

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

不同組成 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 複合材料與鈦金屬高溫擴散反應

Interfacial Phenomenon between Titanium and
Cerium/Zirconia Composites



研究生：彭翊璋

指導教授：林健正 博士

中華民國九十九年七月

不同組成 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 複合材料與鈦金屬高溫擴散反應

研究生：彭翊璋 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 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (Cerium/Zirconia) 複合材料，與鈦 (Titanium, Ti) 在 1atm 氬 (Ar) 氣氛下，進行 $1550^\circ\text{C}/4 \text{ hr}$ 之擴散反應，探討 CeO_2 含量對 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 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， $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 本身為一個具有氧空孔的結構 (pyrochlore structure)，因此會讓氧的擴散速度變快，使得 Zr 擴散速度也變快，因此在 30mol% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 反應層 III 厚度特別厚。50mol% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 則是因為有 secondary CeO_2 析出會抑制 Ti、Zr、O 的互擴散，因此反應層厚度較 30mol% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 來的薄。實驗發現 CeO_2 含量增加時會抑制氧化銦側 Zr 擴散到 Ti 側的量，使得 Ti 側 β' -Ti 含量越來越少，到了 Ti 與 70Ce/30Zr 反應時已經完全沒有 β' -Ti 的析出。

Interfacial Phenomenon Between
Titanium and Cerium Stabilized Zirconia

Student : Yi-Wei Peng

Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering

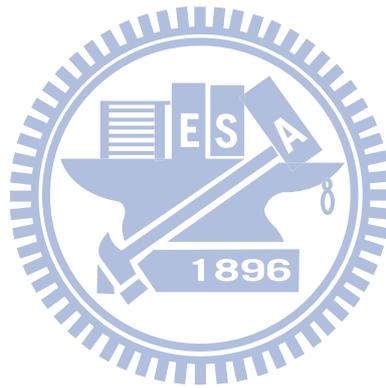
National Chiao Tung University

Abstract

Various $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ sintering sample was reacted with titanium at $1550^\circ\text{C}/4$ hr. in argon. Investigate the ratio of the $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ can be effective to control the interfacial reaction. The microstructure of the reaction interface was characterized using x-ray diffraction(XRD) and analytical electron microscopy(SEM/EDS,TEM/EDS).

A few reactions take place at interface between Ti and 50mol% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 、Ti and 70mol% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$, 10 mol% and 30 mol% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ react with Ti at 1550°C 4 hr gave rise to strong reaction. $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ is a pyrochlore structure, it have oxygen vacancy by himself, will make the oxygen ion and zirconia ion diffusion velocity faster. Because this reason, the thickness of layer III at Ti and 30 mol % $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ will be very thick than any other composition. At Ti and 50 mol % $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, there are secondary CeO_2 , it were effectively suppressed Ti、Zr and O diffuse mutually. In this experiment, secondary CeO_2 can effectively obstruct Ti

and Zr diffuse mutually, so β' -Ti will less and less when the CeO_2 's amount more and more. A large amount of Zr and O was dissolved into Ti. Product three reactive layers of α -Ti + Ti_2ZrO 、 β' -Ti + α -Ti + Ti_2ZrO and β' -Ti + acicular α -Ti in the Ti side. Ti and Ca cannot mutual solubility. In region of far away the original interface, α -Zr, c-ZrO_{2-x}, and/or $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 CeO_2 were found in the ceramic side.



致謝

兩年的碩士生涯轉眼就快要結束，依稀記得兩年前還在找指導教授的忐忑不安，現在已經是口試完，準備邁向下一個人生階段的喜悅心情。兩年來來認識了不少朋友，也從指導教授、學長、同學、朋友身上得到許多幫助才能夠順利完成學業、完成碩士論文，由衷的感謝各位。

首先要感謝的是我的指導教授 林健正博士，感謝老師在這兩年中不厭其煩對我的諄諄教誨，對我的研究題目多所指正，讓我能在所研究的題目中努力鑽研。此外，感謝學長張耀文在實驗上給予的諸多幫助，讓我能在實驗的過程更加順利。另外，學長魏紳紘、蘇桓德、胡然翔對我的叮嚀教誨與指正我也都銘記在心，讓我對實驗室中的各種大小儀器使用方法更熟悉，用最有效率的方法達到理想的結果，由衷的感謝。

在這兩年中也要感謝同學們在修課上給予的幫忙，畢竟本來不是本科系的我剛來到材料系充滿陌生的感覺，也謝謝學弟們在困難的時候加油打氣，讓乏味的碩二生活多了很多樂趣。還要感謝 sem 助教對我的嚴厲指導，讓我更加不屈不撓的去勇敢使用儀器。謝謝同學成昀對我不厭其煩的伸出援手，來實驗室忘了帶鑰匙、半夜拍照遇到困難她都願意幫忙解決真是讓我感動萬分。謝謝同學奕呈在研究之餘一起陪同

上健身中心紓解壓力，鍛鍊出強健的身心與良好的體力，讓我在實驗上更有毅力與恆心繼續努力前進。

最後要感謝我的家人對我的包容與支持，讓我在實驗不順遂的逆境中能保持不慌亂，積極努力的作事、樂觀開朗的去面對。在心情不好的時候給予安慰，每次回家都有溫暖安定的感覺，讓我再次回到新竹的時候能在邁開步伐勇往直前。



目錄

第一章	前言	1
第二章	原理與文獻回顧	5
第三章	實驗方法與步驟	15
3-1	試片之製備	15
3-2	密度測量	16
3-3	接合條件	17
3-4	分析用試片之製備	18
3-5	分析儀器	18
3-5-1	X-ray 繞射分析	18
3-5-2	掃描式電子顯微鏡(SEMEDS)	19
第四章	結果與討論	20
4-1	X-ray 繞射分析	20
4-2	陶瓷燒結試片經 thermally etched(1300 °C / 4 hr)分析	22
4-3	SEM/EDS 分析	23
4-3-1	Ti 與 10 mol%CeO ₂ 、30 mol%CeO ₂ 、50 mol%CeO ₂ 、 70 mol%CeO ₂ - ZrO ₂ 反應層 I、II 之分析	23
4-3-2	Ti 與 10 mol%CeO ₂ 、30 mol%CeO ₂ 、50 mol%CeO ₂ 、 70 mol%CeO ₂ - ZrO ₂ 反應層 III 之分析	28

4-3-3 Ti 與 10 mol%CeO ₂ 、30 mol%CeO ₂ 、50 mol%CeO ₂ 70 mol%CeO ₂ - ZrO ₂ 反應層 IV 之分析.....	32
第五章 結論.....	35
參考文獻.....	37

表目錄

Table. 1 未與鈦擴散反應前，各組陶瓷試片組成條件及相關資料...	41
Table. 2 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，各組試片介面反應.....	42
Table. 3 Refined Unit Cell Parameters for Ce ₂ Zr ₂ O ₇	43



圖目錄

Fig. 2.1. 純鈦之同素晶體結構圖.....	44
Fig. 2.2. 鈦由 β 相轉變至 α 相之晶體結構圖.....	44
Fig. 2.3. 氧化鋯之相變化過程.....	45
Fig. 2.4. $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) 之各原子相關位置.....	45
Fig. 3.1. 擴散反應實驗流程圖.....	46
Fig. 3.2. 鈦與氧化鋯試片熱壓示意圖.....	47
Fig. 3.3. X-ray 及 SEM 試片圖.....	47
Fig. 4.1. 未與鈦擴散反應前，各組陶瓷試片之 XRD.....	48
Fig. 4.2. ZrO_2 - CeO_2 之二元相圖.....	49
Fig. 4.3. ZrO_2 - $\text{CeO}_{1.5}$ 之二元相圖.....	49
Fig. 4.4. (a)10 mol% CeO_2 (b)30 mol% CeO_2 (c)50 mol% CeO_2 (d)70 mol% CeO_2 經 thermally etched ($1300^\circ\text{C}/4\text{ hr}$) 陶瓷燒結試片 (BEI).....	50
Fig. 4.5. (a) Ti 與 10 mol% CeO_2 - ZrO_2 (b) Ti 與 30 mol% CeO_2 - ZrO_2 (c) Ti 與 50 mol% CeO_2 - ZrO_2 (d) Ti 與 70 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 $1550^\circ\text{C}/4\text{hr}$ 高溫擴散反應後之介面微觀結構圖 (BEI).....	51
Fig. 4.6. (a) Ti 與 10 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 $1550^\circ\text{C}/4\text{ hr}$ 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖 (BEI); (b) Ti 與 30 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 $1550^\circ\text{C}/4\text{ hr}$ 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖 (BEI); (c) EDS 定	

量分析.....	52
Fig. 4.6. (d) Ti 與 50mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550°C/4 hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖 (BEI) ; (e) Ti 與 70 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖 (BEI) ; (f) EDS 定量分析.....	53
Fig. 4.7. Donagala et al. 提出之 Ti-ZrO ₂ 相圖.....	54
Fig. 4.8. J. L. Murray 提出之 Ti-Zr 系統相圖.....	55
Fig. 4.9. J. L. Murray 提出之 Ti-Ce 系統相圖.....	56
Fig. 4.10. (a)Ti 與 10 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce 元素之 X-ray mapping.....	57
Fig. 4.11. (a) Ti 與 30 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce 元素之 X-ray mapping.....	58
Fig. 4.12. (a) Ti 與 50 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce 元素之 X-ray mapping.....	59
Fig. 4.13. (a)Ti 與 70 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce	

元素之 X-ray mapping.....	60
Fig. 4.14. (a) Ti 與 50 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ (b) Ti 與 70 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，反應層 III 之微觀結構圖(BEI) ; (c) EDS 定量分析.....	61
Fig.4.14. (d) Ti 與 50 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ (e)Ti 與 70 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，反應層 III 之微觀結構圖(BEI) ; (f) EDS 定量分析.....	62
Fig. 4.15. (a) Ti 與 10 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，氧 化鋯側之微觀結構圖(BEI) ; (b) Ti 與 30 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，氧化鋯側之微觀結構圖(BEI) ; (c) EDS 定量分析.....	63
Fig. 4.15. (d) Ti 與 50 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ (e) Ti 與 70 mol%CeO ₂ -ZrO ₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，氧化鋯側之微觀結構圖(BEI) ; (f) EDS 定量分析.....	64
Fig. 4.16. Zr-O 之二元相圖.....	65

第一章 前言

鈦金屬占地殼中藏量最豐富金屬元素之第四位，僅次於鋁、鐵、鎂，在地殼表面含量約 0.6 %^[1]。鈦對氧、氮、氫具有極佳的親和力，使得提煉及鑄造的過程均必須在真空下或鈍氣環境中進行。鈦的晶體結構有 α (Hexagonal Close Packed) 及 β (Body Center Cubic) 兩種，純鈦在 883°C 以上時為體心立方堆積結構 (BCC) 之 β 相，溫度於 883 °C 以下時結構轉為六方最密堆積 (HCP) 之 α 相，其軸比 ($c/a=1.587$) 小於其他 HCP 結構金屬。鈦具有許多優異的性質，諸如耐蝕性佳、質地非常輕盈、堅韌，延性良好易於加工、良好的生物相容性，比強度高於鋼，且可添加元素及變形處理來提高其強度，因此應用的範圍極廣，為最佳的結構材料之一。鈦與鈦合金的用途如下^{[2][3]}：

- (1) 航太工業：飛機引擎周圍的機體材料，飛彈、噴射引擎的壓縮機零件材料。
- (2) 化學工業：熱交換器、蒸餾塔、蘇打工業、化學纖維工業之耐酸裝置用耐蝕材。
- (3) 國防工業：火箭、新式飛彈、艦艇以及飛機零件。
- (4) 生醫材料：人工骨骼、關節。
- (5) 汽車工業：齒輪、軸承。
- (6) 運動用品：高爾夫球頭、各式球拍。

(7) 民生用品：鏡框、錶殼。

鈦合金在液態時為一種活性極強的金屬，其活潑的化學性對鑄造時金屬的流動性、陶瓷模具的抗蝕性以及產品品質的影響甚大。而液態型態的鈦可以很快將一般坩鍋溶解，舉凡一些氧化物耐火材料坩鍋，均有相當高的溶解度。鈦合金在高溫熔融狀態下化性活潑，若直接與坩鍋接觸容易與坩鍋產生劇烈反應，無法以感應熔融法 (Vacuum Induction Remelting, VIM) 溶解鈦合金，因此一般鈦合金之精密鑄造係採用電弧溶解法 (Vacuum Arc Remelting, VAR)，以水冷式銅坩鍋盛裝鈦溶液，在坩鍋壁上產生凝固層，惟此法會使液態鈦金屬之超熱量 (superheat) 無法提高，導致流動性不良，且因熱傳導不良會使鑄造出之鈦金屬均質性不佳，故目前多以離心鑄造法進行鈦合金之鑄造。

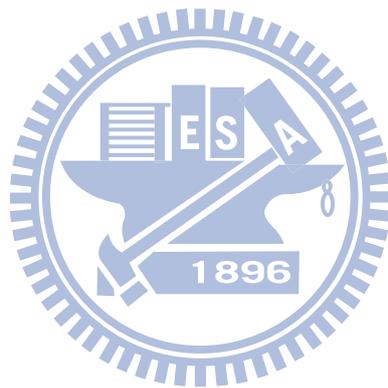
在多種鈦合金鑄造技術中，精密鑄造逐漸發展成鈦合金生產技術之主流，提供最高表面品質與產品性能之鑄件。對於鈦合金的精密鑄造而言，由於液態之鈦金屬活性極強，易與陶模材料發生化學反應，造成鑄件表面粗糙，產生的反應層殘留有針孔、氣孔等缺陷。同時，鈦金屬於高溫時與氧的親和力很大，鈦中之氧含量亦伴隨反應的發生而大幅增加，Welscht and Bunk 則指出^[4]，氧原子佔據鈦晶格結構中間係位置 (interstitial) 會改變其變形機制，固溶強化提高其強度及楊氏模數，但延展性降低而使材料變脆。

相較於金屬，陶瓷材料具有更高強度、更佳的熱特性、抗磨耗、抗腐蝕性，因此在面對今日電子、機械、引擎、航空等應用對於材料性質更高之要求具有無法替代之地位。但陶瓷材料硬、脆的特性卻造成其加工上的困難，難以一次形成更大、形狀更複雜之構件，因此陶瓷材料之接合成為提高陶瓷材料應用性重要的途徑。Saha and Jacob 指出^[5]，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（ α -case），此硬化層為鈦鑄件表面富含氧的區域，其延性、硬度及微觀結構皆異於內部組織。此表面硬化層常是鑄件在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層，如此不僅增加成本，亦影響鑄件精密度。

尋找穩定的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陶模間介面反應，成為長期以來之研究主題。目前應用之陶模材料以 ZrO_2 及 Y_2O_3 為主流。以 100 % ZrO_2 材料組成的陶模，經濟性最佳但安定性較差，會造成鑄件表面形成富含氧的 α -case 層。以 100 % Y_2O_3 材料組成的陶模，性質穩定但價格遠高於氧化鋯陶模。而如何選用最適合的坩鍋、陶模材料應用於精密鑄造，並且兼顧產品品質與降低生產成本，是鈦合金鑄造工程實務上最重要的課題之一。

本實驗為研究氧化鋯中添加不同比例氧化鈷，探討其與鈦金屬在高溫

進行介面反應，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)等，分析鈦金屬與陶瓷間反應介面之微觀結構，並探討氧化鈾含量對 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 陶瓷材料與鈦金屬介面反應的影響，期以獲得最佳的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 比例，達到有效控制鑄件與陶模之介面反應，提供經濟上及製程上技術改善。



第二章 原理及文獻回顧

2-1 鈦與鈦合金

金屬元素鈦(Titanium)為第四週期IV-a 族的過渡金屬，原子序 22，原子量為 47.867，熔點很高達 1668 °C，沸點更高達 3260 °C；可耐高溫，並具有良好的可塑性，有優良的耐久性，不易疲乏。比較純鈦與其他材料的主要物理性質，可知純鈦的特色是熔點高、質料極輕，比重僅有 4.54 g/cm³，介於鋁(2.7 g/cm³)、鐵(7.8 g/cm³)之間，純鈦之熱擴張變形率低，約為鋼鐵的 75 %，熱膨脹係數、楊氏模數皆比鋼小，耐蝕性佳，因此工業界積極開發以鈦為基材的輕量結構材料。

鈦金屬有兩種同素異構物，其結晶結構分為 α 相及 β 相兩種，純鈦的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化溫度(transition temperature)為 883 °C，而 α 相轉變成 β 相之轉換溫度稱為 β -transus，如 Fig.2.1. 所示^[6]。當溫度高於 883 °C 時為體心立方晶結構(body-center cubic,bcc)之 β 相，當溫度低於 883 °C 為六方最密堆積結構(hexagonal close packed,hcp)，晶體結構上轉變如 Fig.2.2. 所示。

鈦對各種元素的固溶度大，影響鈦金屬機械性質最大的不純物包括 N、O、Fe。不同的合金元素對 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉換溫度有不同的效應。其中，提高 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉換溫度在平衡相圖上擴大 α 相區域的合金元素稱為 α 相安定化元素，有利於 α -Ti 合金的形成。而降低 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉換溫度擴大 β 相領域

的合金元素稱為 β 相安定化元素，有利於 β -Ti 合金的形成。而添加 Zr、Sn、Hf 等元素不會影響鈦之相變化溫度的這些元素則稱為中性元素。另一種為添加 Ag、Mg、Fe、Ni、Cu、Si、Pb、Mn、W 等元素會與鈦形成共晶系統，會和 Ti 發生共晶反應，大幅降低鈦的相轉換溫度。依據各種不同合金元素的添加，鈦合金大致可分為四類，其物性、化性、機械性質都各有不同：

(1) 商業純淨(CP)級鈦：

其主要優點為抗蝕性強，比重輕，但是缺點為強度較差。

(2) α 或近 α 相合金：

此種合金 α 鈦晶體結構為六方最密堆積(hexagonal close packed)，原材料顏色為灰色，其抗拉強度較純鈦強，抗高溫潛變性強且焊接性佳，缺點則是鍛造性差。

(3) β 相合金：

此種合金 β 相晶體結構為體心正方堆積(body-centered cubic)，呈深灰色。 β 鈦材料之抗拉強度比 α 鈦好，且具有相當的超彈性，其鍛造性良好，密度較高。

(4) α 、 β 混合相合金：

此類合金有 α 相及 β 相之穩定元素，此種合金可經由固溶時效處理來增加強度。由於具有優異的強度，因此被應用的程度也最為廣泛。

至於添加不同合金對於相轉換溫度有不同影響，一般可將所添加的元素分為 α -stabilizer、 β -stabilizer 以及 eutectoid-system 這三種。

