

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

CaZrO₃ 對 CaO/ZrO₂ 系陶瓷材料與鈦金屬高溫擴散介
面反應的影響

Effect of CaZrO₃ Content on the interfacial phenomenon
between Titanium and Zirconia at 1400°C

研究生：成昀

指導教授：林健正 博士

中華民國九十九年七月

CaZrO₃ 對 CaO/ZrO₂ 系陶瓷材料與鈦金屬高溫擴散介面反應
的影響

Effect of CaZrO₃ Content on the interfacial phenomenon
between Titanium and Zirconia at 1400°C

研究生：成昀

Student : Yun Cheng

指導教授：林健正 教授

Advisor : Chien-Cheng Lin

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文



Submitted to Department of Material Science and Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in Material Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

CaZrO₃ 對 CaO/ZrO₂ 系陶瓷材料與鈦金屬高溫擴散介面反應的影響

研究生：成昀 指導教授：林健正

國立交通大學材料科學與工程學系

摘要

以燒結法製備不同組成之 CaO/ZrO₂(Calcium/Zirconia)複合材料，與鈦(Titanium, Ti)在 1atm 氬(Ar)氣氛下，進行 1400°C/3 hr 之擴散反應，探討 CaZrO₃ 含量對 CaO/ZrO₂ 系陶瓷複合材料與鈦金屬高溫擴散介面反應之影響。本實驗利用 X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy, SEM/EDS)，分析擴散反應後介面之微觀結構。實驗結果顯示，20 mol% CaO/ZrO₂ 是屬於固溶體，而 35 mol% CaO/ZrO₂ 在 as sintering 時，即有 CaZrO₃ 的存在，使得 35 mol% CaO/ZrO₂ 在陶瓷側的反應是傾向先生成 CaZrO₃，Zr 原子和 O 原子同時往 Ti 側擴散，而 Zr 會拖慢 O 擴散進 Ti 側的速度，因此讓 Ti 側與陶瓷側的相形成時間沒那麼快，最後，造成 35C/65Z 的 Ti 側反應層 I 厚度會大於 20C/80Z 的 Ti 側反應層 I + II 厚度且 35C/65Z 在陶瓷側的反應層 II + III 的厚度會大於 20C/80Z 的陶瓷側的反應層 III 的厚度。而 35 mol % CaO/ZrO₂、50 mol% CaO/ZrO₂、CZ(CaZrO₃) 在 as sintering 時，皆有 CaZrO₃ 的存在，而 CaZrO₃ 量越多時，越可以有效阻擋 Ti、Zr、O 相互擴散，故可看到此三組試片的 Ti 側反應層厚度比起來：35 mol % CaO/ZrO₂ > 50 mol% CaO/ZrO₂ > CZ(CaZrO₃)。

Effect of CaZrO_3 Content on the interfacial phenomenon between
Titanium and Zirconia at 1400°C

Student : Yun-Cheng

Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Various CaO/ZrO_2 as sintering sample was reacted with titanium at $1400^\circ\text{C}/3\text{hr}$ in argon. Investigate CaZrO_3 content can be effective to control the interfacial reaction. The microstructure of the reaction interface was characterized using x-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM/EDS).

The reaction of ceramic side tends to produce CaZrO_3 between Ti and 35 mol% CaO/ZrO_2 at 1400°C . When zirconium atoms and oxygen atoms simultaneously diffusion to the titanium side. The zirconium atoms will slow down the oxygen atom diffusion into the titanium side. So let the phase formation time of titanium side and ceramic side are not so fast. Finally, the titanium side and ceramic side reaction layer thickness of the 35 mol% CaO/ZrO_2 will be greater than the 20 mol% CaO/ZrO_2 .

The more amount of the CaZrO_3 , the more effectively block titanium atoms, zirconium atoms and oxygen atoms interdiffusion. So the titanium side reaction layer thickness are $35 \text{ mol}\% \text{ CaO/ZrO}_2 > 50 \text{ mol}\% \text{ CaO/ZrO}_2 > \text{CZ}(\text{CaZrO}_3)$.

致謝

碩士班 2 年生活瞬間過去，這 2 年來實驗上遇到的困難與艱辛，也都讓我逐漸從中得到成長，學習到不少寶貴的經驗。

首先要感謝我的指導教授 林健正博士，很感謝老師對我研究上面的指導與教誨，並且督促我們以嚴謹的態度去做實驗。再來，要感謝學長耀文、桓德、紳紘對於我實驗上面的指導與幫助，讓我能在實驗上面更加的順利。此外，要感謝實驗室夥伴然翔、翊瑋、奕呈，有你們一起加油打氣，一起努力把實驗做出來，讓我在實驗的路上並不孤單。另外，實驗室學弟們的鼓勵及加油，使得實驗室氣氛更加歡樂，讓乏味的碩二生活，添加一分樂趣。

再來，同學鈺潔、育馨，實驗室助理淑玲以及室友玉蘋、怡安、湘琳、Tammy，很感謝妳們在我 2 年的實驗路上的鼓勵與加油，以及在煩悶時，陪我聊天，讓我苦悶的研究生生活，不那麼單調。

最後，要感謝我的家人們，在新竹的不開心，回到家裡後總是會得到很多的支持與鼓勵，讓我短暫的在家裡休息之後，可以帶著滿滿的精神繼續為我的實驗打拼。

在此，再次感謝所有幫助過我的師長、朋友們，謝謝你們。

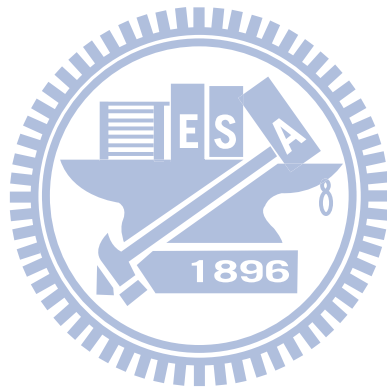
目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
第一章 前言	1
第二章 原理及文獻回顧	4
2.1 鈦與鈦合金	4
2.2 氧化鋯之介紹	5
2.3 氧化鈣	7
2.4 鋯酸鈣(CaZrO_3)	7
2.5 鈦與氧化鋯之反應	7
第三章 實驗步驟	10
3.1 陶瓷粉末混合製備	10
3.2 陶瓷試片製備	10
3.2.1 壓塊	10

3.2.2 燒結.....	11
3.2.3 高溫熱處理.....	11
3.3 密度測量.....	11
3.4 氧化鋯與鈦介面擴散實驗.....	12
3.5 氧化鋯與鈦介面試片之製作.....	13
3.6 分析儀器.....	13
3.6.1 X-ray 繞射分析 (XRD).....	13
3.6.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM/EDS).....	14
第四章 結果與討論.....	15
4.1 未與 Ti 反應之純陶瓷 XRD 分析.....	15
4.2 陶瓷與 Ti 反應後之全景微觀結構.....	18
4.3 CaZrO ₃ 對 Ti 側反應層影響.....	20
4.4 CaZrO ₃ 對氧化鋯側(靠近原始介面)的影響.....	22
4.5 CaZrO ₃ 對氧化鋯(遠離原始介面)的影響.....	26
第五章 結論.....	28
參考文獻.....	31

表目錄

Table.1 實驗參數.....	38
Table.2. Ti 與陶瓷試片，經 1400°C/3 hr，擴散反應後各層反應相	1



圖目錄

Fig.2-1. 純鈦之同素晶體結構圖.....	34
Fig.2-2. 鈦由 β 相轉變至 α 相之晶體結構圖	34
Fig.2-3. 氧化鋯之相變化過程.....	35
Fig.3-1 實驗步驟流程圖.....	36
Fig.3-3. SEM/XRD 試片圖	40
Fig.3-2. 鈦與氧化鋯試片熱壓示意圖.....	40
Fig.4-1 未與鈦擴散反應前各組陶瓷試片之 X-Ray 繞射結果.....	40
Fig. 4-2. ZrO_2 - CaO 之二元相圖	41
Fig. 4-3.(a)20C/80Z(b)35C/65Z(c)50C/50Z(d)CZ($CaZrO_3$)未擴散反應，經 thermal etching ($1200^\circ C / 4 \text{ hr}$) 陶瓷試片之微觀結構 (BEI)	42
Fig. 4-4 Ti 與(a)20C/80Z，經 $1400^\circ C / 3 \text{ hr}$ ，擴散反應後介面微觀結構圖(BEI)，界面位於反應層 II、氧化鋯側之間(b)35C/65Z (c) 50C/50Z (d)CZ，經 $1400^\circ C / 3 \text{ hr}$ ，擴散反應後介面微觀結構圖(BEI)，界面位於反應層 I、氧化鋯側之間.....	43
Fig.4-5 Ti 與(a)20C/80Z，經 $1400^\circ C / 3 \text{ hr}$ ，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 與反應層 II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。Ti 與 (b) 35C/65Z(c) 50C/50Z (d)CZ($CaZrO_3$)，經 $1400^\circ C / 3 \text{ hr}$ ，固態	

擴散反應後，Ti 側、反應層 I 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。.....	44
Fig.4-6 Ti 與 (a)20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 與反應層 II 之生成機構示意圖。Ti 與(b) 35C/65Z(c) 50C/50Z (d)CZ(CaZrO ₃)，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 之生成機構示意圖。.....	45
Fig.4-7.(a) Ti 與 20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 之微觀結構圖(BEI) (b) 至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping.....	46
Fig.4-8.(a) Ti 與 35C/65Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 之微觀結構圖(BEI) (b) 至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping.....	47
Fig.4-9.(a) Ti 與 50C/50Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 之微觀結構圖(BEI) (b) 至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping.....	48
Fig.4-10.(a) Ti 與 CZ (CaZrO ₃)，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 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. 4-11. J. L. Murray 提出之 Ti-Ca 系統相圖.....	50

Fig. 4-12. Donagala et al. 提出之 Ti-ZrO ₂ 相圖	51
Fig. 4-13. J. L. Murray 提出之 Ti-Zr 系統相圖	52
Fig. 4-14. Ti 與(a) 20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 III 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。Ti 與 35C/65Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，(b)反應層 II 與反應層 III(c)反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。	53
Fig. 4-15. Ti 與(a) 20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 III 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。Ti 與 35C/65Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，(b)反應層 II 與反應層 III(c)反應層 IV 之生成機構示意圖。	54
Fig. 4-16. Ti 與 50C/50Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，(a)反應層 II 與反應層 III(b)反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。Ti 與(c)CZ(CaZrO ₃)，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。	55
Fig. 4-17. Ti 與 50C/50Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，(a)反應層 II (b)反應層 III (c)反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。Ti 與(d)CZ(CaZrO ₃)，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 II 之生成機構示意圖。	56
Fig. 4-18. Ti 與(a) 20C/80Z (b)35C/65Z (c)50C/50Z (d) CZ(CaZrO ₃)，經	

1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 V 之背向散射電子
(BEI)微觀結構圖。57

Fig. 4-19. Ti 與(a) 20C/80Z (b)35C/65Z (c)50C/50Z (d) CZ(CaZrO₃)，經
1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 V 之生成機構示意
圖。58



第一章 前言

鈦元素(Titanium, Ti) 為週期表上第四週期 IV 族，原子序排列 22 的過渡金屬，鈦的原子量(47.9)，而密度(4.51g/cm^3)約為銅(8.96g/cm^3) 鎳(8.9g/cm^3)的 1/2，大約介於鋁(2.7g/cm^3)與鐵(7.8g/cm^3)之間，熔點為(1668°C)，沸點(3206°C)，熱傳導率($0.041\text{ cal/cm}^2/\text{sec}/^\circ\text{C/cm}$)，熱膨脹係數($8.4\times 10^{-6}\text{ cm/cm}/^\circ\text{C}, 0\sim 100^\circ\text{C}$)。

鈦在地殼中的含量約為 0.46%，儲量極為豐富，在結構金屬中位居第四位，僅次於鐵、鋁、鎂。

鈦的密度小，純鈦的比重為 4.5，約為銅鎳的 1/2，大約介於鋁與鐵之間，飛機結構中的合金鋼材以鈦合金來代替，約可減輕 40~50% 重量；鈦合金強度居結構用金屬之冠，約為鋁的 3 倍，為航太、武器蒸氣渦輪機大葉片、汽車零件等理想材料；耐蝕性極佳，鈦在常溫下十分穩定，不怕強酸與強鹼的腐蝕，甚至將鈦合金近在王水裡完全不受影響；無磁性、無毒性，與生物相容性高，在人體內不析出離子，為醫療植體、製藥理想材料。^[1]

鈦合金無論是在熔煉或鑄造方面，因為熔融鈦合金的活性很高，亦與陶模坩堝產生化學反應，而液體型態的鈦對於一些氧化物耐火材

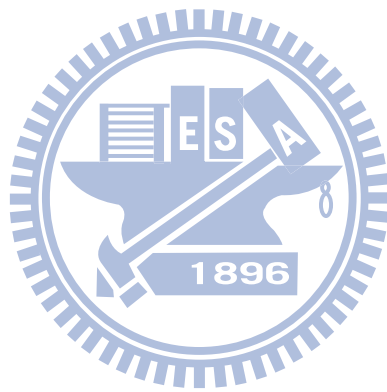
料坩堝有相當高的溶解度。鈦合金在高溫熔融狀態下，化學活潑，若直接與坩堝接觸，容易與坩堝產生劇烈反應，無法以感應溶解法 (Vacuum Induction Melting, VIM) 溶解鈦合金。一般鈦合金的精密鑄造係採用電弧溶解法 (Vacuum Arc Remelting, VAR)，以強制水冷式銅坩堝盛裝鈦溶液，避免銅坩堝壁上產生凝固層，以保護銅坩堝。

根據 Welsch and Bunk^[2]指出，O 會佔據鈦晶格結構中的間隙位置 (interstitial) 會改變其變形機制，因固溶強化而提高強度及楊氏模數，降低延性而使材料變脆。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。而 Saha and Jacob^[3]表示鈦金屬在高溫時與 O 親和力高，在鈦金屬表面會產生一富氧層，進而影響了鈦合金的延性、硬度及微觀結構。此富氧層稱為 α -case，此 α -case 因其硬脆的特性，易因外力而破碎。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。

根據 Chang and Lin^[16]中提到，17mol% CaO-ZrO₂ 陶瓷材料與 Ti 金屬在 1550 °C /6hr 下擴散反應後，在陶瓷側有觀察到一層 diffusion zone，此 diffusion zone 內含有 CaZrO₃，而推論 CaZrO₃ 是一個 stable 的相，可以有效阻擋 Ti、Zr、O 相互擴散。

因此本實驗想探討 CaZrO₃ 的含量對 CaO/ZrO₂ 系陶瓷材料與鈦金

屬高溫擴散介面反應的影響。



第二章 原理及文獻回顧

2.1 鈦與鈦合金

鈦有 α (六方晶體)及 β (體心晶體)兩種晶體結構,在 883°C 以上時,就會從六方最密堆積(Hexagonal Close Packed, HCP)的 α 相轉變成體心立方堆積結構 (Body Center Cubic, BCC) 的 β 相,此 α 相轉變 β 相之轉換溫度稱為 β -transus,如 Fig.2-1 所示,而晶體結構上的轉變如 Fig.2-2 所示。^[4]

鈦在常溫的構成相種類,可分為以下四種:

- (1)化學純淨(CP)級:純鈦的抗蝕性強、比重輕,但強度較差。
- (2) α 相型鈦合金:可分成兩類:加入 Al、Ga、Ge、Gd 等金屬後, β 相發生共析反應,稱為 β -偏析型(β -peritectoid),另一類加入 N、O、C 等非金屬的元素後,會形成偏晶(peritectic)。此兩類的元素加入後,會提高 β -transus,使 α 相區域變大,有穩定 α 相之功能。此種鈦合金一般無法用熱處理來強化,可以利用退火及在結晶來去除殘留應力;而 α 相型鈦合金有良好的焊接性及高溫時抗潛變等。
- (3) β 相型鈦合金:可分成兩類:加入 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt 等元素後,在低溫下 β 相發生共析反應,稱為 β -共析型(β -eutectoid),另一類加入 V、Zr、Mo、Ta 等元素後,稱為 β -同晶型

(β -isomorphous)。此兩類的元素加入後，會降低 β -transus，使 β 相區域變大，有穩定 β 相之功能。而此鈦合金的延展性佳。

(4) $\alpha+\beta$ 相型鈦合金：此類合金中含有 α 相穩定元素及 β 相穩定元素，如 Ti-6Al-4V。 $\alpha+\beta$ 鈦合金通常利用固溶處理及時效硬化方式來增加強度，有良好成形性，但焊接性不佳。

2.2 氧化鋯之介紹^{[5][6]}

氧化鋯的兩個主要來源為自然界的鋯英砂(Zircon)及斜鋯石，主要產於印度、澳洲、美國的佛羅里達及巴西等地，產量豐富。

氧化鋯有三個同素異型體(polymorph)存在，從熔點 2680°C 起至約 2370°C，其晶體結構為面心立方體的螢石結構(fluorite structure)，而從 2370°C 約至 1170°C，氧化鋯以正方晶變形的高溫相螢石結構存在，再從 1170°C 冷卻至室溫，則氧化鋯會再降低對稱性成為單斜晶，結構之轉變如 Fig2-3 所示。

根據 Wolten^[7] 指出當由正方晶轉變成單斜晶相是一種麻田散鐵型(Martensitic transformation)的相變化，而這種相變化過程會引起 3~5% 異方性體積變化，不可避免的產生微裂縫(micro-crack)，因此無使用價值。且也無法利用退火熱處理方式消除相變化時所產生的應變能^[8]。若添加一些立方相穩定氧化物，如氧化鈣(CaO)、氧化釷(Y_2O_3)、氧化鎂(MgO)等作為安定劑(stabilizer)，可以使氧化鋯從室溫

到熔融都維持立方結構，如此，便可避免因正方相轉變斜方相破壞性的體積膨脹。

依照安定劑在氧化鋯添加的情形及性質分述如下：

(一) 純氧化鋯 (ZrO_2)

完全不添加任何安定劑。純氧化鋯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，其常被當作添加劑使增加其性質；於室溫下，純氧化鋯呈單斜晶相並缺乏韌性，純氧化鋯約在攝氏 $1100^{\circ}C$ 時會經由一種劇烈相變化而轉成正方晶相(t-phase)，此時如不添加一些安定劑，就會導致整體材料脆化，而此其低強度與低韌性的性質導致其在陶瓷產業中的應用不廣且稀少，因此純氧化鋯粉末均被用來做製程配方（添加劑）用。

