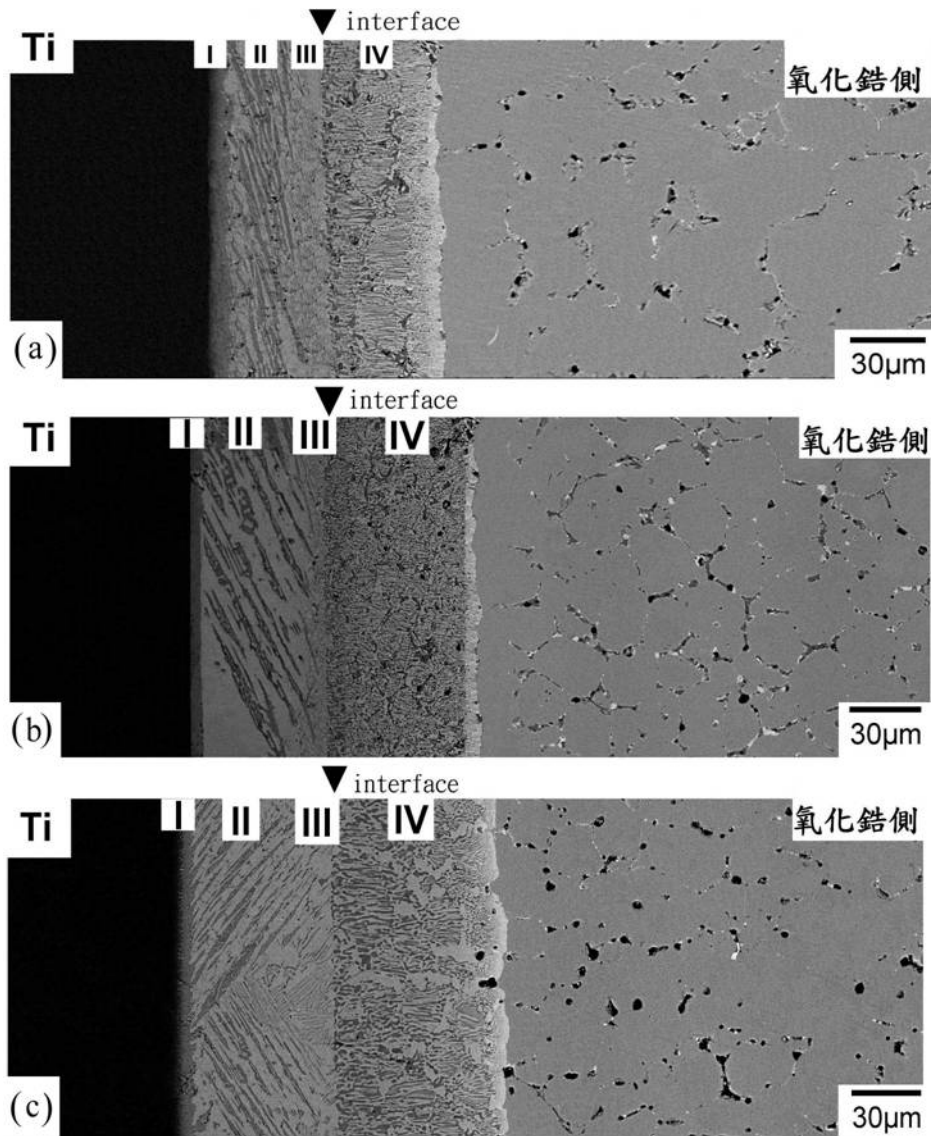


Fig. 4-5. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1550°C/0.5hr (b) 1550°C/3hr

(c) 1550°C/6hr 固態擴散反應後，界面之背向散射電子(BEI)微觀結構

圖。



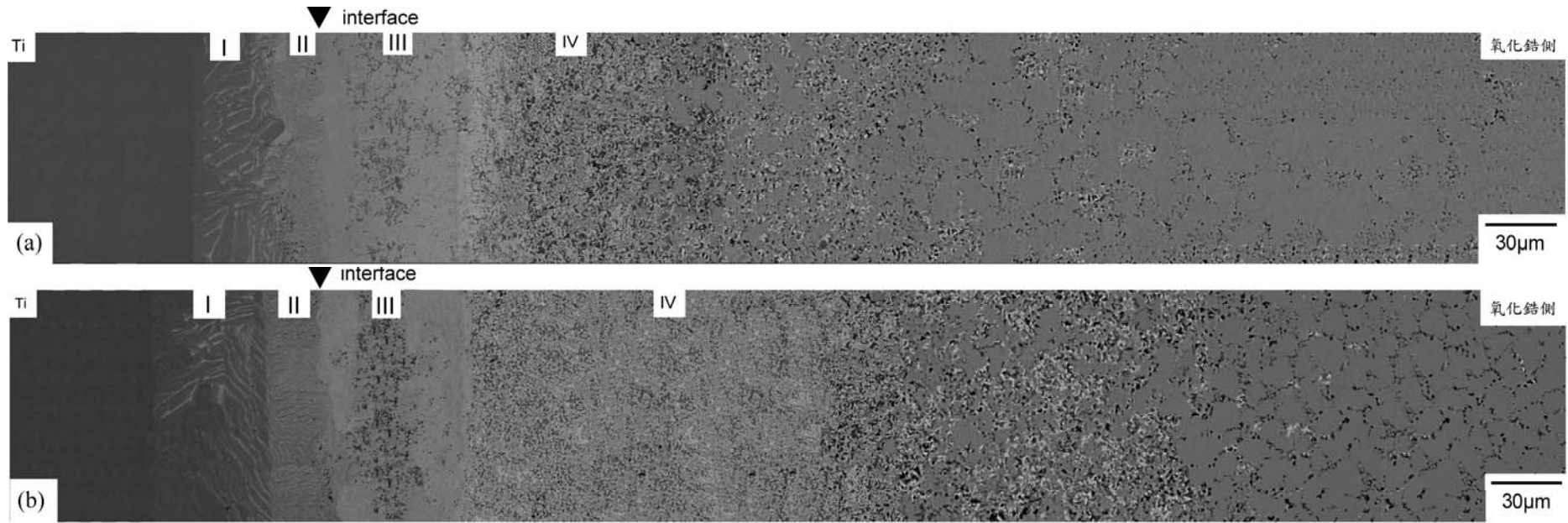


Fig. 4-6. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1700°C/0.5hr (b) 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，界面之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

