

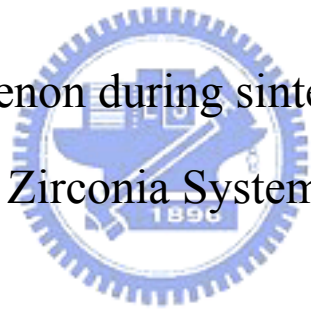
國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

鈦與氧化鋯混體在燒結過程中的介面反應

Interfacial Phenomenon during sintering in Titanium and
Zirconia Systems



研究生：李明昌

指導教授：林健正 博士

中華民國九十三年七月

鈦與氧化鋯混體在燒結過程中的介面反應
Interfacial Phenomenon during sintering in Titanium and
Zirconia Systems

研究生：李明昌

Student :Ming-Chung Li

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



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

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年七月

鈦與氧化鋯混體在燒結過程中的介面反應

研究生:李明昌 指導教授:林健正

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

本實驗利用 TEM/EDS、EPMA 及 XRD 鑑定 Ti 與 ZrO_2 混體在以氬氣為保護氣氛下，經過 $1300^\circ C$ 、 $1400^\circ C$ 及 $1500^\circ C$ 六小時燒結過程中的介面反應，試片條件以 AT-X 表示，其中 A 為 Ti 在試片中之原子百分比；X 為熱處理溫度。在 5T-1500 的實驗當中，除了 monoclinic 及 tetragonal 結構之 ZrO_2 之外亦發現有 cubic 結構之 ZrO_2 。5T-1400 中， ZrO_2 還原成 monoclinic 及 tetragonal 結構之 ZrO_{2-x} 而 Ti 氧化成 NaCl 結構之 TiO，而在 50T-1400 中亦有相同的實驗結果。50T-1500 的實驗中，因介面應力 (interfacial stress) 影響下有大量 monoclinic 結構之 ZrO_2 生成。在 50T-1300， ZrO_2 還原成 tetragonal 結構之 ZrO_{2-x} 而 Ti 氧化成 NaCl 結構之 TiO，且有玻璃相的生成。在 90T-1500 的實驗中發現晶體結構為 pyrochlore 之 $Y_2Ti_2O_7$ 。在 90T-1400，Ti 金屬在高溫冷卻時，由 β -Ti(Zr, O) 轉變為 β' -Ti，而在 α -Ti(Zr, O) 中當 Zr 及 O 固溶達到飽和時，即以 Ti_2ZrO 析出，其方

位關係為 $[0001]_{\alpha\text{-Ti}} // [001]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$; $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})_{\alpha\text{-Ti}} // (112)_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ 。



Interfacial Phenomenon during sintering in Titanium and Zirconia Systems

Student :Ming-Chung Li Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Sintering 3 mol%Y₂O₃-ZrO₂ was reacted with titanium at temperatures ranging from 1300°C to 1500°C. The microstructure of the reaction interface was characterized by TEM/EDS, EPMA, and XRD. It with different atomic percent of titanium and zirconia in samples, expressed as AT-X (A meant the percentage of titanium, X meant the heat treatment temperature). In 5T, the cubic, tetragonal, and monoclinic coexist at 1500°C. In 5T and 50T, ZrO₂ was reduced into ZrO_{2-x} and titanium was oxidate into TiO at 1400°C. The TiO has a NaCl structure. In 50T-1500, a large amount of monoclinic ZrO₂ was observed due to the interfacial stress. In 50T-1300, glassy phase around the TiO was observed. In 90T, Y₂Ti₂O₇ was precipitation from α -Ti matrix at 1500°C. In 90T-1400, β -Ti (bcc) was transformed to β' -Ti (orthorhombic) due to the dissolution of a large amount of Zr and O. Ti₂ZrO was precipitated from α -Ti (Zr, O). α -Ti and Ti₂ZrO was identified to be hexagonal and orthorhombic, respectively, with the orientation relationship of $[0001]_{\alpha-Ti} // [001]_{Ti_2ZrO}$; $(\bar{1}2\bar{1})_{\alpha-Ti} // (112)_{Ti_2ZrO}$.

誌謝

畢業前夕，回首兩年的研究所生涯，總是在汗水及歡笑中學習成長，能夠順利完成論文，最想做的是向週遭曾經幫助過我的人表達我最誠摯的感謝。

首先，要感謝我的指導教授林健正博士，從他身上學習到可貴的實驗精神：嚴謹及細心，更使我學習到獨立研究的能力。在此也要感謝兩位口試委員：台灣科技大學的周振嘉教授以及工研院材料所的林江財博士的不吝指導。

感謝結構陶瓷實驗室的夥伴們，永遠感謝林昆霖學長在實驗上總是無怨無悔地給我幫助，從他身上我也學到了許多實驗技巧及分析技術，邱家祥學長、柯宏達學長、同步輻射中心劉恆睿學長以及電子顯微鏡室張德富學長在實驗上的幫忙。也要感謝我的同學周家政、游力建以及學弟們陪伴我渡過充實且忙碌的碩士生涯。

最後，謹將本論文獻給我最親愛的家人，由於他們的支持及鼓勵，是我人生中最大的原動力，在此獻上最誠摯的感恩及祝福。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
致謝	iv
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章	前言	1
第二章	原理與文獻回顧	4
2.1	鈦與鈦合金	4
2.2	氧化鋯之介紹	6
2.3	鈦與氧化鋯反應	7
第三章	實驗步驟	10
3.1	試片的製備	10
3.2	分析用試片之製備	11
3.3	分析儀器	11
3.3.1	X-ray 繞射儀分析(XRD)	12
3.3.2	電子微探儀(EPMA)	12
3.3.3	掃描穿透式電子顯微鏡(STEM/EDS)	12
第四章	結果與討論	14
4.1	X-ray 繞射分析	14
4.2	EPMA/X-ray Mapping 分析結果	18
4.2.1	5T-1500	18
4.2.2	5T-1400	18
4.2.3	5T-1300	19
4.2.4	50T-1500	19
4.2.5	50T-1400	19
4.2.6	50T-1300	20
4.2.7	90T-1500	21
4.2.8	90T-1400	21
4.2.9	90T-1300	21
4.3	STEM/EDS 分析結果	23
4.3.1	90T-1500	23
4.3.2	90T-1400	25
4.3.3	50T-1500	28
4.3.4	50T-1400	29
4.3.5	50T-1300	30
4.3.6	5T-1500	34