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

添加足量之安定劑，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)。

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

添加較少量的安定劑，使只能在高溫下才能產生安定之氧化鋯正方晶相及立方晶相，亦能在常溫下安定存在於單斜晶基地相中。部分安定氧化鋯具有高強度、高韌性、低熱傳導性和的化學抵抗力，因此常被使用於結構陶瓷方面，如射出件、刀具、光纖陶瓷套圈(ferrule)等。

2.3 氧化鈣

鈣(Calcium, Ca), 原子序 20, 是一種銀白色的鹼土金屬, 具有中等程度的軟性, 為地殼中第五豐富的元素, 佔地殼總質量 3%。在工業上的主要礦物來源如石灰岩, 石膏等, 鈣用途很廣, 多半用在建築(水泥原料)、肥料、製鹼和醫療上。

2.4 鋇酸鈣(CaZrO_3)^[17]

CaZrO_3 為鈣鋇礦(perovskite)結構(ABO_3), 為一種 p 型半導體(尤其是在高的氧分壓下)。Mathews et al.^[9]提及 CaZrO_3 為 orthorhombic 結構($a=0.5597 \text{ nm}$, $b=0.8029 \text{ nm}$, $c=0.5759 \text{ nm}$), 體熱膨脹系數 (coefficient of volume thermal expansion, α_v) 為 $31.2 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, 故純的 CaZrO_3 抗熱震(thermal shock)效果不佳。Wang et al.^[25]表示 CaZrO_3 參雜了 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 或少量的 CaO 、 ZrO_2 後, 會有高的化學穩定性以及好的抗熱震(thermal shock)效果。

2.5 鈦與氧化鋇之反應

大部分陶模材料皆含有氧元素, 因氧的原子半徑較小, 容易進入鈦的間隙中, 在鈦表面形成一氧化層, 而影響到鑄件的機械性質。Ruh et al.^[10]指出在 Ti 與 ZrO_2 介面反應, 發現 Ti 與 Zr 晶格大小差距小於 20%, 故易形成置換型固溶體; 相對的氮、氧、氫因原子較小, 在鈦中則容易進入格隙位置形成間隙型固溶體, 結果造成鈦的硬度增

加，鈦的晶格常數也會改變。Ruh et al^[11]在另一研究上指出，Ti 與 ZrO₂ 的介面反應，ZrO₂ 最多可溶解 4 at% Ti 形成置換型固溶體。在鈦中，ZrO₂ 含量可達 10 mole% ，Zr 進入 Ti 中形成置換型固溶體。而 O 在 Ti 中則容易進入間隙位置形成間隙型固溶體。

Welsch and Bunk^[2]也指出，固溶氧的鈦金屬會改變其變形機 (deformation mechanism)，其滑動面(slip plane)由稜柱狀(prismatic)滑移平面轉變為錐面狀 pyramidal 滑移平面，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 α 相區域變大，且氧原子排列位置的序化(ordering)使其硬度增加。

Lin et al.^[12]的論文中指出，高溫融熔鈦中 ZrO₂ 可被大量溶入，反應過程會將 ZrO₂ 還原成 ZrO_{2-x}，在慢速冷卻的過程中雙晶 α -Zr(O)的析出使得 primary ZrO_{2-x} 轉換為 secondary ZrO_{2-x}。而 ZrO₂ 被還原並伴隨氧的釋出，部分釋出的氧形成氣泡聚集在鈦金屬晶界處，部分溶入鈦中形成 α -Ti(O)固溶體。冷卻過程中， α -Ti(O)固溶體轉變成有序化結構的次鈦化物 Ti₃O(Titanium sub-oxide)。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 TiO₂。

有些研究中指出 Ti 的加入會影響的 ZrO_2 穩定性及機械性質。Lin et al.^[13]指出在(5-50 mole%)Ti/ ZrO_2 系統中，當 ZrO_2 二次相(second phase)在晶界產生，使得 ZrO_2 的晶粒細化，會使機械性質增加，在 $1200^\circ C$ 以上只有 4 wt%的 Ti 可溶於 ZrO_2 ，但 Ti 卻可溶解超過 20 wt%的 ZrO_2 並形成 α -Ti(Zr,O)的固溶體，一旦 Ti 超過在 ZrO_2 中的溶解度，就會有 $(Ti,Zr)_3O$ 從 α -Ti(Zr,O)固溶體中析出。此外 Weber et al.^[14]也指出 Ti 加入 ZrO_2 可改善 ZrO_2 的穩定性和抗熱震(thermal shock)效果。

在 Correia et al.^[15]論文中指出，將 Ti 與 ZrO_2 在 $1162^\circ C$ 至 $1494^\circ C$ 間做擴散接合(diffusion bonding)，發現在 Ti 與 ZrO_2 的介面反應層中，可發現兩層不同反應層。在靠近陶瓷側之反應層有兩相共存區，是由 $(Zr,Ti)O_2 + (Zr,Ti)_2O$ 所組成。而在靠近鈦金屬側的反應層是由單一相 $(Zr,Ti)_2O$ 所組成，在靠近鈦金屬側的反應層中氧的濃度約為 32%，這相當接近氧在鈦中的溶解極限，所以靠近鈦金屬側的反應層明顯為金屬氧化層，且發現到氧在鈦中的溶解度隨著 Zr 增加而減少。

根據以上文獻，可知鈦金屬和氧化鋯反應，會發生氧化還原反應，而在金屬表面產生 α -case， α -case 有硬脆特性，容易受外力而破裂，影響鈦合金的延性硬度及微觀結構。而造成 α -case 硬脆特性，除了 Zr 與 O 元素固溶之外，是否 α -case 中有析初物，目前尚未證實。

第三章 實驗步驟

本實驗為研究 CaZrO_3 的含量對 CaO/ZrO_2 系陶瓷材料與鈦金屬高溫擴散介面反應的影響。實驗流程如 Fig. 3-1. 所示，以下介紹氧化鈣/氧化鋯粉末之製備、氧化鋯粉末燒結、純鈦與氧化鋯擴散偶試片之熱壓及分析儀器。

3.1 陶瓷粉末混合製備

本實驗將氧化鋯粉末與氧化鈣粉末依 Table 1 所列之不同莫耳比例混合，以乙醇當溶劑，再以 NH_4OH 調整溶劑之 PH 值為 11，使粉末表面產生擴散電偶層，避免陶瓷粉末凝聚成團塊(agglomerate)，以超音波震盪機(Sonicator,550w)震盪 10 分鐘，再用攪拌器攪拌 10 分鐘，上述動作重複三次，使溶液成為均勻分散之懸浮液，最後置於加熱板(Hot plate)上加熱攪拌至黏稠狀後，放入烘箱以 150°C 烘乾，於粉體完全烘乾龜裂後取出，以瓷製研鉢及杵將凝結成塊之粉末搗碎後，用 80mesh 之篩網過篩，將粉末收集起來，即完成粉末的製備工作。

3.2 陶瓷試片製備

3.2.1 壓塊

(一)量取過篩後之粉末15g，倒入20mm×20mm方型模具內並施以

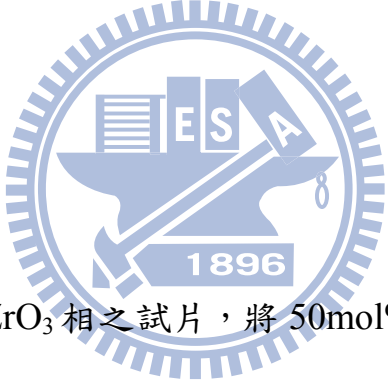
壓力，製作出厚度5 mm之試片。

(二)試片之成型乃以Dry pressing為之，壓力為75Mpa，壓塊時應注意粉末在模具內需平整，以避免壓塊後所造成之生胚密度分佈不均。

3.2.2 燒結

燒結條件及已製備之試片成分示於 Table 1。將生胚放入高溫爐中以 5°C/min 的升溫速率於 1500°C 燒結 4 小時，再爐冷至室溫，製得 CaO-ZrO₂ 試片。

3.2.3 高溫熱處理



為了得到全為 CaZrO₃ 相之試片，將 50mol%CaO+50mol%ZrO₂ 之燒結試片放進 CM 爐中，以 1250°C/30hr 為熱處理條件。根據 Manika and Pradhan^[17]指出 50mol%CaO+50mol%ZrO₂ 經 2 小時 ball-milled，以及 1000°C/2hr 的熱處理，即可將 50mol%CaO+50mol%ZrO₂ 幾乎全部轉變為 CaZrO₃。再配合 Stubican and Ray^[19]所提出之 ZrO₂-CaO 相圖(Fig.4-2)，在 1310°C 以下，50mol%CaO+50mol%ZrO₂ 會形成 CaZrO₃。故本實驗選擇 1250°C 為熱處理之溫度。

3.3 密度測量

燒結試片的體密度 (bulk density) 是以阿基米德原理 (Archmids' method) 測定。依據 ASTM C373-72 標準規範，首先將試片置入烘相中加熱至 150°C 乾燥後再行冷卻，即可使用電子天平 (Satorius model 1712, Accuracy ±0.01mg) 量測其乾重 (dry mass) B。接著將試片置入去離子水 (distilled water) 中加以煮沸並持續 5 小時，再靜置 24 小時冷卻後，量測其在水中之懸浮重 (suspended mass) S。懸浮重量測完畢後，取出試片並將表面多餘之水分用乾淨的棉布稍做擦拭，即可進行濕重 (saturated mass) M 的測量，在測量濕重時的量測速度要盡量迅速，以免因試片表面的水分蒸發，而影響量測之精確度。三項數據均量測完畢後，可依據下列公式計算，即可得試片的體密度。公式如下：



$$D = \frac{B}{M - S}$$

其中 B 表乾重；M 表濕重；S 表水中懸浮重。

而粉體理論密度是利用 Multivolume Pycnometers 量測而得。燒結試片的體密度與理論密度的比值即為相對密度。

3.4 氧化鋯與鈦介面擴散實驗

分別將氧化鋯與鈦切割成 10mm×10mm×5mm 之塊狀試片後，再對其進行研磨、拋光至 3μm 後，將純鈦置於氧化鋯兩層中間如 Fig.3-2

所示，將排放好試片放置於坩鍋中。把坩鍋置於熱壓爐(Model 4156,Centorr Inc.,Nashua,New Hampshire)中，將爐內抽真空至 10^{-4} torr，再充入氬氣(argon)至一大氣壓，將前述動作重複三次後，以每分鐘 30°C 升溫速率至 1000°C ，接著再以每分鐘 25°C 升溫速率至 1400°C ，在 1400°C 持溫3小時，降溫時以每分鐘 25°C 降溫速率降至 1000°C ，並將壓力完全洩除，接著爐冷至室溫。

3.5 氧化鋯與鈦介面試片之製作

利用慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 沿著垂直氧化鋯與鈦介面方向切取試片，分別製作 SEM、X-Ray 之試片。

(一) SEM 試片之製作

將介面試片切成 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 3\text{mm}$ 後，如Fig.3-3所示，以製備金相試片的標準程序將試片表面加以研磨(Grinding)及拋光(Polishing)處理至 $3\mu\text{m}$ 。

(二) X-Ray 試片之製作

X-Ray 試片之尺寸與 SEM 試片相同。須將試片研磨至表面平坦，避免試片因不平造成 X 光繞射訊號失真。

3.6 分析儀器

3.6.1 X-ray 繞射分析 (XRD)

利用國家同步輻射研究中心的 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_α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) 產生之 X 射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行 10°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 CaO/ ZrO₂ 陶瓷複合材料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。

3.6.2 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)，觀察氧化鈣/氧化鋯陶瓷與鈦金屬之反應介面微觀組織，並且以 EDS 和 mapping 的方式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 20mA，濺鍍時間為 120 秒。

第四章 結果與討論

此研究是擷取背向散射電子之影像加以分析，影像顏色較淺的為原子序較大的元素，反之原子序較小的元素就呈現較深的顏色。

4.1 未與 Ti 反應之純陶瓷 XRD 分析

由 Fig.4-1 顯示 20C/80Z、35C/65Z、50C/50Z、CZ 等陶瓷材料在未與鈦高溫擴散反應前的 X 光繞射圖形。顯示 20C/80Z 試片存在為 CaZr_4O_9 相和 c-ZrO_2 相，35C/65Z 存在為 CaZr_4O_9 相、 CaZrO_3 相和 c-ZrO_2 相，50C/50Z 存在為 CaZrO_3 相和 c-ZrO_2 相，CZ(CaZrO_3) 存在為 CaZrO_3 相和非常小量的 c-ZrO_2 相。

Fig.4-2 為 V. S. Stubican and S. P. Ray^[19] 所提出之 ZrO_2 -CaO 相圖，本實驗所用之陶瓷試片經燒結過後，冷卻路徑分別標示於相圖上。由 ZrO_2 -CaO 相圖顯示 20C/80Z 在 1500°C 時，從高溫相區 cubic ZrO_2 相開始冷卻至常溫 monoclinic $\text{ZrO}_2+\text{CaZr}_4\text{O}_9$ 相區，而由 XRD(Fig.4-1) 顯示 20C/80Z 為 CaZr_4O_9 相和 c-ZrO_2 相，其中高溫的 cubic ZrO_2 會保存至常溫，應是 20C/80Z 為全安定氧化鋯，使得高溫相(cubic ZrO_2) 會存在於常溫，而 CaZr_4O_9 的存在也與相圖相符。

從 ZrO_2 -CaO 相圖顯示 35C/65Z 在 1500°C 時，從高溫兩相區 cubic $\text{ZrO}_2+\text{CaZrO}_3$ 開始冷卻至常溫 $\text{CaZr}_4\text{O}_9+\text{CaZrO}_3$ 相區，而由

XRD(Fig.4-1)顯示 35C/65Z 存在有 CaZr_4O_9 相、 CaZrO_3 相和 c-ZrO_2 相，表示 35C/65Z 為全安定氧化鋯，使得高溫相 cubic ZrO_2 保存至室溫，而 CaZr_4O_9 相與 CaZrO_3 相也與相圖相符合。

由 ZrO_2 -CaO 相圖顯示 50C/50Z 在 1500°C 時，從高溫相區 cubic ZrO_2 + CaZrO_3 開始冷卻至常溫 CaZrO_3 相區，而從 XRD(Fig.4-1)顯示 50C/50Z 存在為 CaZrO_3 相和 c-ZrO_2 相，表示 50C/50Z 為全安定氧化鋯，所以高溫 cubic ZrO_2 會被保存至室溫，而 CaZrO_3 相與相圖相符合。

而 CZ(CaZrO_3)是由 50C/50Z 長時間熱處理($1250^\circ\text{C}/30\text{hr}$)過後，cubic ZrO_2 經由此熱處理後，幾乎反應變為 CaZrO_3 相，由 XRD 顯示出，僅剩非常少量的 c-ZrO_2 ；由此也可知， CaZrO_3 是個非常穩定的相，容易得到。

Fig.4-3(a)為未與 Ti 擴散反應前，20C/80Z 燒結陶瓷試片經 thermal etching ($1200^\circ\text{C}/4\text{hr}$) 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。灰色基地區域經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析可以判斷此灰色基地區域為 cubic ZrO_2 ，而晶界上暗區處經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析判斷為 CaZr_4O_9 。

Fig.4-3(b) 未與 Ti 擴散反應前，35C/65Z 燒結陶瓷試片經 thermal

etching (1200°C/4hr) 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。亮區處經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析可以判斷此亮區處為 cubic ZrO₂，而暗區處經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析判斷為 CaZrO₃。而此成分 XRD 分析會發現有 CaZr₄O₉，但配合此 thermal etching 圖 CaZr₄O₉ 看不太出來，可能是因為由於是背向散射電子影像(BEI)分析照片，cubic ZrO₂ 與 CaZr₄O₉ 分子量太接近，故在顏色上分不太出來。

Fig.4-3(c) 未與 Ti 擴散反應前，50C/50Z 燒結陶瓷試片經 thermal etching (1200°C/4hr) 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。亮區處經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析可以判斷此亮區處為 cubic ZrO₂，而暗區處經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析判斷為 CaZrO₃。

Fig.4-3(d) 未與 Ti 擴散反應前，CZ(CaZrO₃)燒結陶瓷試片經 thermal etching (1200°C/4hr) 之 SEM 背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。亮區處經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析可以判斷此亮區處為 cubic ZrO₂，而暗區處經 SEM/EDS 定量分析及配合上述之 XRD 分析判斷為 CaZrO₃。而從 CZ(CaZrO₃)的 thermal etching 圖亦可看出幾乎都為暗色區的 CaZrO₃ 相，僅剩非常少量的亮區 cubic

ZrO₂，這與 XRD 分析相符合。

4.2 陶瓷與 Ti 反應後之全景微觀結構

Fig.4-4(a)為 Ti 與 20C/80Z 在 1400°C/3hr 擴散反應後，介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。由左側至右側反應層依序為(反應層 I、II、III、V)，反應層 I、II 靠近鈦側，而反應層 III、V 則存在於陶瓷側，原始介面於反應層 II、氧化鋯側之間(如箭頭所示)。

Fig.4-4(b)為 Ti 與 35C/65Z 在 1400°C/3hr 擴散反應後，介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。由左側至右側反應層依序為(反應層 I、II、III、IV、V)，反應層 I 在鈦側，而反應層 II、III、IV、V 則存在於陶瓷側，原始介面於反應層 I、氧化鋯側之間(如箭頭所示)。

Fig.4-4(c)為 Ti 與 50C/50Z 在 1400°C/3hr 擴散反應後，介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。由左側至右側反應層依序為(反應層 I、II、III、IV、V)，反應層 I 在鈦側，而反應層 II、III、IV、V 則存在於陶瓷側，原始介面於反應層 I、氧化鋯側之間(如箭頭所示)。

Fig.4-4(d)為 Ti 與 CZ 在 1400°C/3hr 擴散反應後，介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。由左側至右側反應層依序為(反應層 I、

II、V)，反應層 I 在鈦側，而反應層 II、V 則存在於陶瓷側，原始介面於反應層 I、氧化鋯側之間(如箭頭所示)。

由 Fig.4-4(a)20C/80Z 的鈦側反應層與 Fig.4-4(b)35C/65Z 的鈦側反應層比較起來，可觀察到 35C/65Z 的鈦側反應層(40 μm)較 20C/80Z 的鈦側反應層來的厚(28 μm)，且 35C/65Z 在陶瓷側的反應層 II+III 的厚度(100 μm)會大於 20C/80Z 的陶瓷側的反應層 III 的厚度(25 μm)。