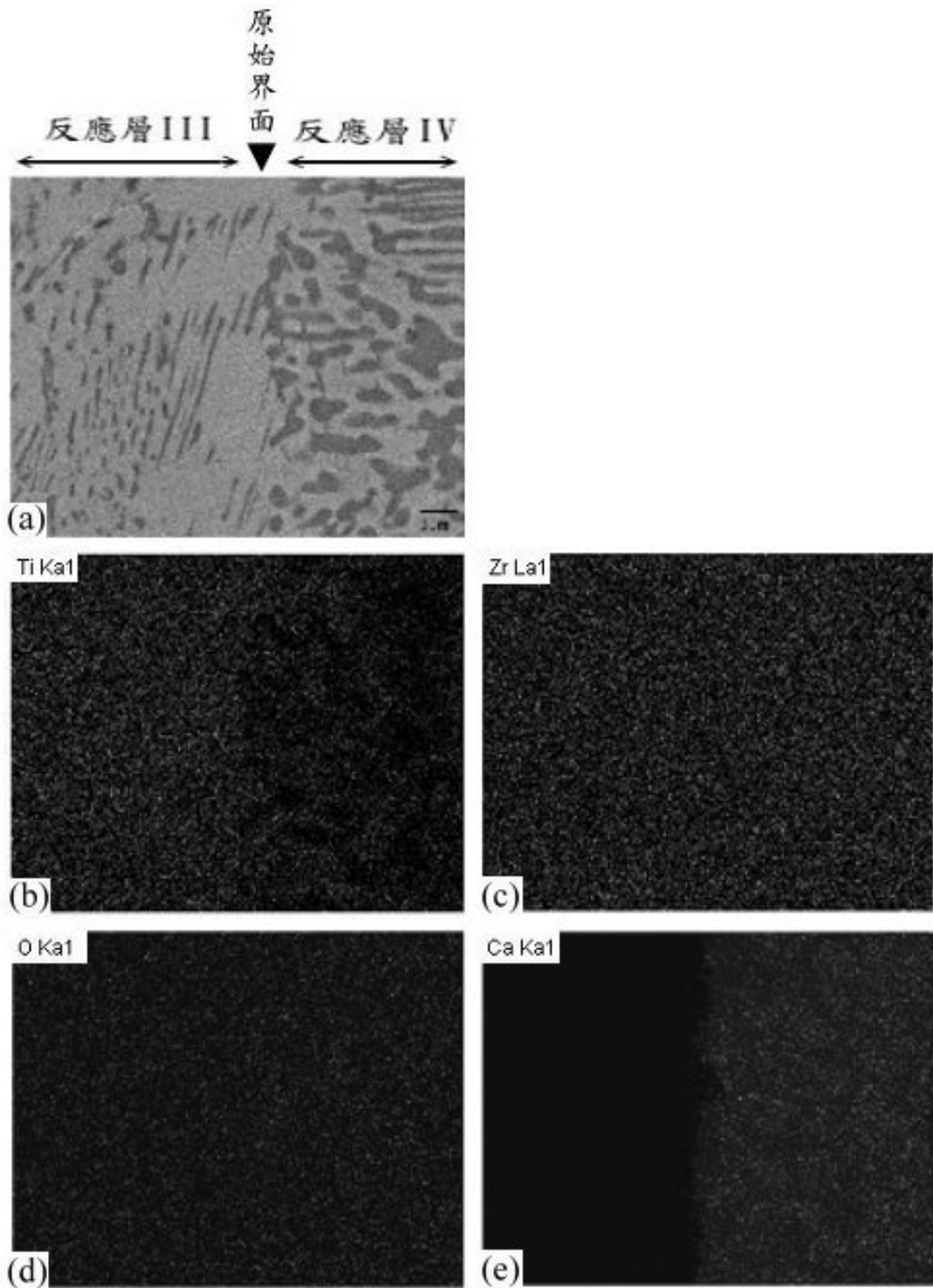


Fig. 4-7. (a) Ti 與 17C/83Z 經 1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 III、IV 之微觀結構圖(BEI)；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping。