4.3.7	5T-1400	36
第五章	結論	37
參考文獻		39



表目錄

Table 1	試片成分表 ·····	44
Table 2	氧化鋁與鈦金屬介面擴散反應結果 ·····	80



圖目錄

Fig. 2-1	純鈦之同素晶體結構圖	41
Fig. 2-2	鈦由 β 相轉變至 α 相之晶體結構圖	41
Fig. 2-3	合金元素對鈦結晶相之影響	42
Fig. 2-4	氧化鋯之相變化流程	42
Fig. 3-1	實驗流程圖	43
Fig. 4-1	PSZ 粉末之 X-ray 繞射圖形	45
Fig. 4-2	未反應的 CP-Ti 之 X-ray 繞射圖形	45
Fig. 4-3	5T、50T 與 90T 試片在經過 1500°C/6hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖形	46
Fig. 4-4	5T、50T 與 90T 試片在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖形	47
Fig. 4-5	5T、50T 與 90T 試片在經過 1300°C/6hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖形	48
Fig. 4-6	5T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C/6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形	49
Fig. 4-7	50T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C/6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形	50
Fig. 4-8	90T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C/6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形	51
Fig. 4-9	5T (a)經過 1500°C/6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (BEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping	52
Fig. 4-10	5T (a)經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (BEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping	53
Fig. 4-11	5T (a)經過 1300°C/6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (BEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping	54
Fig. 4-12	50T (a)經過 1500°C/6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (BEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping	55

Fig. 4-13	50T (a)經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (BEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping ······ 56
Fig. 4-14	50T (a)經過 1300°C /6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (BEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping ······ 57
Fig. 4-15	90T (a)經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (SEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping ······ 58
Fig. 4-16	90T (a)經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (SEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping ······ 59
Fig. 4-17	90T (a)經過 1300°C /6hr/Ar 熱處理後之微觀影像 (SEI)(b)Ti 元素之 x-ray mapping (c)Zr 元素之 x-ray mapping (d)O 元素之 x-ray mapping (e) Y 元素之 x-ray mapping ······ 60
Fig. 4-18	90T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之(a)Y ₂ Ti ₂ O ₇ 與 α-Ti 共存之明視野影像(BFI);(b) Y ₂ Ti ₂ O ₇ 之 EDS 分析光譜;(c) α-Ti 之 EDS 分析光譜;(d) Y ₂ Ti ₂ O ₇ 之 SADP, Z. A. =[111];(e)Y ₂ Ti ₂ O ₇ 之 SADP, Z. A. =[011] ······ 61
Fig. 4. 19	90T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之(a)Y ₂ Ti ₂ O ₇ 與 α-Ti 共存之明視野影像(BFI);(b) Y ₂ Ti ₂ O ₇ 之 EDS 分析光譜;(b) Y ₂ Ti ₂ O ₇ 之 SADP, Z. A. =[221] ······ 62
Fig. 4-20	90T 在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之(a)β'-Ti 與 t-ZrO _{2-x} 共存之明視野影像(BFI);(b) β'-Ti 之 EDS 分析光譜;(c)t-ZrO _{2-x} 之 EDS 分析光譜(d)β'-Ti 之 SADP, Z. A. =[021];(e) β'-Ti 之 SADP, Z. A. =[111];(f)t-ZrO _{2-x} 之 SADP, Z. A. =[001] ······ 63
Fig. 4-21	Domagala et al. 所提出 Ti-ZrO ₂ 相圖 ······ 64

Fig. 4-22	90T 在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之(a)Ti ₂ ZrO 自 α-Ti 基地中析出之明視野影像(BFI);(b) Ti ₂ ZrO 自 α-Ti 基地中析出之暗視野影像(DFI);(c) Ti ₂ ZrO 自 α-Ti 基地中析出之 SADP, Z. A. = [0001] _{α-Ti} // [001] _{Ti₂ZrO} ; (d) Ti ₂ ZrO 自 α-Ti 基地中析出 之 SADP, Z. A. = $[\bar{1}2\bar{1}1]_{\alpha-Ti} // [112]_{Ti_2ZrO}$ 65
Fig. 4-23	不同接合介面之析出成長形狀 66
Fig. 4-24	50T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之(a)m-ZrO ₂ 、 t-ZrO ₂ 與 α-Ti 共存之明視野影像(BFI);(b)m-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜;(c)m-ZrO ₂ 之 SADP, Z. A. = [011] _{m-ZrO₂} // [001] _{t-ZrO₂} ; twin plane = (011); (d)m-ZrO ₂ 之 SADP, Z. A. = [011] 67
Fig. 4-25	50T 在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之(a)TiO 與 m-ZrO ₂ 明視野影像(BFI);(b)TiO 之 EDS 分析光 譜;(c)TiO 之 SADP, Z. A. = [011]; (d) TiO 之 SADP, Z. A. = [110] 68
Fig. 4-26	50T 在經過 1300°C /6hr/Ar 熱處理後(a)TiO 之明視野 影像(BFI);(b)TiO 之 EDS 分析光譜;(c)TiO 之 SADP, Z. A. = [001]; (d) TiO 之 SADP, Z. A. = [011], twin plane = {111} 69
Fig. 4-27	50T 在經過 1300°C /6hr/Ar 熱處理後(a)TiO 與 t-ZrO _{2-x} 之明視野影像(BFI);(b) t-ZrO _{2-x} 之 EDS 分析光 譜;(c)t-ZrO _{2-x} 之 SADP, Z. A. = [111] 70
Fig. 4-28	50T 在經過 1300°C /6hr/Ar 熱處理後(a)TiO 與其周 圍之玻璃相之明視野影像(BFI);(b)TiO 之 EDS 分析 光譜;(c)TiO 之 SADP, Z. A. = [011]; (d)TiO 之 SADP, Z. A. = [001] 71
Fig. 4-29	50T 在經過 1300°C /6hr/Ar 熱處理後(a)TiO 雙晶與其 周圍玻璃相之明視野影像(BFI);(b)TiO 之 EDS 分析 光譜;(c)TiO 之 SADP, Z. A. = [011], twin plane = {111}; (d) TiO 之 SADP, Z. A. = [001] 72
Fig. 4-30	5T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後(a)c-ZrO ₂ 之明視 野影像(BFI);(b) c-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜;(c) c-ZrO _{2-x} 之 SADP, Z. A. = [011] 73
Fig. 4-31	5T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後(a)t-ZrO _{2-x} 之明視 影像(BFI);(b) t-ZrO _{2-x} 之 EDS 分析光譜;(c) t-ZrO _{2-x} 之 SADP, Z. A. = [001]; (d) t-ZrO _{2-x} 之 SADP, Z. A. = [111]

	74
Fig. 4-32	5T 在經過 1500°C/6hr/Ar 熱處理後(a)t-ZrO ₂ 與 m-ZrO ₂ 共存之明視野影像(BFI);(b) t-ZrO ₂ 與 m-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜;(c) t-ZrO ₂ 與 m-ZrO ₂ 之 SADP, Z. A. = [011] _{t-ZrO₂} // [011] _{t-ZrO₂}	75
Fig. 4-33	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 之相圖	76
Fig. 4-34	5T 在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後(a)t-ZrO ₂ 與 TiO 共存之明視野影像(BFI);(b) TiO 之 EDS 分析光譜;(c) t-ZrO ₂ 與 TiO 之 SADP, Z. A. = [111] _{t-ZrO₂-x} // [011] _{TiO} ; (d) TiO 之 microdiffraction pattern, Z. A. = [011]	77
Fig. 4-35	5T 在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後(a)TiO、m-ZrO ₂ 與 t-ZrO ₂ 共存之明視野影像(BFI);(b) TiO 之 EDS 分析光譜;(c) TiO 之 SADP, Z. A. = [001]	78
Fig. 4-35	5T 在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後(d)m-ZrO ₂ 之 SADP, Z. A. = [001];(e) t-ZrO ₂ 之 SADP, Z. A. = [001]	79