20C/80Z 是屬於固溶體，而 35C/65Z 在 as sintering 時即含有 CaZrO_3 的相存在，故推測是 CaZrO_3 影響了 Ti 與 35C/65Z 的高溫擴散反應，使得陶瓷側的傾向是生成 CaZrO_3 ，O 的擴散速度會快於 Zr 的擴散速度，使得 Zr 會拖慢了 O 的擴散至 Ti 側的速度，因此讓 Ti 側與陶瓷側形成相的速度沒那麼快；最後，造成 35C/65Z 的 Ti 側反應層 I 厚度(40 μm)會大於 20C/80Z 的 Ti 側反應層 I + II 厚度(28 μm)且 35C/65Z 在陶瓷側的反應層 II+III 的厚度(100 μm)會大於 20C/80Z 的陶瓷側的反應層 III 的厚度(25 μm)。

Fig.4-4(b)35C/65Z 與 Fig.4-4(c)50C/50Z 和 Fig.4-4(d)CZ(CaZrO_3) 比較起來，可發現 35C/65Z 的鈦側反應層厚度(40 μm)最厚，50C/50Z 的鈦側反應層厚度(30 μm)次之，CZ(CaZrO_3) 的鈦側反應層厚度(25 μm)最薄，此三組都是有 CaZrO_3 這個 compound，可顯示 CaZrO_3

的量越多，越可阻擋 Ti、Zr 與 O 的相互擴散。

4.3 CaZrO₃ 對 Ti 側反應層影響

Fig.4-5(a)為 Ti 與 20C/80Z 經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 及反應層 II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖，反應層 I 層狀組織分別由亮區條狀析出物 Ti₂ZrO 與暗區條狀物 α-Ti(O)所組成。配合 Fig4-6(a)生成示意圖來看，由 Domagala *et al.*^[20] 提出的 Ti-ZrO₂ 相圖(Fig.4-11)，反應層 I 在高溫時，Zr 和 O 擴散至 Ti 側，而 O 原子擴散速率比 Zr 原子快很多，Zr 原子最遠擴散至反應層 I，使得反應層 I 形成 β-Ti(Zr,O)，當溫度冷卻下來，反應層 I 的 β-Ti(Zr,O) 會轉變為 α-Ti(Zr, O)，在高溫時 α-Ti 會形成過飽和 α-Ti (Zr, O)固溶體，根據 Lin and Lin^[21]所指出，高溫時，大量的 Zr 與 O 固溶於 primary α-Ti，形成介穩定(metastable)過飽和的 α-Ti(Zr, O)固溶體，在冷卻的過程中，α-Ti 固溶 Zr 與 O 量降低，Ti₂ZrO 相會經由共析(eutectoid)反應從過飽和的 α-Ti 中析出。

反應層 II 為灰色的基地相 β'-Ti(Zr, O)以及暗色的針狀 α-Ti (acicular α-Ti)組成。反應層 II 高溫時固溶了大量的 ZrO₂，高溫形成 α-Ti + β-Ti 兩相區，根據 J. L. Murray 提出之 Ti-Zr 相圖(Fig. 4-12)可知，Ti 與 Zr 可以完全互溶，冷卻時 α-Ti 的對 Zr 元素固溶量降低，過飽和的 Zr 在凝固過程中被排至 β-Ti，而 Zr 是 β-Ti 的 stabilizer，造

成立方晶的 β -Ti 固溶大量的 Zr 與 O 元素，冷卻後轉變為斜方晶 β' -Ti(Zr, O)，剩餘的 Zr 則固溶在針狀 α -Ti 中。

Fig.4-5 (b) 為 Ti 與 35C/65Z 經 $1400^{\circ}\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖；配合 Fig4-6(b)生成示意圖，此反應層可觀察到以暗色 α -Ti 為基底，會析出亮色的 β' -Ti，而在 β' -Ti 中還會有針狀 α -Ti(acicular α -Ti)。反應層 I，高溫時固溶了大量的 ZrO_2 ，高溫形成 α -Ti + β -Ti 兩相區，當溫度冷卻時，冷卻時 α -Ti 的對 Zr 元素固容量降低，過飽和的 Zr 在凝固過程中被排至 β -Ti，而 Zr 是 β -Ti 的 stabilizer，造成立方晶的 β -Ti 固溶大量的 Zr 與 O 元素，冷卻後轉變為斜方晶 β' -Ti(Zr, O)，剩餘的 Zr 則固溶在針狀 α -Ti 中。

Fig.4-5 (c) 為 Ti 與 50C/50Z 經 $1400^{\circ}\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖；配合 Fig4-6(c)生成示意圖，可發現此反應層以 α -Ti 為基底，析出細長條狀的 β' -Ti。 α -Ti 和 β' -Ti 的生成機構如前所述。與 Fig.4-5 (b)比較起來，由於 50C/50Z 在 as sintering 含的 CaZrO_3 量比 35C/65Z 更多，Zr 和 O 擴散至 Ti 側的量更少，使得 β' -Ti 析出的形貌為細長條狀。

Fig.4-5 (d) 為 Ti 與 CZ(CaZrO_3)，經 $1400^{\circ}\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖；以 α -Ti 為基

底，析出量少且細長條狀的 β' -Ti。與 Fig.4-5 (b)和(c)比較起來，CZ(CaZrO_3)在 as sintering 時已經幾乎都是 CaZrO_3 ，故更阻擋了 Zr 和 O 往 Ti 側的擴散，使得 Ti 側所析出 β' -Ti 量非常的少，此反應層的生層示意圖如 Fig4-6(d)所示。

從 Fig.4-7 至 Fig.4-10 分別為 Ti 與 20C/80Z、35C/65Z、50C/50Z、CZ(CaZrO_3)高溫擴散反應後，鈦側之 X-ray mapping。此 4 圖可看出，因 β' -Ti(Zr, O)較 α -Ti(Zr, O)故溶的 Zr 量多，所以 β' -Ti(Zr, O)處的 Zr 元素訊號會特別強，而 α -Ti(Zr, O)則是 Ti 元素訊號較強，根據 Fig. 4-11 之 Ti-Ca 相圖，可知 Ti 與 Ca 彼此不互溶，再由 Ca 元素之 x-ray mapping，看出在鈦側完全沒有 Ca 元素之訊號。

4.4 CaZrO_3 對氧化鋯側(靠近原始介面)的影響

Fig. 4-14(a)為 20C/80Z 的 diffusion zone。可將 Goward and Boone^[22] 在鎳基超合金鋁化的研究中，提及之 diffusion zone 的觀念套用在此。配合 Fig.4-15(a)生成示意圖來看，高溫擴散反應時，Ti 擴散進陶瓷側，固溶了 Zr 與 O，在高溫時，形成 β -Ti(Zr,O)相，當冷卻後，由於 Zr 是 Ti 的 stabilizer，立方晶的 β -Ti(Zr,O)相會形成斜方晶的 β' -Ti(Zr,O)相。高溫時，陶瓷處的 ZrO_2 大量往 Ti 擴散，CaO 則留在陶瓷處，最後，造成 CaO/ZrO_2 的比例為 1:1，而形成 CaZrO_3 ，而 CaZrO_3 相是隨

著 Zr 和 O 的擴散路徑而生成，故形貌為條狀。另外，在原本陶瓷晶界處的 CaZr_4O_9 ，也會在高溫時，分解出 Zr 和 O 固溶進 Ti 形成 $\beta\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 相，最後亦會形成 CaZrO_3 相。

Fig. 4-14(b) 為 Ti 與 35C/65Z 經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，反應層 II 及反應層 III 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。配合生成示意圖 Fig.4-15(b)，反應層 II 顯示以 $\beta'\text{-Ti}$ 為基底，會析出暗色、圓圓大顆的 CaZrO_3 以及顏色最暗小小一顆的 $\alpha\text{-Ti}$ 。 $\beta'\text{-Ti}$ 的形成是因為 O 會大量進入 Ti 側，使得剩下的 Zr 與擴散進來陶瓷側的 Ti 反應；而當 Ti 擴散進入陶瓷側，Ti 固溶尚未擴散進 Ti 側的 O 而形成 $\alpha\text{-Ti}$ ； CaZrO_3 的產生是因為 Ti 擴散進陶瓷側，Ti 搶走 ZrO_2 大量的 Zr 與 O，使得 ZrO_2 含量下降，造成 CaO/ZrO_2 的比例為 1:1，進而有 CaZrO_3 的出現。而此層的 CaZrO_3 為圓形一顆顆的析出，是因為基材為 $\beta'\text{-Ti}$ ，基材較軟，使得 CaZrO_3 在析出時，形狀較不受限制，故為圓形狀。

配合生成示意圖 Fig.4-15(c)，反應層 III 的氧化鋯基材的 Zr 原子和 O 原子大量往反應層 II 及 Ti 側擴散，但 O 原子的擴散速度會比 Zr 原子快，因此，會因大量缺氧，造成 Zr 不斷析出，而形成 $\alpha\text{-Zr}$ ，而也是因為 Zr 原子與 O 原子不斷擴散出去， ZrO_2 的含量降低，造成 CaO/ZrO_2 的比例為 1:1，而產生 CaZrO_3 的相，而此層的 CaZrO_3 是從固相的 $\alpha\text{-Zr}$ 中析出，故 CaZrO_3 在析出時會受到限制，使得形貌多為

條狀。

Fig. 4-15(c) 為 Ti 與 35C/65Z 經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。反應層 IV 的基材 c-ZrO_{2-x} 皆為 metastable，所以其 α -Zr 是由於 ZrO₂ 大量缺氧而產生。而在反應層 IV 中， α -Zr 和 CaZrO₃ 皆為固相析出，所以此兩相析出時，會互相限制，故 α -Zr 的形貌為 worm-like 或塊狀，而 CaZrO₃ 生成原因有三：第一是原始陶瓷本身的 CaZrO₃，第二為反應後剩下的 ZrO₂ 與 CaO 反應產生的，第三為原始陶瓷的 CaZr₄O₉，在高溫時會釋出 Zr 與 O，最後形成 CaZrO₃。反應層 IV 的生成意圖在 Fig. 4-15(d)。

Fig. 4-16(a) 為 Ti 與 50C/50Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 II 與反應層 III 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。反應層 II 可觀察到此層僅有 α -Zr 的固溶體，此層最近靠 Ti，缺 O 嚴重，造成 Zr 不斷析出，而產生 α -Zr。根據 Hood et al.^[23,24] 指出 Ti 在 α -Zr 中的擴散相對於 Zr，Ti 原子有較高的擴散率(diffusivities)，作者也指出 Nb 在 α -Zr 中的擴散是間隙擴散機制，而 Nb 及 Ti 有相似的原子半徑及高擴散率在 α -Zr 中，因此，Ti 在 α -Zr 中，有較高的機率是間隙擴散機制。而在此反應 II 中的 α -Zr 內含有大約 15~20 at% 的 Ti。此層僅含有 α -Zr 而不會有 CaZrO₃ 的出現，是因此層的 Zr 原子和 O 原子大量擴散至 Ti 側，而無足量的 Zr 原子和 O 原子留下與 CaO 反應，故不

會有 CaZrO_3 的產生，此反應層生成示意圖在 Fig. 4-17(a)。

反應層 III 以 $\alpha\text{-Zr}$ 為基材，析出 CaZrO_3 ； $\alpha\text{-Zr}$ 的形成是因為 O 原子擴散的比 Zr 原子快，造成較多的 Zr 析出；而此 $\alpha\text{-Zr}$ 中大約溶入了 10 at% 的 Ti，而 Ti 較軟就造成了基材 $\alpha\text{-Zr}$ 不那麼硬，故 CaZrO_3 從較軟的基材析出，形狀較不受限制，因而此層的 CaZrO_3 多為圓圓一顆一顆的，此層生成示意圖標示在 Fig. 4-17(b)。

Fig 4-16 (b) 為 Ti 與 50C/50Z，經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，反應層 IV 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖，此反應層與 50C/50Z 的反應層 III 相同，都是以 $\alpha\text{-Zr}$ 為基材，析出 CaZrO_3 ；而此層的與 50C/50Z 的反應層 III 的差別在於 CaZrO_3 析出的形狀，此層靠近基材處，故離 Ti 側很遠，所以 $\alpha\text{-Zr}$ 中的溶入的 Ti 很少，故 CaZrO_3 在析出時，是在固相的 $\alpha\text{-Zr}$ 中析出，形狀較受限制，才會觀察到此層的 CaZrO_3 為條狀，此層生成示意圖標示在 Fig. 4-17(c)。

Fig. 4-16(c) 為 Ti 與 CZ(CaZrO_3)，經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，反應層 II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖，配合 Fig.4-17(d) 生成示意圖來看，此層除了 $\alpha\text{-Zr}$ 外，還會有 CaZrO_3 的出現，而此層與 50C/50Z 和 Ti 高溫擴散反應後的反應層 II 不同的原因在於，此層沒有 50C/50Z 的反應層 II 缺氧嚴重，所以 CZ(CaZrO_3) 的反應層 II 厚度 ($15\mu\text{m}$) 比 50C/50Z 的反應層 II 厚度 ($50\mu\text{m}$) 來得薄，也因為如此，此層

反應層會有足夠量的 Zr 與 O 留下與 CaO 反應生成 CaZrO_3 ，故此反應層為 $\alpha\text{-Zr}+\text{CaZrO}_3$ ，而在此反應層的 $\alpha\text{-Zr}$ 固溶的 Ti 量約為 10 at %。

4.5 CaZrO_3 對氧化鋯(遠離原始介面)的影響

Fig. 4-18(a) 為 Ti 與 20C/80Z 經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，反應層 V (遠離原始介面處) 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖，配合生成示意圖 Fig. 4-19(a)，此反應層沒有氧化還原反應的發生，所以基材 c-ZrO_{2-x} 是屬於 stable 的，在高溫時原始陶瓷晶界處的 CaZr_4O_9 會釋出 Zr 和 O，形成 CaZrO_3 相與 $\alpha\text{-Zr}$ ，故在晶界處析出之 $\alpha\text{-Zr}$ 是由原始陶瓷晶界處的 CaZr_4O_9 分解而來的，因此 $\alpha\text{-Zr}$ 的量少且形貌為圓球顆粒狀。

Fig. 4-18(b) 為 Ti 與 35C/65Z 經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，反應層 V (遠離原始介面處) 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。反應層 V 的基材 c-ZrO_{2-x} 為 metastable，所以其 $\alpha\text{-Zr}$ 是由於 ZrO_2 大量缺氧而產生，反應層 V 的 $\alpha\text{-Zr}$ 是沿著 c-ZrO_{2-x} 的周遭片狀析出。而此層已經離原始界面較遠， CaZrO_3 為原本基材的 CaZrO_3 ，反應層 V 的生成意圖標在 Fig. 4-19(b)。

Fig. 4-18 (c) Ti 與 50C/50Z 經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ 固態擴散反應後，反應層 V (遠離原始介面處) 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。可觀察到此反應層含有 CaZrO_3 以及 $\alpha\text{-Zr}$ ，而此層已無 c-ZrO_{2-x} 的存在，這是

c-ZrO_{2-x} 皆已反應完，生成少量的 α -Zr 於晶界上，此層生成示意圖標示在 Fig. 4-19(c)。

Fig. 4-18 (d) Ti 與 CZ(CaZrO₃) 經 1400°C/3 hr 固態擴散反應後，反應層 V (遠離原始介面處) 之背向散射電子 (BEI) 微觀結構圖。此反應層為 CaZrO₃ 和量非常少的 α -Zr 所組成，此層與 50C/50Z 反應層 V 比較起來， α -Zr 更少，這是因為本來陶瓷處含有的 ZrO₂ 就少，反應後，形成的 α -Zr 的量就不多，此層生成示意圖標示在 Fig. 4-19(d)。

各組陶瓷試片 (20C/80Z、35C/65Z、50C/50Z、CZ(CaZrO₃)) 與 Ti 高溫擴散反應所產生的反應層及反應層厚度一覽表標示在 Table 2 中。



第五章 結論

1. 20C/80Z 與鈦，經 $1400^{\circ}\text{C}/3\text{ hr}$ 高溫擴散反應後，觀察到反應層 III 是 diffusion zone，此層的 CaZrO_3 相是隨著 Zr 和 O 的擴散路徑而生成，故形貌為條狀。
2. 20C/80Z 是屬於固溶體，而 35C/65Z 在 as sintering 時，即有 CaZrO_3 的存在，故推測是 CaZrO_3 影響了 Ti 與 35C/65Z 高溫擴散反應，使得 35C/65Z 在陶瓷側的反應是傾向先生成 CaZrO_3 ，O 的擴散速度會比 Zr 快，Zr 會拖慢 O 擴散進 Ti 側的速度，因此讓 Ti 側與陶瓷側的形成時間沒那麼快，最後，造成 35C/65Z 的 Ti 側反應層 I 厚度 ($40\ \mu\text{m}$) 會大於 20C/80Z 的 Ti 側反應層 I + II 厚度 ($28\ \mu\text{m}$) 且 35C/65Z 在陶瓷側的反應層 II + III 的厚度 ($100\ \mu\text{m}$) 會大於 20C/80Z 的陶瓷側的反應層 III 的厚度 ($25\ \mu\text{m}$)。
3. Ti 與 20C/80Z 的反應層 VI 沒有氧化還原反應的發生，所以基材 c-ZrO_{2-x} 是 stable，故在晶界處析出之 $\alpha\text{-Zr}$ 是由原始陶瓷晶界處的 CaZr_4O_9 分解而來，因此 $\alpha\text{-Zr}$ 的量非常少，形貌大多為圓球顆粒狀。而 Ti 與 35C/65Z 的反應層 IV 與反應層 V 的基材 c-ZrO_{2-x} 是 metastable，故高溫擴散反應後造成基材 ZrO_2 大量缺氧，而形成 $\alpha\text{-Zr}$ ；在反應層

IV的 α -Zr 是從固相 CaZrO_3 中析出，較受限制，所以 α -Zr 的形貌為 worm-like 或塊狀；在反應層 V 的 α -Zr 則是在 c-ZrO_{2-x} 的周遭片狀的析出。

4. 由 35C/65Z、50C/50Z、CZ(CaZrO_3) 在 as sintering 時，皆有 CaZrO_3 的存在，而 CaZrO_3 量越多時，越可以有效阻擋 Ti、Zr、O 相互擴散，故可看到此三組試片的 Ti 側反應層厚度比起來：35C/65Z (40 μm) > 50C/50Z (30 μm) > CZ(CaZrO_3) (25 μm)。

5. 50C/50Z 的反應層 II 為 α -Zr 的 solid solution。 α -Zr 是由於 ZrO_2 缺氧而產生，而此層因為 ZrO_2 皆往 Ti 側擴散，而無 ZrO_2 留下來與 CaO 反應生成 CaZrO_3 ，使得反應層 II 不會有 CaZrO_3 的析出，僅形成單一層的 α -Zr 的 solid solution，而此反應層中的 α -Zr 固溶了大約 15~20at% 的 Ti。在 CZ(CaZrO_3) 的反應層 II 為 α -Zr + CaZrO_3 。由於反應層還會有 ZrO_2 的留下，故會與 CaO 反應產生 CaZrO_3 ，而 CZ(CaZrO_3) 此層的固溶的 Ti 量較少，大約為 10at%。