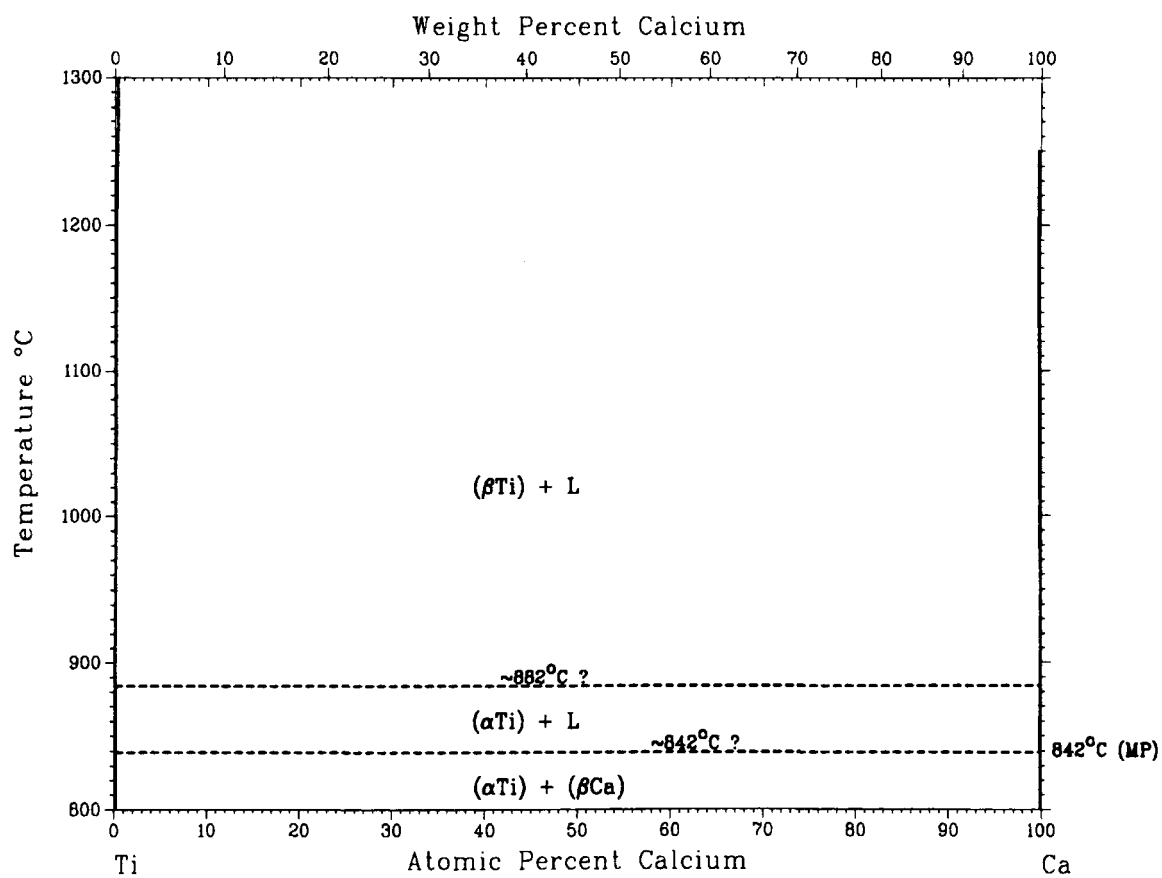


Fig. 4-8. J. L. Murray<sup>[21]</sup>提出之 Ti-Ca 系統相圖。

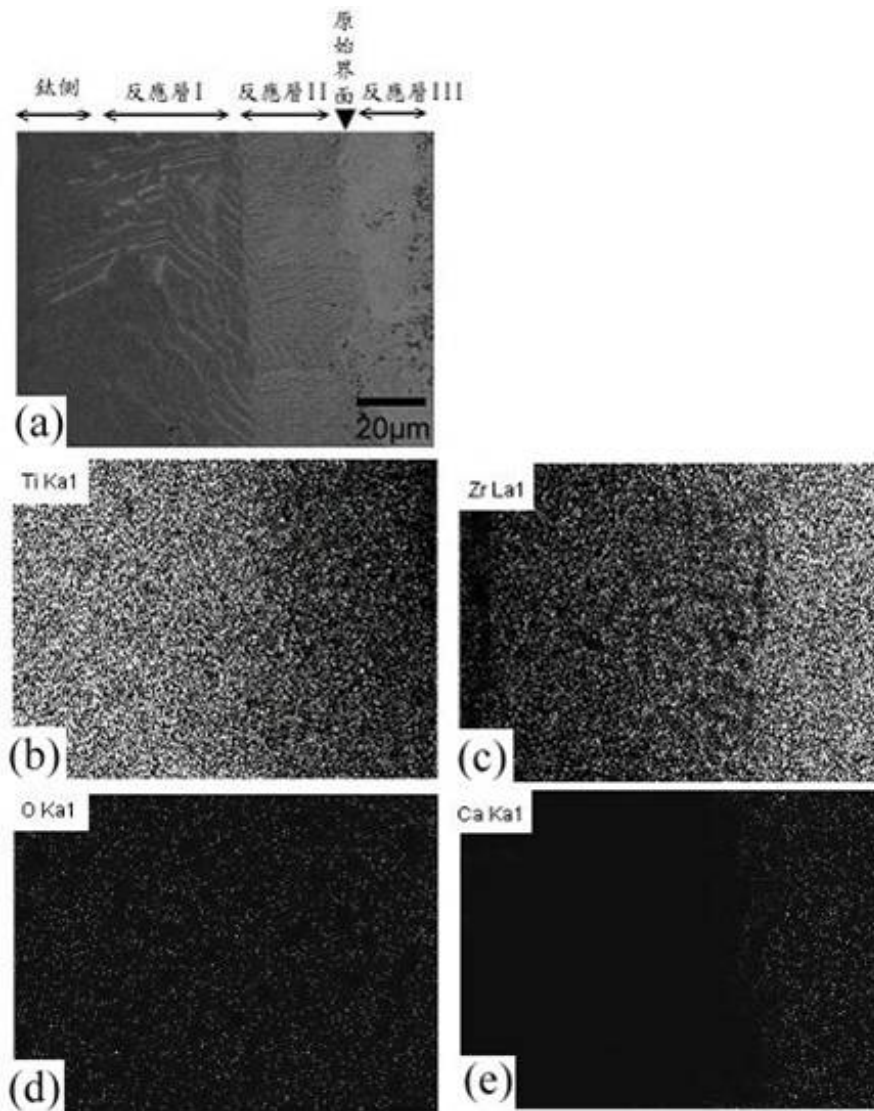


Fig. 4-9. (a) Ti 與 17C/83Z 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，鈦側、反應層 I、II、III 之微觀結構圖(BEI)；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping。

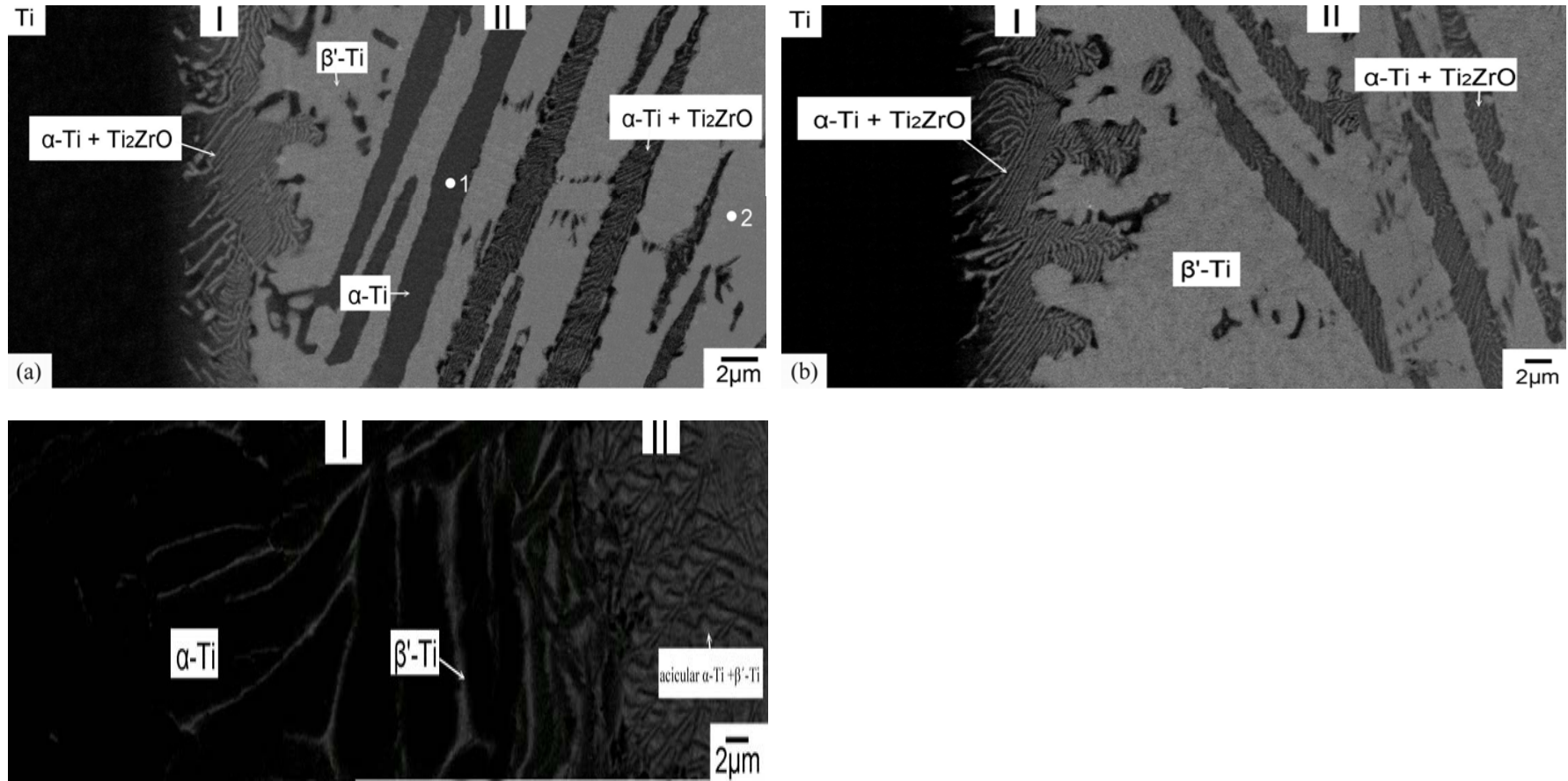


Fig. 4-10. Ti 與 17C/83Z 經(a) 1550°C/0.5hr (b) 1550°C/3hr (c) 1700°C/0.5hr 固態擴散反應後，鈦側、反應層 I、II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