(1) α -stabilizer :

是指提高 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉換溫度，如此將有利 α -Ti 合金的形成。通常加入 Al、Ga、Ge、C、N、O 等元素。這些合金元素大多為間隙型，加入會造成 β -transus 提高，在 α 相有較高溶解度，使 α 相區域變大，有穩定 α 相之功能。而 α 相鈦合金一般無法用熱處理來強化，可利用退火及再結晶來去除殘留應力，而使鈦合金有良好的焊接性及高溫時抗潛變等。

(2) β -stabilizer :

是指降低 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉換溫度，如此將有利 β -Ti 合金的形成。通常加入 Zr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt、V、Mo、Ta 等元素。這些合金元素的加入會造成 β -transus 降低，在 β 相有較高的溶解度，使 β 相區域變大，有穩定 β 相的功能。 β 相鈦合金透過熱處理可得到高強度，但因 β 相大量殘留，使得硬度變高。

(3) $\alpha + \beta$ -stabilizer :

而合金元素中，若含有 α 及 β 相穩定元素，則此合金為 $\alpha + \beta$ 鈦合金，如 Ti-6Al-4V 為此類合型合金代表。 $\alpha + \beta$ 鈦合金之高溫潛變不如 α 相鈦合金，通常以時效硬化及固溶處理方來提升強度使強度提高，由於強度好因而被廣泛應用。

一般而言，兩相合金之強度比純鈦大，高溫性質良好，疲勞強度、潛變特性優良，耐蝕性也不會降低。但是混合相合金從變態點以下急冷時會變的脆化，造成焊接困難。但是 α 或 β 的單相合金對熔接有利。單相合金中的 α 合金其比重小，具有優良的潛變特性和耐氧化性，但是缺點為延展性不佳，冷溫加工比較困難。另一方面 β 單相合金，雖然延展性良好，適合製造薄板(箔)等，且高溫強度大，但是耐氧化性較差。此外，Zr、Sn、Hf 等中性元素的添加雖不影響 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化溫度，但可運用在固溶於 α 、 β 相中造成固溶強化為重要的強合金元素^{[2][7]}。

2-2 氧化鋁之介紹

氧化鋁為同素異構物(polymorph)，在室溫時的穩態結構為單斜晶相(monoclinic)，當溫度升高至 1170°C 時由單斜晶轉變為正方晶相(tetragonal)，升至 2370 °C 時再由正方晶相轉變成立方晶相(cubic)，於 2680 °C 融解為液相，結構之轉變如 Fig.2.3.所示。

根據 Wolten^[8] 的研究，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% 異方性體積變化，因此會產生微裂縫(micro-crack)，造成不可避免的破裂，因此無使用價值。而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^[9]。因此添加一些金屬氧化物如氧化鈣(CaO)、氧化釷(Y_2O_3)、

氧化鎂(MgO)等作為安定劑(stabilizer)，使氧化鋯的高溫相(立方晶相、正方晶相)能被保存至室溫，而得到 PSZ 結構，此將使材質韌性大幅提高。依照安定劑在氧化鋯添加的情形及性質可分為：

(1)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，常被當作添加劑添加於其他氧化物耐火材料，以增加其性質；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°C 時會經由一種劇烈相變化而轉成正方晶相(t-phase)，此時若不添加一些安定劑，就會導致整體材料脆化，而此低強度與低韌性的性質使其在陶瓷產業中的應用不廣，因此純氧化鋯粉末均被用來當製成配方(添加劑)使用。

(2)全安定化氧化鋯(fully 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)。

(3)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。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。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。

西元 1975 年，材料科學家努力探索，發現部分安定氧化鋯為一優異的結構陶瓷材料，具有較非氧化物陶瓷優異的破壞韌性，故冠以陶瓷鋼鐵之稱^[10]。後來證實此種韌化效應是因為有 t→m 的麻田散型相轉換存在之緣故。

2-3 氧化鈾

鈾(Cerium，元素符號是 Ce) 原子序數是 58，外觀為銀白色，屬於鐳系元素，也是稀土元素之一。地殼含量很少，只佔總數的 0.0046 %。

根據研究指出，Ce-TZP 與 Y-TZP 比較具有更優良的韌性。Y₂O₃ 比 CeO₂ 更能將晶粒細化與穩定正方晶相，也可增加其硬度，然而會使韌性降低。CeO₂ 的加入，可增加相變區大小，因而提高其破壞韌性^[11]。

另外，Cerium based ceramic 也經常被使用作為固態燃料電池(SOFCs)的電解質。固態燃料電池其工作溫度達 800~1000 °C，傳統上最常被使用的電解質材料為 Yttria-stabilized zirconia ceramic，而根據研究發現，在 cerium ceramic 中摻入稀有金屬氧化物(Y₂O₃、Gd₂O₃、Sm₂O₃)可使固態燃料電池工作溫度降低。Cerium based ceramic 氧離子導電率較 Yttria-stabilized zirconia 高，可被使用於 SOFC 電解質，工作溫度可降低至低溫 600~800°C 的狀態下^[12]。

根據 Duran *et al.*^[13] 的敘述，鈾的電子組態可用惰性氣體—氙氣(Xenon)來解釋，為 $6s^2 5d^1 4f^1$ 。其中 $6s^2$ 、 $5d^1$ 的電子軌域會比 $4f^1$ 電子軌域來的穩定並形成化學鍵結。因此鐳系元素的電子組態通常為正三價(La_2O_3)。根據學者 Negas *et al.*^[14] 以及 Achary *et al.*^[15] 研究指出，溫度在高於 1400°C 的情況下，Ce 的價數會改變，從原本的正四價 Ce 還原為正三價的 Ce。而在 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 試片製備過程中，有兩種可能的機構會使 Ce^{4+} 還原成 Ce^{3+} ^[11]：(1) Ce^{4+} 因高溫而自發性還原為 Ce^{3+} ；(2) Ce^{4+} 受到 ZrO_2 的影響而產生還原反應。又根據 Z.C. Kang^[16] 的研究，在 Ce-Zr-O 系統中使 Ce^{4+} 還原成 Ce^{3+} 的原因為：(1) 在還原氣氛下(H_2 、 CO 、 NH_4)；(2) 在低的真空度下；(3) 通入惰性氣體(Ar、He)；(4) 在低的氧分壓狀態下(ex: 0.01 Torr at 1400°C)。

而在本實驗中將會有 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 這 compound 的析出，在此簡單介紹。 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 為晶體結構為 cubic system，顏色為黑色，space group 為 Fd3m。其本身為一個具有氧空孔的結構(pyrochlore structure)，其空孔位置為 O3(8a)，更多性質見更多性質見 Table 3.^[15] Fig.2.4.^[15]

稀土原料是電子、信息、激光、雷射、電磁、新材料等戰略產業必須的原料，鈹、鈰、鈳、鈹、鈳、鈳、鈳等均離不開稀土。世界各國對稀土與能源有關領域的研究給予極大重視，稀土資源發展前景極其光明。

2-4 鈦與氧化鋯之介面反應

鈦合金的應用範圍極廣，但純鈦活性大，鑄造時容易與陶模中的氧、氮、碳、氫起反應，因此造成鑄造性的困難。Saha and Jacob^[5] 指出鈦金屬和陶瓷氧化物反應，會發生氧化還原反應，且在金屬表面會產生一富氧層，影響鈦合金的延展性、硬度及微觀結構，使鑄件容易受外力而破裂。一般稱這富氧層為 α -case， α -case 為硬脆的特性，故一般鑄件表面都會經過酸洗，將此富氧層去除。

陶模材料大部分皆含有氧元素，氧的原子半徑較小，容易進入鈦的間隙中，而在鈦表面形成一氧化層，並影響到鑄件的機械性質。根據 Ruh *et al*^[17] 研究指出，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；而氮、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*^[18] 在另一研究上指出，Ti 與 ZrO_2 的介面反應， ZrO_2 最多可溶解 4 at% Ti 形成置換型固溶體。在鈦中， ZrO_2 含量可達 10 mol% ，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。

又根據 Welscht *et al*.^[4] 的研究也指出，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。Takahashi^[19] 等人發現鈦金屬的鑄造表面非常容易受到氧的污染，且與包埋材料中的氧發生反應，造成鑄件表面硬度比內部增加三倍以上。

在 Lin *et al.*^[20] 的研究中提及， ZrO_2 可被大量溶入高溫融熔鈦中，反應過程會將 ZrO_2 還原成 ZrO_{2-x} ，在慢速冷卻的過程中雙晶 $\alpha-Zr(O)$ 的析出使得 primary ZrO_{2-x} 轉換為 secondary ZrO_{2-x} 。而 ZrO_2 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 $\alpha-Ti(O)$ 固溶體。冷卻過程中， $\alpha-Ti(O)$ 固溶體轉變成有序化結構的次鈦化物 Ti_3O (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 TiO_2 。

另外有些研究指出 Ti 的加入會影響的 ZrO_2 穩定性及機械性質。Lin *et al.*^[21] 指出在 (5-50 mol%)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 $\alpha-Ti(Zr,O)$ 的固溶體，一旦 Ti 超過在 ZrO_2 中的溶解度，就會有 $(Ti,Zr)_3O$ 從 $\alpha-Ti(Zr,O)$ 固溶體中析出。此外 Weber *et al.*^[22] 也指出 Ti 加入 ZrO_2 可改善 ZrO_2 的穩定性和抗熱震阻力(thermal shock resistance)。

根據 Correia *et al.*^[23] 論文研究指出，將 Ti 與 ZrO₂ 在 1162 °C 至 1494 °C 間做擴散接合(diffusion bonding)，發現在 Ti 與 ZrO₂ 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)O₂ + (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。

本實驗以四種不同組成：10 mol% CeO₂-ZrO₂、30 mol% CeO₂-ZrO₂、50 mol% CeO₂-ZrO₂、70 mol% CeO₂-ZrO₂ 的陶瓷試片與鈦金屬在 1550 °C/4 hr 反應，藉以觀察不同氧化物組成對介面反應的影響。以期分析鈦金屬與陶瓷氧化物的介面反應機構，達到有效控制鑄件與陶模之介面反應，提供經濟上及製程上技術改善。

第三章 實驗方法與步驟

本實驗為研究純鈦與不同組成之氧化鈾/氧化鋯陶瓷試片之高溫擴散介面反應，實驗流程如 Fig. 3.1. 所示，以下介紹氧化鈾/氧化鋯粉末之製備、氧化鋯粉末熱壓、純鈦與氧化鋯擴散偶試片之熱壓及分析儀器。

3-1 試片之製備

(1)配粉：

將氧化鈾以及氧化鋯粉末依照 Table. 1 所列以不同莫耳比例混和，接著以乙醇 (C_2H_5OH) 作為溶劑，再加入氫氧化銨 (NH_4OH) 調整溶劑之 pH 值為 11，並通入 OH^- 離子以防止陶瓷粉末形成顆粒團塊，接著使用超音波振盪 (Sonicator, 550W) 8 至 10 分鐘，再以攪拌器充分攪拌 15 分鐘使其形成均勻散布之懸浮液，然後將磁石放入燒杯中且於加熱板 (Hot plate) 上加熱攪拌至濃稠狀，接著置入烘箱 (Oven) 中以 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度烘乾，完成均勻散佈的粉末團塊。烘乾完畢之後再以瓷製研鉢及杵將凝結成塊的粉末仔細搗碎，最後以篩網 (80mesh) 過篩，即可得到分散良好的 CeO_2/ZrO_2 粉末。

(2)壓塊：

量取分散良好的 CeO_2/ZrO_2 粉末 150 g 之粉末，倒入直徑兩吋之圓柱模具內並加壓，製作出厚度 5 mm 之試片。試片之成型乃以 Dry pressing

為之，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布不均。

(3)燒結試片：

冷壓後的試片放入燒結爐中，以升溫速率 5 °C/min 升溫至設定溫度 1400 °C，持溫 4 hr 後，爐冷至室溫，試片的燒結溫度條件詳列於 Table.

1. 燒結完成之試片由爐中取出後。

3-2 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，首先將試片置入烘箱中加熱至 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：

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

其中表 B 乾重；M 表濕重；S 表水中懸浮重。而熱壓試片之理論密度是以原始材料的重量百分比計算而來。公式如下：

$$D_{th} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / D_i)}$$

式中 W_i 表粉末重量； D_i 表粉末理論密度。經 Pycnometers 測量，再帶入公式計算可得理論密度。燒結試片的體密度與理論密度的比值即為相對密度。

3-3 接合條件

不同比例 CeO_2/ZrO_2 與鈦金屬反應實驗在 $1550\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ hr}$ 的高溫爐中進行，此設定溫度低於鈦的熔解溫度($1668\text{ }^\circ\text{C}$)，使鈦與陶瓷試片在固相中接合，並與固相鈦產生介面反應。

首先，將鈦及氧化鋯切取為 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的塊狀試片。再以製備金相試片的標準程序將試片表面以鑽石砂盤研磨 (Grinding)、及鑽石膏拋光 (Polishing)。接著，將鈦置於氧化鋯兩層中間，如 Fig. 3.2. 所示。將試片於坩鍋中排放好，把坩鍋置於石墨爐 (Mel 4156, Centorr Inc., Nashua, New Hampshire) 內，將爐內抽真空至 10^{-4} torr ，再通入氬氣 (Argon) 至一大氣壓，由於鈦金屬極易氧化與氮化，故須使用真空燒結爐並通入氬氣為保護氣氛。然後重複抽真空、通氬氣的步驟三次後，以每分鐘 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升溫速率至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ，接著再以每分鐘 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升溫速率至 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ，在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 持溫四小時。最後以每分鐘 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 降溫速率降至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ，再爐冷

至室溫。

3-4 分析用試片之製備

以慢速切割機(Low Speed Saw , ISOMET BUEHLER)及鑽石刀片切取 Ti 與 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 陶瓷複合材料的接合試片。再以製備金相試片的標準程序將試片表面經研磨、拋光，分別製作 X-ray、SEM 之試片。

(1)X-ray 試片大小約 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ，如 Fig. 3.3. 所示，接著以製備金相試片的標準程序以鑽石砂紙（最小至 $1\text{ }\mu\text{m}$ ）研磨拋光，尤須注意試片表面之平坦度，以避免 X 光繞射時訊號失真。

(2) SEM 試片尺寸略同於 X-ray 試片。其中背向散射電子成像 (BEI) 試片同樣以最小至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之鑽石砂紙研磨拋光。

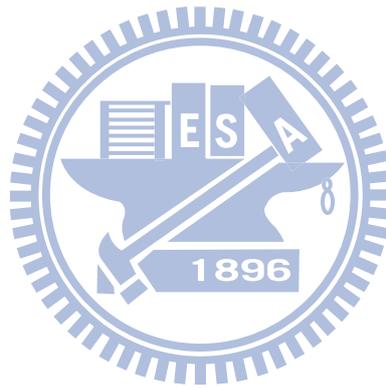
3-5 分析儀器

3-5-1 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 50 kV，電流為 200 mA，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 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 陶瓷複合材料試片作繞射分析以鑑定結晶相，得到的結果再與 JCPDS 卡相互比對，進行相的判定。

3-5-2 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), 觀察氧化鈾/氧化鋁陶瓷與鈦金屬經高溫擴散反應後之介面微觀組織, 並以 EDS 鑑定試片中各個相的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), 電流設定為 20 mA, 濺鍍時間為 200 秒。



第四章 結果與討論

4-1 X-ray 繞射分析

利用 X-ray 粉末繞射儀，在試片表面進行 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 之掃描，掃描速度為 $2^{\circ}/\text{min}$ ，每隔 $2\theta=0.01^{\circ}$ 自動記錄 X-ray 強度。Fig. 4.1. 由上而下依序為各組不同組成陶瓷燒結 ($1400^{\circ}\text{C}/4\text{ hr}$) 試片。70 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、50 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、30 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、10 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 在未與鈦金屬反應前的 XRD 分析結果。10 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 試片為 monoclinic ZrO_2 相以及 tetragonal ZrO_2 相，30 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 試片為 cubic ZrO_2 、tetragonal ZrO_2 、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 這四個相，50 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 試片為 cubic ZrO_2 、tetragonal ZrO_2 、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 這四個相，70 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 試片為 cubic ZrO_2 以及 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相。

Fig.4.2. 以及 Fig.4.3. 為 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 以及 $\text{ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 之二元相圖。本實驗各組陶瓷試片經燒結 (sintering) 處理後冷卻路徑分別標示於相圖上。由 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 相圖，10 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 試片在高溫時完全呈現 tetragonal ZrO_2 相，冷卻至低溫後則呈現 monoclinic ZrO_2 相，由 XRD 分析 10 mol% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 試片可以發現只出現 tetragonal ZrO_2 、monoclinic ZrO_2 ，並未發現其他 compound，所以可以推測 10 mole% CeO_2 會完全固溶進 90 mole% ZrO_2 ，而有 tetragonal ZrO_2 相出現，應為安定劑 (CeO_2) 影響，造成高溫 tetragonal ZrO_2 相保存至低溫。

在 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 試片中，由 ZrO₂-CeO₂ 相圖，從高溫兩相區 (tetragonal ZrO₂ + cubic ZrO₂) 開始冷卻至低溫 (tetragonal ZrO₂)、Ce₂Zr₃O₁₀(ψ) 常溫相區，由 ZrO₂-Ce₂O₃ 相圖，從高溫兩相區 (tetragonal ZrO₂、cubic Ce₂Zr₂O₇) 開始冷卻至低溫兩相區 (monoclinic ZrO₂、cubic Ce₂Zr₂O₇)。在 50 mol%CeO₂-ZrO₂ 試片中，由 ZrO₂-CeO₂ 相圖，從高溫兩相區 (tetragonal ZrO₂+ cubic ZrO₂) 開始冷卻至低溫的 cubic ZrO₂、Ce₂Zr₃O₁₀ (ψ) 常溫相區，由 ZrO₂-Ce₂O₃ 相圖，高溫相區 (cubic Ce₂Zr₂O₇) 開始冷卻至低溫相區 (cubic Ce₂Zr₂O₇)。XRD 分析結果顯示 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 以及 50 mol%CeO₂-ZrO₂ 皆有 cubic ZrO₂、tetragonal ZrO₂、Ce₂Zr₃O₁₀、Ce₂Zr₂O₇ 這四個相，而 Ce₂Zr₃O₁₀ 的 peak 強度越來越弱，Ce₂Zr₂O₇ 的 peak 強度則越來越大，可以判斷 Ce₂Zr₃O₁₀ 會越來越少，Ce₂Zr₂O₇ 則會越來越多，ZrO₂ 則有 cubic 相及 tetragonal 相，皆為 partially stabilized zirconia，而高溫相 tetragonal ZrO₂ 能保留到低溫應為安定劑 (CeO₂) 所致。