第一章 前言

鈦金屬是地殼中蘊藏量第四豐富的金屬，僅次於鋁，鐵和鎂，在地殼表面含量約有 0.6%^[1]，金屬元素鈦為週期表上第四週期IV-a 族原子序 22 的過渡元素，原子量 47.9 比重約 4.51g/cm³，介於鋁(2.7g/cm³)及鐵(7.8g/cm³)之間。鈦為一種低密度高熔點(1668°C)金屬，耐蝕性佳，比重輕，藉由添加元素及變形處理，可大幅提高其強度，由於鈦擁有優異的防蝕能力與生物的相容性，而且鈦的比重介於鐵鋁之間，熱膨脹係數比鋼小，比強度比鋼高，因此使用的範圍極為廣泛，為最佳的結構材料之一。



由於上述優良性質，鈦被廣泛應用於各項工業，諸如航太工業的渦輪引擎壓縮段葉片，化學工業的耐腐蝕材料，醫療工業的人工骨骼，汽車工業的零件及民生工業的日常用品，例如眼鏡及自行車零件、運動器材、高爾夫球頭及裝飾品等。另外在高科技及國防工業上也有許多應用，例如超導體、火箭、新式飛彈、潛艇以及飛機零件^[2]。

鈦合金一直受矚目，不管是在熔煉或者是鑄造方面，由於鈦合金在液態時為一活性極強金屬，其活潑的化學性對鑄造時金屬的流動性、陶模的抗蝕性以及產品的品質影響很大，而液態型態的鈦可以很快地將

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。鈦合金在高溫融熔狀態下，化性活撥，若直接與坩鍋接觸，容易與坩鍋產生劇烈反應，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)，以水冷式銅坩鍋盛裝鈦溶液，在銅坩鍋上形成凝固層，以保護銅坩鍋。

在多種鈦合金鑄造技術中，精密鑄造逐漸發展成為鈦合金生產技術之主流，提供最高表面品質與產品性能之鈦鑄件。以鈦合金的精密鑄造而言，由於融熔鈦合金的活性很高，易與陶模發生化學反應，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，鈦金屬於高溫時對氧的親合力很大，氧含量的增加大幅增加反應物的發生，在鑄件與模具接觸的表面會形成一層硬化層，此硬化層為鈦鑄件表面富含氧的影響區，其延性、硬度和微觀組織皆異於內部組織。

長久以來研究人員不斷地尋找穩定的陶模材料，但也因為鈦的活性大，鈦合金在熔煉時，液態型態的鈦幾乎會和氧化物坩鍋發生反應，在鈦表面形成 α -case，再利用噴砂法將 α -case 去除；至今研究鈦和氧化物坩鍋之間的反應，除了在鈦側產生 α -case 之外，是否有新的

析出物在陶瓷坩鍋側，反應機構為何，都是值得探討的課題。本實驗研究鈦與氧化鋯(PSZ-3Y)之間的反應。利用 X-ray 繞射儀、掃描式電子顯微鏡、電子微探儀(EPMA)、掃描穿透式電子顯微鏡及能量分散光譜儀(STEM/EDS)，觀察介面之反應。



第二章 原理與文獻回顧

2.1 鈦與鈦合金

金屬元素鈦為週期表上第四週期IV-a族原子序22的過渡元素，原子量47.9 比重約 4.51g/cm^3 ，熔點 1668°C ，熱傳導係數 $0.16\text{cal}\cdot\text{cm}/\text{sec}^\circ\text{C}$ 。鈦有兩種同素異構狀態，即結晶結構分別為 α 相及 β 相兩種。當溫度低於 833°C 時其結構轉為六方最密堆積(hexagonal close packed)之 α 相，兩者的轉變溫度(transition temperature)為 833°C ，如 Fig. 2-1^[3]所示，晶體結構上的改變如 Fig. 2-2 所示。



比較純鈦與其他材料的主要物理性質，可見純鈦的特色是熔點高，比重介於鐵與鋁之間，熱膨脹係數與楊氏模數比鋼小，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。

由於不同合金元素的添加，將鈦大致上可分為以下四種，其物理與機械性質各有不同：

(一) 商業純淨(cp)級

此種純鈦主要優點為抗蝕性強，但強度較差。

(二) α 或近 α 相合金

此種合金抗高溫潛變性強且焊接性好，但鍛造性較差。

(三) β 相合金

此種合金主要是加入了多量之 β 相穩定元素而造成。其鍛造性良好，但密度較高且韌性即抗潛變性差。

(四) α 及 β 混和相合金

此類合金含有 α 相及 β 相穩定元素，此種合金可經由固溶時效處理來增加強度，由於強度好被採用的程度也最為廣泛。

至於添加不同的合金對於相轉換溫度有著不同的影響，一般可將所添加的合金元素分為 α -stabilizers、 β -stabilizers 和 eutectoid-system 元素三種，如 Fig. 2-3^[4] 所示：

α -stabilizers:

是指提高 α 到 β 的轉換溫度，如此將有利於 α -Ti 合金的形成，

此類元素包含:Al、Ga、Ge、C、N、O 等。

β -stabilizers:

會降低 α 到 β 的轉換溫度，如此將有利於 β -Ti 合金的形成，此

類元素包含:Mo、Va、Ta、Co 等元素。

eutectoid-system elements:

會和鈦形成共晶系統，大大降低純態的相轉換溫度，此類元素

包含 Mg、Fe、N、Cu。

從上述得知，鈦合金可分為 α 或 β 的單相合金或由兩相構成的合金。一般而言，兩相合金的強度比純鈦大，高溫性質良好，疲勞強度，潛變特性優良，耐蝕性也不大會降低。但是這種合金，從變態點以下急冷時會變脆弱，所以熔接困難。反之 α 或 β 的單相合金對熔接有利。單相合金中，屬於 α 相的含鋁鈦合金，其比重小，具有優良的潛變特性和耐氧化性。但是 α 相合金的缺點是延展性不良，冷溫加工比較困難。 β 的單相合金，雖然延展性好，適合製造薄板，且高溫強度大，但是耐氧化性較差。