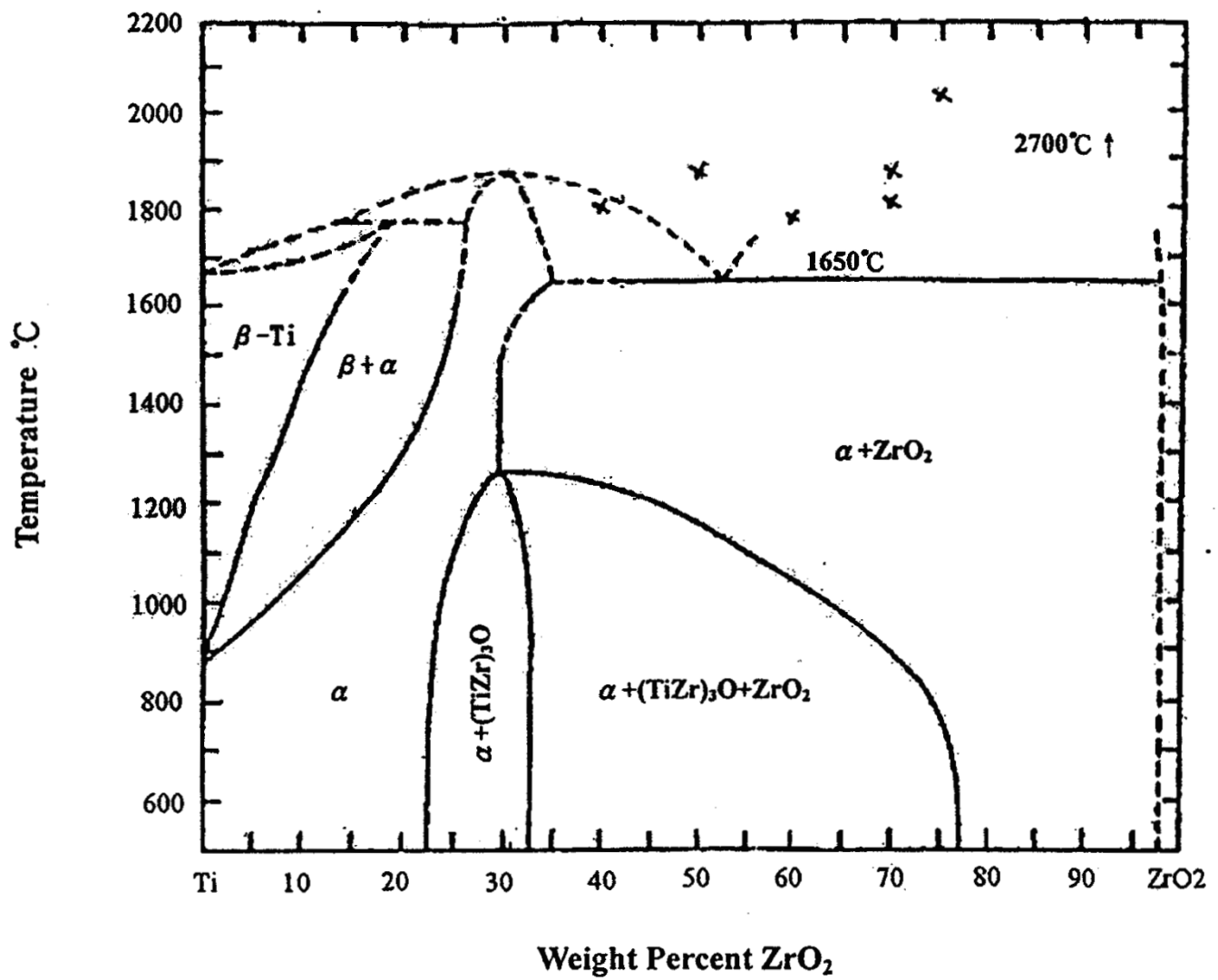


Fig. 4-11. Domagala et al.<sup>[22]</sup> 提出之 Ti-ZrO<sub>2</sub> 相圖。

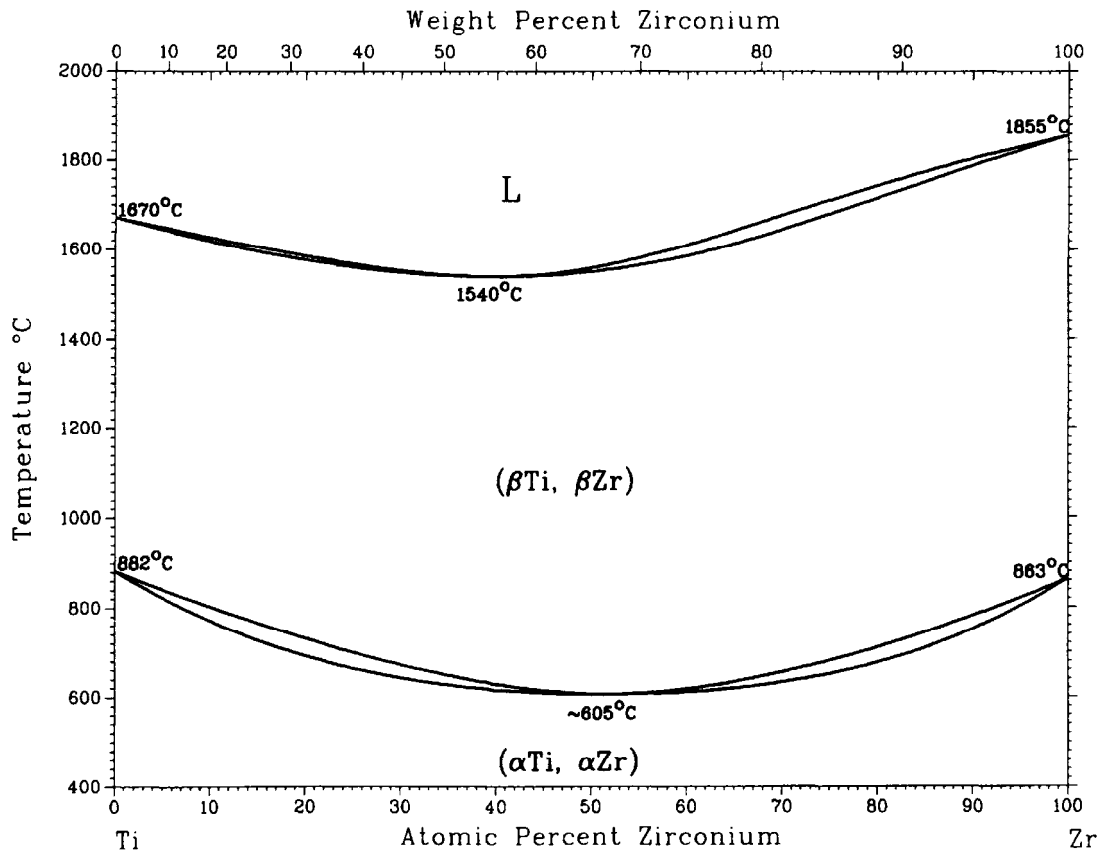


Fig. 4-12. J. L. Murray<sup>[21]</sup>提出之 Ti-Zr 系統相圖。



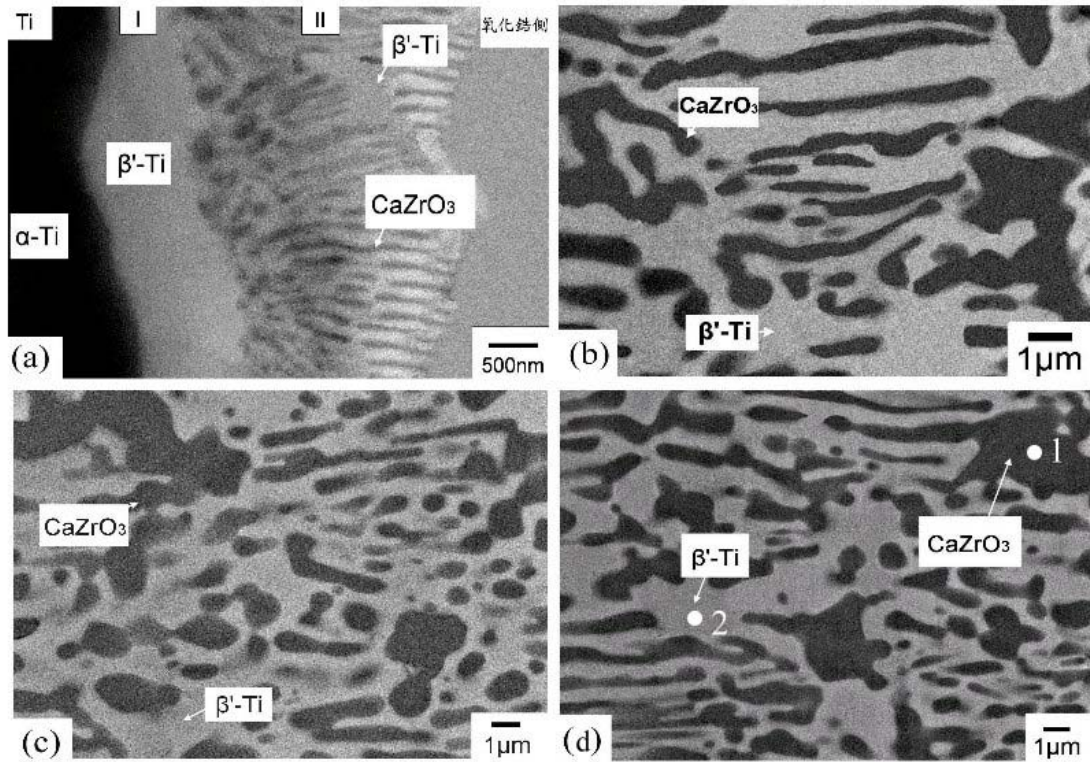


Fig. 4-13. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1300°C/0.5hr 固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I、II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。(b) 1550°C/0.5hr (c) 1550°C/3hr (d) 1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。