在 70 mol%CeO₂-ZrO₂ 試片中，由 ZrO₂-CeO₂ 相圖，1400 °C 接近單相區 (cubic ZrO₂)，然後冷卻至低溫相區 cubic ZrO₂、Ce₂Zr₃O₁₀(ψ) 常溫相區，由 ZrO₂-Ce₂O₃ 相圖，從高溫兩相區 (cubic Ce₂Zr₂O₇、C₂ phase) 冷卻至低溫兩相區 (cubic Ce₂Zr₂O₇、C₂ phase)，XRD 分析結果顯示大部分為

$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 這個相,只有少部分的 cubic zirconia 是 fully stabilized zirconia 。
XRD 分析結果顯示從 30 mol% CeO_2 - ZrO_2 到 70 mol% CeO_2 - ZrO_2 , 隨著 CeO_2 含量增加, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 peak 越來越多、強度越來越大,而 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 的 peak 越來越少、強度越來越弱,到了 70mol% CeO_2 - ZrO_2 甚至已完全消失。

在 ZrO_2 - CeO_2 系統中有別於之前學長們所研究的 Y_2O_3 - ZrO_2 、 CaO - ZrO_2 系統,在一些情況下 Ce 元素會自發性的產生價電位數的變化。根據前文, CeO_2 和 ZrO_2 試片製備的過程中,會有兩種可能的機制導致 Ce 的價數從正四價還原成正三價,其一為在溫度高於 1400°C 時會自發性的產生還原反應,第二個原因是受到 ZrO_2 的影響, CeO_2 與 ZrO_2 作用而使得 Ce 產生還原反應。而 CeO_2 經過還原反應會變成 Ce_2O_3 , Ce_2O_3 與 ZrO_2 作用後會產生 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 這個 compound,所以隨著 CeO_2 含量從 30 mole% 增加到 70 mole% , 還原產生的 Ce_2O_3 會越來越多, Ce_2O_3 和 ZrO_2 作用後產生的 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 也就越來越多。

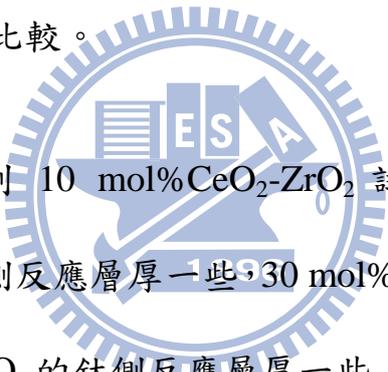
4-2 陶瓷燒結試片經 thermally etched(1300°C / 4hr)分析

Fig.4.4.為未與鈦擴散反應前,各組陶瓷試片經 thermally etched (1300°C / 4hr) 陶瓷燒結試片之微觀結構圖(BEI)。經 EDS 定量分析後可得知在 30 mol% CeO_2 - ZrO_2 、50 mol% CeO_2 - ZrO_2 、70 mol% CeO_2 - ZrO_2 中明亮

的白色析出物為 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。從(b)、(c)、(d)圖可以觀察到，隨著 CeO_2 含量的增加， $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 呈現越來越多的趨勢，這個現象跟前面 XRD 分析得知 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 的 peak 強度越來越弱， $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 peak 強度則越來越大的結果是相符的。

4-3 SEM/EDS 分析

Fig.4.5. 為 10mol% CeO_2 - ZrO_2 、30 mol% CeO_2 - ZrO_2 、50 mol% CeO_2 - ZrO_2 、70 mol% CeO_2 - ZrO_2 四組試片經 1550°C/4hr 高溫擴散反應後之介面微觀結構圖(BEI)之全景圖比較。



從 Fig.4.5. 可觀察到 10 mol% CeO_2 - ZrO_2 試片的鈦側反應層比 30 mol% CeO_2 - ZrO_2 的鈦側反應層厚一些，30 mol% CeO_2 - ZrO_2 的鈦側反應層又比 50 mol% CeO_2 - ZrO_2 的鈦側反應層厚一些，50 mol% CeO_2 - ZrO_2 的鈦側反應層和 70 mol% CeO_2 - ZrO_2 的鈦側反應層厚度相當，而 10 mol% CeO_2 的鈦側反應層最薄。另外可以發現 50 mol% CeO_2 - ZrO_2 、70 mol% CeO_2 - ZrO_2 都沒有反應層 II。比較特別的是 30 mol% CeO_2 - ZrO_2 的反應層 III 比其他幾個成分的反應層 III 都還要厚很多，造成此現象的原因後面會加以說明。

4-3-1 Ti 與 10mol% CeO_2 、30 mol% CeO_2 、50 mol% CeO_2 、70 mol% CeO_2 - ZrO_2 反應層 I、II 之分析

Fig.4.6. 為 Ti 與 10 mol%CeO₂-ZrO₂、Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂、Ti 與 50 mol%CeO₂-ZrO₂、Ti/70 mol%CeO₂-ZrO₂ 四組試片經 1550 °C/4 hr 高溫擴散反應後鈦側反應層之介面微觀結構圖(BEI)。

Fig.4.6(a). 為 Ti 與 10 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層，灰色基相在靠近介面處會形成團塊狀的暗區析出物，團塊狀的暗區析出物中還有明亮條狀析出物，經[Fig.4.6(c).]EDS 定量分析灰色基相為 β'-Ti(Zr,O)，團塊狀的暗區析出物為 α-Ti(Zr,O)，由於 Ti 與 O 的親和力大，且 O 在 α-Ti(Zr,O) 中擴散係數遠大於在 ZrO₂ 中^[24]，導致 O 容易擴散至鈦側形成 α-Ti(Zr,O)。經[Fig.4.6(c).]EDS 定量分析，團塊狀暗區中的明亮條狀析出物應為 Ti₂ZrO，其形成原因是受到在 Ti/10 mol%CeO₂-ZrO₂ 的反應層 III 中 Ce₂Zr₃O₁₀ 析出的影響。Ce₂Zr₃O₁₀ 中 Ce 的價電位數為正四價，與 CeO₂ 中的正四價的 Ce 兩者價數相同，價電位數沒有產生變化則沒有氧空孔出現。以學長 Chang^[25] 所研究的系統 Y₂O₃/ZrO₂ 來定義，正三價 Y 取代正四價 Zr，正電荷變少而有氧空孔產生，氧空孔提供擴散路徑使 O、Zr 擴散速率加快，因此對照 Ti/10 mol%CeO₂-ZrO₂ 的反應層 III 中沒有氧空孔則 O、Zr 擴散速率相比之下顯得緩慢，則高溫擴散後在介面處就會有大量 O 和 Zr 累積。α-Ti 在高溫時將會固溶大量 O 和 Zr，由於 Zr 含量充足，因此冷卻至室溫後足以造成 Ti₂ZrO 析出。根據 Domagala *et al*^[26] 所提出的 Ti-ZrO₂

相圖[Fig. 4.7.]，得知當 ZrO_2 固溶在鈦中超過 20 at% 以上會有 α -Ti (Zr, O) 的固溶體形成，在高溫時大量的 Zr 與 O 固溶於 α -Ti，形成過飽和 α -Ti (Zr, O) 固溶體。根據 Lin and Lin^{[27][28]} 所指出，高溫時 primary α -Ti 會固溶大量的 Zr 和 O，形成介穩定 (metastable) 過飽和的 α -Ti (Zr, O) 固溶體，冷卻至低溫時 α -Ti 固溶 Zr 與 O 量降低， Ti_2ZrO 相會經由共析 (eutectoid) 反應而從過飽和的 α -Ti (Zr, O) 中析出。

另外在靠近介面處析出的 α -Ti (Zr, O) 其形貌為團塊狀，與 Y_2O_3 - ZrO_2 、 CaO - ZrO_2 系統中析出的 needle like α -Ti (acicular α -Ti)、lamellar α -Ti 形貌有所不同。在 CeO_2 - ZrO_2 系統中較遠的鈦側反應層才會出現 needle like α -Ti、lamellar α -Ti。根據 Lin and Lin^[29] 指出，needle like α -Ti 由基底相 β' -Ti 中析出，其機制為 ledge mechanism。而根據 Porter *et al.*^[30] 的研究，ledge mechanism 是由 misfit dislocation 和 edge dislocation 所組成，在 partially coherence interface 的情況下會經常發生。此外越遠離介面則針狀 α -Ti 析出量會越來越多，與本實驗反應層 II 中出現的 needle like α -Ti 相符合。

由 Fig. 4.8. Ti-Zr 相圖得知，Ti、Zr 是可完全互溶的兩個元素，而從 α 相轉變為 β 相的相變化溫度在 100 %Ti 時為 882 °C，隨著 Zr 固溶量增加相變化溫度會降低，當固溶 Zr 的量達到 50 % 時， α 相轉變為 β 相的相變化溫度為最低 (605 °C)。因此可以得知 Zr 為 Ti 的 β stabilizer；反應

層 II 在高溫時 β -Ti 固溶了大量的 Zr、O，冷卻後則會轉變為斜方晶 (orthorhombic) 相 β' -Ti(Zr, O)，且針狀 α -Ti 會伴隨著 β' -Ti(Zr, O) 而同時析出。

Fig.4.6(b). 為 Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 II 為灰色基地相中析出大片暗色析出物，經[Fig.4.6(c).]EDS 定量分析，灰色基地相為 β' -Ti(Zr,O)，大片暗色析出物為 α -Ti(Zr,O)。Fig.4.6(b). 中可以很明顯發現 α -Ti 中沒有 Ti₂ZrO 析出，原因為反應層 III 中有 Ce₂Zr₂O₇ 析出的影響。由於 Ce₂Zr₂O₇ 為一個類似 fluorite 的結構(pyrochlore structure)，此結構本身即為一個具有氧空孔的結構，因此會讓氧的擴散速度變快，使得 Zr 擴散速度也變快，O、Zr 不會在介面處產生累積而會平均擴散進反應層 II 中，因此從 Fig.4.6(b). 可以觀察到樹枝狀 α -Ti 很平均的在反應層 II 析出。

由 Fig. 4.8. Ti-Zr 相圖 可知，Ti、Zr 可以完全互溶，而鈦側在高溫兩相區(α -Ti + β -Ti)固溶大量 Zr 與 O，冷卻時 α -Ti 對 Zr 的固容量降低，過飽和的 Zr 在凝固過程中被釋放至 β -Ti，而 Zr 是 β -Ti 的 stabilizer，造成 β -Ti 固溶大量的 Zr、O，冷卻後會轉變為 β' -Ti(Zr, O)。

Fig.4.6(d). 為 Ti 與 50 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 I 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 I 是由暗區基地相中有大量明亮

蟲狀析出物以及灰色的細長條狀析出物，經[Fig.4.6(f).]EDS 定量分析結果可知暗區基地相為 α -Ti(Zr,O)，明亮蟲狀析出物為 CeO_2 ，灰色的細長條狀析出物為 β' -Ti。Fig.4.6(d). 中可以發現 β' -Ti 的量已經更少且呈現細長的條狀，造成此現象的原因為主要為 secondary CeO_2 的析出。Secondary CeO_2 的析出會抑制 Zr 擴散至反應層 I 的量，更加不利於 β' -Ti 的析出。而 secondary CeO_2 的生成機構如下，原本 50 mol% CeO_2 - ZrO_2 陶瓷燒結試片在未與 Ti 進行高溫擴散反應前，50 mol% CeO_2 會完全固溶進 ZrO_2 裡，與 Ti 進行高溫擴散反應後，全部的 ZrO_2 會和 Ti 作用，使得原本固溶在 ZrO_2 中的 CeO_2 析出，即為 secondary CeO_2 。



Fig.4.6(e). 為 Ti 與 70 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 I 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 I，暗區基地相中會有明亮相與深灰色相相接以柱狀析出。經[Fig.4.6(f).]EDS 定量分析結果可知暗區基地相為 α -Ti，明亮的析出物為 CeO_2 ，深灰色析出物為 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。從 Fig.4.6(e). 中可以發現完全沒有 β' -Ti 的析出，原因為 secondary CeO_2 的析出。雖然此層依然有 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的析出有氧空孔可提供氧擴散路徑，提升 O、Zr 的擴散速度，但由於 secondary CeO_2 的析出會大幅降低 Ti、Zr、O 的互擴散速率，因此不利於 β' -Ti 的析出。

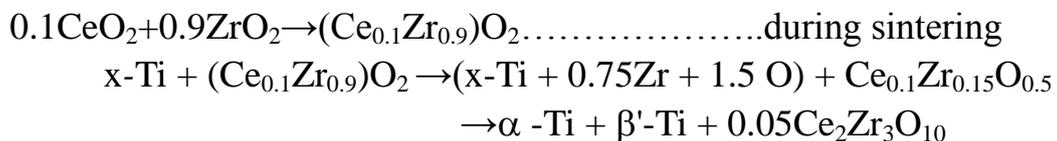
Fig.4.10. 、 Fig.4.11. 、 Fig.4.12. 、 Fig.4.13. 依序為 Ti 與 10

mol%CeO₂-ZrO₂ 、 30mol%CeO₂-ZrO₂ 、 50mol%CeO₂-ZrO₂ 、 70 mol%CeO₂-ZrO₂ 鈦側反應層的 X-ray mapping 圖，(b)、(c)、(d)、(e)依序為 Ti、Zr、O、Ce 的元素分佈狀況。從(b)圖可以發現 Ti 的訊號很強、元素分佈很平均。從(c)、(d)圖觀察到，Zr、O 的訊號較弱，元素分佈平均。而依據 Fig.4.9. 的 Ti-Ce 二元相圖可以知道 Ti-Ce 這兩個元素不互溶，所以在各組成的(e)圖裡可以發現到沒有 Ce 元素的訊號。

4-3-2 Ti 與 10mol%CeO₂、30 mol%CeO₂、50 mol%CeO₂、70 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層 III 之分析

Fig.4.14(a). 為 Ti 與 10 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 III 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 III，大片暗區析出物以及灰色基地相中散佈明亮的蟲狀析出物所組成。經[Fig.4.14(c).]EDS 定量分析大片暗區析出物為 α-Ti(Zr,O)，灰色基地相為 β'-Ti，明亮的蟲狀析出物則為 Ce₂Zr₃O₁₀。反應層 III(α-Ti、β'-Ti、Ce₂Zr₃O₁₀)的生成機構如下，

反應層 III 之生成機構:



Ti 與 10 mol%CeO₂-ZrO₂ 的反應層 III 中發現有 Ce₂Zr₃O₁₀，這個相的生成原因為鈦擴散至反應層 III 後，會從氧化鋯中搶大量的 O 跟 Zr，然後讓 CeO₂:ZrO₂ 的比例會提高至 2:3 而產生 Ce₂Zr₃O₁₀ ternary compound。接著

反應繼續進行，Ti、Zr、O 繼續相互作用則產生 α -Ti(Zr,O)、 β' -Ti(Zr,O) 以及 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 。由於 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 中 Ce 的價數依然為正四價，所以沒有氧空孔的產生，O、Zr 的擴散速率沒有改變。

Fig.4.14(b). 為 Ti 與 30 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 III 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 III 為暗區基相中析出大量灰色蟲狀析出物，經[Fig.4.14(c).]EDS 定量分析，暗區基相為 β' -Ti(Zr,O)，灰色蟲狀析出物為 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。此反應層生成機構如下：

反應層 III 之生成機構：



未與鈦擴散反應前即存在的 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 與鈦經 1550 °C/4 hr 擴散反應後，由於 O 和 Ti 親合性遠大於 Zr，導致 O 從 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 中被搶走，所以 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 就會分解出 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ，繼續高溫擴散反應，Ti、Zr、O 相互作用則產生 β' -Ti 以及 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。且在 XRD 分析中發現，未與鈦進行高溫擴散反應前即存在的 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ，反應後冷卻至室溫依然存在，因而形成穩定的(stable phase) $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相。

另外，因為反應層 III、IV 有 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的析出， $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 為一個類似 fluorite 的結構(pyrochlore structure)，此結構本身即具有氧空孔，因此會讓氧的擴散速度變快，使得 Zr 擴散速度也變快，由於 Ti、Zr、O 是 inter

diffusion，因此讓較多的 Ti 能夠擴散至反應層 III，而擴散至反應層 III 的 Ti 對反應層 IV 中的 O、Zr 有很大的親和力使其擴散至反應層 III，所以反應層 III 會明顯特別厚。

由於 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的析出，此結構(pyrochlore structure)本身具有的氧空孔會使 O、Zr 的擴散速率變快，反應層 III 中的 O 大量擴散至反應層 II，Zr 的擴散速率相對比 O 慢，因此大部分的 Zr 仍然保留在反應層 III 中有利於 β' -Ti 的形成。又上一段提到 Ti 擴散至反應層 III 也會使得反應層 IV 中的 O、Zr 擴散至反應層 III，也有利於 β' -Ti 的析出。

Fig.4.14(d). 為 Ti 與 50 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 $1550^\circ\text{C}/4\text{ hr}$ 擴散反應後反應層 III 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 III，暗區基相中有大量的明亮團塊狀、條狀析出物，暗區基相中還可以發現到有深灰色長條狀析出物，明亮團塊狀、條狀析出物中也可以發現到有淺灰色橢圓狀析出物。經[Fig.4.14(f).]EDS 定量分析結果可知暗區基相為 α -Ti(Zr,O)，明亮團塊狀、條狀析出物為 CeO_2 ，深灰色長條狀析出物為 β' -Ti(Zr,O)，淺灰色橢圓狀析出物為 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。觀察 Fig.4.14(d). 可以發現右側 CeO_2 為細長條狀，隨著 Zr、O 往左側擴散、聚集，則 CeO_2 形貌會變為粗大團塊狀，因此可以明顯發現擴散路徑為從右到左，反應層 III 為 diffusion zone。

此層的生成機構如下，Ti 與 ZrO_2 經過高溫擴散反應後使原本固溶在 ZrO_2 中的 CeO_2 析出為 secondary CeO_2 。而 Ti 與 ZrO_2 反應後則會有

α -Ti(Zr,O)、 β' -Ti(Zr,O)的析出。在未與 Ti 進行高溫擴散反應前，50 mol%CeO₂-ZrO₂ 陶瓷燒結試片中存在的 Ce₂Zr₃O₁₀ 與 Ti 進行高溫擴散反應後會分解出 Zr、O、Ce₂Zr₂O₇，其中 Zr、O 會和 Ti 繼續反應而形成 α -Ti(Zr,O)、 β' -Ti(Zr,O)，但因為 50mol%CeO₂-ZrO₂ 陶瓷燒結試片中 Ce₂Zr₃O₁₀ 的含量原本就少，所以分解後產生的 Zr、O 也就少，繼續反應而形成的 α -Ti(Zr,O)、 β' -Ti(Zr,O)生成量也就不多。Ce₂Zr₂O₇ 則是由 Ce₂Zr₃O₁₀ 與 Ti 進行高溫擴散反應後分解而來。