2.2 氧化鋯之介紹^{[5][6]}

氧化鋯為同素異構物 (polymorph)，在室溫時結構為單斜晶相 (monoclinic)，溫度升高至 1170°C 由單斜晶轉變為正方晶相 (tetragonal)，升至 2370°C 再由正方晶相轉變為立方晶相 (cubic)，於 2680°C 溶解為液相，結構之轉變如 Fig. 2-4 所示。在冷卻過程正方晶相轉變為單斜晶相為麻田散體反應，會造成 3% 異方性體積變化，造成不可避免的破裂^[7]，因此較無使用價值；也無法使用退火方式消除轉換所產生的應變能^[8]。因此通常會加入安定劑，使高溫的立方及正方晶像能被安定於室溫。

2.3 鈦與氧化鋯反應

以傳統的複合材料(composite materials)應用而言，陶瓷材料具有較佳之高溫強度、硬度、化學穩定性及抗腐蝕性等優點，而且其密度低。但是，陶瓷材料的韌性太低及強度分散等特徵，導致在分析此材料的可靠性及壽命預估上，不能作正確的評估。相對的，金屬材料具有良好的延性、韌性及高的再現性，但其缺點為較低的高溫強度。為了結合上述兩種材料的優點，金屬/陶瓷複合材料的研究已被陶瓷及冶金學家所重視。



PSZ-3Y(Partially Stabilized Zirconia)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之以陶瓷鋼鐵(ceramic steel)^[9]之名，後來證實乃是有 $t \rightarrow m$ 的 martensitic 相變化存在的緣故。在 PSZ 中添加氧化物，如 CaO、MgO 以及 Y_2O_3 ^[10] 已知能夠得到優異的韌化機構，那麼添加金屬又如何呢？

1956 年 Weber 等人^[11-15]進行了這方面的研究。其中 Ti 與 Zr 在高溫時皆以體心立方(β)相存在；而以 hexagonal(α)相存在於低溫，(Ti 在 890°C 由 $\alpha \rightarrow \beta$ ，Zr 在 850°C 由 $\alpha \rightarrow \beta$)；Ti 與 Zr 的熔點分別為 1670°C 及 1860°C ； α -Ti 的晶格常數 $a=2.950\text{\AA}$ ， $c=4.686\text{\AA}$ ， $c/a=1.588$ ； α -Zr

的晶格常數 $a=3.232 \text{ \AA}$ ， $c=5.147 \text{ \AA}$ ， $c/a=1.592$ ；兩種材料對氧極具親和力^[16]，足見 Ti 與 Zr 極相似。Shunk 認為 Zr-Ti 系統在固相和液相均能完全互溶。但在 Ti-ZrO₂ 系統，Ruh^[17] 實驗量測得知，在常溫時 Ti 在 ZrO₂ 中之飽和溶解度約為 4at%Ti，而 ZrO₂ 在 Ti 中之飽和溶解度約為 10 at% ZrO₂。

當 Ti 之含量未超過飽和溶解度時，其燒結效果及抗熱震能力並無顯著改變，而當含量超過飽和溶解度時燒結效果及抗熱震能力均有顯著改變。Ruh^[18] 更進一步提出此乃因 Ti 形成了” liquid phase” 填補了孔洞(pore)。而 Ti 之加入並未使 ZrO₂ 中 t→m 之 martensitic 相變化被抑制，然而卻能在經過反覆溫度轉換而無裂縫(crack)產生。Weber^[19-20] 等人的研究指出，在 Ti 含量 15 at%Ti 時經過真空燒結後，為一 crack-free 的堅硬材料，且空孔率(porosity)低，尤其有極佳之抗熱震能力，Weber^[19-20] 等人認為這可能是：

- (1) 金屬 Ti 的添加增加了材料本身的熱傳導性，降低了溫度梯度(temperature gradient)而降低了熱應力條件(thermal stress condition)。
- (2) 超過飽和溶解度的 Ti 在冷卻過程中析出在基材中，而其塑性變形的能力吸收了 ZrO₂ 由 t→m 之體積變化(而在 Ruh

的研究中發現在 Ti 含量 5at%~15 at%之熱傳導明顯優於 ZrO₂，其認為這乃是金屬相存在之故；而在 Ti 含量 30at% 時熱傳導反而將低，Ruh 認為是 bulk density 降低所造成的。

其後在 Arias^[21]等人的研究中指出，在 Ti 含量 15 at%之 Ti+ZrO₂ 系統中，其認為 Ti 之加入將使 ZrO₂ 晶粒成長(grain growth)受到抑制，所以可提升抗熱震能力，而在不同 Ti 含量時又有和差別，能否藉由微觀結構(microstructure)的分析得到確認。而最令吾人感到興趣的是由不同 Ti 含量之 Ti+ZrO₂ 其混體在燒結過程中之介面反應。



第三章 實驗步驟

3.1 試片的製備

(1)配粉:

以商用的 PSZ-3Y 及金屬粉末 Ti，溶劑:乙醇，加入 1wt%的黏結劑 (binder):PVA，然後得依比例量秤之粉末加入溶劑中，裝入研磨罐及研磨球後，進行球磨(ball mixing)約 10 小時。將漿料到入燒杯中，置於 hot plate 上，蒸發及攪拌 4~5 小時，至黏稠狀後，在放入烤箱(ovan) 中 150°C 烘乾，待粉體完全烘乾龜裂後，所得之粉末裝罐後，上下左右連續搖晃半小時，進行簡易之造粒(granulation)，這可以增進粉體本身之流動性，實驗所需之粉體即得。(Fig 3-1)



(2)壓胚:

試片之成形以 dry pressing 為之，模具之徑度及壓力為:

徑度	壓力	(負荷)
0.59in(1.5cm)	6570~7670psi	6000~7000lbs

壓胚時應注意粉體在模具內需整平，以避免壓胚後生胚密度分佈不均。

(3)燒結:

本實驗欲進行之熱處理條件為在 1300°C、1400°C 及 1500°C 持溫 6 小

時，過程中，管形爐抽真空再通入一大氣壓氬氣並重覆三次後開始加熱，加熱過程中通入一大氣壓氬氣當保護氣氛，以升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，降溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 進行不同溫度相同時間的熱處理，冷卻至室溫取出試片。

3.2 分析用試片之製備

以慢速切割機切取試片，分別製作 EPMA、X-ray 及 TEM 所需之試片。

(1) EPMA 試片切割為 $14\text{m}\times 14\text{mm}\times 2\text{mm}$ 尺寸，背向散射電子成像影像(BEI)

試片以製備金像試片的標準程序加以研磨拋光，並以快速鍍碳機

在試片表面鍍碳，以避免試片表面電荷累積，影響成像。

(2) X-ray 試片製作過程與 SEM 相同，但不需鍍碳。

(3) TEM 試片尺寸為 $3\text{m}\times 3\text{mm}\times 1\text{mm}$ ，並使用 minimat 磨至 $80\ \mu\text{m}$ 以下，以 AB 膠將試片黏附於銅環上，使用 PIPS(precision ion polishing system, gatan model691)製作薄區。

3.3 分析儀器

本實驗欲以 X-ray 繞射儀、穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)以及電子微探儀(EPMA)研究鈦金屬與 PSZ-3Y 系統，藉由改變鈦所佔之含量，在經過燒結熱處理後觀察其微觀結構。