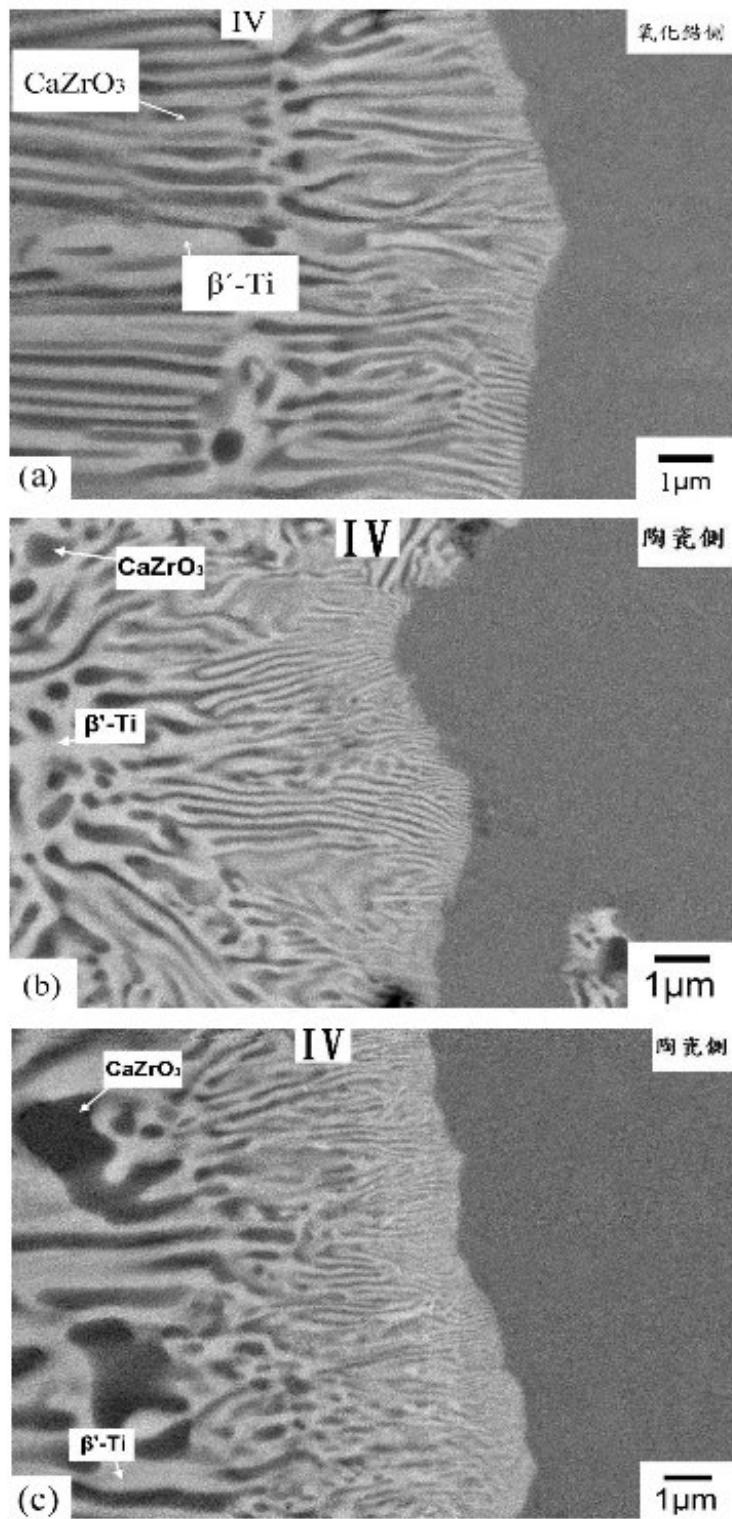


Fig. 4-14. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1550°C/0.5hr (b) 1550°C/3hr (c) 1550°C/6hr 固態擴散反應後，反應層 IV 與陶瓷側交界處之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