6. 50C/50Z 的反應層 III 與反應層 IV 皆為 α -Zr + CaZrO_3 ，差別為反應層 III 的 CaZrO_3 為一顆顆圓形而反應層 IV 的 CaZrO_3 為長條狀，其原因為反應層 III 的 α -Zr 固溶了 Ti，而 Ti 使得基材 α -Zr 不那麼硬，所以 CaZrO_3 在較軟的基材中析出形狀較不受限制，使得 CaZrO_3 的形狀為

一顆顆圓形；而反應層IV距離原始介面遠，所以 α -Zr 中固溶的 Ti 很微量，所以析出時較受限制為條狀析出。



參考文獻

1. 侯貫智, "2009 非鐵金屬特輯 鈦金屬篇", 財團法人金屬工業研究發展中心, 2009年9月
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. L. Saha and K. T. Jacob, "Casting of Titanium and It's Alloy," *Def. Sci. J.*, 36[2], 121-141 (1986).
4. 賴耿陽, "金屬鈦理論與應用," 復漢出版社, p. 31 (1990).
5. 周振嘉, "氧化鋯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, "氧化鋯至製備與應用," 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 ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceramic.Soc.* 65 [12] 642-650, (1982).
9. M. D. Mathews, E. B. Mirza, A.C Momin, "High-temperature X-ray diffractometric syudies of CaZrO₃, SrZrO₃ and BaZrO₃," *J. Mater. Sci. lett.*, [10] 305-306(1991)
10. R. Ruh, "Reaction of Zirconia and Titaniumat Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.* 46[7], 301-306, (1976).
11. 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).
12. 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).
 13. C. L. Lin, D. Gan, and P. Shen, "Stabilization of Zirconia Sintered with Titanium," *J. AM. Ceram. Soc.*, 71[8], 624-629(1988).
 14. B. C. Weber, H. J. Garrett, F. A Mauer, and M. A. Schwartz, "Observations on the stabilization of Zirconia," *J. AM. Ceram. Soc.*, 39[6], 197-207 (1956)
 15. 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).
 16. Y. W. Chang and C. C. Lin, "Compositional Dependence of Phase Formation Mechanisms at the Interface between Titanium and Calcia Stabilized Zirconia at 1550°C," submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*(in review).
 17. S.K Manika and S.K Pradhan,"X-ray microstructure characterization of ball-milled nanocrystalline microwave dielectric CaZrO_3 by Rietveld method ," *J. Appl. Cryst.*, 38, 291-298(2005).
 18. J. S. Moya and J. Soria, "Black Color in Partially Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[11] C-479-C480 (1988).
 19. V. S. Stubican and S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 [11-12] 534-537 (1977).
 20. R.F Domagala, S. R. Lyon, and R. Ruh, " The Pseudobinary Ti-ZrO₂, " *J. Am. Ceram. Soc.*, 56[11] 584-587 (1973)
 21. K. L. Lin and C. C. Lin, " Ti_2ZrO Phases Formed in the Titanium and

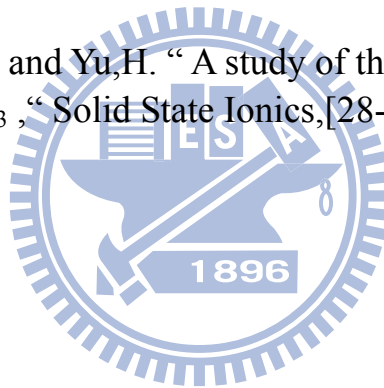
Zirconia Interface after Reaction at 1550°C, " *J. Am. Ceram. Soc.*, 88
[5] 1268-1272 (2005).

22. G. W. Goward and D. H. Boone, " Mechanisms of Formation of
Diffusin Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys, " *Oxi.*
et. Vol3[5],475-495(1971)

23. G.M Hood, H.Zou,R.J Schultz, E.H Bromley and J.A Jackman, "
Diffusion of Ti in α -Zr single crystals, " *J. Nucl. Mater.*, [217]
229-232(1994)

24. H. Zou, G.M. Hood, J.A Roy, R.J Schultz and J.A Jackman" Hf
diffusion in dilute,Fe-free Zr(Nb) alloys, " *Philos. Mag. A*,[71],
No.4,901-906(1995)

25. C. Z. Wang, X. XU, and Yu,H. " A study of the solid electrolyte
 Y_2O_3 -doped $CaZrO_3$, " *Solid State Ionics*,[28-30], 542-545(1988)



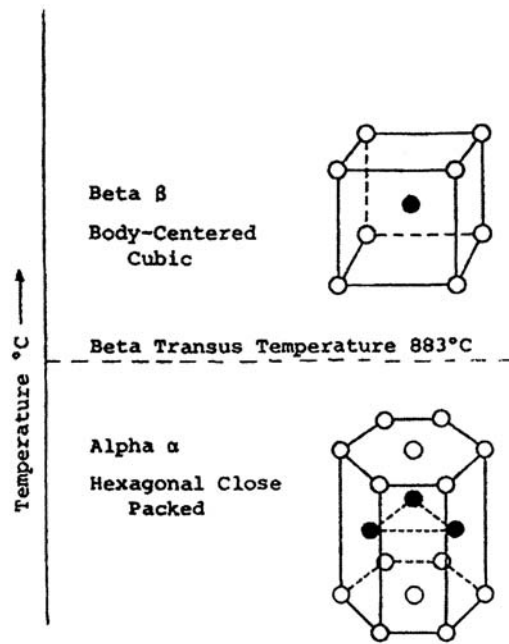


Fig.2-1. 純鈦之同素晶體結構圖

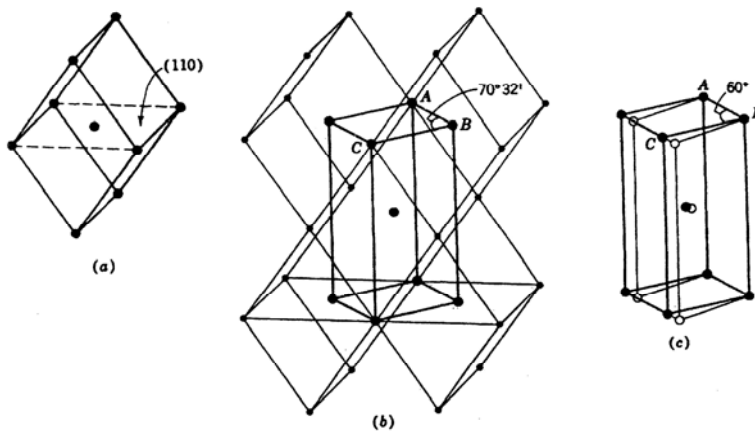


Fig.2-2. 鈦由β相轉變至α相之晶體結構圖

[From Structure and Properties of Engineering Material, 4th 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]

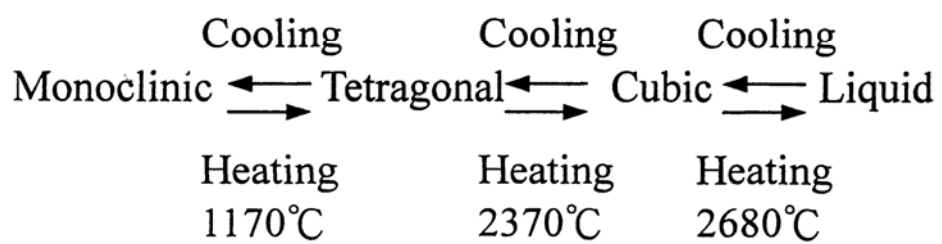


Fig.2-3. 氧化鋯之相變化過程



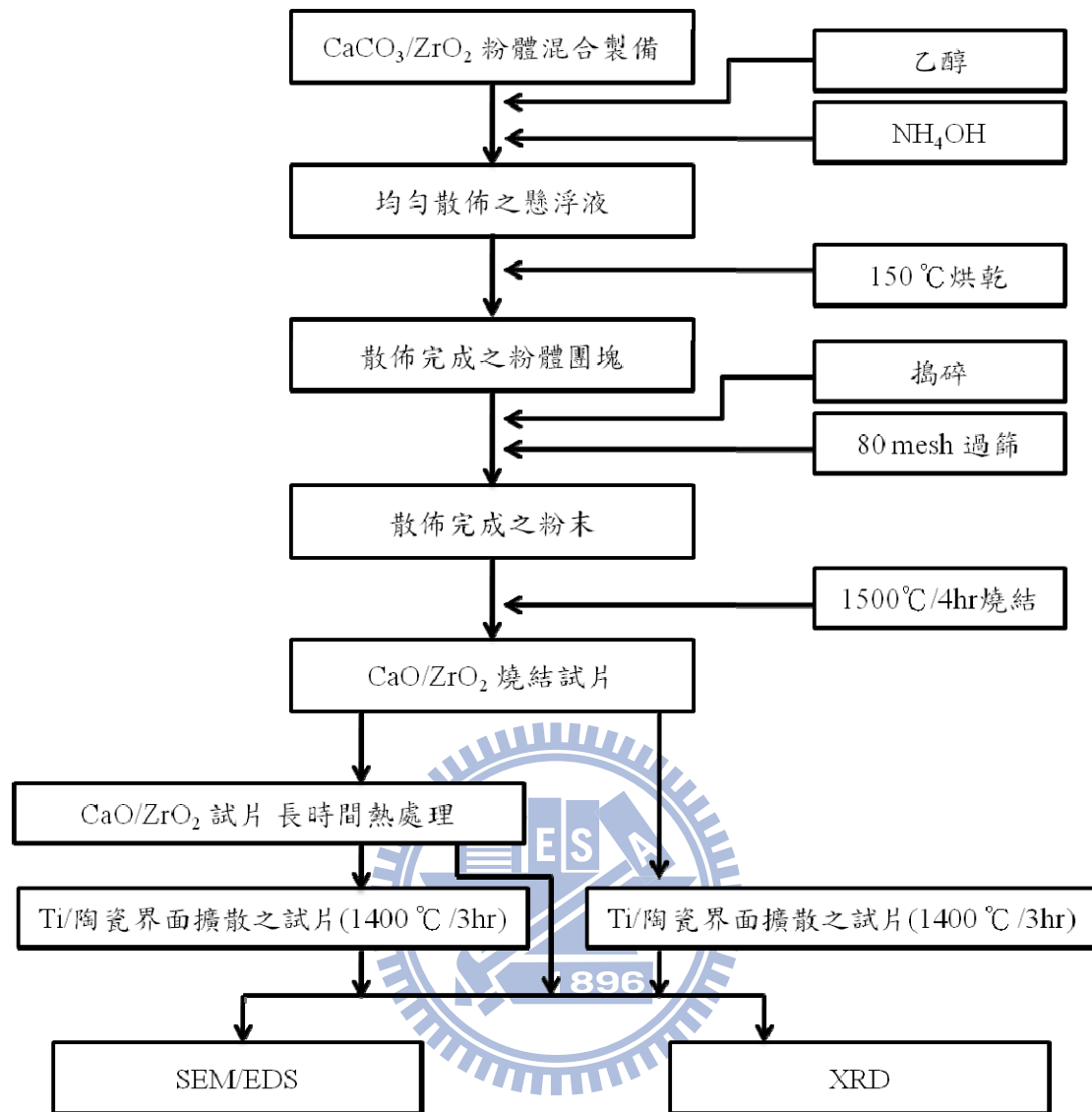


Fig.3-1 實驗步驟流程圖

Table.1 實驗參數

	試片名稱	莫耳組成(mol%)	燒結條件	熱處理條件	相對密度	XRD phase
1	20C/80Z	20%CaO+80%ZrO ₂	1500°C/4hr	1200°C/30days	99.3%	<i>c</i> -ZrO ₂ , CaZr ₄ O ₉ (trace)
2	35C/65Z	35%CaO+65%ZrO ₂	1500°C/4hr	none	98.9%	<i>c</i> -ZrO ₂ , CaZrO ₃ , CaZr ₄ O ₉ (trace)
3	50C/50Z	50%CaO+50%ZrO ₂	1500°C/4hr	none	99.0%	<i>c</i> -ZrO ₂ , CaZrO ₃
4	CZ (CaZrO ₃)	50%CaO+50%ZrO ₂	1500°C/4hr	1250°C/30hr	99.1%	CaZrO ₃ , <i>c</i> -ZrO ₂ (trace)