3.3.1 X-ray 繞射儀分析

利用 x-ray 繞射儀(Siemens model 5000) , 對試片表面做繞射分析, 以鑑定結晶相之相別。設定電壓為 50kV, 電流為 200mA, 以 Cu 靶 ($CuK_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$)產生之射線經過 Ni-filter 濾波後, 在試片表面進行 $5^{\circ} \sim 15^{\circ}$ 之掃描, 掃描速度為每分鐘 10 度, 每隔 $2\theta = 0.01^{\circ}$ 自動記錄 x-ray 強度。將獲得之圖形與 PCPDF 相互比對, 以判定相別。

3.3.2 電子微探儀(EPMA)

利用電子微探儀之背向電子散射影像觀察試片的微觀組織, 並對 Ti、Zr、O 及 Y 做元素之 x-ray mapping, 以觀察其分佈情形。EPMA 操作電壓為 20 kV。使用 Ion coater 在試片表面鍍上一層碳, 為避免在觀察試片時產生電荷累積放電效應。

3.3.3 掃描穿透式電子顯微鏡(STEM/EDS)

為了要詳細的觀察 ZrO_2 與 Ti 反應後的微觀結構, 而穿透式電子顯微鏡(TEM)有好的解析度, 並可做 EDS 成分分析, 以及以電子束繞射分析結晶相的晶體結構, 是微觀結構的鑑定工作最有力的工具之一。所以本實驗以穿透式電子顯微鏡(Model 2000FX, JEOL, Tokyo, Japan)以明視野像(Bright Field Image, BFI)以及暗視野(Central Dark

Field Image, CDF) 觀察微觀組織及以擇區繞射 (Selected Area Diffraction Pattern, SADP) 作為鑑定相的依據，能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 鑑定各個相的組成元素。



第四章 結果與討論

4.1 X-ray 繞射分析:

利用 X-ray 繞射儀在試片表面進行 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 的掃描，掃描速度為 $10^{\circ}/\text{min}$ ，每隔 $2\theta=0.01^{\circ}$ 自動紀錄 x-ray 強度。分別對純鈦及 PSZ 以及兩者依不同原子比混合經過熱處理後之試片做 x-ray 繞射分析以鑑定其結晶相。

Fig. 4-1 與 Fig. 4-2 為分別對 CP-Ti 及 PSZ 做繞射之 X-ray 繞射圖形，顯示 CP-Ti 為 hexagonal 結構之 α -Ti，氧化鋯為 tetragonal 與 monoclinic 的結構。



Fig. 4-3 為 5T、50T 與 90T 在 $1500^{\circ}\text{C}/6\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後之 X-ray 繞射圖形，如圖中所示在 5T-1500 發現 cubic、tetragonal 以及 monoclinic ZrO_2 的生成但並無 Ti 的發現。在 50T 之繞射分析結果發現有 cubic、tetragonal、monoclinic ZrO_2 以及 α -Zr，但是 tetragonal ZrO_2 的峰值位置(peak)在與 5T 相較之下會有向左偏移的現象發生，理應是鈦固溶至 ZrO_2 的晶格內。根據 Bragg condition $2d\sin\theta=n\lambda$ 當 θ 減小時則 d spacing 增加，所以是因為固溶效應以致於晶格膨脹(lattice expanded)，這點在 x-ray 繞射分析中便可得到

驗證。Ti 與 ZrO_2 在經過 $1500^\circ C$ 高溫擴散反應，氧化鋯會因缺氧形成缺氧氧化鋯，在冷卻時缺氧氧化鋯會分解成 hexagonal 結構的 α -Zr 析出以及 cubic 結構的 ZrO_{2-x} 。但是 cubic 的峰值位置會與 tetragonal 相互重疊，所以須利用電子顯微鏡做這方面的驗證以確認在 $1500^\circ C$ 時會否有 cubic 以及 tetragonal ZrO_2 的存在。90T 的 x-ray 繞射分析結果發現 α -Ti 以及 $Y_2Ti_2O_7$ ，但在與 5T、50T 比較後發現無任何的 ZrO_2 存在。不過其中值得注意的是另一新相 $Y_2Ti_2O_7$ 的發現， $Y_2Ti_2O_7$ 的存在主要是因為 ZrO_2 -3Y 全數固溶至鈦中，而鈮在鈦中的溶解度卻非常的有限，經冷卻後以 $Y_2Ti_2O_7$ 形式析出。經 PCPDF 鑑定 $Y_2Ti_2O_7$ 為 cubic 結構 space group 為 $Fd3m$ 。



Fig. 4-4 為 5T、50T、90T 試片在經過 $1400^\circ C/6hr/Ar$ 熱處理後之 X-ray 繞射圖形，如圖中所示，在 5T-1400 除了發現 tetragonal 以及 monoclinic ZrO_2 還有 α -Ti 之外，還發現到 TiO。TiO 的發現與 Lin^[22] 所發現的實驗結果相同。50T 的試片在與 5T 相較之下 ZrO_2 同樣地會以 tetragonal、monoclinic 以及 α -Zr 的形式出現而鈦亦是以 α -Ti 和 TiO 的型式出現。90T 的繞射分析結果主要是以 α -Ti 為主，並無任何結構 ZrO_2 的發現。

Fig. 4-5 為 5T、50T 與 90T 在 1300°C /6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形，如圖中所示，在 5T-1300 的繞射分析中 ZrO₂ 同樣地會以 tetragonal、monoclinic 形式出現而鈦亦是以 α -Ti 和 TiO 的型式出現。在 50T 的繞射分析中，其 ZrO₂ 及鈦的生成相與 5T 相較之下並無差別，不同的是因固溶效應造成峰值位置有偏移的現象。90T 的試片在 1300°C 仍然是以 α -Ti 為主，並無任何結構 ZrO₂ 的發現。

Fig. 4-6 為 5T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形，如圖中所示在 1500°C 時 monoclinic ZrO₂ 的峰值強度明顯低於 1400°C 代表 tetragonal ZrO₂ 轉變為 monoclinic ZrO₂，且在 1400°C 時有 TiO 的生成。而 1300°C 的繞射圖形則與 1400°C 相似，唯峰值位置因固溶有偏移的現象。由圖中可得知在 1500°C 時之 monoclinic 比 1300°C、1400°C 減少，有可能是 TiO 固溶入 ZrO₂ 中造成安定的效果。

Fig. 4-7 為 50T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形，如圖中所示在 1300°C 時 tetragonal ZrO₂ 的峰值強度轉弱取而代之的是 monoclinic ZrO₂ 的峰值強度增強，此現象在 Fig. 4-6 中亦有觀察到，這更加證明 t→m 的存在。

Fig. 4-8 為 90T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形，如圖中所示除了在 1500°C 有新相 $Y_2Ti_2O_7$ 的發現之外在 1300°C 以及 1400°C 只觀察到 α -Ti 並無發現任何結構的 ZrO_2 。