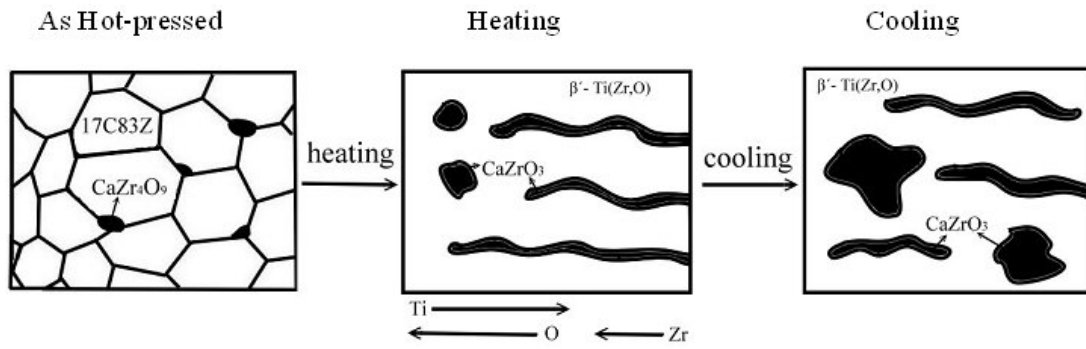


Fig. 4-15. Ti 與 17C/83Z 經固態擴散反應後，陶瓷側反應層生成機構示意圖。

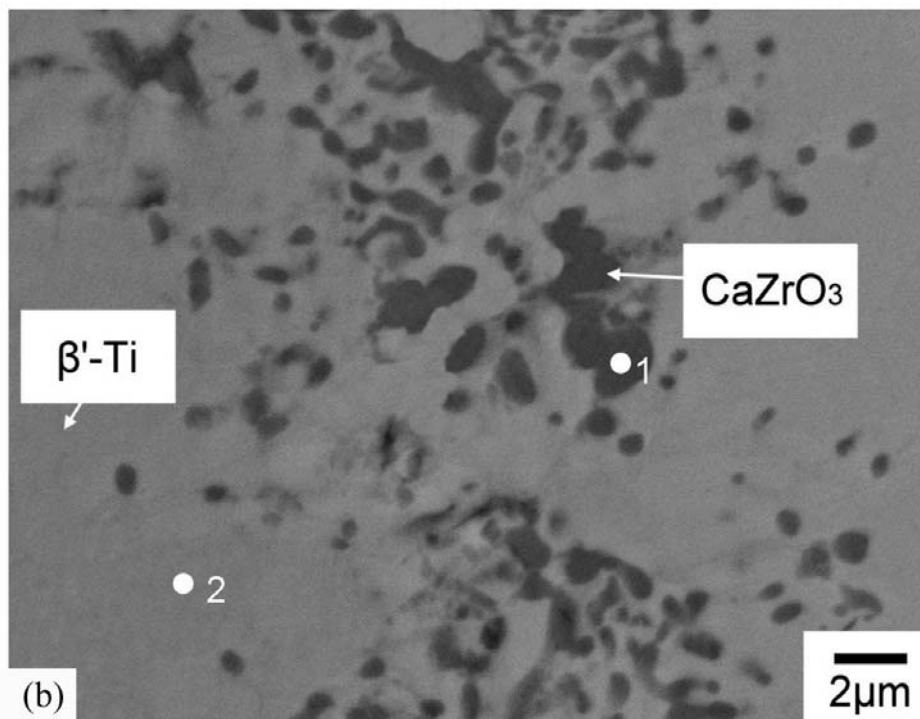
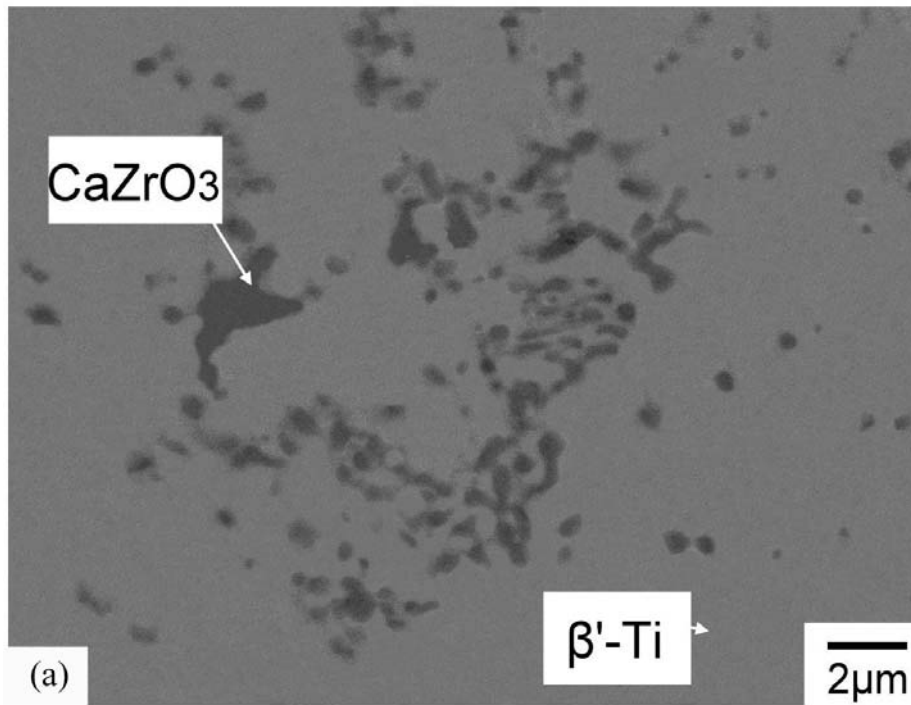


Fig. 4-16. Ti 與 17C/83Z 經(a) 1700°C/0.5hr (b) 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，反應層 III 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

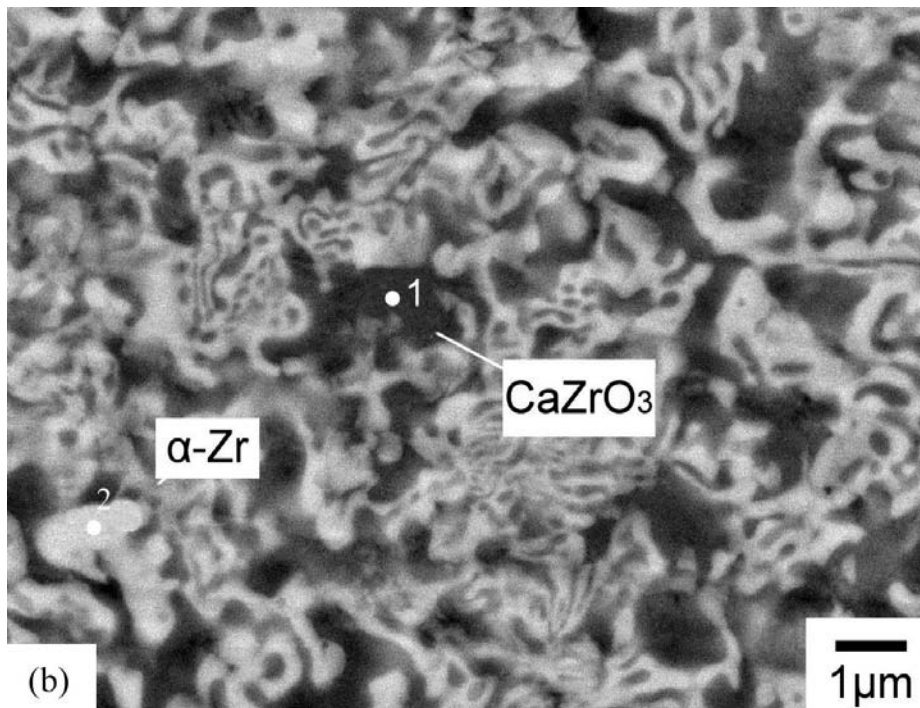
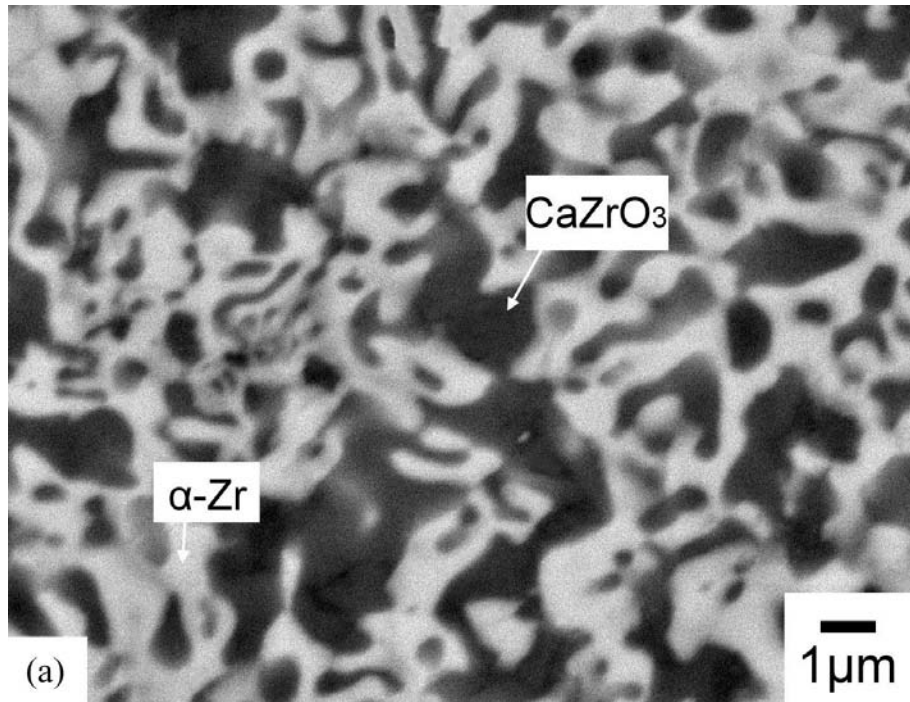


Fig. 4-17. Ti 與 17C/83Z 經(a) 1700°C/0.5hr (b) 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