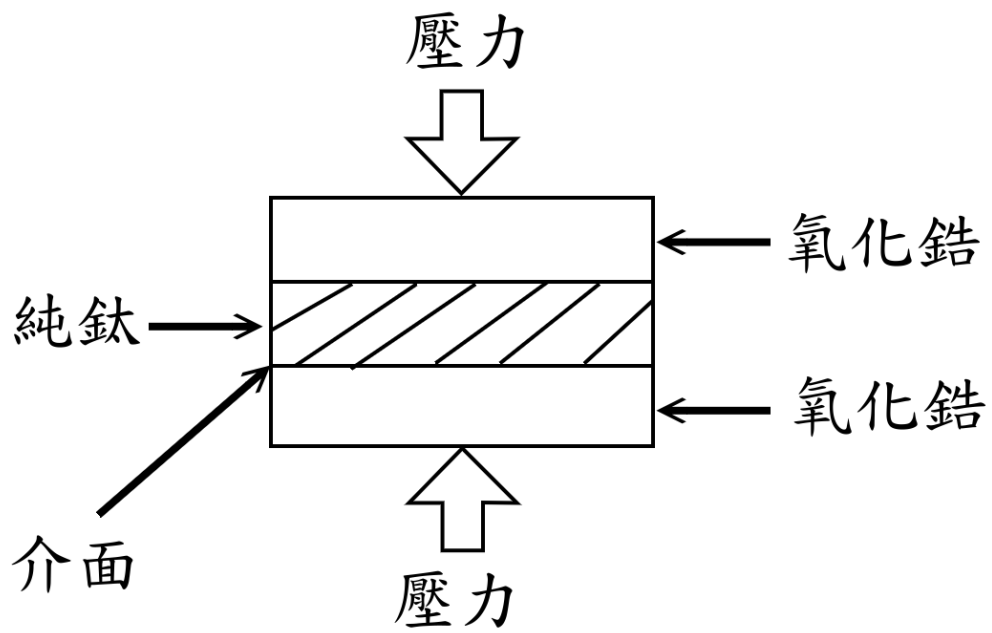


Fig.3-2. 鈦與氧化鋯試片熱壓示意圖

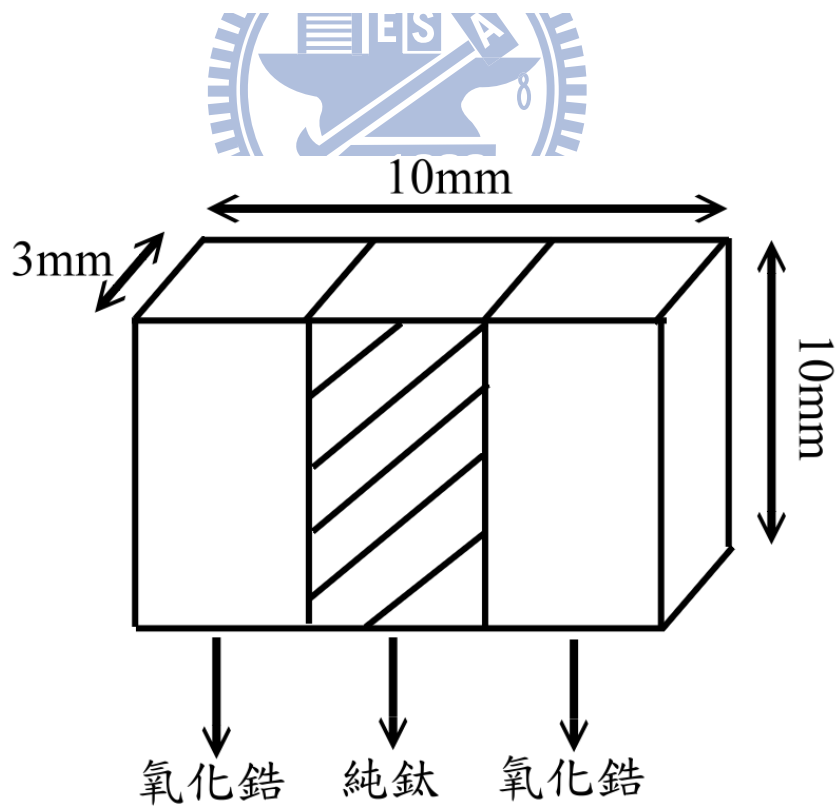


Fig.3-3. SEM/XRD 試片圖

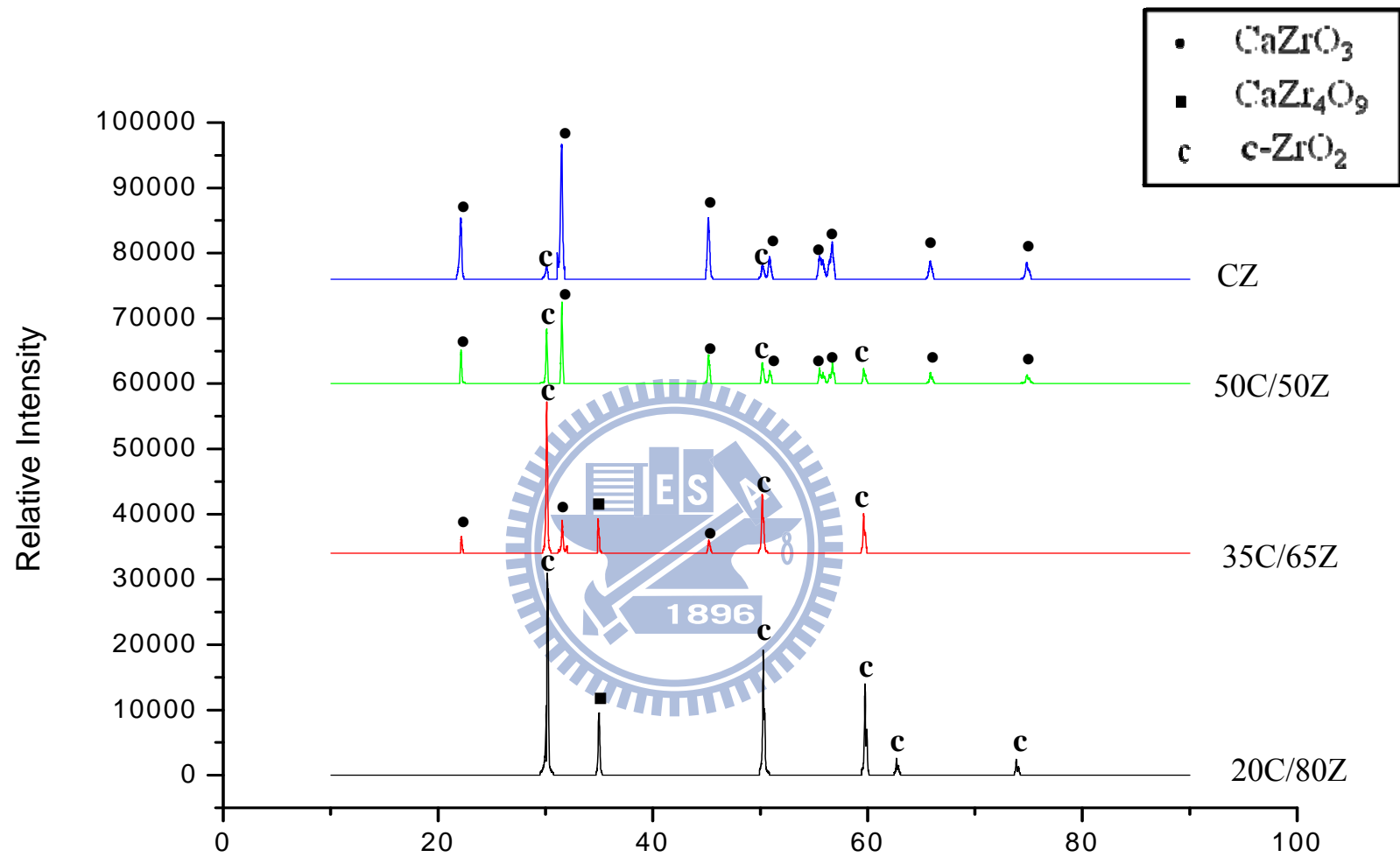


Fig.4-1 未與鈦擴散反應前各組陶瓷試片之 X-Ray 繞射結果

C_{ss} : cubic ZrO_2

T_{ss} : tetragonal ZrO_2

M_{ss} : monoclinic ZrO_2

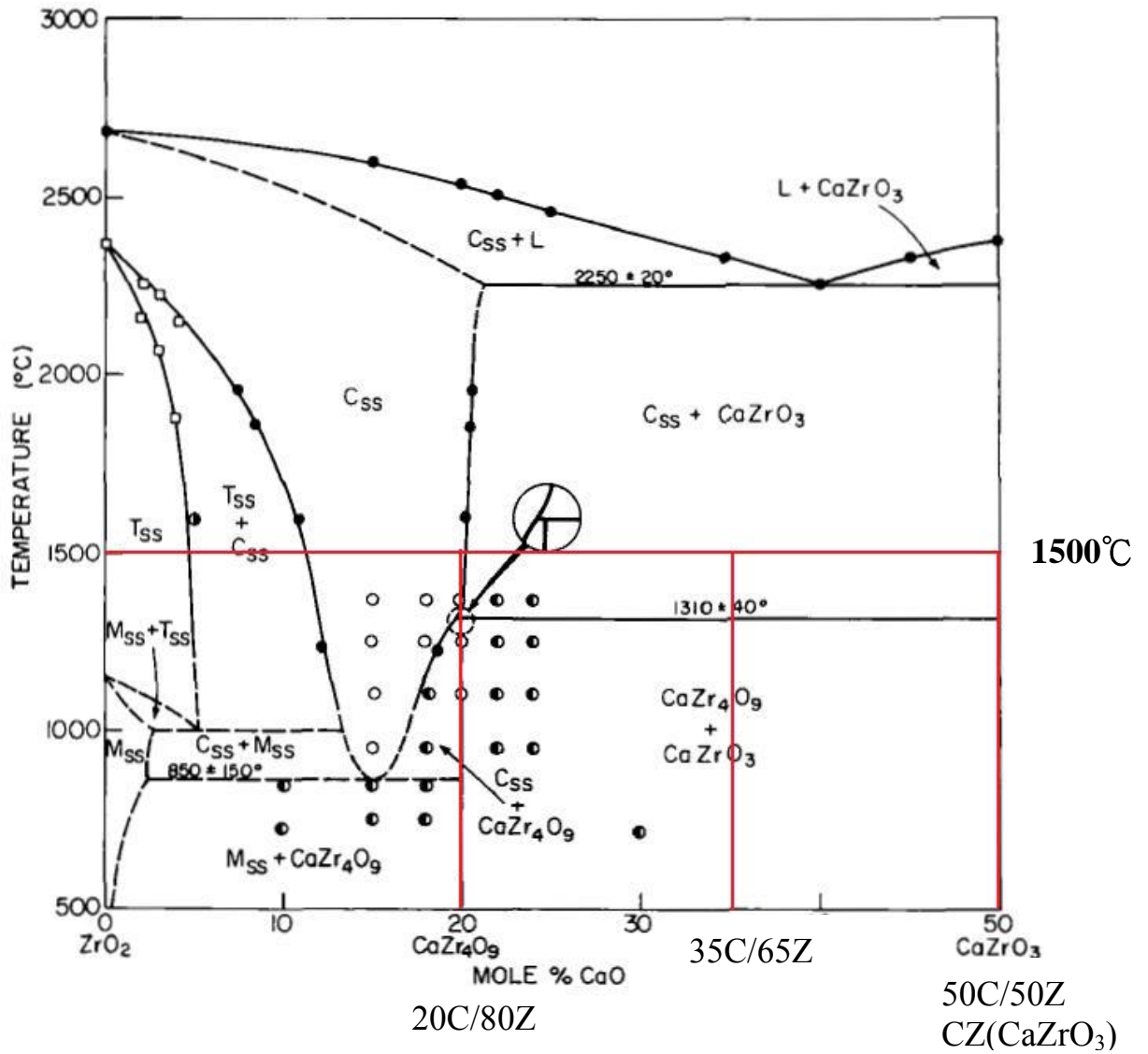


Fig. 4-2. ZrO_2 - CaO 之二元相圖

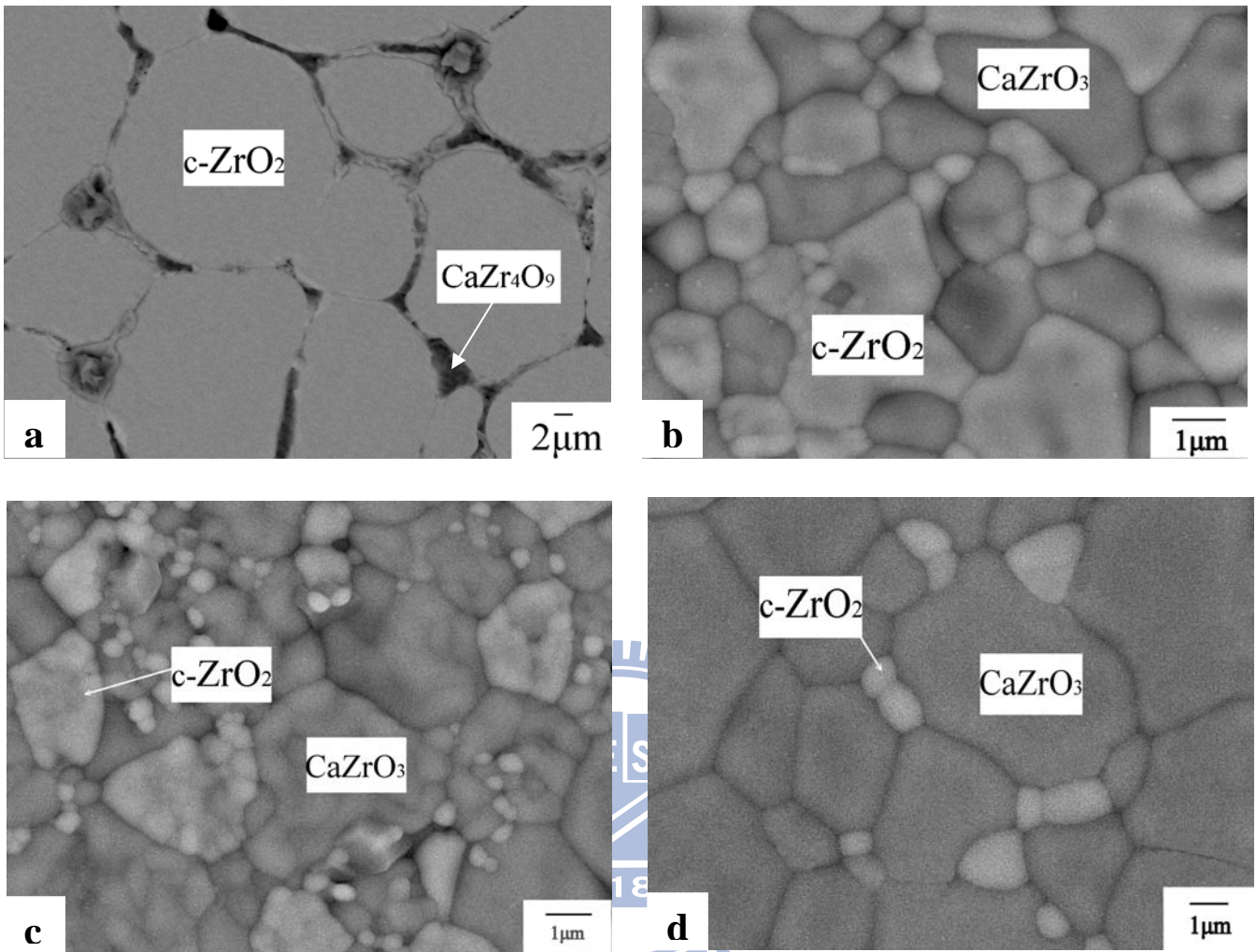


Fig. 4-3.(a)20C/80Z(b)35C/65Z(c)50C/50Z(d)CZ(CaZrO_3)未擴散反應，經 thermal etching ($1200^\circ\text{C}/4\text{ hr}$) 陶瓷試片之微觀結構(BEI)

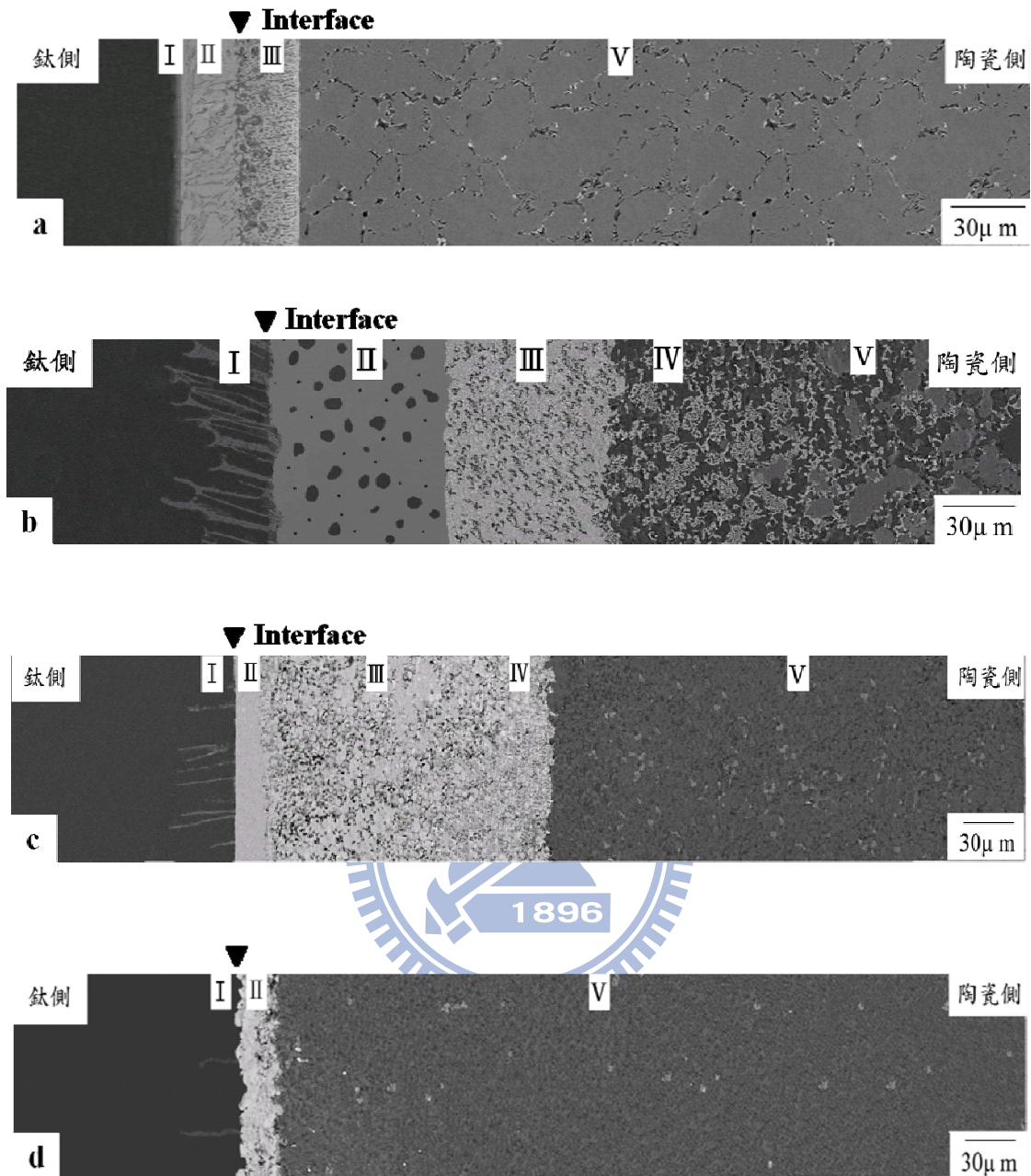


Fig. 4-4 Ti 與(a)20C/80Z，經 1400°C/3 hr，擴散反應後介面微觀結構圖(BEI)，界面位於反應層 II、氧化鋯側之間(b)35C/65Z (c) 50C/50Z (d)CZ，經 1400°C/3 hr，擴散反應後介面微觀結構圖(BEI)，界面位於反應層 I、氧化鋯側之間

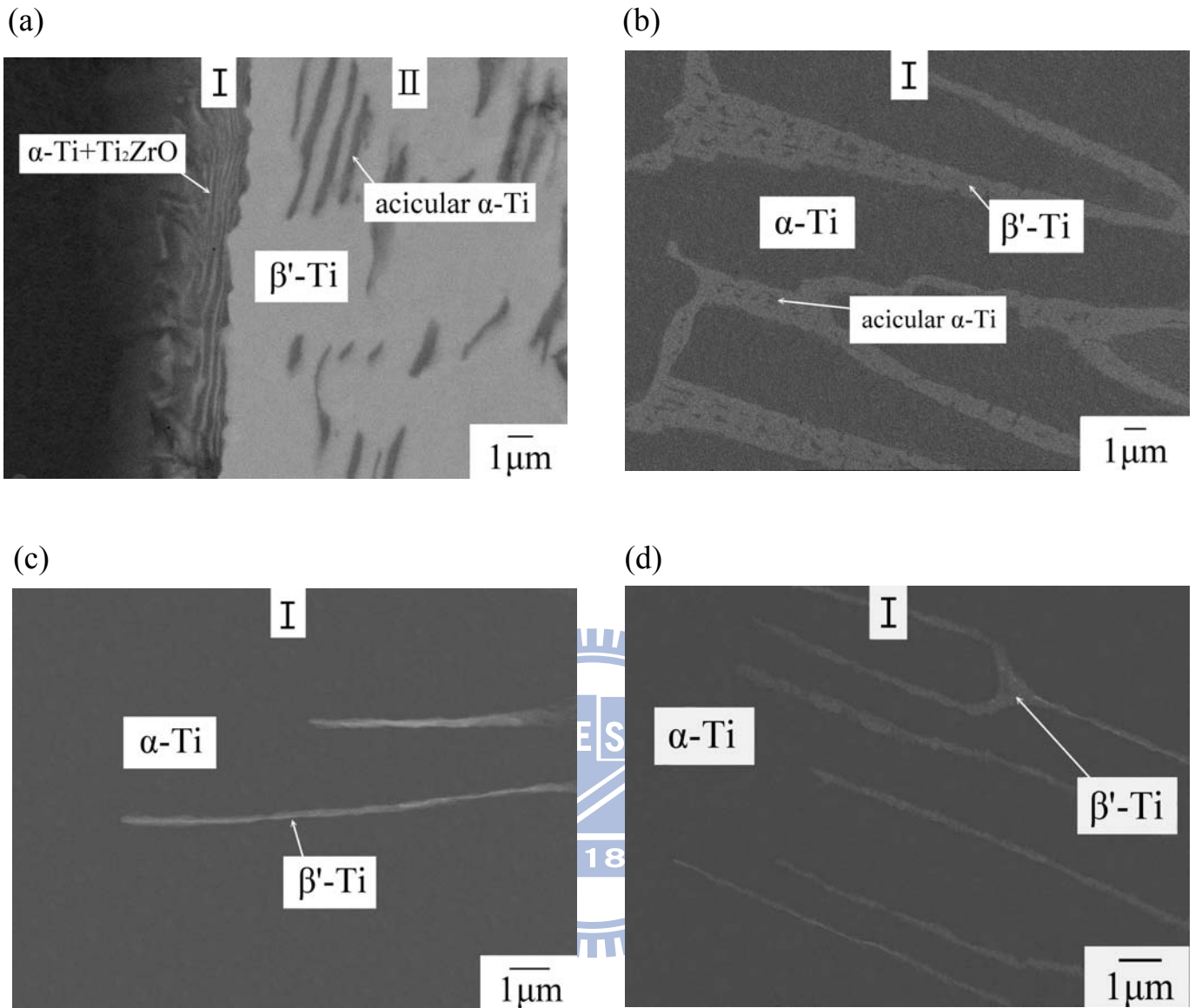


Fig.4-5 Ti 與(a)20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 與反應層 II 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。Ti 與 (b) 35C/65Z(c) 50C/50Z (d)CZ(CaZrO₃)，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