Fig.4.14(e). 為 Ti 與 70 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 III 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 III，灰色基地相中有白色明亮析出物以及深色團塊狀析出物。經[Fig.4.14(f).]EDS 定量分析結果可知灰色基地相為 Ce₂Zr₂O₇，白色明亮析出物為 CeO₂，深色團塊狀析出物為 α -Ti。此層的反應機構如下，Ce₂Zr₂O₇ 生成的原因和反應層 I 裡的 Ce₂Zr₂O₇ 一樣，皆為從 70 mol%CeO₂-ZrO₂ 陶瓷燒結試片裡經高溫擴散反應後保留下來成為反應層 III 的基材(matrix)。CeO₂ 生成的原因一樣是因為 Ti 與 ZrO₂ 高溫擴散反應後，使得原本固溶在 ZrO₂ 中的 CeO₂ 析出而生成的 secondary CeO₂。

值得一提的是，在未與 Ti 進行高溫擴散反應前，70 mol%CeO₂-ZrO₂ 陶瓷燒結試片中即存在大量的 Ce₂Zr₂O₇，在與 Ti 進行高溫擴散反應後這些 Ce₂Zr₂O₇ 會保留至室溫而析出，與 Ti/30 mol%CeO₂-ZrO₂、Ti/50

mol%CeO₂-ZrO₂ 中，Ce₂Zr₂O₇ 的出現是來自於 Ce₂Zr₃O₁₀ 的分解，兩者形成的方式是不一樣的。

4-3-3 Ti 與 10mol%CeO₂、30 mol%CeO₂、50 mol%CeO₂、70 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層IV之分析

Fig.4.15(a). 為 Ti 與 10 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層IV之微觀結構圖(BEI)。經[Fig.4.15(c).]EDS 定量分析暗區基地相為 ZrO_{2-x}、明亮的塊狀析出物則為 α-Zr。因為鈦和氧化鋯在高溫擴散反應時，產生氧化還原反應，且 O 和 Ti 親合性遠大於 Zr，導致 O 大量從氧化鋯中擴散出去，因而造成氧化鋯晶粒形成介穩定(metastable) 缺氧氧化鋯(ZrO_{2-x})。此層反應機構如下：

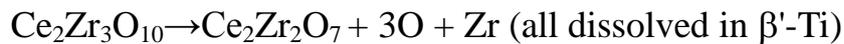
α-Zr 之生成機構：



從 Zr-O 相圖^[31] [Fig. 4.16.]中可知，高溫冷卻至低溫時，α-Zr(O)會從過飽和的 ZrO_{2-x} 中析出，α-Zr 為 Zr-rich 情況下之低溫穩定相，由高溫反應至冷卻過程中，α-Zr(O)會從 ZrO_{2-x} 中析出，當 α-Zr(O)析出後，O/Zr 的比值就會增加，與 Lin and Lin^[29]所述，Ti 與 ZrO₂ 在高溫界面擴散反應後，ZrO₂ 會因缺氧而形成 ZrO_{2-x}，並在冷卻過程中析出 α-Zr(O)及形成 cubic ZrO_{2-x} 結果相符合。

Fig.4.15(b). 為 Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 IV 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 IV 為暗色基底相中有灰色的析出物。經[Fig.4.15(c).]EDS 定量分析，暗區基底相為 c-ZrO_{2-x}，灰色的析出物為 Ce₂Zr₂O₇。在此層中的生成機構如下：

Ce₂Zr₂O₇ 之生成機構：



Ce₂Zr₂O₇ 是由 Ce₂Zr₃O₁₀ 分解而來，在 Ce₂Zr₃O₁₀ 分解的過程中也會分解出 O、Zr。

在前述內文有提到，Ce₂Zr₂O₇ 為一個類似 fluorite 的結構(pyrochlore structure)，此結構本身即為一個具有氧空孔的結構，因此會讓氧的擴散速度變快，使得 Zr 擴散速度也變快，由於 Ti、Zr、O 是 inter diffusion，因此讓較多的 Ti 能夠擴散至反應層 III，而擴散至反應層 III 的 Ti 與反應層 IV 中由 Ce₂Zr₃O₁₀ 分解產生的 O、Zr 有很大的親和力，使其擴散至反應層 III 中，其中反應層 IV 中的 Zr 會完全固溶到反應層 III 中的 β'-Ti(Zr,O) 裡，所以在 Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層 IV 中，ZrO₂ 缺氧的情形並不嚴重，ZrO₂ 為穩定相(stable phase)。

在 Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層 IV 中 Ce₂Zr₂O₇ 大量出現的原因其一為 Ce₂Zr₃O₁₀ 分解而來，其二為在未與鈦高溫擴散反應前的純陶瓷試片中即存在的 Ce₂Zr₂O₇ 反應後會保存下來，所以造成反應層 IV 中有大量

$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 析出物。

Fig.4.15(d). 為 Ti 與 50 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 1550 °C/4 hr 擴散反應後反應層 IV 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 IV，暗區基底相中有灰色析出物。經[Fig.4.15(f).]EDS 定量分析結果可知暗區基底相為 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ，灰色析出物為 α -Zr。此層的生成機構如下， $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 分解產生 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、O、Zr，在 Ti/50 mol% CeO_2 - ZrO_2 反應層 III 中有 secondary CeO_2 的析出，secondary CeO_2 的出現會抑制 Ti、Zr、O 之間的相互擴散，所以在反應層 IV 中 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ 分解出的 α -Zr 會安定的留在陶瓷側。

Fig.4.15(e). 為 Ti 與 70 mol% CeO_2 - ZrO_2 經 1550 °C/4 hr 高溫擴散反應後反應層 IV 之微觀結構圖(BEI)，觀察反應層 IV，暗區基底相中生成灰色析出物。經[Fig.4.15(f).]EDS 定量分析結果可知暗區基底相為 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ，灰色析出物為 CeO_2 。此層的反應機構如下，70 mol% CeO_2 - ZrO_2 陶瓷燒結試片經高溫擴散反應後， $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 會保留至室溫，形成反應層 IV 的基材(matrix)。 CeO_2 生成的原因一樣是因為 Ti 與 ZrO_2 高溫擴散反應後，使得原本固溶在 ZrO_2 中的 CeO_2 析出而生成，為 secondary CeO_2 。

第五章 結論

1. 由於 Ti 與 10 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層 III 中析出 Ce₂Zr₃O₁₀，其 Ce 依然為正四價，價數沒有改變則沒有氧空孔產生，因此 O、Zr 擴散速率以 Y₂O₃-ZrO₂ 來定義則為 slow diffusion。而因為擴散速率慢則在介面處會累積大量 O、Zr，冷卻後有足夠的 Zr 可使得團塊狀 α-Ti 中析出 Ti₂ZrO。α-Ti 以團塊狀析出，Y₂O₃-ZrO₂、CaO-ZrO₂ 系統中為板狀，形貌有所不同。
2. Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 的反應層 II 中發現，α-Ti 裡面並沒有 Ti₂ZrO 析出，是為 α-Ti 在高溫時固溶了大量的 O 及較少量的 Zr，由於 Zr 的含量不高，因此 α-Ti cooling 下來後並不足以造成 Ti₂ZrO 析出，和 Ti/10 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層 II 明顯不同。
3. Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 的反應層 III，Ce₂Zr₃O₁₀ 分解後會相變化為 Ce₂Zr₂O₇，由於 Ce₂Zr₂O₇ 本身為一個具有氧空孔的結構(pyrochlore structure)，因此會讓氧的擴散速度變快、使得 Zr 擴散速度也變快。由 Ti、Zr、O 是 inter diffusion，因此讓較多的 Ti 能夠擴散至反應層 III，反應層 III 的 Ti 對反應層 IV 的 O、Zr 有很大的親和力使其擴散至反應層 III，所以反應層 III 特別厚。
4. Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層 III 中的 Ce₂Zr₂O₇ 相生成機構是由 Ce₂Zr₃O₁₀ 分解所形成，而 Ce₂Zr₃O₁₀ 分解的原因是因為擴散至此區域

- 的 Ti 會去搶大量的 O 及 Zr。
5. Ti 與 30 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應層 IV 中，由於 Ce₂Zr₂O₇ 本身為具有氧空孔的結構(pyrochlore structure)，使得 O、Zr 大量擴散至反應層 III 中，因此反應層 IV 中不會有 α-Zr 的析出。
 6. 50 mol%CeO₂-ZrO₂ 的燒結試片中，CeO₂ 完全固溶進 ZrO₂ 裡，在與 Ti 進行高溫擴散反應後，全部的 ZrO₂ 會和 Ti 作用因而使得 I 和 III 有 secondary CeO₂ 析出，反應層 III 為 diffusion zone 。
 7. 在 Ti 與 50 mol%CeO₂-ZrO₂ 的反應中，由於 secondary CeO₂ 析出因而抑制 Ti、Zr、O 的相互擴散，所以在反應層 IV 中 Ce₂Zr₃O₁₀ 分解出的 α-Zr 會安定的留在陶瓷側。
 8. As sintering 的時候 30 mol%CeO₂-ZrO₂、50 mol%CeO₂-ZrO₂ 從 XRD 分析結果得知試片中皆含有 Ce₂Zr₃O₁₀ 跟 Ce₂Zr₂O₇ 這兩個 compound，兩組試片在跟 Ti 進行高溫擴散反應後，介面反應層裡只發現 Ce₂Zr₂O₇ 穩定的留下，因此我們合理推測 Ce₂Zr₂O₇ 是一個 stable phase 。
 9. 實驗發現 CeO₂ 含量增加時會抑制氧化銦側 Zr 擴散到 Ti 側的量，使得 Ti 側 β'-Ti 含量越來越少，到了 Ti 與 70 mol%CeO₂-ZrO₂ 反應時已經完全沒有 β'-Ti 的析出。

參考文獻

1. 洪國裕, “鈦及鈦合金之熔煉,” 鑄造月刊, 一一七期, 民國 88 年 6 月
2. 賴耿陽, “金屬鈦 - 理論與應用,” 復漢出版社, 台北 61-248, 251-253(1990).
3. A. Chen, K. Sridharan, J. R. Conrad and R. P. Fetherston, “Surface and Coatings Technology,” 50, 1-4(1991)
4. 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).
5. R. L. Saha and K. T. Jacob, “Casting of Titanium and It’s Alloy,” Def. Sci. J., 36[2], 121-141 (1986).
6. Eugene P. Lautenschlager and Peter Monaghan, “Titanium And Titanium Alloy as Dental Materials,” International Dental Journal, [43]245-531, (1993).
7. Matthew J. and Donachie, Jr., “Titanium A Technical Guide,” p. 11(1988).
8. G. M. Wolten, “ Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia,” J. Am. Ceram. Soc. 46 [9] 418-422, (1963).
9. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, “Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices,” J. Am. Ceramic.Soc. 65 [12] 642-650, (1982).
10. R. C. Garvie, R. H. Hannik and R. T. Pascoe, “Ceramic Steel,” Nature

Vol.258, p.703. (1975).

11. Tao Xu, Peiling Wang, Pingan Fang, Yanmei Kan, Lidong Chen, Jef Vleugels, Omer Van der Biest and Jef Van Landuyt, "Phase assembly and microstructure of CeO₂-doped ZrO₂ ceramics prepared by spark plasma sintering," Chem. Mater. 21, 5848–5859 (2009).
12. K. SATO, H. YUGAMI and T. HASHIDA, "Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics," JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 5765 – 5770(2004)
13. P.Duran, M.Gonzalez, C.Moure, J.R.Jurado and C.Pascual, "A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO₂-CeO₂ in air," Journal of material science 25 5001-5006 (1990).
14. T. Negas, R. S. Roth, C. L. McDaniel, H. S. Parker, and C. D. Olson, "Influence of K₂O on the Cerium Oxide-ZrO₂ System," pp. 605-14 in Proceedings of the 12th Rare Earth Research Conference, Vail, CO, July 1976.
15. S. Nagabhusan Achary, Sanjay K. Sali, Narendra K. Kulkarni, P. Siva Ram Krishna, Anil B. Shinde, and Avesh K. Tyagi, "Intercalation/Deintercalation of Oxygen: A Sequential Evolution of Phases in Ce₂O₃/CeO₂-ZrO₂ Pyrochlores" Chem. Mater. 21, 5848–5859(2009).
16. Z.C. Kang, "Phases in Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x} system," Journal of Alloys and Compounds 408–412, 1103–1107 (2006).
17. R.Ruh, "Reaction of Zirconia and Titanium at Elevated Temperatures," J. Am. Ceram. Soc. 46[7], 301-306, (1976).
18. 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).
19. Takagashi J., Kimura H., Lautenschlager EP., Chern JH., Moser JG., “Casting pure titanium into commercial phosphate bonded SiO₂ investment molds,” J Dent Res, 69, 1800-1805, (1990).
 20. 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).
 21. C. L. Lin, D. Gan, and P. Shen, “Stabilization of Zirconia Sintered with Titanium,” J. AM. Ceram. Soc., 71[8], 624-629(1988).
 22. 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).
 23. 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).
 24. R. L. Saha, T. K. Nandy, R. D. K. Misra and K. T. Jacob, Bull. Mater. Sci. 12[5] 481-493 (1989).
 25. Chien-Cheng Lin, Yao-Wen Chang, and Kun-Lin Lin, “Effect of Yttria on Interfacial Reactions Between Titanium Melt and Hot-Pressed Yttria/Zirconia Composites at 1700°C” J. Am. Ceram. Soc., 91 [7] 2321–2327 (2008).
 26. R. F. Domagala, S. R. Lyon, and R. Ruh, “The Pseudobinary Ti–ZrO₂, ” J. Am. Ceram. Soc., 56 [11] 584–7 (1973).
 27. 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).
28. K. L. Lin and C. C. Lin, “Ti₂ZrO Phases Formed in the Titanium and Zirconia Interface after Reaction at 1550oC, ” J. Am. Ceram. Soc., 88 [5] 1268-72 (2005).
29. K. L. Lin and C. C. Lin, “Microstructural Evolution and Formation Mechanism of the Interface Between Titanium and Zirconia Annealed at 1550°C, ” J. Am. Ceram. Soc., 89 [4] 1400–8 (2006).
30. D. A. Porter and K. E. Easterling, “Phase Transformations in Metals and Alloys. ” Chapman & Hall, New York, 1992.
31. R. J. Ackermann, S. P. Garg, and E. G. Rauh, “High-Temperature Phase Diagram for the System Zr–O, ” J. Am. Ceram. Soc., 60 [7–8] 341–5 (1977).

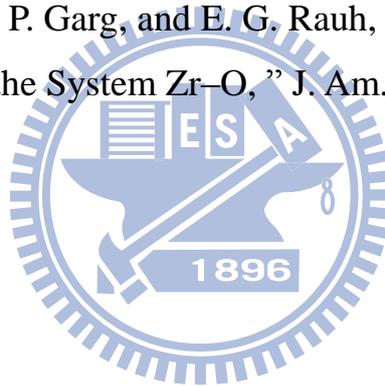


Table 1. 未與鈦擴散反應前，各組陶瓷試片組成條件及相關資料

成分(mole%)	燒結溫度	持溫時間	升溫速率	相對密度
10mol%CeO ₂ + 90mol%ZrO ₂	1400°C	4hr	5°C/min	99.3
30mol%CeO ₂ + 70mol%ZrO ₂	1400°C	4hr	5°C/min	99.1
50mol%CeO ₂ + 50mol%ZrO ₂	1400°C	4hr	5°C/min	99.0
70mol%CeO ₂ + 30mol%ZrO ₂	1400°C	4hr	5°C/min	98.8

Table 2. 經 1550°C/4hr 擴散反應後，各組試片介面反應結果

CeO ₂ mol%	介面反應層			
	反應層 I	反應層 II	反應層 III	反應層 IV
10 mol%	α-Ti Ti ₂ ZrO	acicular α-Ti α-Ti β'-Ti Ti ₂ ZrO	α-Ti β'-Ti Ce ₂ Zr ₃ O ₁₀	α-Zr ZrO _{2-x}
30mol%	α-Ti	α-Ti β'-Ti	α-Ti β'-Ti Ce ₂ Zr ₂ O ₇	Ce ₂ Zr ₂ O ₇ c-ZrO _{2-x}
50 mol%	α-Ti β'-Ti CeO ₂	無反應層	α-Ti β'-Ti Ce ₂ Zr ₂ O ₇ CeO ₂	Ce ₂ Zr ₂ O ₇ α-Zr
70 mol%	α-Ti CeO ₂ Ce ₂ Zr ₂ O ₇	無反應層	α-Ti Ce ₂ Zr ₂ O ₇ CeO ₂	CeO ₂ Ce ₂ Zr ₂ O ₇

Table 3. Refined Unit Cell Parameters for $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[15]

parameters	compositions
molecular formula	$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
color	black
crystal system	cubic
space group	<i>Fd3m</i> (No. 227)
a (Å)	10.6924(3)
V (Å ³)	1222.43(11)
density (calcd), g/cm ³	6.245
R_p , R_{wp}	0.0714, 0.0533
χ^2	3.972
R_F^2	0.0717