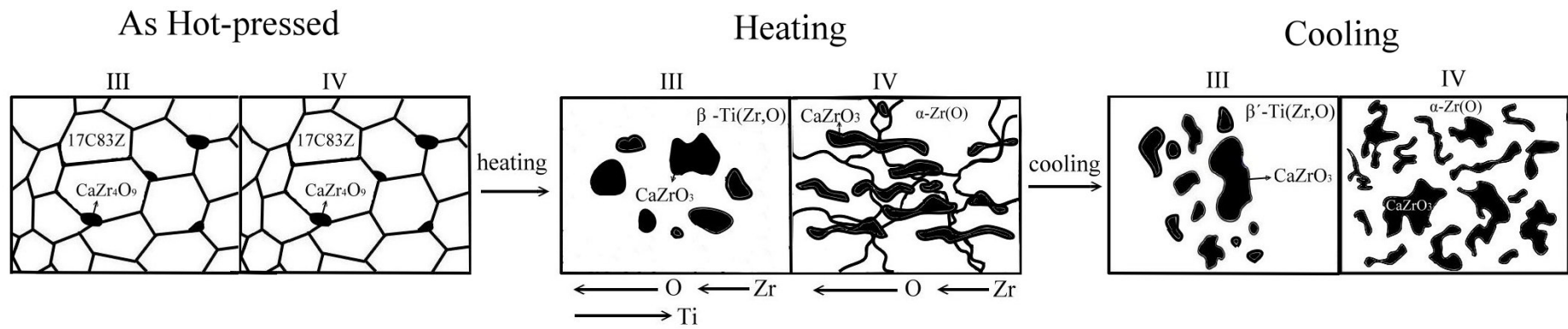


Fig. 4-18. Ti 與 17C/83Z 經熔融擴散反應後，陶瓷側反應層生成機構示意圖。

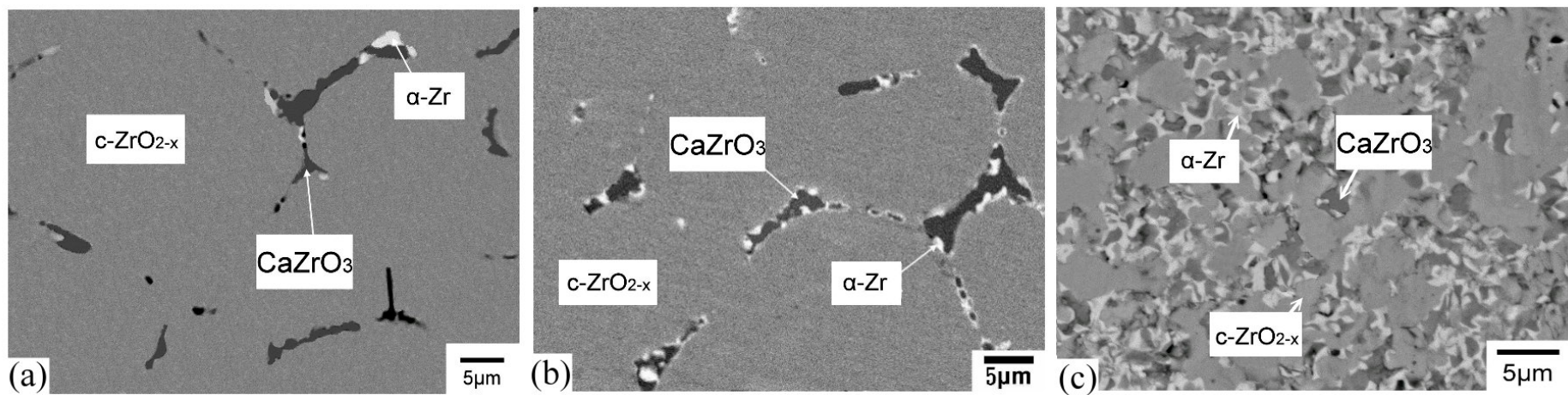


Fig. 4-19. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1300°C/0.5hr (b) 1550°C/0.5hr (c) 1700°C/0.5hr 高溫擴散反應後，陶瓷側靠近反應層處之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

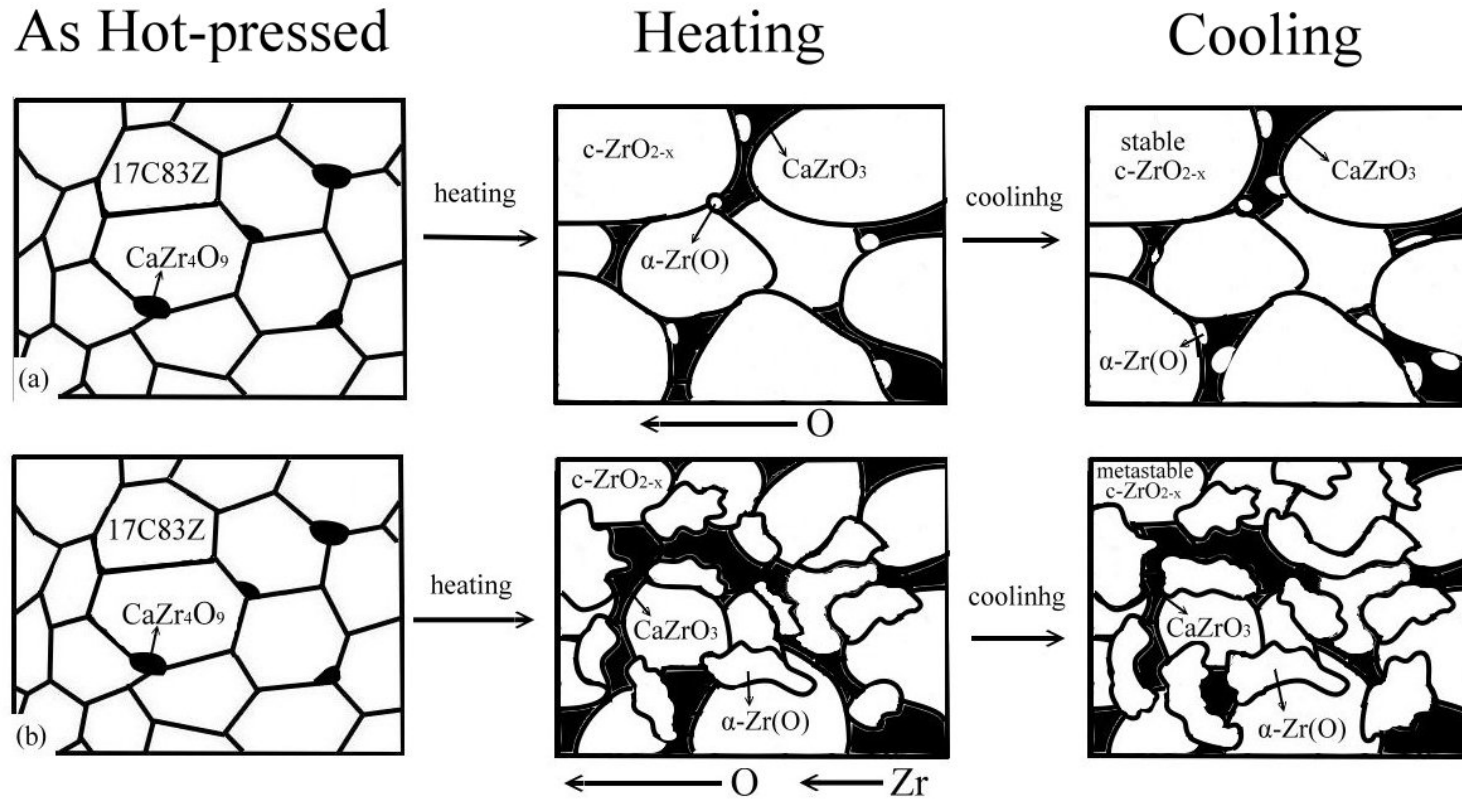


Fig. 4-20. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 固態擴散反應 (b) 熔融擴散反應 後，陶瓷側靠近反應層處之生成機構示意圖。