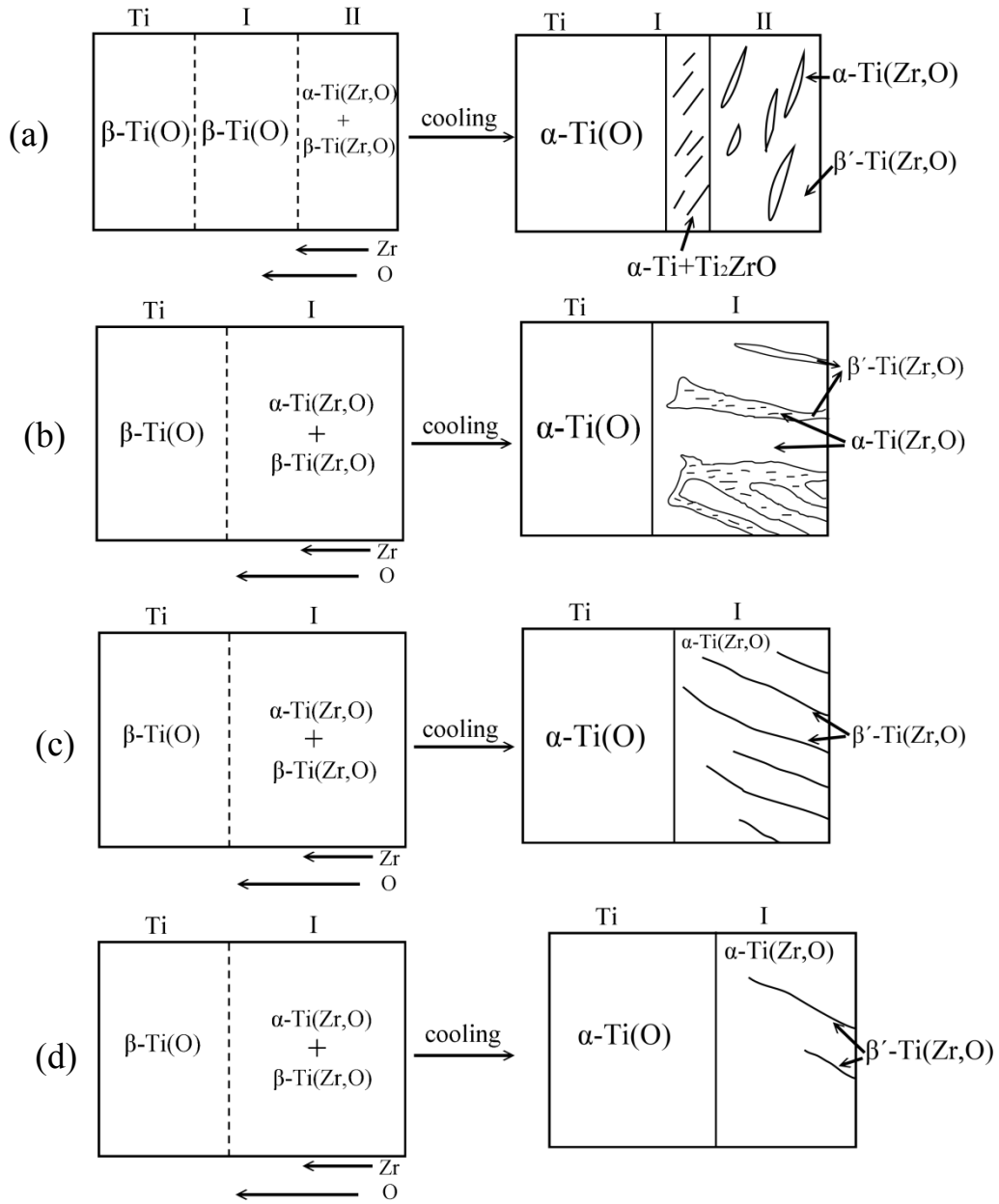


Fig.4-6 Ti 與 (a)20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 與反應層 II 之生成機構示意圖。Ti 與 (b) 35C/65Z (c) 50C/50Z (d) CZ(CaZrO₃)，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，Ti 側、反應層 I 之生成機構示意圖。

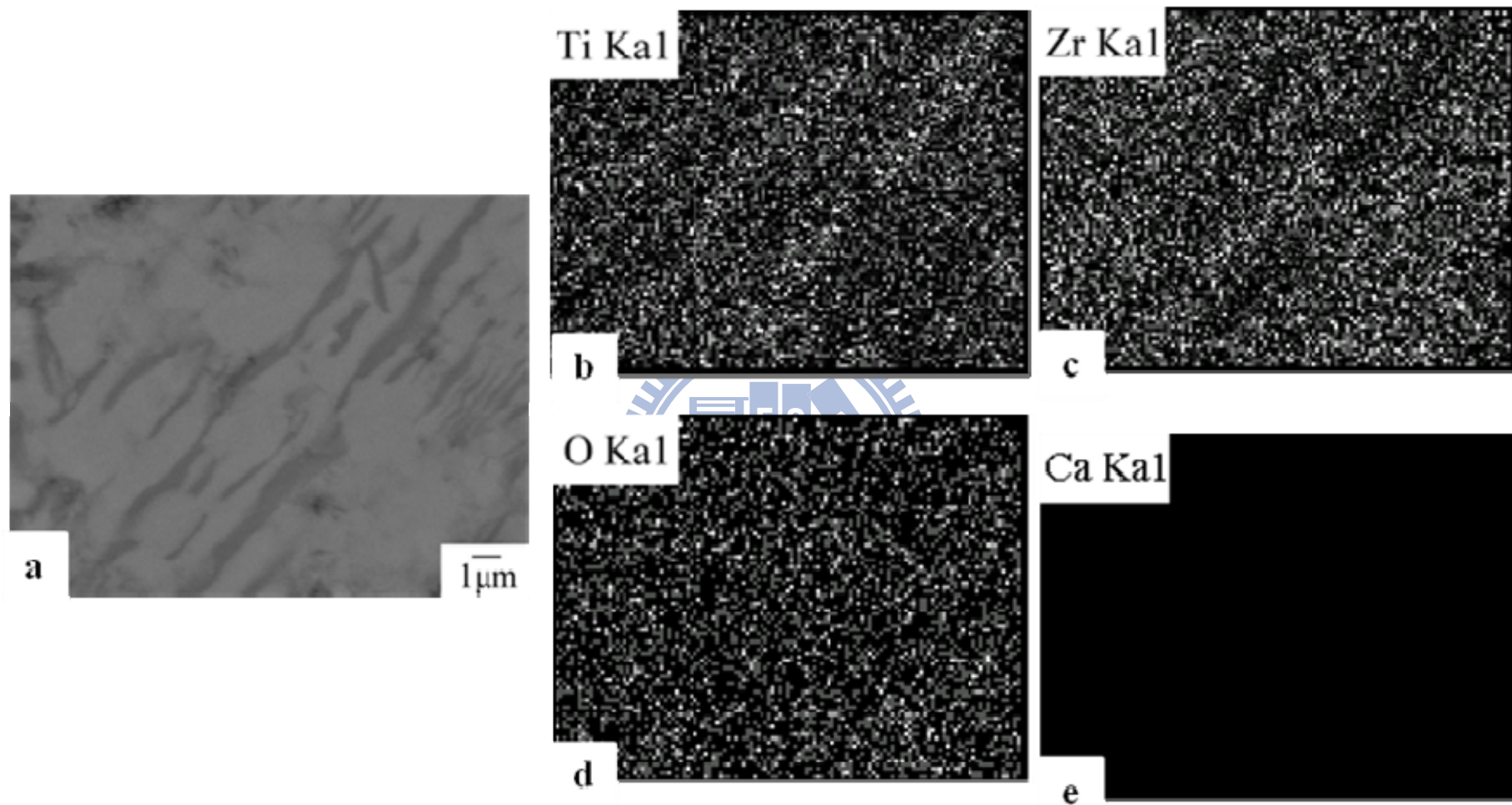


Fig.4-7.(a) Ti 與 20C/80Z ，經 1400°C/3 hr ，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 之微觀結構圖(BEI)
(b) 至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping

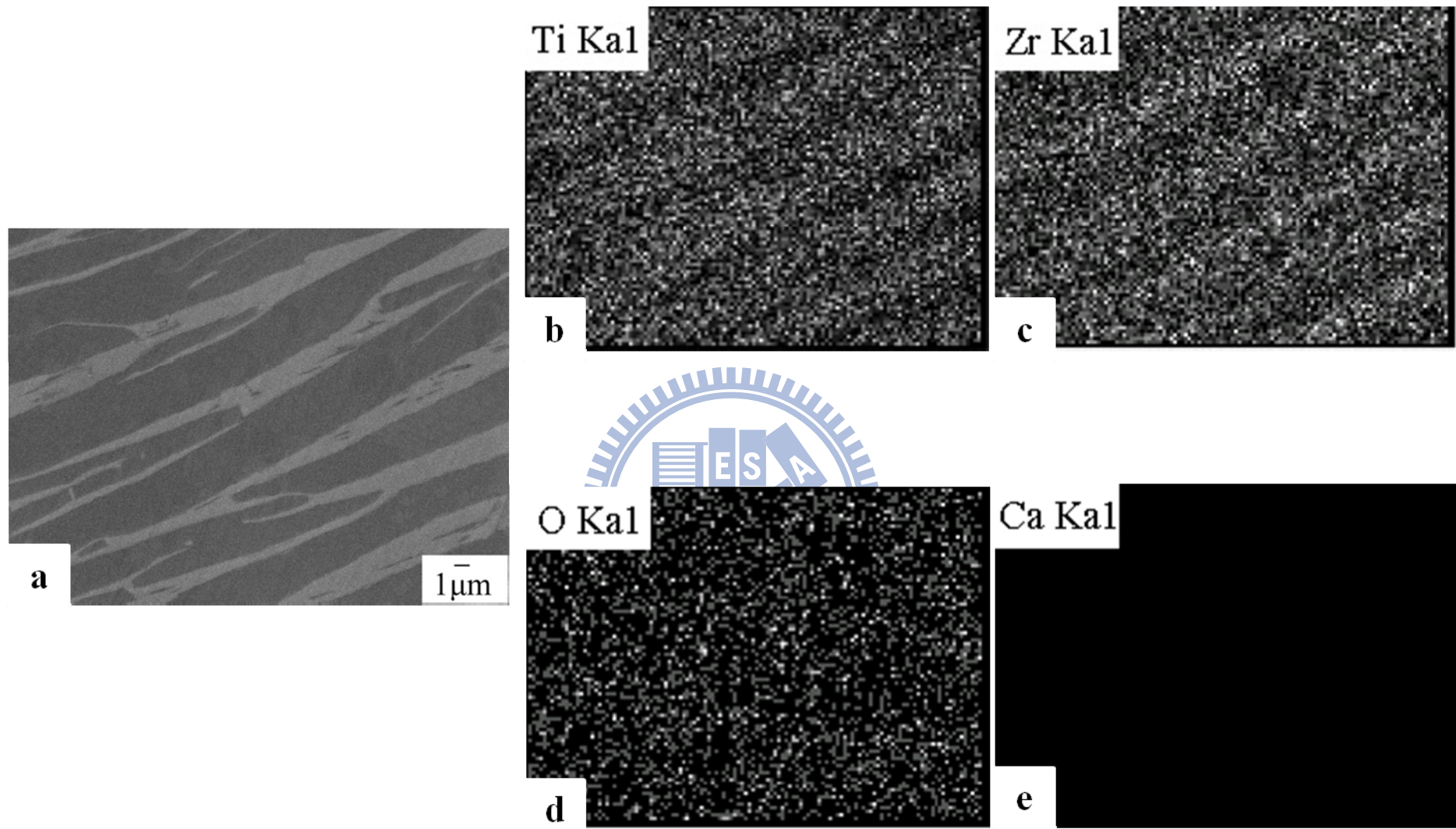


Fig.4-8.(a) Ti 與 35C/65Z ，經 1400°C/3 hr ，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 之微觀結構圖(BEI)
 (b) 至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping

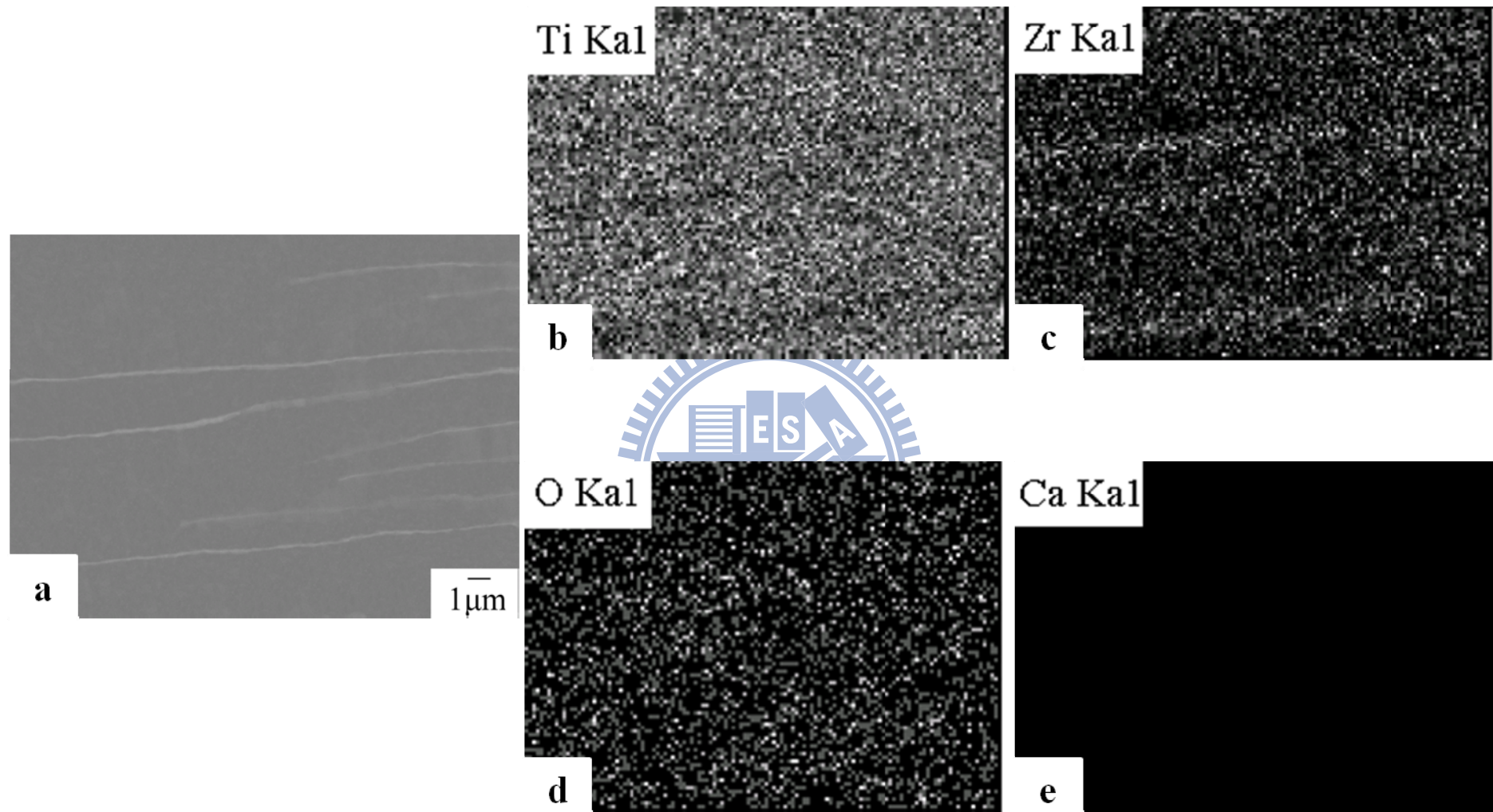


Fig.4-9.(a) Ti 與 50C/50Z ，經 1400°C/3 hr ，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 之微觀結構圖(BEI)
 (b) 至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping

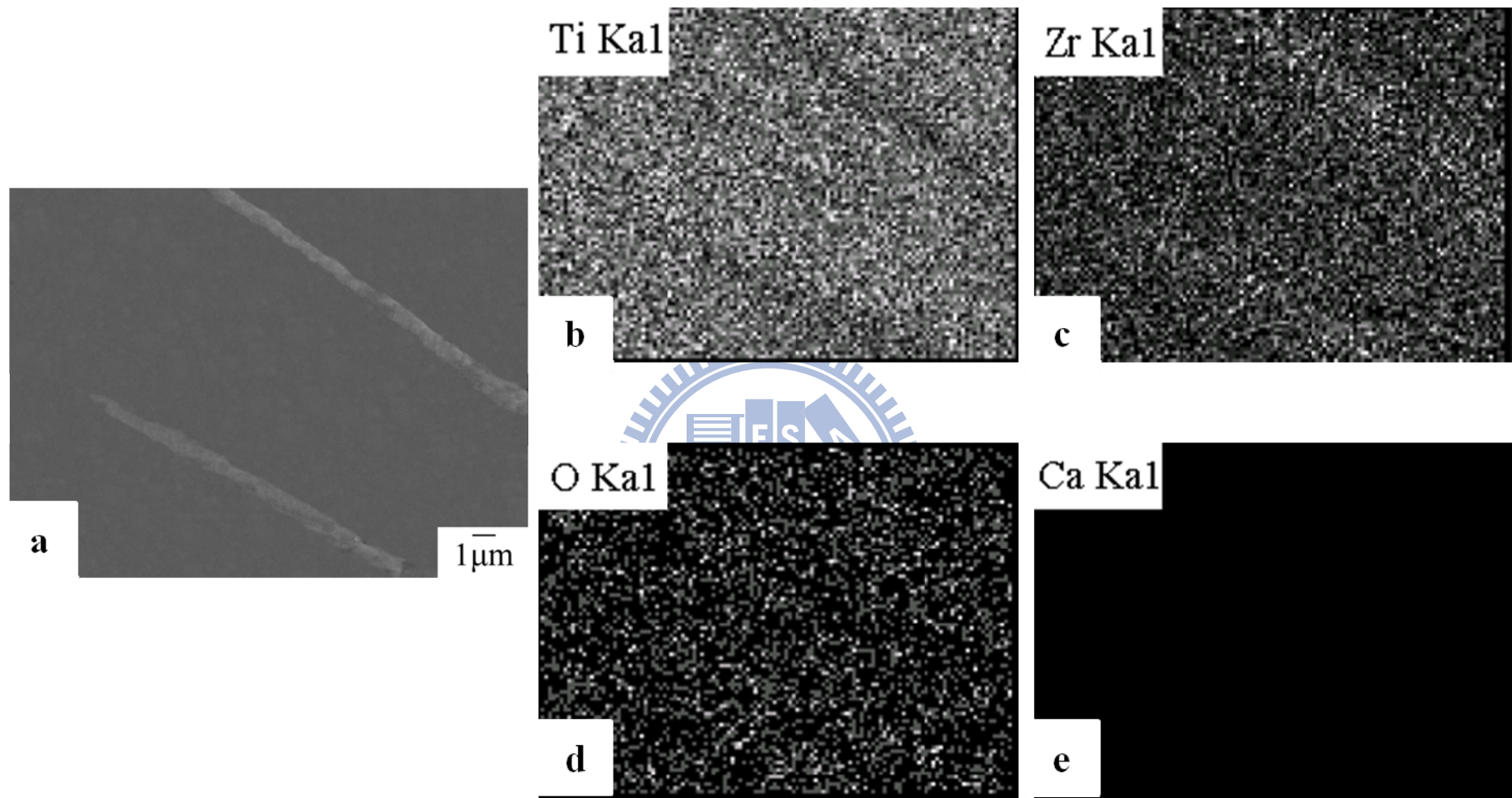


Fig.4-10.(a) Ti 與 CZ (CaZrO_3)，經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，鈦側、反應層 I 之微觀結構圖(BEI)
(b) 至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ca 元素之 X-ray mapping