4.2 EPMA/X-ray Mapping 分析結果:

4.2.1 5T-1500(5at%Ti, 95at%PSZ-3Y 經 1500°C /6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-9 (a)為 5T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之背向散射電子影像(BEI)。圖中黑色部分為 Ti，白色部分為 ZrO₂。造成 Ti 為長條型之原因為粉體在壓胚時受到壓力所造成。在圖中 Ti 周圍有暗灰色的情況，該是 Ti 向外擴散所造成。由 Fig.4-9 (b)Ti 元素之 x-ray mapping; Fig.4-9 (c)Zr 元素之 x-ray mapping ; Fig.4-9 (d)O 元素之 x-ray mapping; Fig.4-9 (e)Y 元素之 x-ray mapping，得知 Ti、Zr 及 O 在此條件下都有交互擴散的現象發生，而 Y 幾乎無法擴散進入 Ti 中。



4.2.2 5T-1400(5at%Ti, 95at%PSZ-3Y 經 1400°C /6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-10 (a)為 5T 在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之背向散射電子影像(BEI)。圖中黑色部分為 Ti，白色部分為 ZrO₂。與 Fig.4-9(a)相同，造成 Ti 為長條型之原因為粉體在壓胚時受到壓力所造成。此外，在圖中 Ti 周圍有暗灰色的情況，該是 Ti 向外擴散所造成。由 Fig. 4-10 (b)Ti 元素之 x-ray mapping ; Fig. 4-10 (c)Zr 元素之 x-ray mapping ; Fig. 4-10 (d)O 元素之 x-ray mapping ; Fig. 4-10 (e)Y 元素之 x-ray mapping，得知 Ti 在此條件下確有向外擴散的情

形發生，Zr、O 及 Y 在此條件下擴散現象並不顯著。

4.2.3 5T-1300(5at%Ti, 95at%PSZ-3Y 經 1300°C /6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-11(a)為 5T 在經過 1300°C /6hr/Ar 熱處理後之背向散射電子影像(BEI)。圖中黑色部分為 Ti，白色部分為 ZrO₂。由 Fig. 4-11(b)Ti 元素之 x-ray mapping; Fig. 4-11 (c) Zr 元素之 x-ray mapping; Fig. 4-11(d)O 元素之 x-ray mapping ; Fig. 4-11(e)Y 元素之 x-ray mapping，得知 Ti、Zr、O 及 Y 在此條件下擴散現象並不顯著。



4.2.4 50T-1500(50at%Ti, 50at%PSZ-3Y 經 1500°C /6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-12 (a)為 50T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之背向散射電子影像(BEI)。圖中黑色部分為 Ti，白色部分為 ZrO₂。由 Fig. 4-12(b)Ti 元素之 x-ray mapping ; Fig. 4-12 (c)Zr 元素之 x-ray mapping ; Fig. 4-12 (d)O 元素之 x-ray mapping ; Fig. 4-12 (e)Y 元素之 x-ray mapping，得知在此條件下，Ti、Zr 及 O 在此條件下都有交互擴散的現象發生，而 Y 幾乎無法擴散進入 Ti 中。

4.2.5 50T-1400(50at%Ti, 50at%PSZ-3Y 經 1400°C /6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-13 (a)為 50T 在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之背向散射電

子影像(BEI)。圖中黑色部分為 Ti，白色部分為 ZrO_2 。由 Fig. 4-13 (b)Ti 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-13 (c)Zr 元素之 x-ray mapping; Fig. 4-13 (d)O 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-13 (e)Y 元素之 x-ray mapping，得知在此條件下，Ti、Zr 及 O 在此條件下都有交互擴散的現象發生，Y 幾乎無法擴散進入 Ti 中。

4.2.6 50T-1300(50at%Ti, 50at%PSZ-3Y 經 1300°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-14 (a) 為 50T 在經過 1300°C/6hr/Ar 熱處理後之背向散射電子影像(BEI)。圖中灰色部分為 Ti，白色部分為 ZrO_2 ，而黑色部分為燒結後殘留之孔洞。Ruh *et al.* 進一步指出，當 Ti 含量超過在 ZrO_2 飽和溶解度，且燒結溫度高於 Ti 之熔點時，Ti 形成了 liquid phase 填充了孔洞，而增進了燒結效果。若然燒結溫度到達 Ti 之熔點，但 Ti 含量未達在 ZrO_2 飽和溶解度，或者是 Ti 含量達到在 ZrO_2 飽和溶解度，但燒結溫度未達 Ti 之熔點，均無法獲得良好之燒結效果。在本實驗中燒結溫度均未到達 Ti 之熔點，此為造成試片孔洞之主要原因。由 Fig. 4-14 (b)Ti 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-14 (c)Zr 元素之 x-ray mapping; Fig. 4-14 (d)O 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-14 (e)Y 元素之 x-ray mapping，得知 Ti、Zr、O 及 Y 在此條件下擴散現象並不顯著。

4.2.7 90T-1500(90at%Ti, 10at%PSZ-3Y 經 1500°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-15 (a)為 90T 在經過 1500°C/6hr/Ar 熱處理後之二次電子影像(SEI)。圖中黑色部分為孔洞，具金屬色澤部分為 Ti。造成燒結孔洞的原因之前已有詳述。由 Fig. 4-15 (b)Ti 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-15 (c)Zr 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-15 (d)O 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-15 (e)Y 元素之 x-ray mapping，可得知 Ti、Zr、O 及 Y 元素分布情形。

4.2.8 90T-1400(90at%Ti, 10at%PSZ-3Y 經 1400°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-16 (a)為 90T 在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後之二次電子影像(SEI)。圖中黑色部分為孔洞，具金屬色澤部分為 Ti，白色部分則為 Y。由 Fig. 4-16 (b)Ti 元素之 x-ray mapping; Fig. 4-16 (c)Zr 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-16 (d)O 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-16 (e)Y 元素之 x-ray mapping，可得知 Ti、Zr、O 及 Y 元素分布情形，及 Y 幾乎無法擴散進入 Ti 中。

4.2.9 90T-1300(90at%Ti, 10at%PSZ-3Y 經 1300°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-17 (a)為 90T 在經過 1300°C/6hr/Ar 熱處理後之二次電子影像(SEI)。圖中黑色部分為孔洞，具金屬色澤部分為 Ti，白色部分則

為 Y。由 Fig. 4-17 (b)Ti 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-17 (c)Zr 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-17 (d)O 元素之 x-ray mapping ;Fig. 4-17 (e)Y 元素之 x-ray mapping，可得知 Ti、Zr、O 及 Y 元素分布情形。



4.3 TEM/EDS 分析結果

4.3.1 90T-1500(90at%Ti, 10at%PSZ-3Y 經 1500°C /6hr/Ar 熱處理)