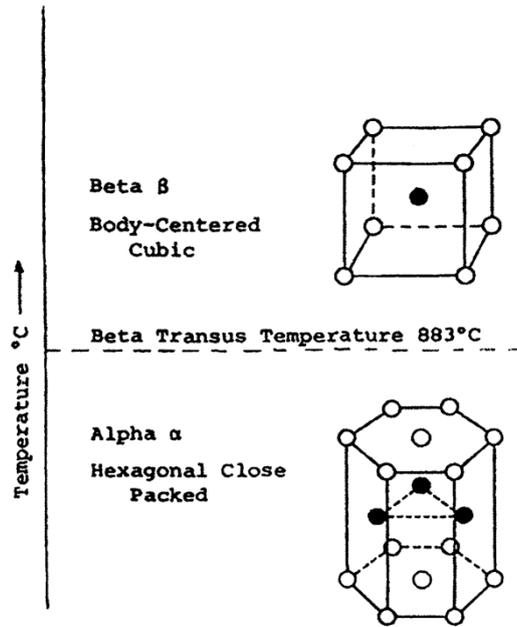


Fig.2.1. 純鈦之同素晶體結構圖

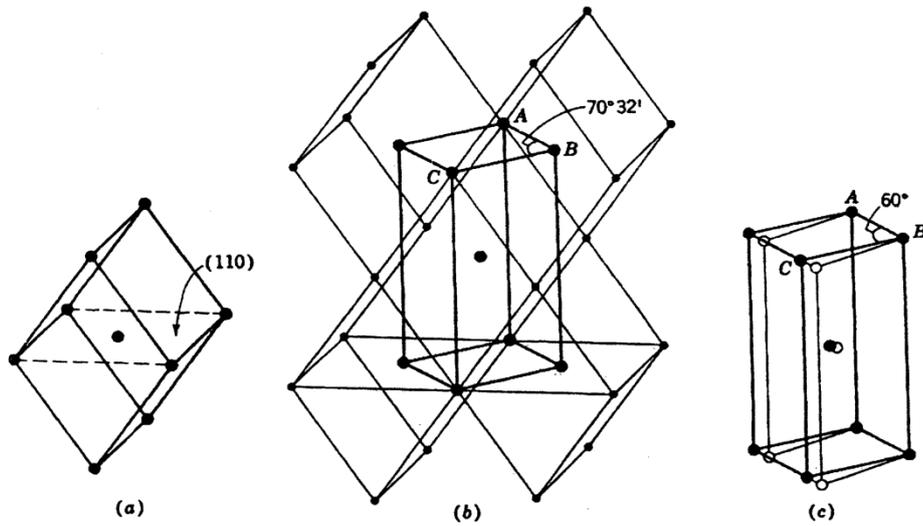


Fig.2.2. 鈦由 β 相轉變至 α 相之晶體結構圖

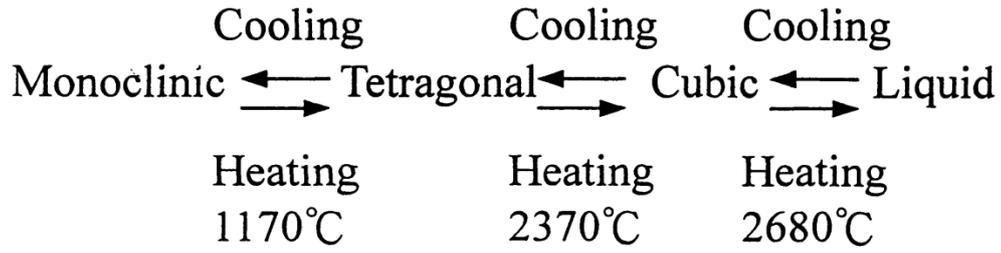


Fig.2.3. 氧化鋯之相變化過程

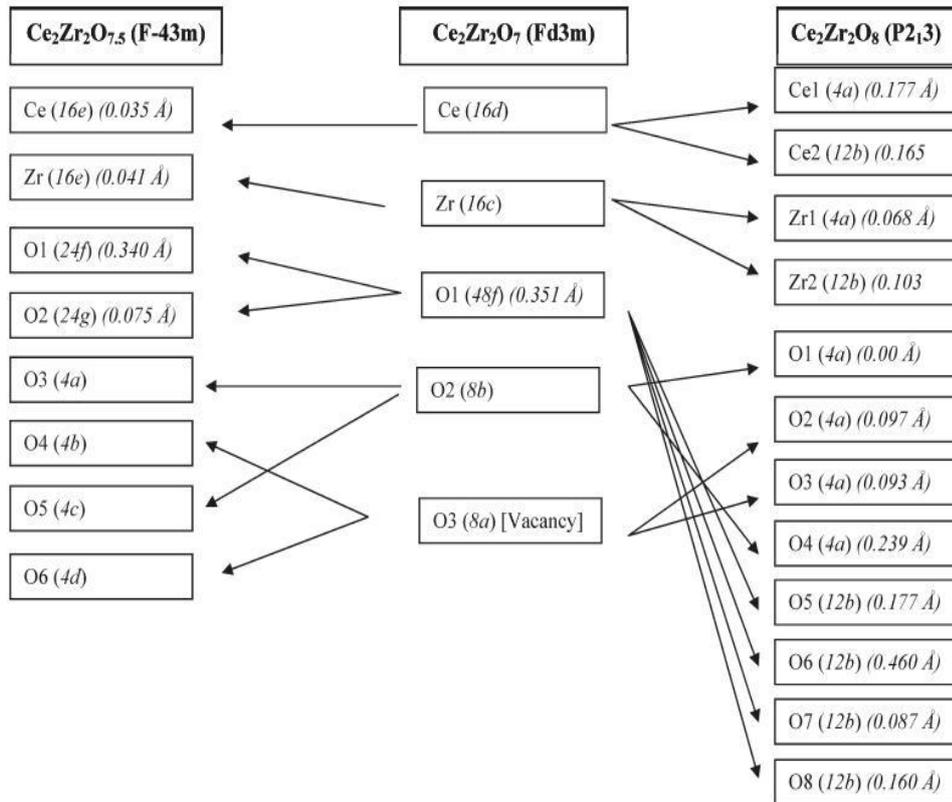


Figure 8. Atomistic relation and Wyckoff sites in the structures of $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$, and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$. Numerals in italics indicate the shift of atoms from the ideal fluorite arrangements.

Fig.2.4. $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ (x=0.0,0.5,1.0) 之各原子相關位置