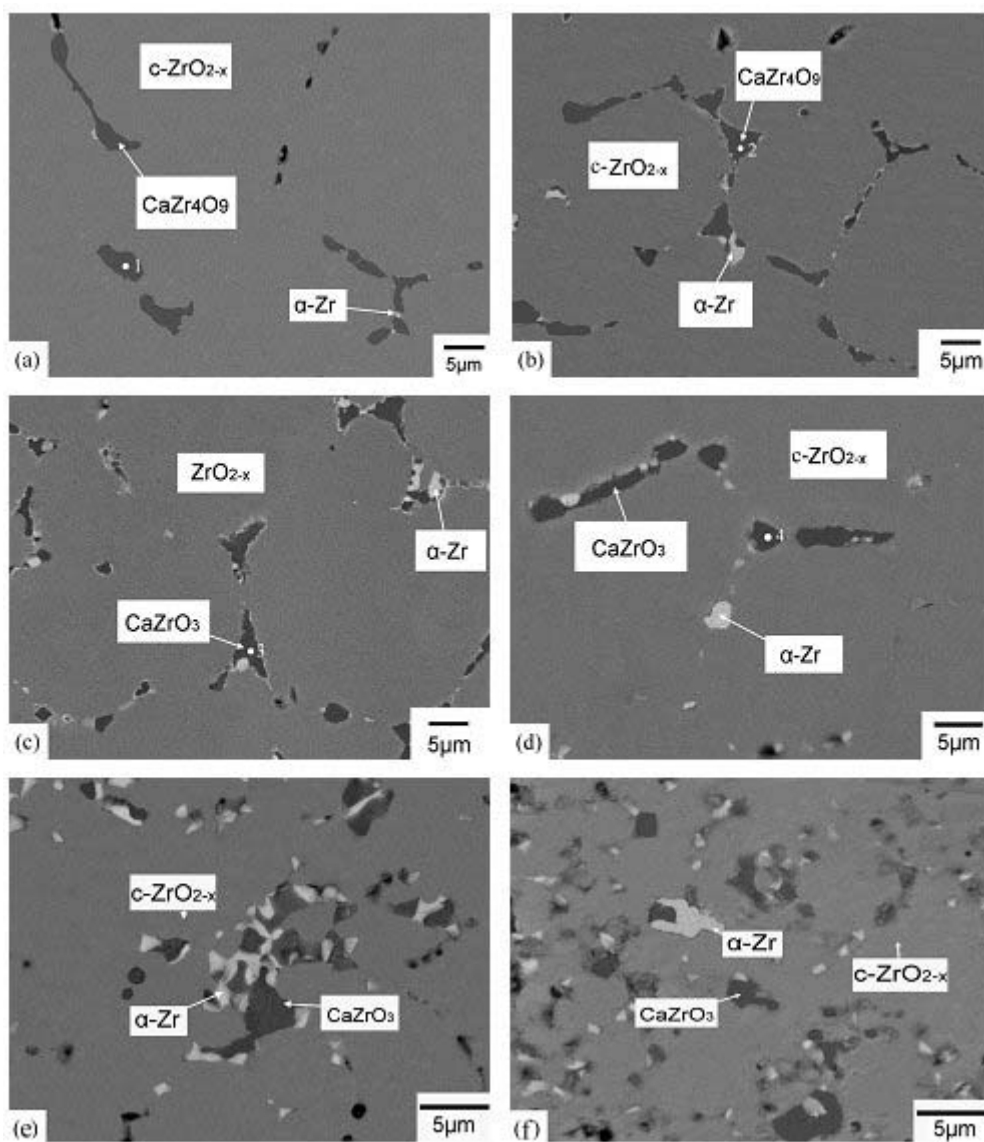


Fig. 4-21. Ti 與 17C/83Z 經 (a) 1300°C/0.5hr (b) 1550°C/0.5hr (c) 1550°C/3 hr (d) 1550°C/6 hr (e) 1700°C/0.5 hr (f) 1700°C/2 hr 高溫擴散反應後，陶瓷側遠離原始界面處之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。



Table 1. Ti 與 17CaO-83ZrO<sub>2</sub> 高溫固態擴散反應與熔融擴散反應後，個別反應層反應物組成一覽表

	Phases	1300°C/0.5hr	1550°C/0.5hr	1550°C/3hr	1550°C/6hr	1700°C/0.5hr	1700°C/2hr
Metal side	$\alpha$ -Ti(O)	●	●	●	●	●	●
	$\alpha$ -Ti(Zr,O) + Ti <sub>2</sub> ZrO	X	●	●	●	X	X
	$\alpha$ -Ti(Zr,O) + Ti <sub>2</sub> ZrO + $\beta'$ -Ti(Zr,O)	X	●	●	●	X	X
	acicular $\alpha$ -Ti(Zr,O) + $\beta'$ -Ti(Zr,O)	▲	●	●	●	●	●
	$\alpha$ -Ti(Zr,O) + $\beta'$ -Ti(Zr,O)	X	X	X	X	●	●
Ceramic side	CaZrO <sub>3</sub> + $\beta'$ -Ti(Zr,O)	●	●	●	●	●	●
	CaZrO <sub>3</sub> + $\alpha$ -Zr	X	X	X	X	●	●
	CaZr <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + $\alpha$ -Zr + c-ZrO <sub>2-x</sub>	●	●	X	X	X	X
	CaZr <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + CaZrO <sub>3</sub> + $\alpha$ -Zr + c-ZrO <sub>2-x</sub>	●	●	X	X	X	X
	CaZrO <sub>3</sub> + $\alpha$ -Zr + c-ZrO <sub>2-x</sub>	●	●	●	●	●	●

●, observed; X, none; ▲, no acicular  $\alpha$ -Ti(Zr, O) was observed

無研發成果推廣資料

# 國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

## 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

## 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表  未發表之文稿  撰寫中  無

專利： 已獲得  申請中  無

技轉： 已技轉  洽談中  無

其他：（以 100 字為限）

## 3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本研究以 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）、電子微探分析儀（EPMA）、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，並探討微結構的演化和每一個相的生成機構以及 CaO 含量對鈦金屬與氧化鋯高溫擴散介面反應的影響，期以獲得最佳的 CaO/ZrO<sub>2</sub> 比例，能有效地控制其與 Ti 鑄件的介面反應以得到品質優良的 Ti 鑄件，在商用鈦合金的精密鑄造上具有相當之工程應用價值。

改變陶瓷材料的成份可以控制陶瓷材料與鈦介面的反應機構，由本實驗累積的研究成果，我們可以設計出適當的陶瓷模成份，用於鈦合金的精密鑄造，有減少鈦鑄件與陶瓷模之間介面反應，也同時降低鈦合金精密鑄造的成本，相對地提升鈦合金精密鑄件的機械性質。

未來可以嘗試研究 ZrO<sub>2</sub>-CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元陶瓷複合材料與鈦金屬高溫擴散介面反應的影響，有效地降低 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例達到成本下降並且能控制其與 Ti 鑄件的介面反應，在鈦合金精密鑄造上具有相當應用價值。