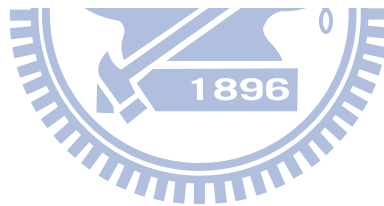
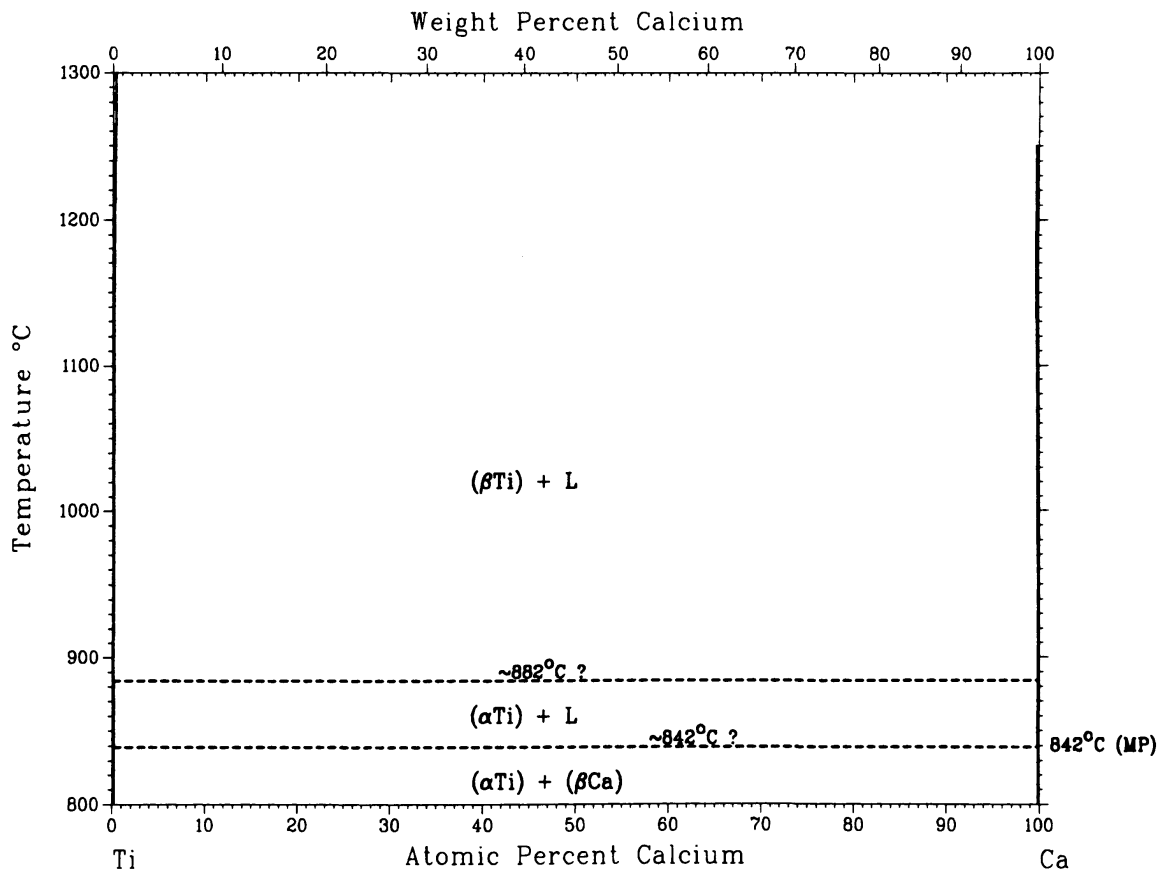


Fig. 4-11. J. L. Murray 提出之 Ti-Ca 系統相圖

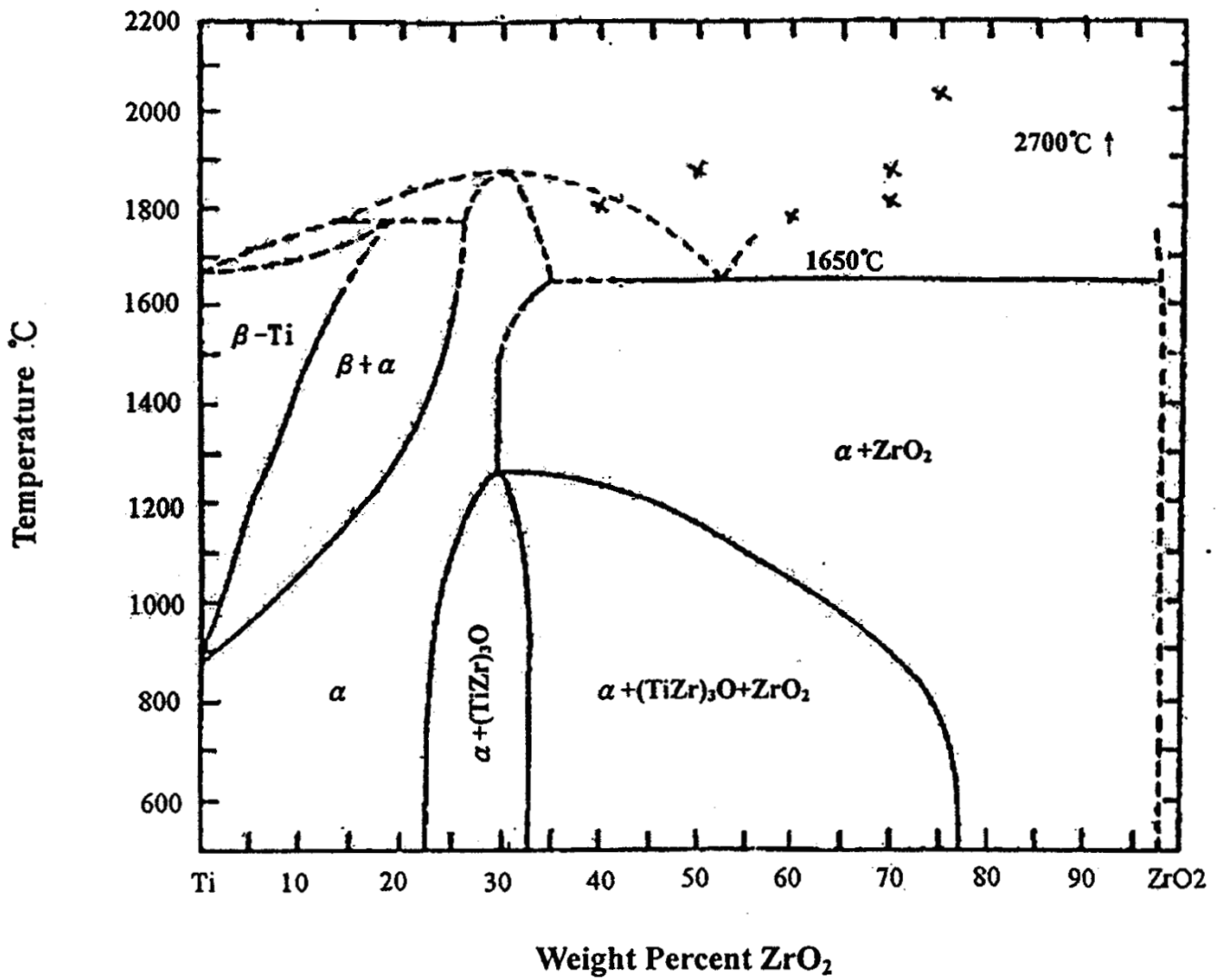


Fig. 4-12. Donagala et al. 提出之 Ti-ZrO₂ 相圖^[20]

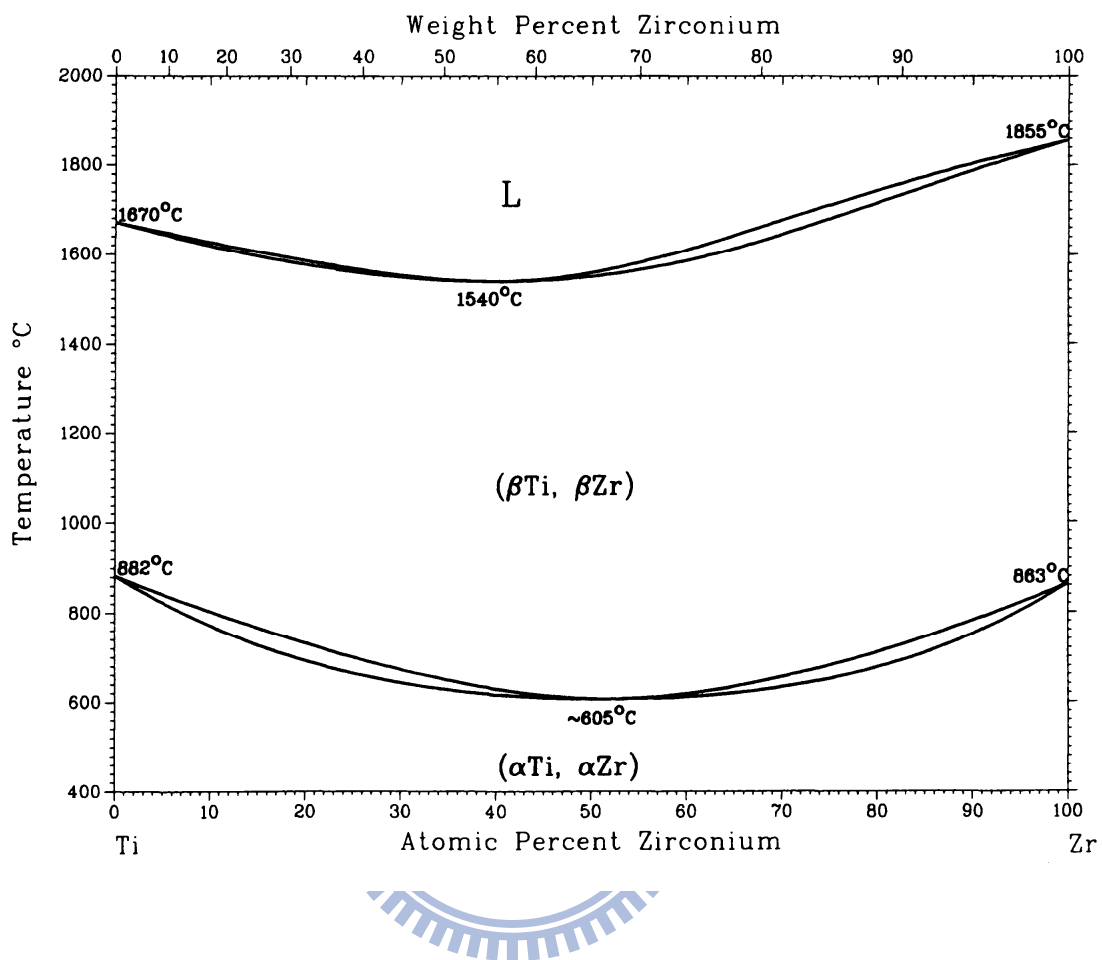


Fig. 4-13. J. L. Murray 提出之 Ti-Zr 系統相圖

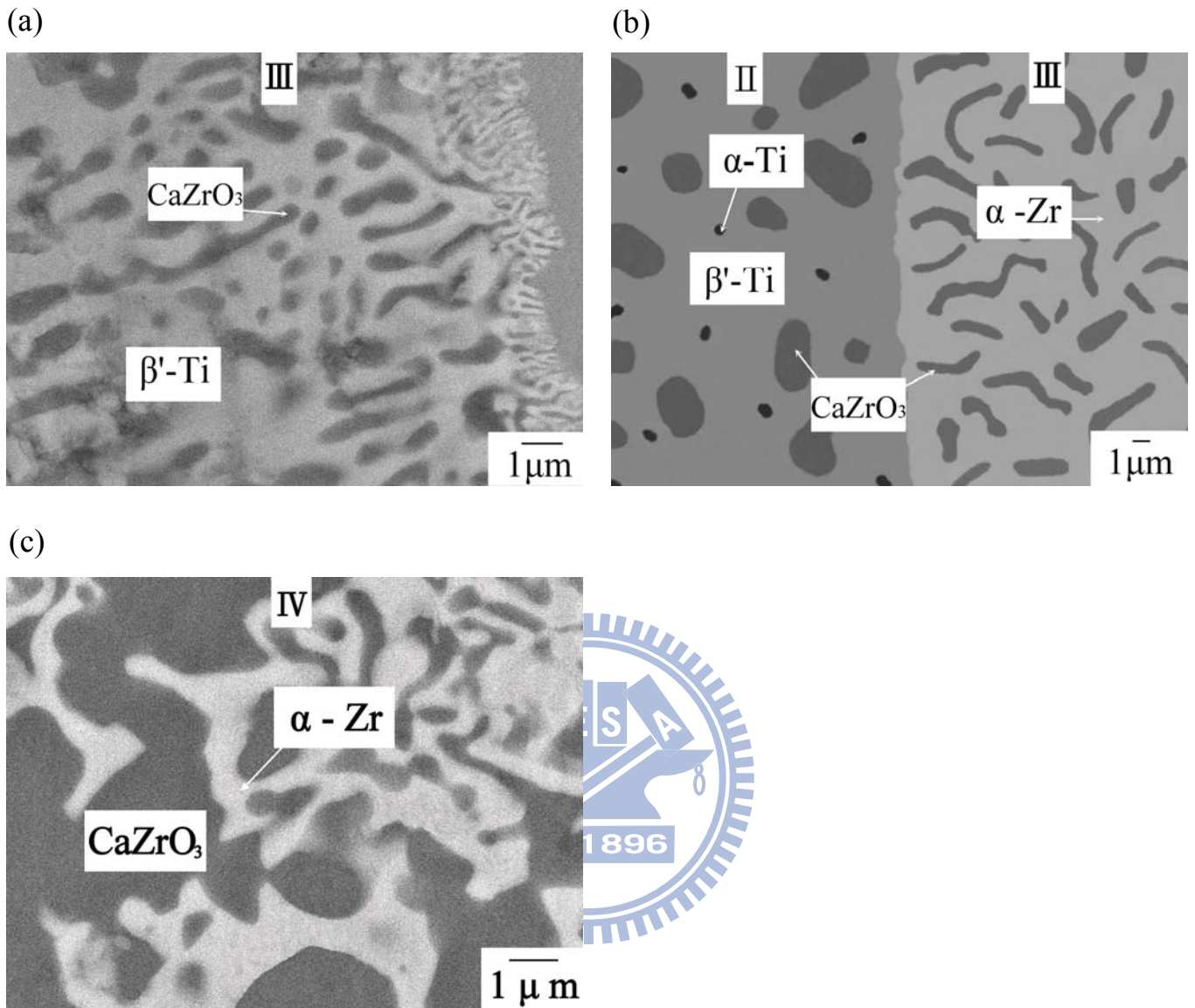


Fig. 4-14. Ti 與 (a) 20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 III 之背向散射電子 (BEI) 微觀結構圖。Ti 與 35C/65Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，(b) 反應層 II 與反應層 III (c) 反應層 IV 之背向散射電子 (BEI) 微觀結構圖。

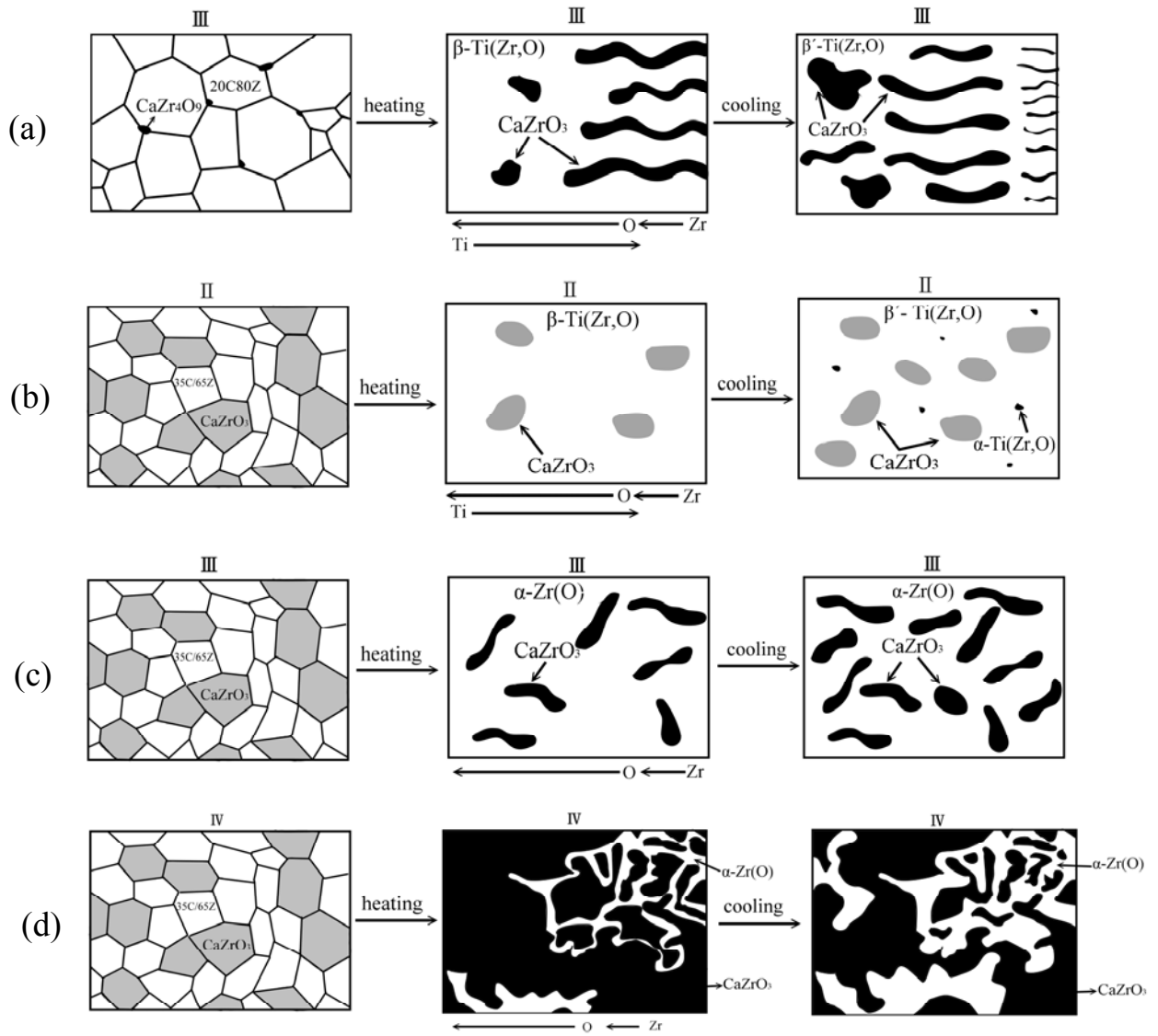


Fig. 4-15. Ti 與 (a) 20C/80Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 III 之背向散射電子 (BEI) 微觀結構圖。Ti 與 35C/65Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，(b) 反應層 II 與反應層 III (c) 反應層 IV 之生成機構示意圖。