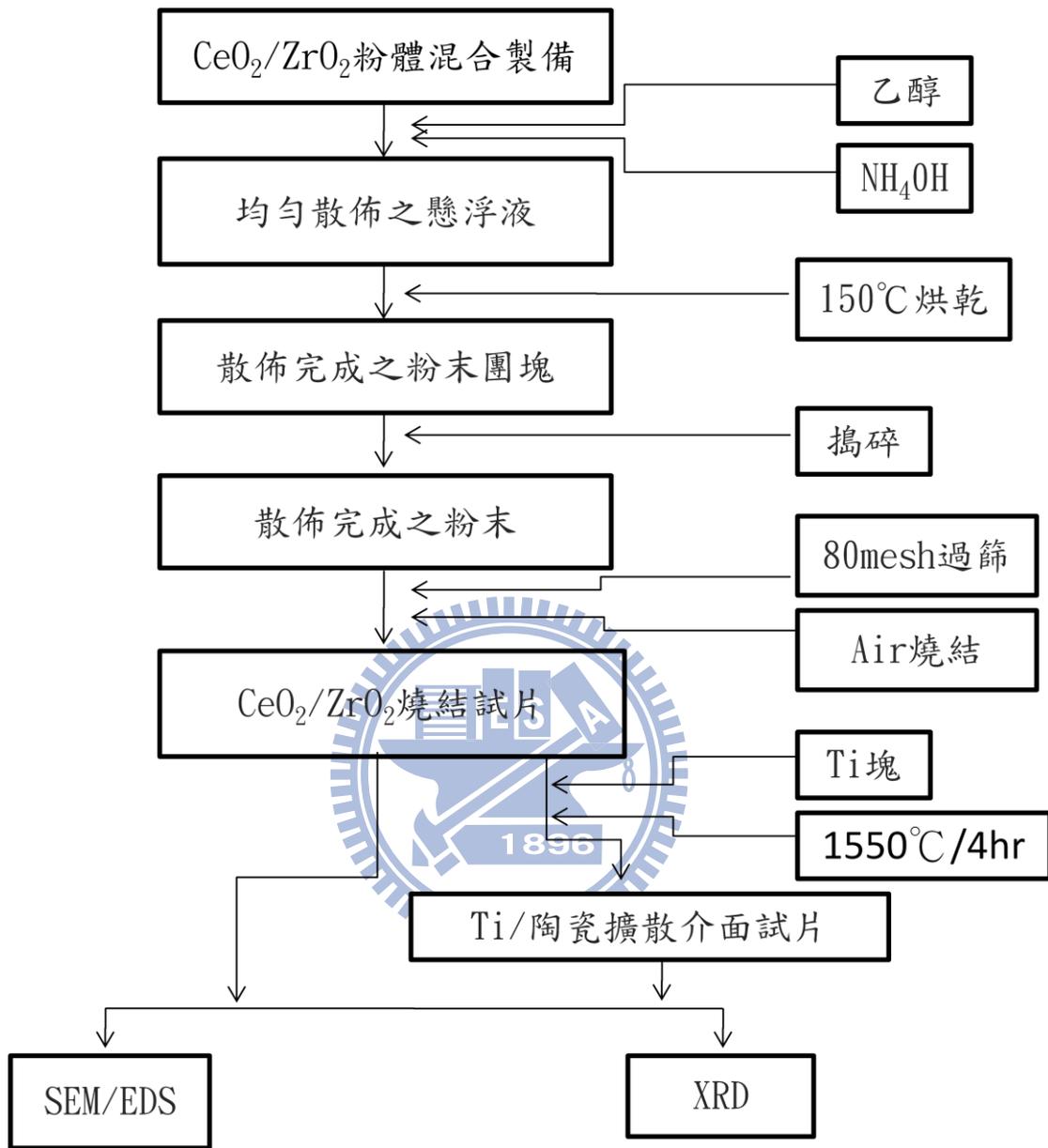


Fig. 3.1 擴散反應實驗流程圖

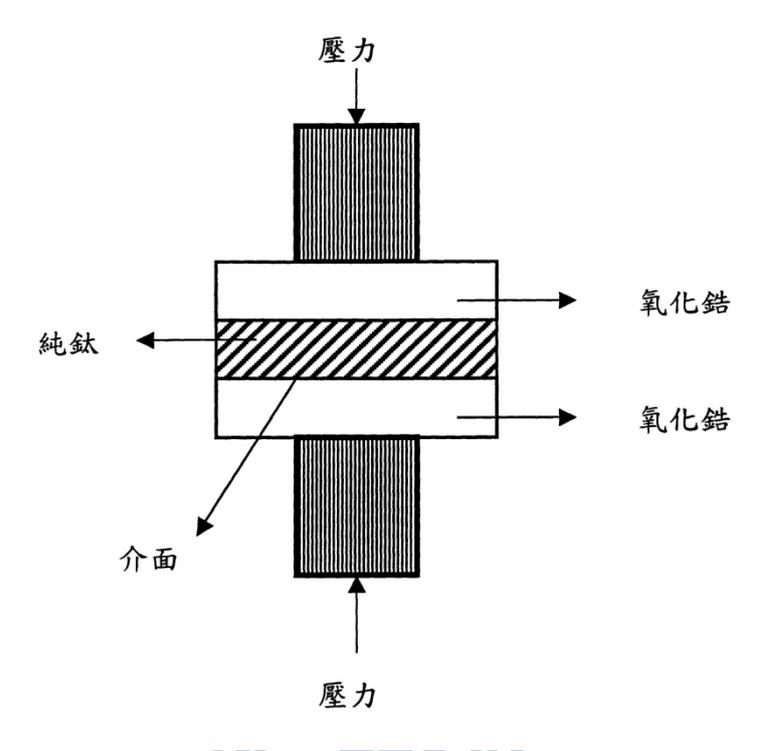


Fig. 3.2. 鈦與氧化鋯試片熱壓示意圖

X-Ray/SEM

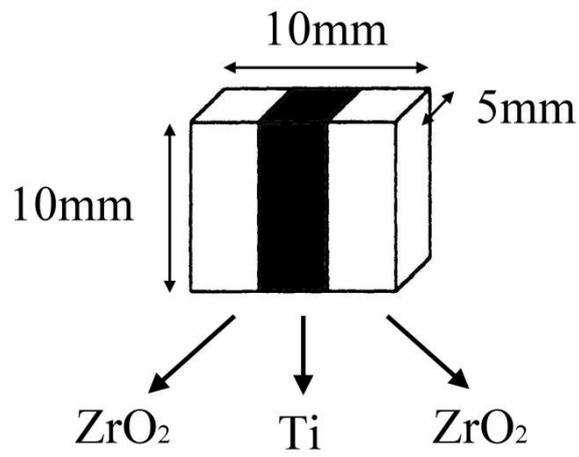


Fig. 3.3. X-ray/SEM 試片圖

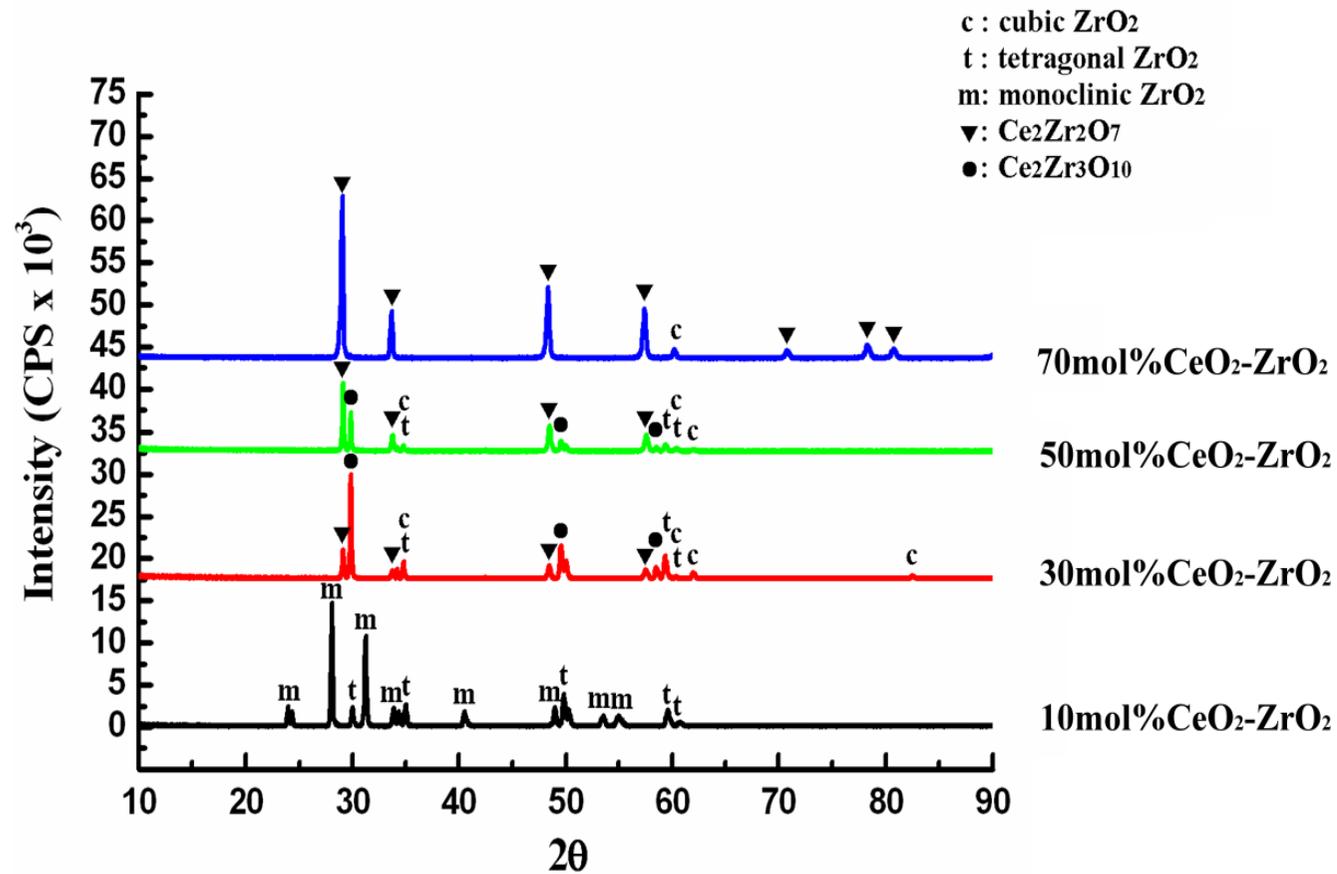


Fig. 4.1. 未與鈦擴散反應前，各組陶瓷試片之 XRD

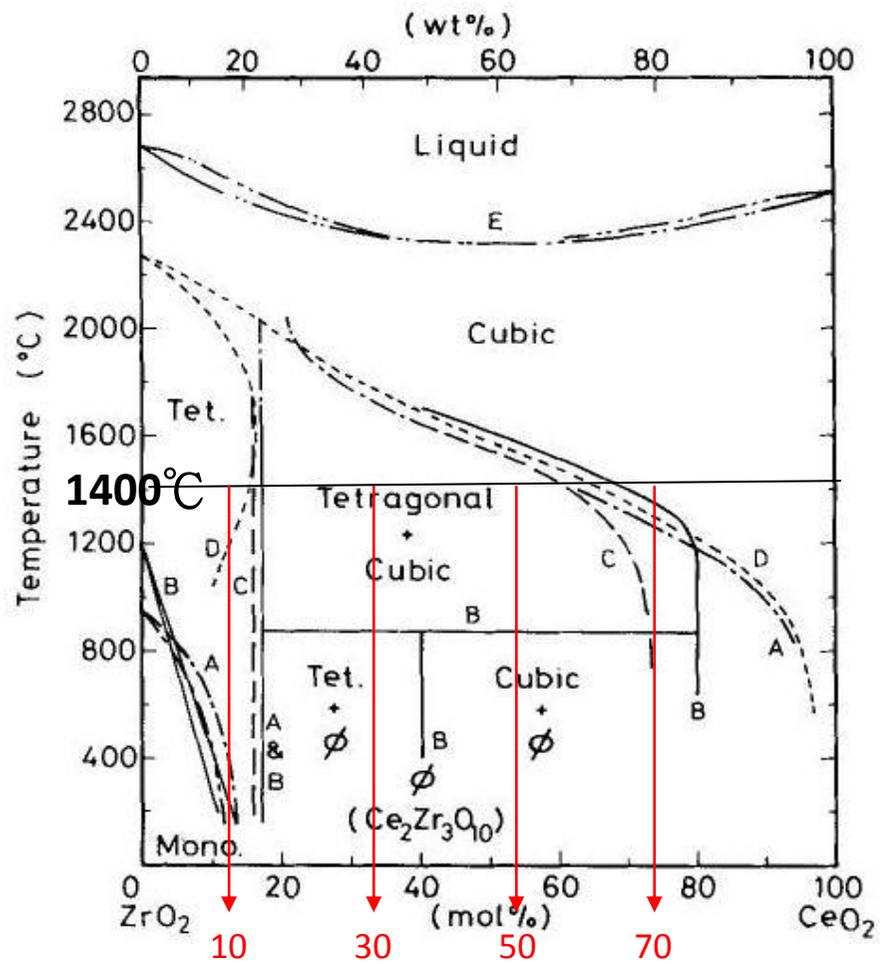


Fig. 4.2. ZrO₂- CeO₂ 之二元相圖

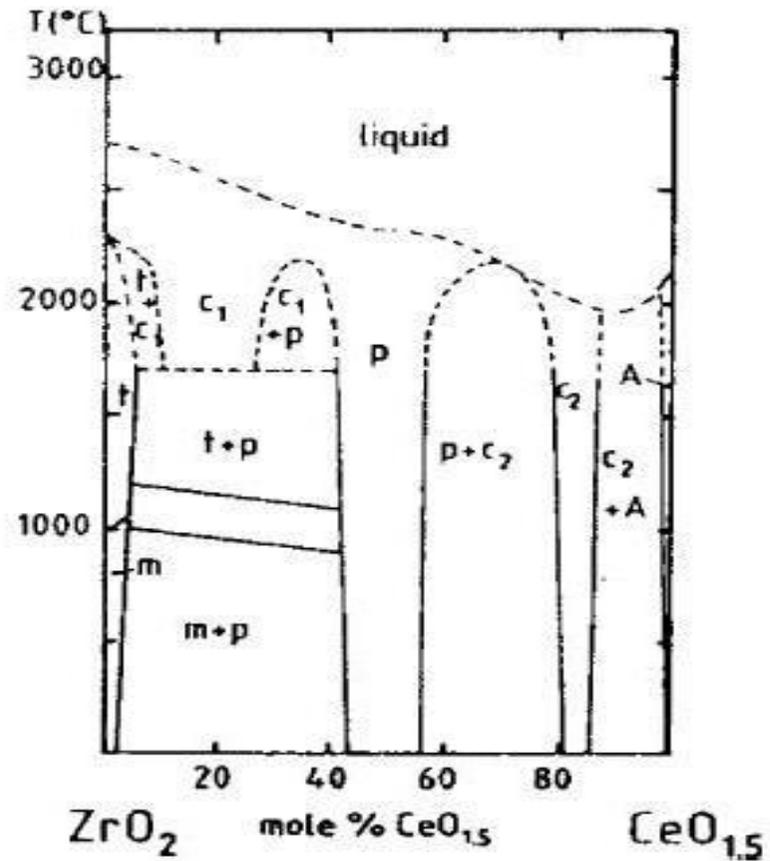


Fig. 4.3. ZrO₂- CeO_{1.5} 之二元相圖

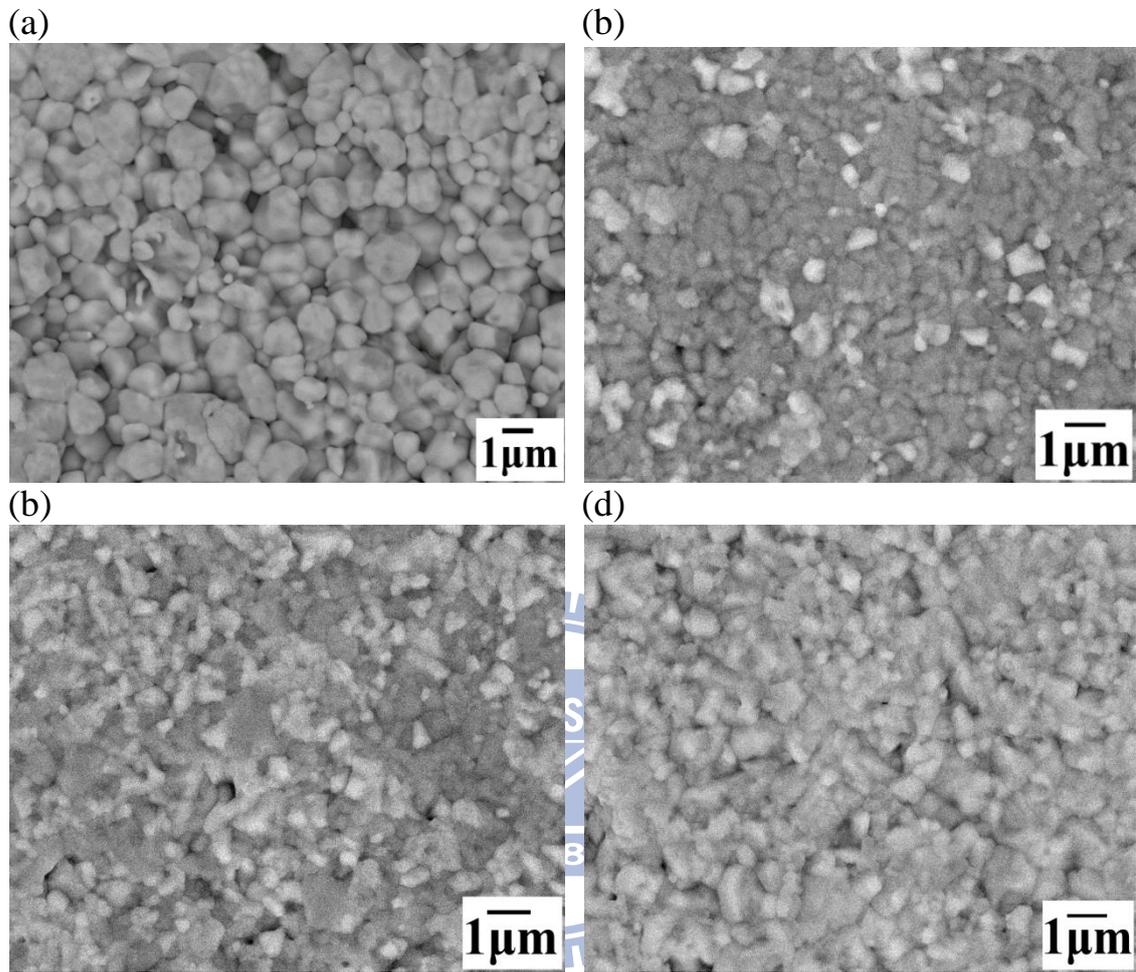


Fig. 4.4. (a)10 mol% CeO₂ (b)30 mol% CeO₂ (c)50 mol% CeO₂ (d)70 mol% CeO₂ 經 thermally etched (1300°C / 4 hr) 陶瓷燒結試片(BEI) 。

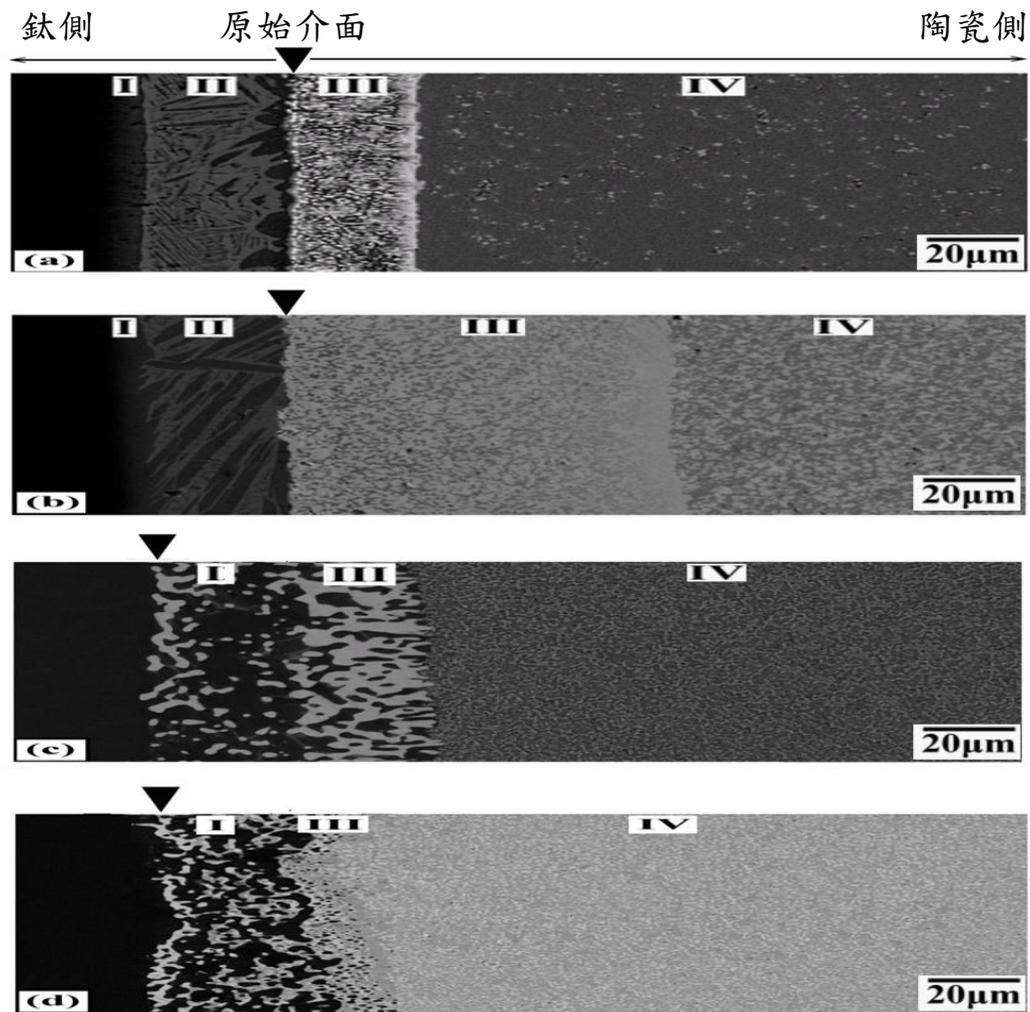
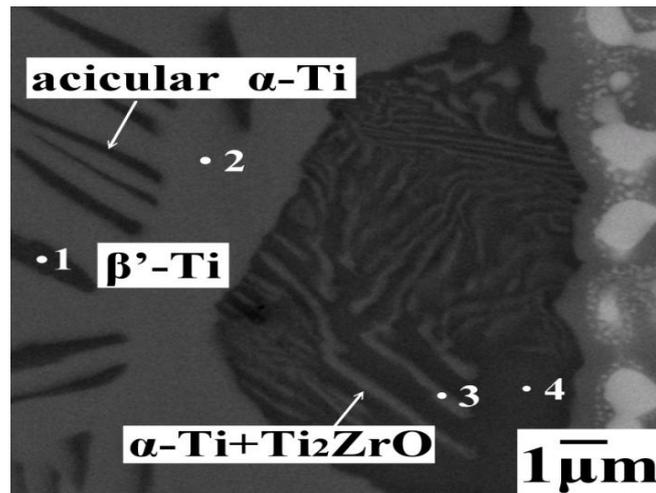
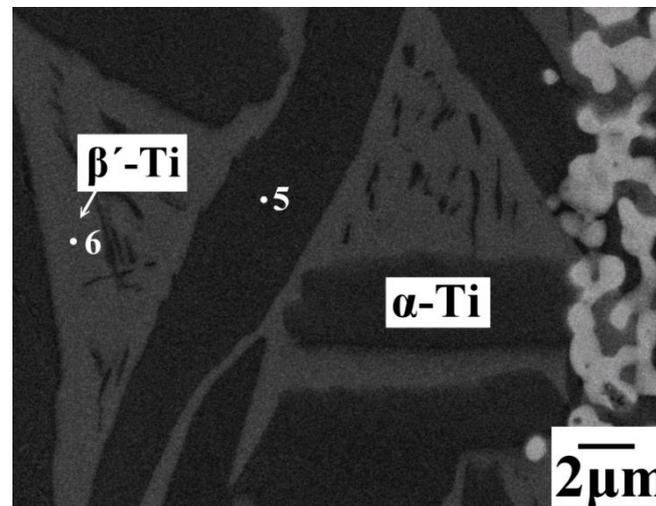


Fig. 4.5. (a) Ti 與 10mol%CeO₂-ZrO₂ (b) Ti 與 30mol%CeO₂-ZrO₂ (c) Ti 與 50mol%CeO₂-ZrO₂ (d) Ti 與 70mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 高溫擴散反應後之介面微觀結構圖(BEI)。

(a)



(b)

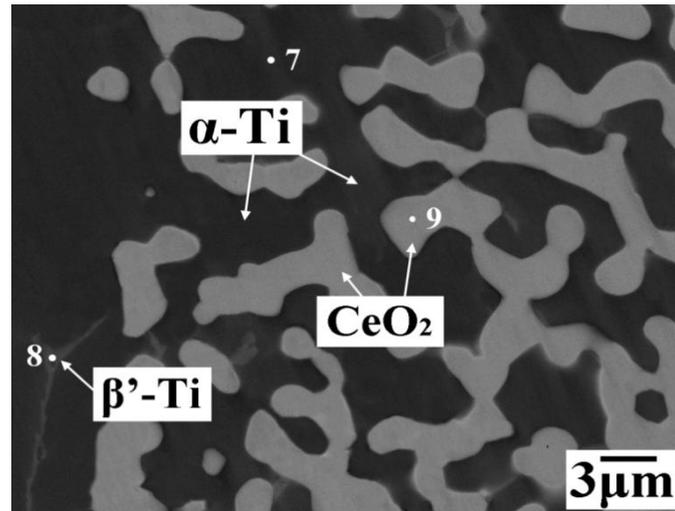


(c)

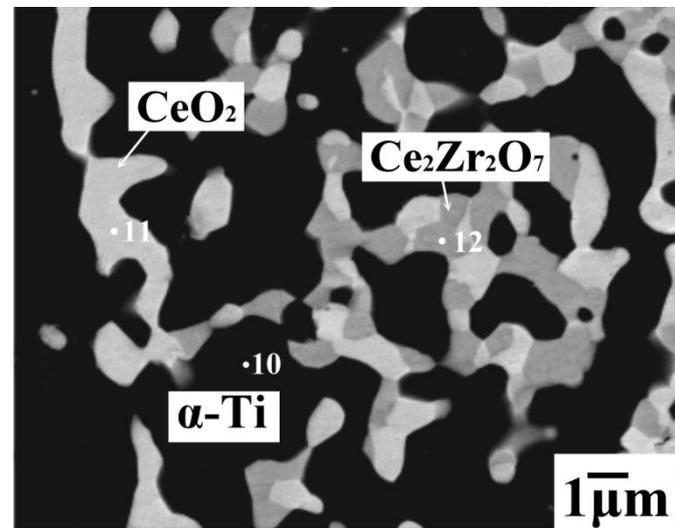
反應層 II		Content of Element, at%			
		Ti	Ce	Zr	O
acicular α -Ti	1	70.84		4.48	24.68
β' -Ti	2	57.96		30.61	11.43
Ti ₂ ZrO	3		12.45	19.32	68.23
α -Ti	4	47.87		35.22	16.91
α -Ti	5		19.02	18.19	62.79
β' -Ti	6	58.02		29.57	12.41

Fig. 4.6. (a) Ti 與 10mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4 hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖(BEI)；(b) Ti 與 30mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖(BEI)；(c) EDS 定量分析。

(d)



(e)



(f)

反應層 II		Content of Element, at%			
		Ti	Ce	Zr	O
α -Ti	7	70.84		4.48	24.68
β' -Ti	8	57.96		3.61	11.43
CeO ₂	9		12.45	19.32	68.23
α -Ti	10	47.87		35.22	16.91
CeO ₂	11		19.02	18.19	62.79
Ce ₂ Zr ₂ O ₇	12		18.31	19.17	62.52

Fig. 4.6. (d) Ti 與 50mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4 hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖(BEI)；(e) Ti 與 70 mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後反應層 II 之微觀結構圖(BEI)；(f) EDS 定量分析。