Fig 4.18 (a)為 90T 的試片在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 $Y_2Ti_2O_7$ 與 α -Ti 共存之明視野影像(BFI)，其中值得注意的是 $Y_2Ti_2O_7$ 的生成，此相形成的原因為試片在經過熱處理後 ZrO_2 全數固溶至 Ti 中，而 ZrO_2 中的 Y_2O_3 在 Ti 中溶解度非常低，所以當 Y_2O_3 伴隨著 ZrO_2 固溶至 Ti 中時，很快地就達到過飽和而析出形成 $Y_2Ti_2O_7$ 。Fig 4.18 (b) 為 $Y_2Ti_2O_7$ 之 EDS 分析結果;Fig. 4-18 (c)為 α -Ti 之 EDS 分析結果，定量分析為 75.39at%Ti，6.72at%Zr，17.89at%O，光譜中有 Cu 的峰值，是因為在進行離子剪薄時，Cu 濺鍍在試片表面所造成。表示 α -Ti 中固溶了 Zr 及 O;Fig 4.18 (d)為 $Y_2Ti_2O_7$ 之擇區繞射圖 zone axis=[111]; 4.18 (e)為 $Y_2Ti_2O_7$ 擇區繞射圖 zone axis=[011]; Fig. 4.18 (f)為 α -Ti 擇區繞射圖 zone axis=[011 $\bar{1}$]，由 SADP 分析結果可知 α -Ti 為六方晶相(hexagonal)。

Y_2O_3 為一 cubic 結構，其原子是以 fluorite 的形式排列，但卻是一種缺氧的結構，每四個氧原子會失去一個氧原子，所以 Y_2O_3 是以八個次晶格組成一個完整的晶格，這種結構稱之為 bixbyite。而 $Y_2Ti_2O_7$ 為 fluorite 的衍生結構，其亦是以缺氧的型態存在，且同樣是由八個

次晶格組成一個完整的晶格，但與 Y_2O_3 不同的是 $Y_2Ti_2O_7$ 是每八個氧原子失去一個氧原子，此種結構稱之為 pyrochlore。在 bixbyite 及 pyrochlore 結構中的氧空孔(vacancy)是以 ordered 方式排列，這是造成 bixbyite 與 pyrochlore 是由八個次晶格組成一完整晶格的原因。

探討 $Y_2Ti_2O_7$ 形成的原因，根據以上所述 Y_2O_3 為一缺氧結構，所以在其晶格中有 4 個 Y 原子以及 6 個 O 原子，而 Y_2O_3 在 Ti 中的溶解度非常低，所以當 Y_2O_3 伴隨著 ZrO_2 固溶至 Ti 中時，很快地就達到過飽和而析出形成 $Y_2Ti_2O_7$ 。其中 Ti 是以兩個 Ti^{+4} 取代兩個 Y_2O_3 中的 Y^{+3} ，但欲維持電中性，所以必須伴隨 O^{-2} 的固溶，形成 $Y_2Ti_2O_7$ 。所以其反應方程式 $Y_2O_3 + 2TiO_2 \rightarrow Y_2Ti_2O_7$ 。 $Y_2Ti_2O_7$ 為 pyrochlore 結構 space group 為 $Fd3m$ ，晶格常數為 fluorite 的兩倍，其晶體結構可由 Fig. 4-18(d)~ Fig. 4-18(e) 的擇區繞射圖中獲得證實。

Fig. 4.19 (a) 為 90T 在經過 $1500^\circ C / 6hr / Ar$ 熱處理後之 (a) $Y_2Ti_2O_7$ 與 α -Ti 共存之明視野影像(BFI)，圖中所示 $Y_2Ti_2O_7$ 是以 intragranular 的型態存在於 α -Ti 上，其形成原因為當析出物自基材中析出時，為降低析出物/基材間之介面能(interfacial energy)，粒徑較大之析

出顆粒會成長，而粒徑較小之析出顆粒則會併入粒徑較大之析出顆粒中，此種現象稱為 Ostwald Ripening effect，有別於 Fig 4.18 (a) $Y_2Ti_2O_7$ 是以 intergranular 存在。Fig. 4.19 (b) 為 $Y_2Ti_2O_7$ 之 EDS 分析結果。

4-3.2 90T-1400(90at%Ti, 10at%PSZ-3Y 經 1400°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-20 (a) 為 90T 在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後之 β' -Ti 與 tetragonal- ZrO_{2-x} 共存之明視野影像(BFI)，其中具長條狀結構者即為 β' -Ti。Fig. 4-20 (b) 為 β' -Ti 之 EDS 分析結果，其成份為 57.86 at% Ti，30.71 at% Zr，11.43 at% O；Fig. 4-20 (c) 為 t- ZrO_{2-x} 之 EDS 分析結果 36.22at%Zr，59.47 at%O，4.31 at%Y，光譜中有 Cu 的峰值，是因為在進行離子剪薄時，Cu 濺鍍在試片表面所造成。Fig. 4-20 (d) 為 β' -Ti 之 擇區繞射圖，Z. A. = [021]；Fig. 4-20(e) β' -Ti 之 擇區繞射圖，Z. A. = [111]；Fig. 4-20(f) 為 t- ZrO_{2-x} 之 SADP，Z. A. = [011]。由擇區繞射圖分析可知長條紋結構晶體結構為斜方晶相 (orthorhombic)；綜合以上 EDS 分析及 SADP 繞射分析結果，可明顯得知長條紋結構為斜方晶相之 β' -Ti(Zr, O)。而在 90T-1400 中 ZrO_2 並未如同 90T-1500 般全數固溶至 Ti 中，仍會有少量的 tetragonal 結構缺氧氧化鋯存在，造成缺氧的主因係 Ti 對氧有非常高的親合力，

以致於 ZrO_2 中有部分的氧會固溶至 Ti 內形成 ZrO_{2-x} 。由 EDS 分析光譜與 SADP 繞射分析結果可確認其為 tetragonal 之缺氧氧化鋯。由 Fig. 4-20(f)之 SADP 圖，發現繞射點旁有小點出現，而這些小點為超晶格點(superlattice)。造成超晶格點出現的原因為缺氧導致繞射不符合結構因子法則，因此造成超晶格點產生。

根據 Fig. 4-21 Domagala et al. 所提出 Ti-ZrO₂ 相圖， β -Ti 於高溫時出現，在冷卻的過程中會轉變為 α -Ti。由 Bendersky^[21] et al. 指出在 Ti-Al-Nb 合金系統中，發現體心立方 β -Ti 會大量固溶 Al 及 Nb，造成晶格扭曲(lattice distortion)或原子結構改變而有可能產生斜方結構之 β' -Ti。由實驗結果很明顯地發現 Ti 固溶大量的 Zr 及 O，並未完全轉變為 α -Ti，而是轉變成 β' -Ti。