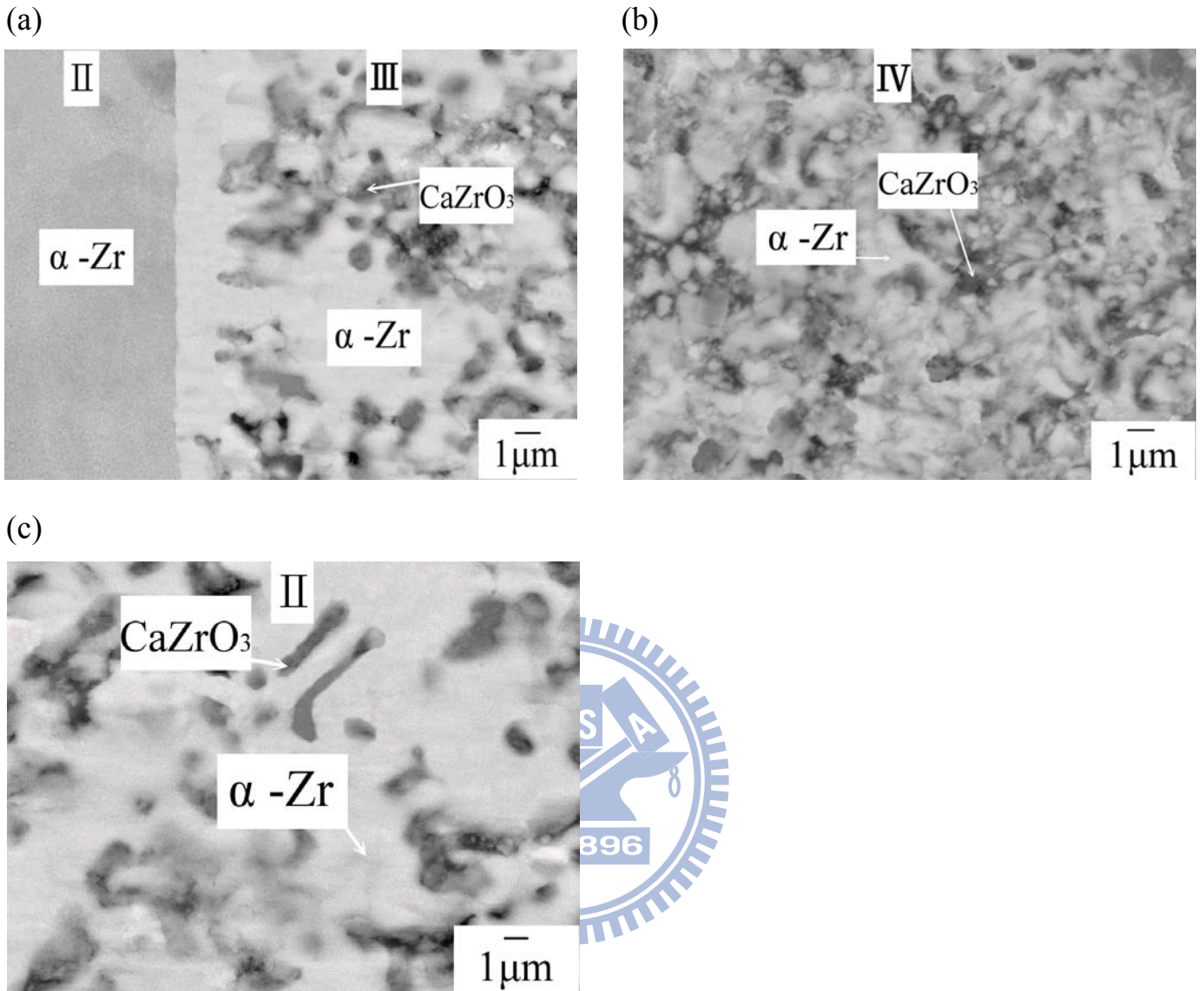


Fig. 4-16. Ti 與 50C/50Z，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，(a)反應層 II 與反應層 III (b)反應層 IV 之背向散射電子 (BEI) 微觀結構圖。Ti 與 (c) CZ (CaZrO₃)，經 1400°C/3 hr，固態擴散反應後，反應層 II 之背向散射電子 (BEI) 微觀結構圖。

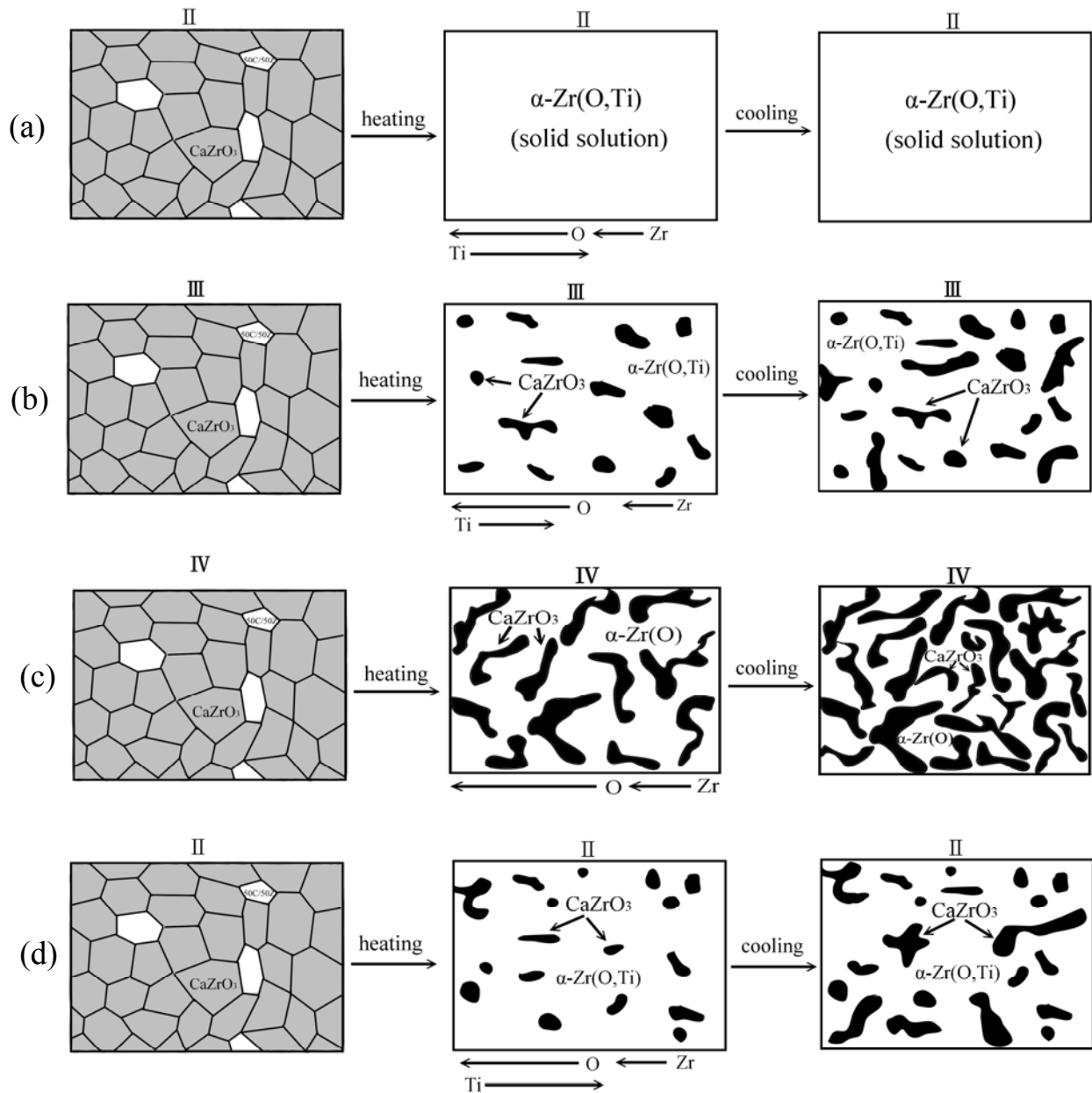


Fig. 4-17. Ti 與 50C/50Z，經 $1400^{\circ}\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，(a)反應層 II (b)反應層 III (c)反應層 IV 之背向散射電子 (BEI) 微觀結構圖。Ti 與 (d) CZ (CaZrO_3)，經 $1400^{\circ}\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，反應層 II 之生成機構示意圖。

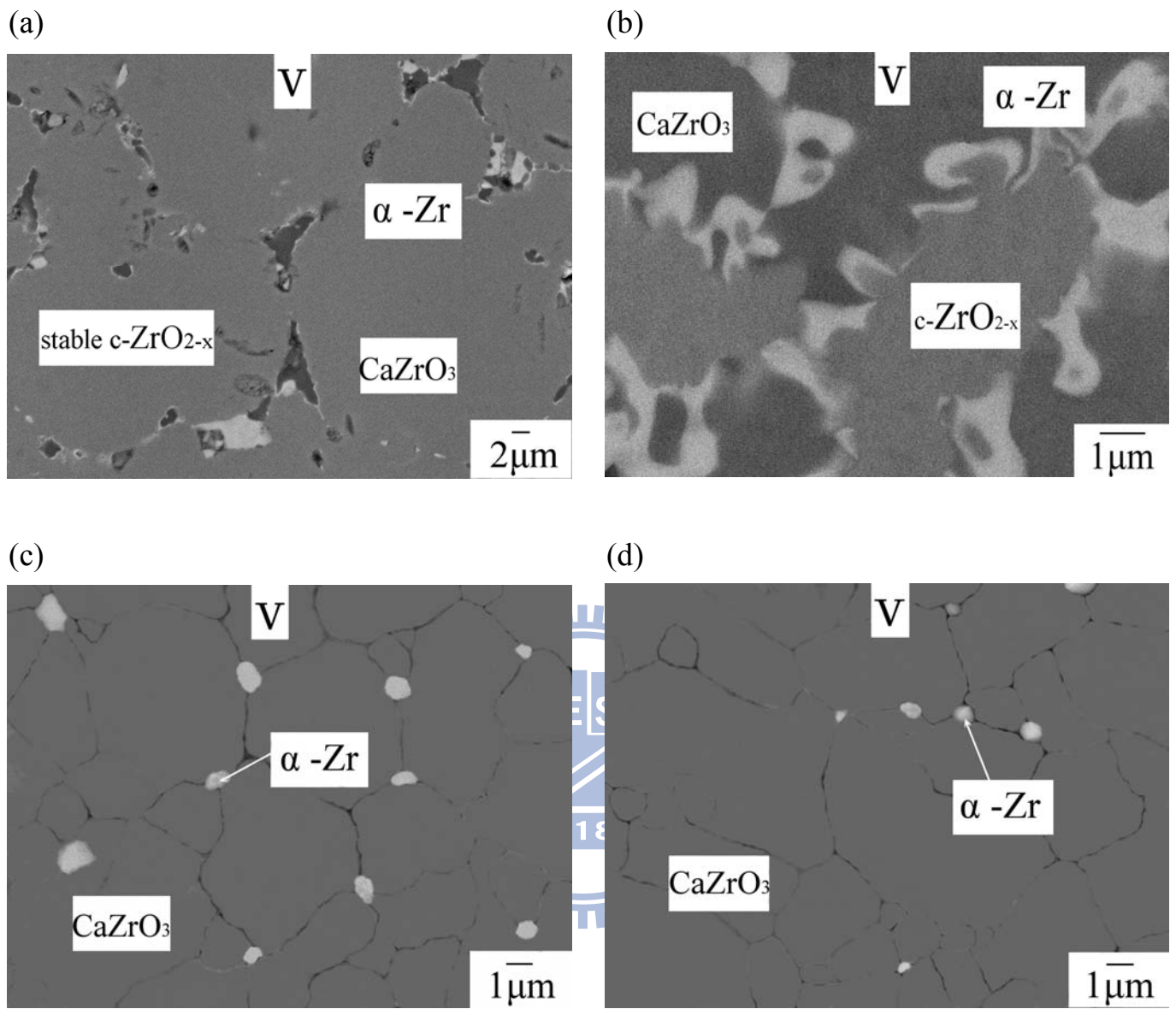


Fig. 4-18. Ti 與(a) 20C/80Z (b)35C/65Z (c)50C/50Z (d) CZ(CaZrO_3)，經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$ ，固態擴散反應後，反應層 V 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。

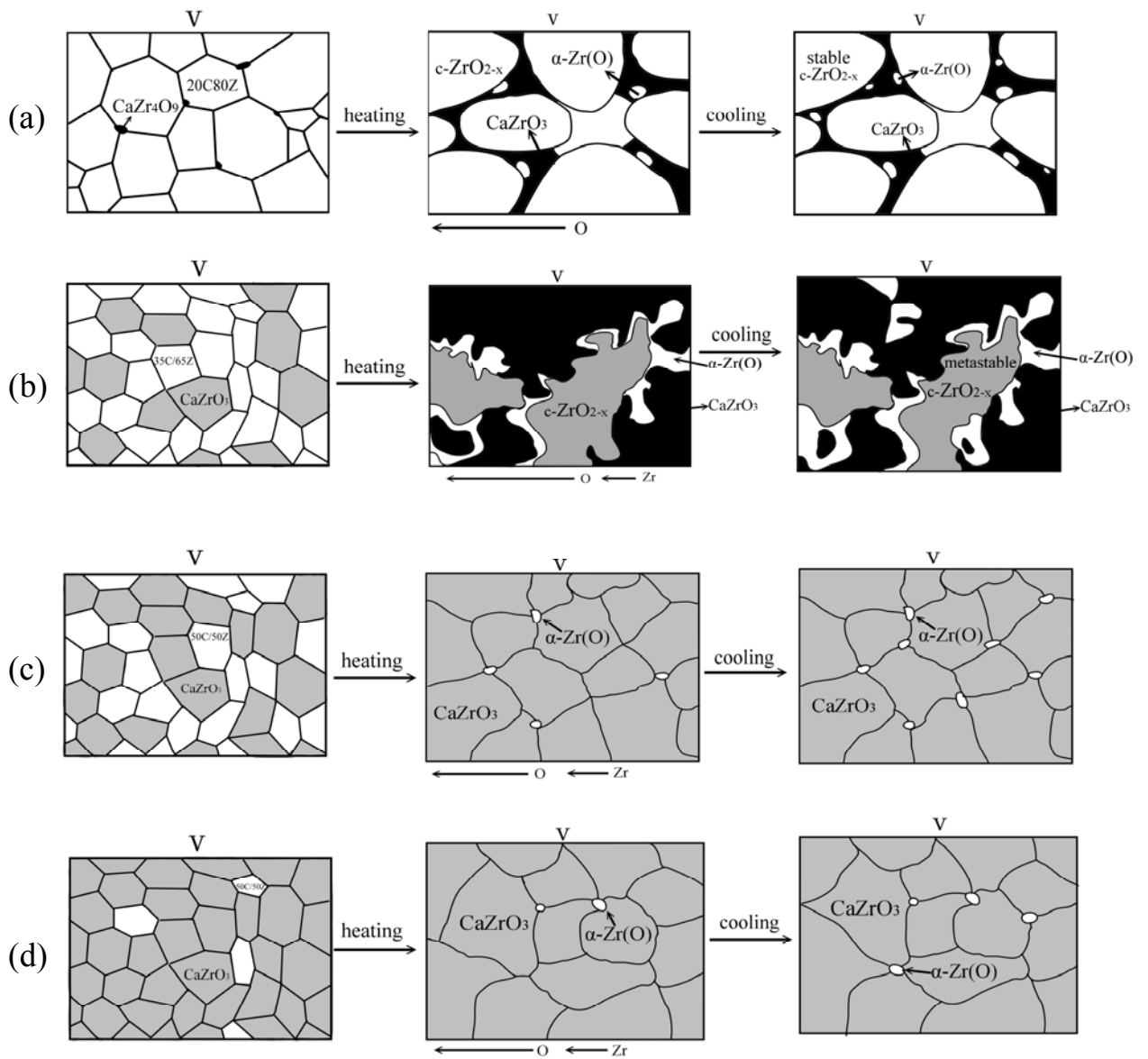


Fig. 4-19. Ti 與 (a) 20C/80Z (b) 35C/65Z (c) 50C/50Z (d) CZ (CaZrO_3), 經 $1400^\circ\text{C}/3\text{ hr}$, 固態擴散反應後, 反應層 V 之生成機構示意圖。

Table.2. Ti 與陶瓷試片，經 1400°C/3 hr，擴散反應後各層反應相

試片名稱	介面反應層					
	鈦側區		陶瓷側			
	I	II	III	IV	V	
20C/80Z	α -Ti, Ti ₂ ZrO	β' -Ti, acicular α -Ti	β' -Ti, CaZrO ₃		none c-ZrO _{2-x} , CaZrO ₃ , α -Zr	
反應層厚度	3 μ m	25 μ m	25 μ m		none	
	I		II	III	IV	V
35C/65Z	β' -Ti, α -Ti, acicular α -Ti		β' -Ti (matrix), α -Ti, CaZrO ₃	α -Zr (marix), CaZrO ₃	CaZrO ₃ (matix), α -Zr	α -Zr,c-ZrO _{2-x} , CaZrO ₃
反應層厚度	40 μ m		50 μ m	50 μ m	30 μ m	
50C/50Z	β' -Ti, α -Ti		α -Zr	α -Zr (marix), CaZrO ₃	α -Zr (marix), CaZrO ₃	CaZrO ₃ , α -Zr
反應層厚度	30 μ m		10 μ m	90 μ m	30 μ m	
CZ (CaZrO ₃)	β' -Ti, α -Ti		α -Zr (marix), CaZrO ₃	none	none	CaZrO ₃ , α -Zr
反應層厚度	25 μ m		15 μ m	none	none	