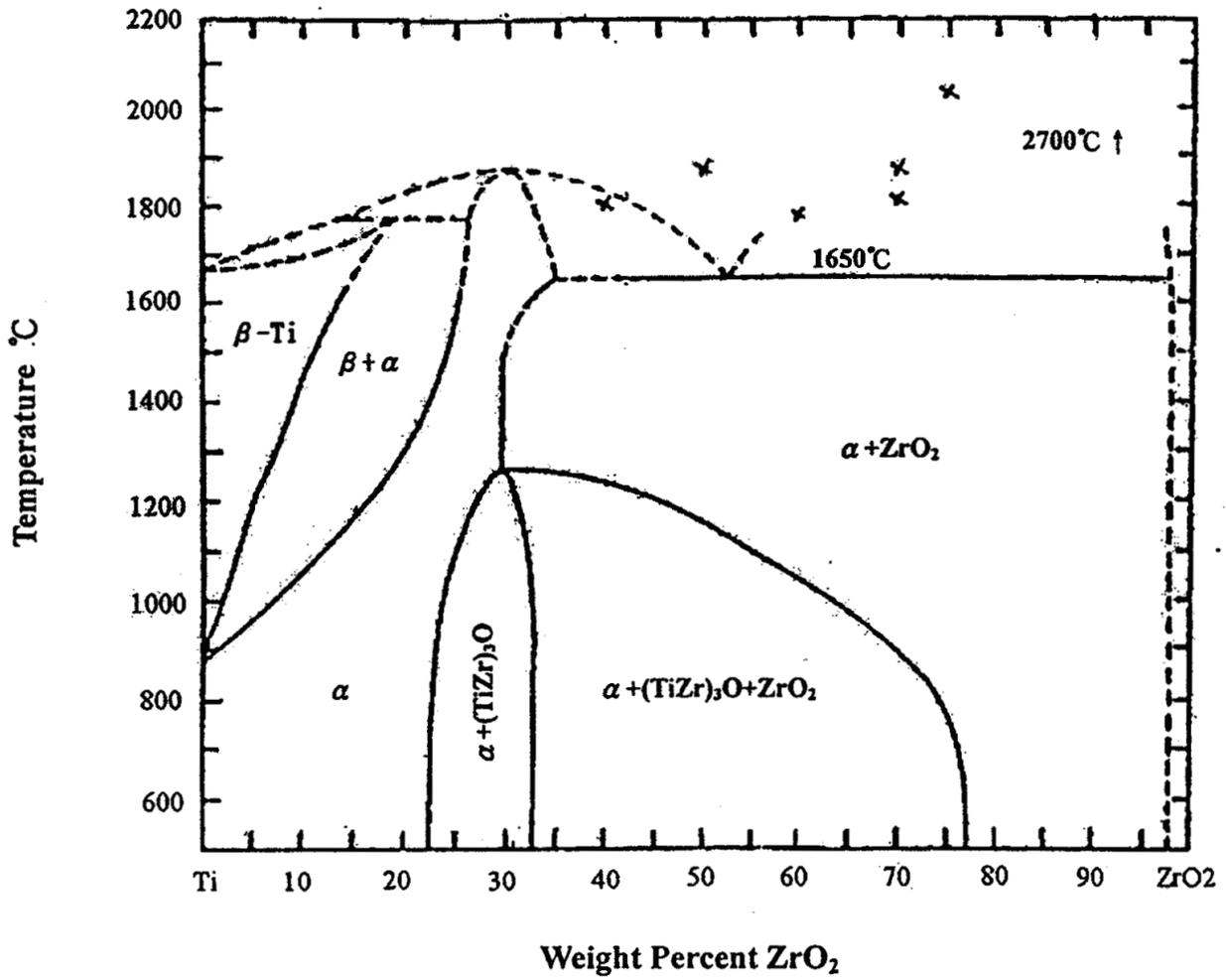


Fig. 4.7. Donagala et al. 提出之 Ti-ZrO₂ 相圖

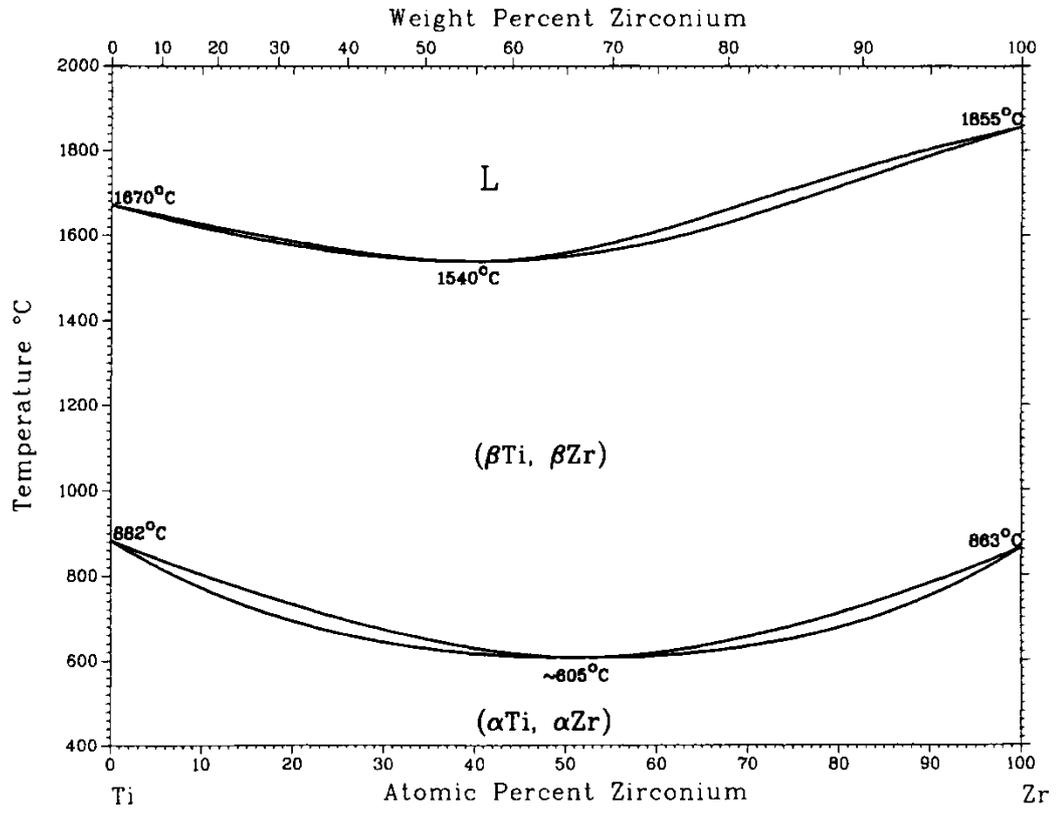


Fig. 4.8. J. L. Murray 提出之 Ti-Zr 系統相圖

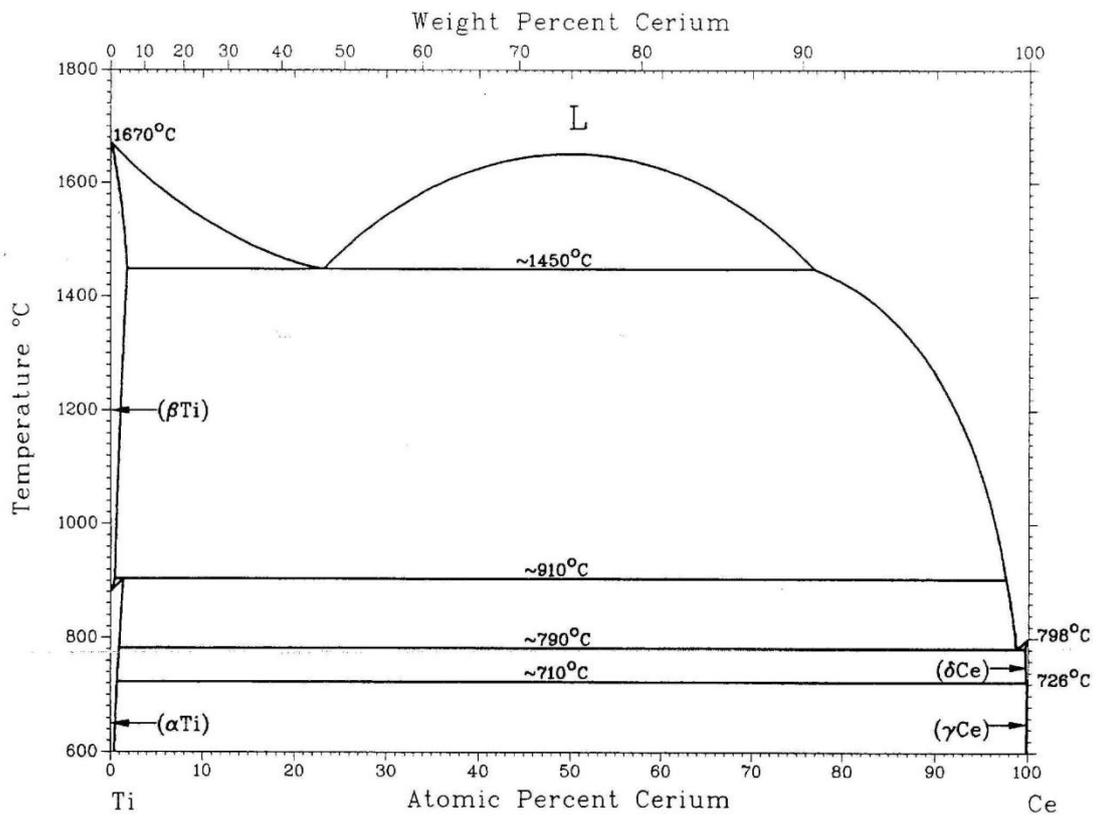


Fig. 4.9. J. L. Murray 提出之 Ti-Ce 系統相圖

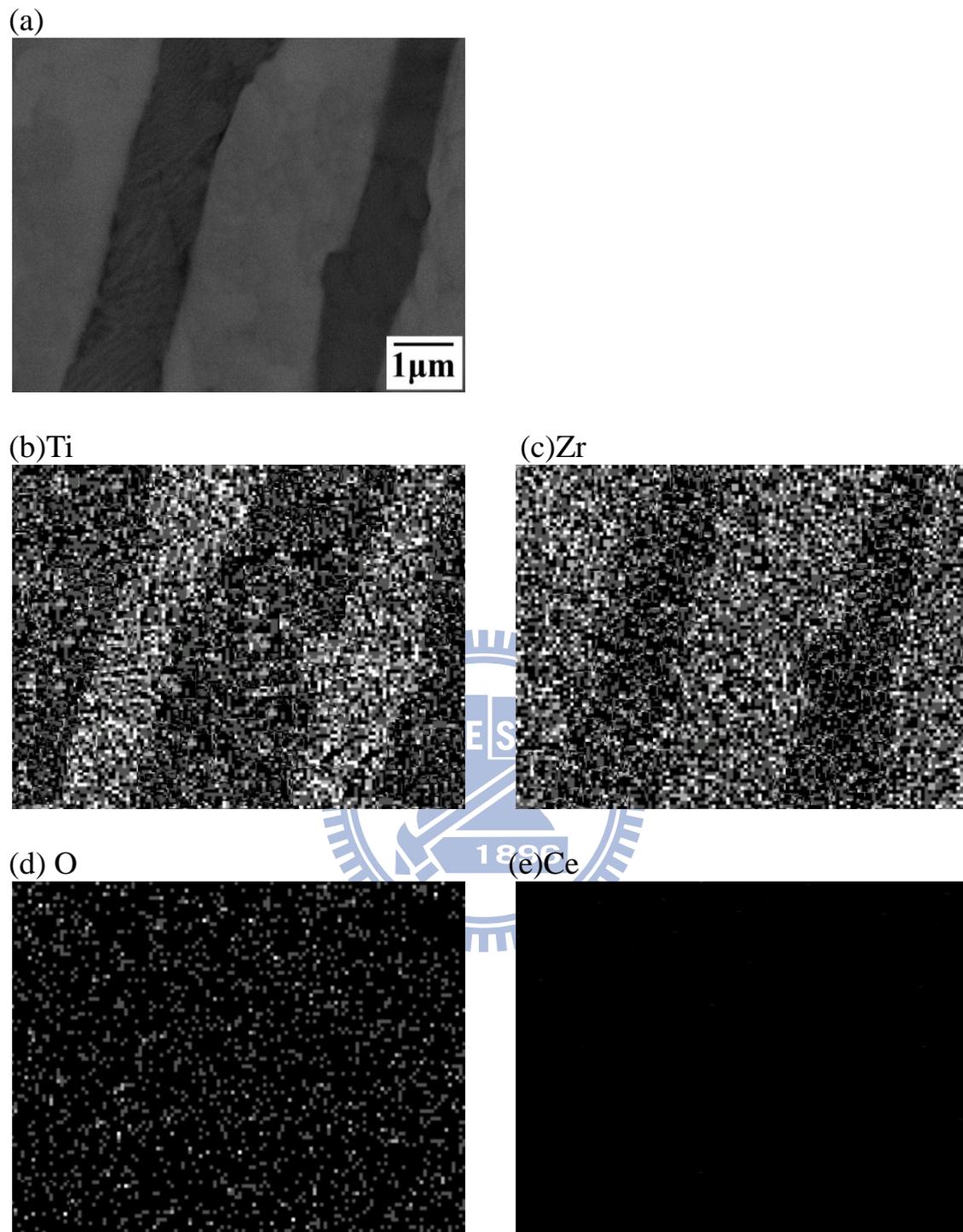


Fig. 4.10. (a). Ti 與 10mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce 元素之 X-ray mapping。

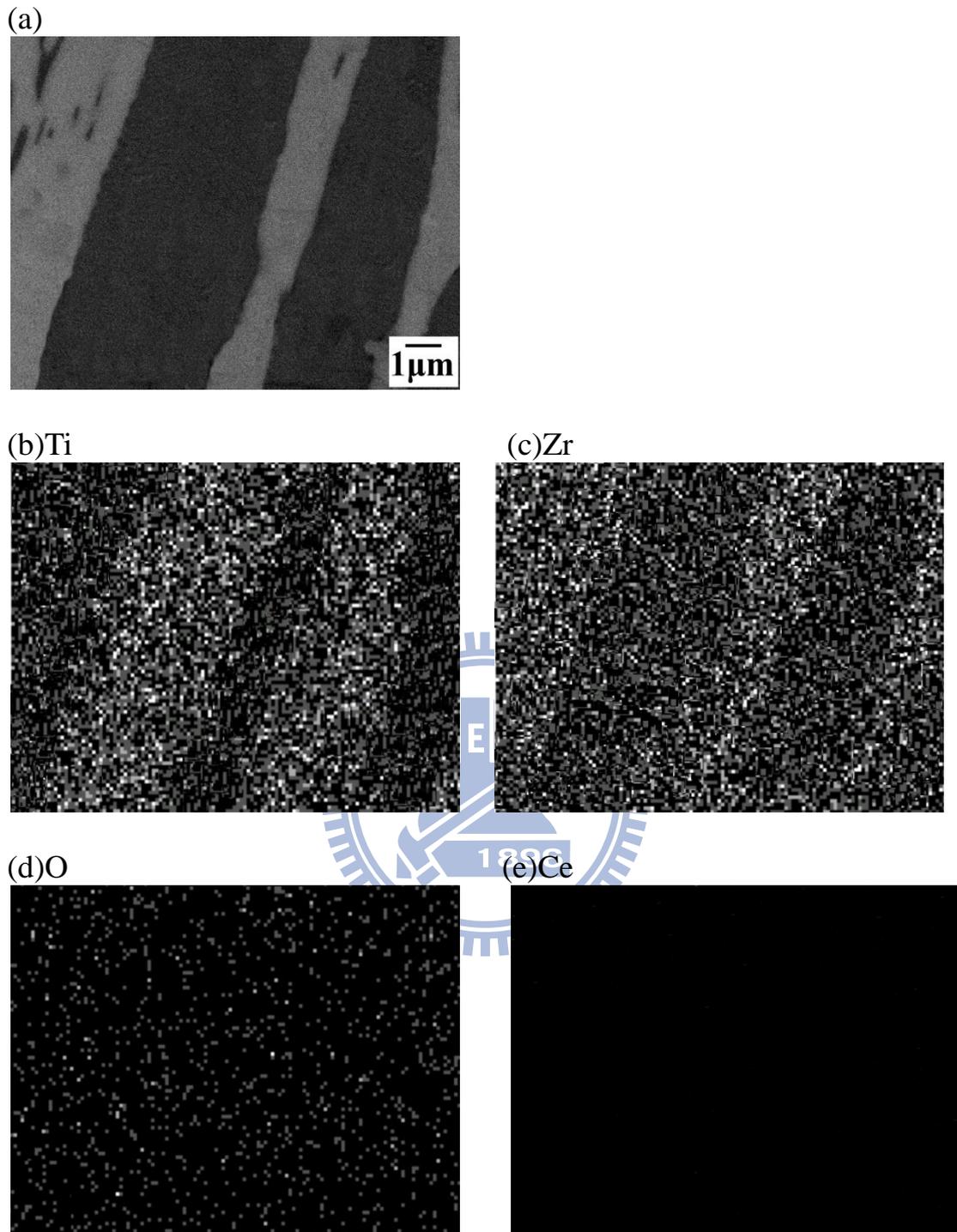


Fig. 4.11. (a). Ti 與 30 mol% CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce 元素之 X-ray mapping。

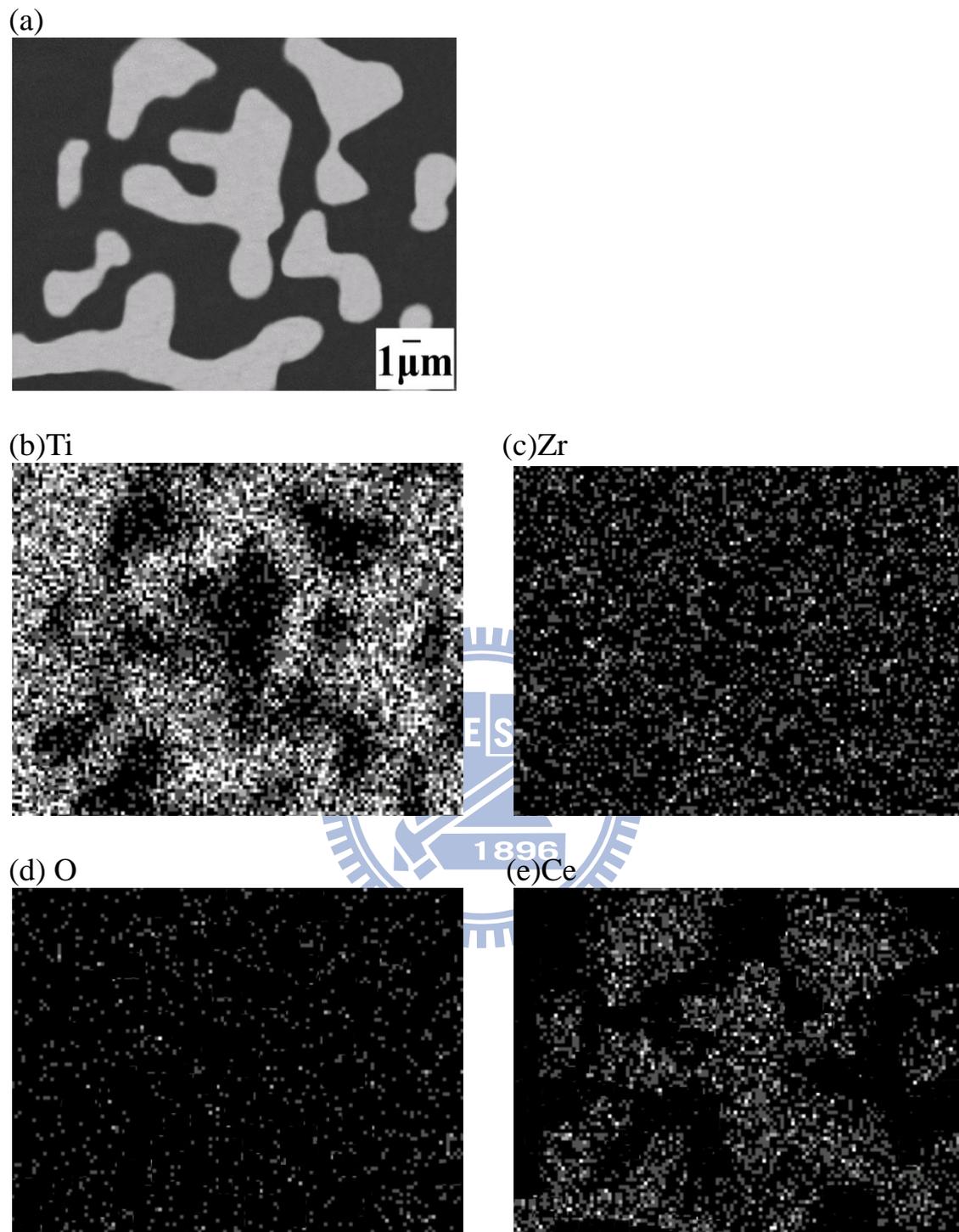


Fig. 4.12. (a). Ti 與 50mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖；(b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce 元素之 X-ray mapping。

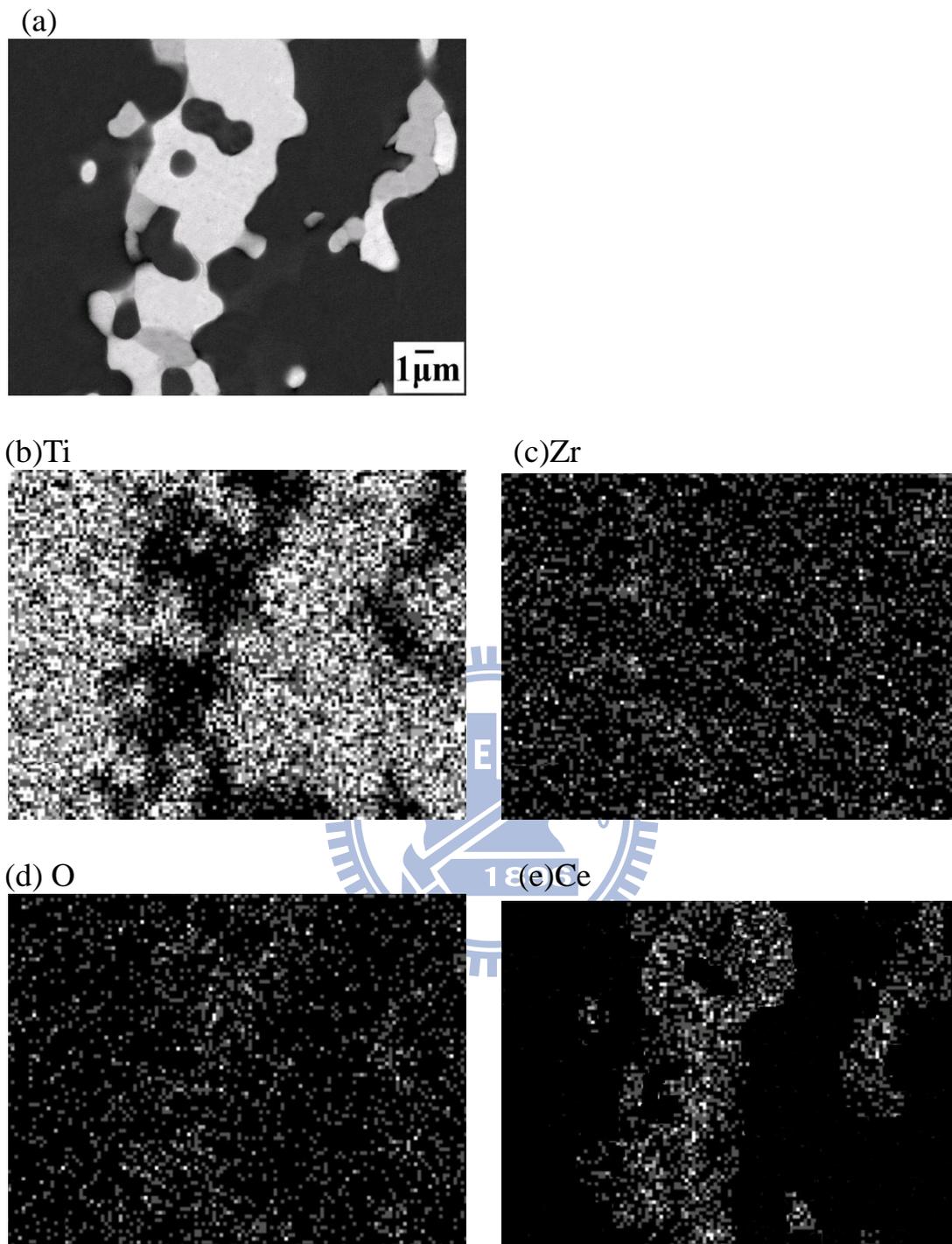
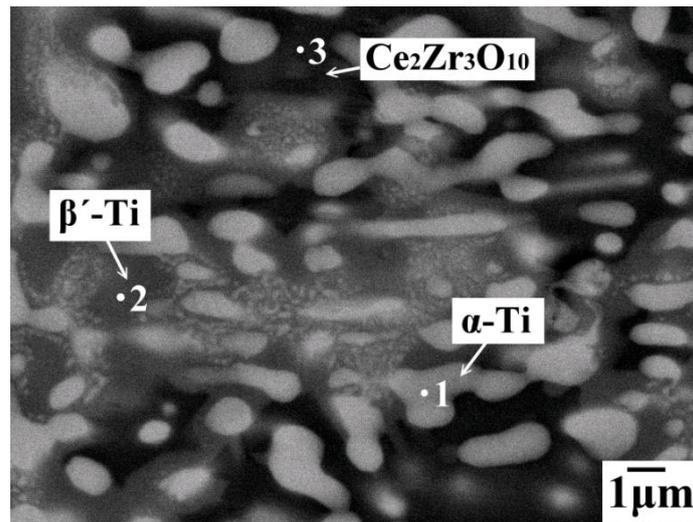
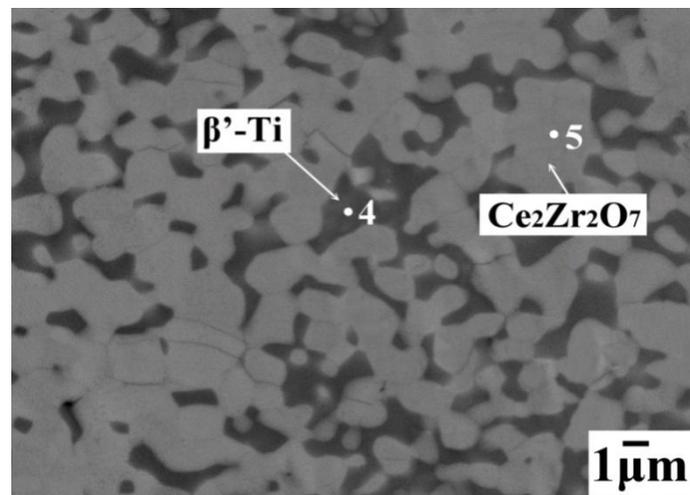


Fig. 4.13. (a). Ti 與 70mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖; (b)至(e)依序為 Ti、Zr、O 與 Ce 元素之 X-ray mapping。

(a)



(b)

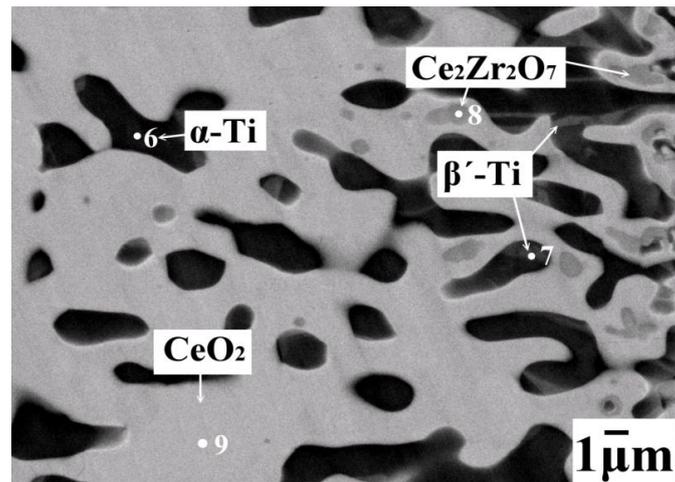


(c)

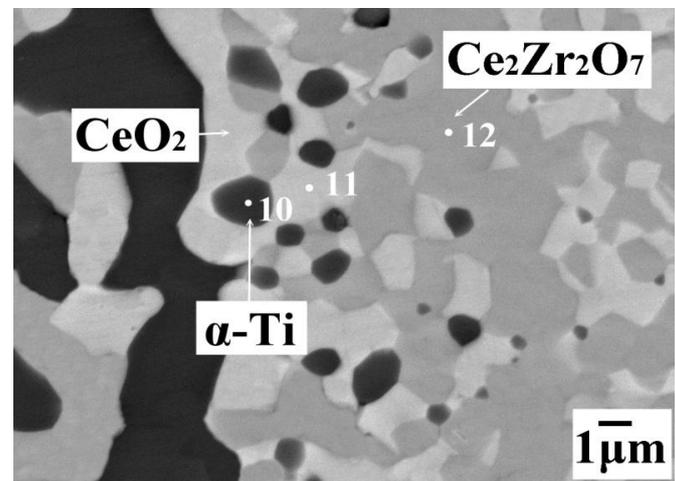
反應層 III		Content of Element, at%			
		Ti	Ce	Zr	O
α -Ti	1	70.84		4.48	24.68
β' -Ti	2	57.96		30.61	11.43
$\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{O}_{10}$	3		12.45	19.32	68.23
β' -Ti	4	47.87		35.22	16.91
$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	5		19.02	18.19	62.79

Fig. 4.14. (a) Ti 與 10mol% CeO_2 - ZrO_2 (b) Ti 與 30mol% CeO_2 - ZrO_2 經 1550°C/4hr 擴散反應後反應層 III 之微觀結構圖(BEI); (c) EDS 定量分析。

(d)



(e)

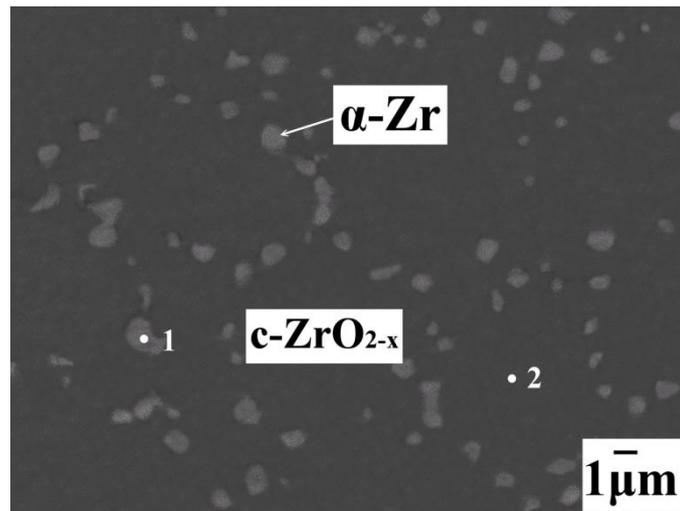


(f)

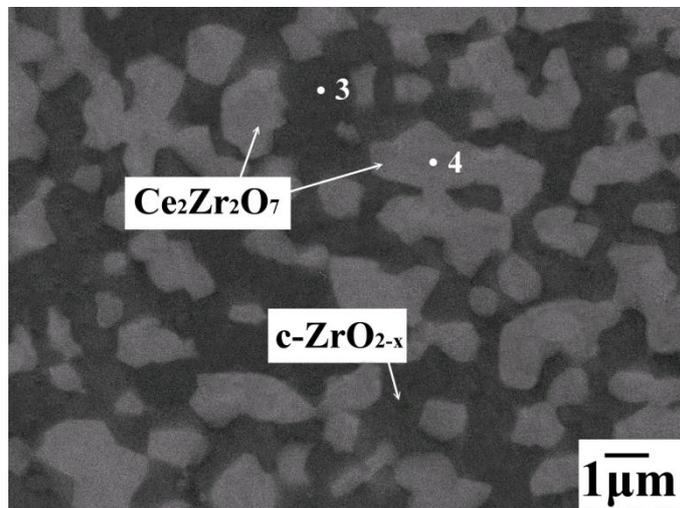
反應層 III		Content of Element, at%			
		Ti	Ce	Zr	O
α -Ti	6	70.68		9.14	20.18
β' -Ti	7	60.62		23.39	15.99
$Ce_2Zr_2O_7$	8		18.68	19.17	62.15
CeO_2	9		33.67		66.32
α -Ti	10	71.63		9.65	18.72
CeO_2	11		31.29		68.71
$Ce_2Zr_2O_7$	12		17.42	18.08	64.50

Fig. 4.14. (d) Ti 與 50mol% CeO_2 - ZrO_2 (e) Ti 與 70mol% CeO_2 - ZrO_2 經 1550°C/4hr 擴散反應後，反應層 III 之微觀結構圖(BEI)；(f) EDS 定量分析。

(a)



(b)

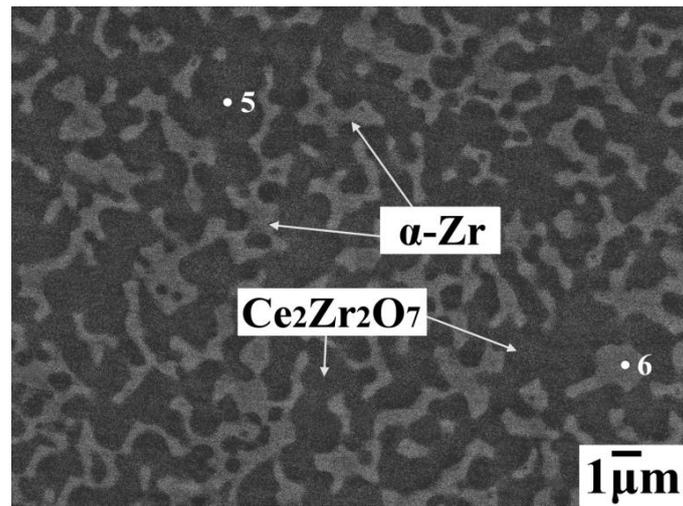


(c)

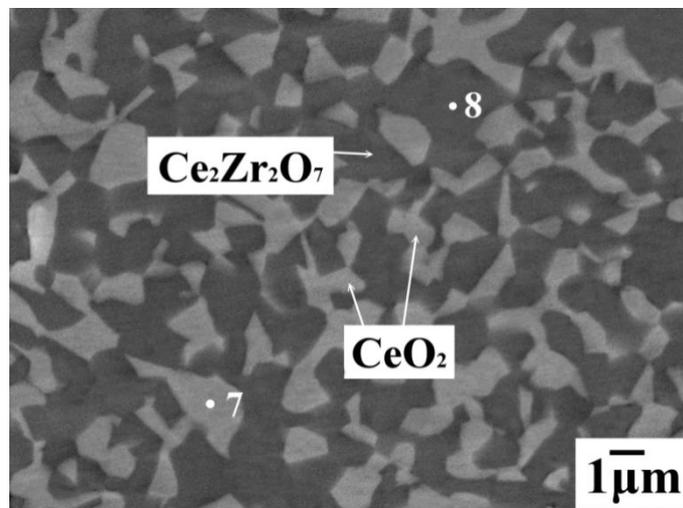
氧化鋯側		Content of Element, at%			
		Ti	Ce	Zr	O
α -Zr	1			64.62	35.38
ZrO _{2-x}	2		3.50	35.97	60.53
c-ZrO _{2-x}	3		10.85	30.69	58.46
Ce ₂ Zr ₂ O ₇	4		19.18	19.03	61.79

Fig. 4.15. (a) Ti 與 10mol% CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後，氧化鋯側之微觀結構圖(BEI)；(b) Ti 與 30mol% CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後，氧化鋯側之微觀結構圖(BEI)；(c) EDS 定量分析。

(d)



(e)



(f)

氧化鋯側		Content of Element, at%			
		Ti	Ce	Zr	O
Ce ₂ Zr ₂ O ₇	5		17.92	18.01	64.07
α-Zr	6		0.07	64.62	35.31
CeO ₂	7		31.76		68.24
Ce ₂ Zr ₂ O ₇	8		17.28	18.12	64.60

Fig. 4.15. (d) Ti 與 50mol%CeO₂-ZrO₂ (e) Ti 與 70mol%CeO₂-ZrO₂ 經 1550°C/4hr 擴散反應後，氧化鋯側之微觀結構圖(BEI)；(f) EDS 定量分析。

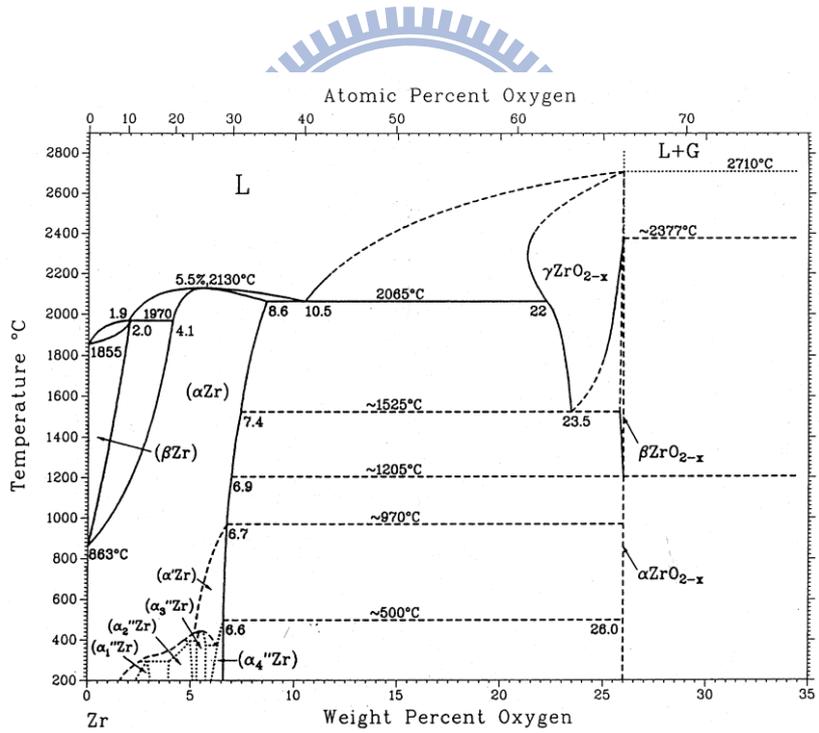
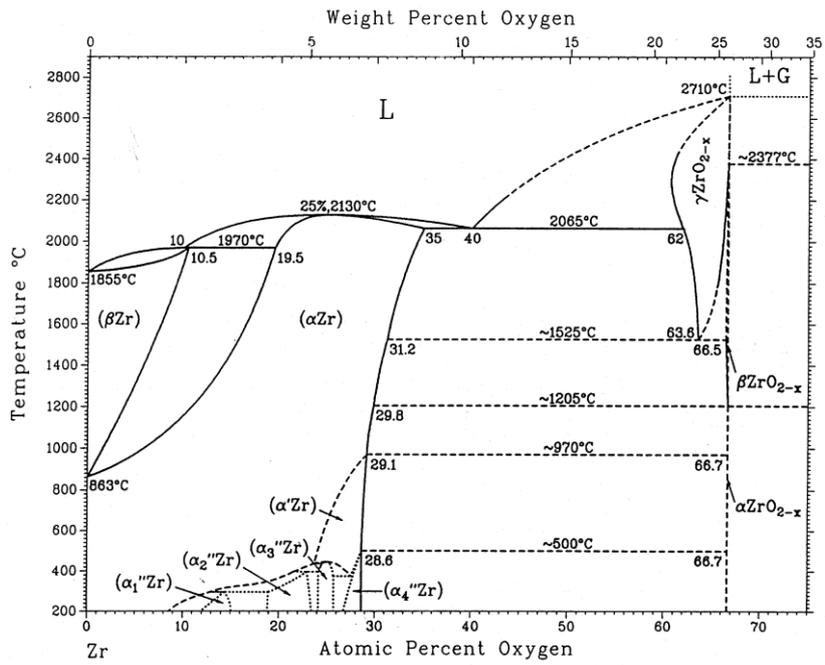


Fig. 4.16. Zr-O 之二元相圖