Welscht and Bunk^[23] et al. 也提出，Ti 與 O 作用，造成變形機制(deformation mechanism)，其滑動(slip)由稜柱狀(prismatic)滑移平面轉變為錐面狀(pyramidal)滑移平面，進而提高其強度及楊氏係數。同時，由於氧佔據間隙的位置(interstitial site)而提高其 β -transus 的轉換溫度，使得 α 相區域變大。但是 90T 經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後，在 $\alpha + \beta$ 相區時已固溶大量的 Zr 及 O 造成

晶格嚴重扭曲，導致結構改變為 orthorhombic 之 β' -Ti，且 Zr 元素為 β 相穩定元素並大量固溶至 Ti 中。所以，雖然 O 元素為 α 相穩定元素，仍無法使 β -Ti 完全轉變為 α -Ti。

Fig. 4-22 (a) 為 90T 在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後之 Ti_2ZrO 自 α -Ti 基地中析出之明視野影像(BFI)。擇區繞射分析 α -Ti 與 Ti_2ZrO 兩個相發現有兩組 pattern 重疊在一起，而其方位關係如 Fig. 4-24(c) 擇區繞射顯示 zone axis= $[0001]_{\alpha\text{-Ti}} // [001]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ， $(0\bar{1}10)_{\alpha\text{-Ti}} // (110)_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ；Fig. 4-24(d) zone axis= $[\bar{1}2\bar{1}]_{\alpha\text{-Ti}} // [112]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ 。Fig. 4-24 (b) 為使用 SADP 圈選 orthorhombic 繞射點所產生之暗視野影像(DFI)，其中長條紋狀的亮區即為斜方晶相(orthorhombic)之 Ti_2ZrO ，暗區為六方晶相(hexagonal)之 α -Ti，所以由暗視野影像即可證明長條狀之析出物為斜方晶相(orthorhombic)之 Ti_2ZrO 。

根據 Fig. 4-21 Domagala et al. 所提出 Ti-ZrO₂ 相圖，當 ZrO₂ 固溶於 Ti 中超過 20at% 以上，會有 α -Ti(Zr, O) 的固溶體產生，當冷卻時會有 (TiZr)₃O 析出。根據 Lin and Lin^[24] 所述 Ti 與 ZrO₂ 在 1750°C 之介面反應下，融溶鈦可溶解 ZrO₂ 並形成 α -Ti(Zr, O)，而在冷卻的過程中， Ti_2ZrO 會從 α -Ti 中析出，結構上也從六方晶相(hexagonal)

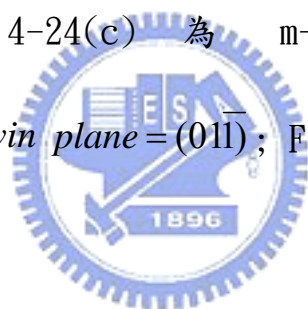
轉變為斜方晶相(orthorhombic)，但是 Ti_2ZrO 是從液相中產生，或者是從固相中產生並不確定。而本實驗在 $1400^{\circ}C$ 低於鈦熔點下仍發現 Ti_2ZrO 會從 $\alpha-Ti$ 中析出，因此可證明 Ti_2ZrO 是從固相中析出而產生。 Ti_2ZrO 從 $\alpha-Ti$ 中析出的主要原因為 Ti 金屬在高溫冷卻時，由 $\beta-Ti(Zr, O)$ 轉變為 $\alpha-Ti (Zr, O)$ ，而在 $\alpha-Ti(Zr, O)$ 中當 Zr 及 O 固溶達到飽和時，即以 Ti_2ZrO 析出。

析出形狀為長條狀主要原因是介面接合方式不同所產生，如 Fig. 4-23 所示，當 Ti_2ZrO 成長時， Ti_2ZrO 的 A 面和 $\alpha-Ti$ 接合方式為半整合性邊界(semi-coherence interface)，造成 mobility 較低，故成長較慢； Ti_2ZrO 的 B 面和 $\alpha-Ti$ 接合方式為非整合性邊界(incoherence interface)，造成 mobility 較高，故成長較快，所以析出形狀為長條狀。

4.3.3 50T-1500(50at%Ti, 50at%PSZ-3Y 經 $1500^{\circ}C/6hr/Ar$ 熱處理)

Fig. 4-24 (a)為 50T 在經過 $1500^{\circ}C/6hr/Ar$ 熱處理後之 monoclinic ZrO_2 、tetragonal ZrO_2 與 $\alpha-Ti$ 共存之明視野影像(BFI)。根據 Teng^[25] *et al.* 的實驗結果顯示，當 Ti 所佔比例增加時，monoclinic ZrO_2 生成的比例亦會隨之提升。這是因為 Ti 與 ZrO_2 的熱膨脹係數不同造

成在高溫時 Ti/ZrO₂ 的界面處有介面應力(interfacial stress)的存在，而此拉應力有助於 tetragonal ZrO₂ 轉變為 monoclinic ZrO₂，若欲避免此情形發生則必須提高 ZrO₂ 中安定劑的含量。在 Fig. 4-24 (a) 中之 α -Ti 中有因受到介面應力作用而塑性變形(plastic deformation)產生的差排(dislocation)存在，另一側的 ZrO₂ 亦因受到應力作用而有助於 t-ZrO₂→m-ZrO₂。Fig. 4-24 (b)為 m-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜，其定量結果為 33.46 at%Zr，61.46 at%O，5.08 at%Y，光譜中有 Cu 的峰值，是因為在進行離子剪薄時，Cu 濺鍍在試片表面所造成。Fig. 4-24(c) 為 m-ZrO₂ 之 SADP, Z. A. = $[011]_{m-ZrO_2} // [001]_{t-ZrO_2}$; *twin plane* = (011); Fig. 4-24 (d)為 m-ZrO₂ 之 SADP, Z. A. = [011]。



4.3.4 50T-1400(50at%Ti, 50at%PSZ-3Y 經 1400°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-25 (a)為 50T 在經過 1400°C/6hr/Ar 熱處理後之 TiO 與 monoclinic ZrO₂ 共存之明視野影像。如圖中所示 TiO 的發現與 Lin et al. 之實驗結果相符合，且在 TiO 周圍之 ZrO₂ 皆為單斜晶相(monoclinic)，此現象與前述 Teng et al. 所提出之介面應力(interfacial stress)有助於 t-ZrO₂→m-ZrO₂ 的結論亦相符合。Fig. 4-25 (b)為 TiO 之 EDS 分析結果，顯示 TiO 亦固溶了 ZrO₂。Fig. 4-25

(c) 為 TiO 之 SADP, Z. A. = [011]; Fig. 4-25(d) 為 TiO 之 SADP, Z. A. = [110]。由以上 TiO 之 SADP 繞射分析可確知 TiO 為 NaCl 結構。

4.3.5 50T-1300(50at%Ti, 50at%PSZ-3Y 經 1300°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-26 為 50T 在經過 1300°C/6hr/Ar 熱處理後 TiO 之明視野影像。Fig. 4-26 (b) 為 TiO 之 EDS 分析結果，顯示 TiO 亦固溶了 ZrO₂。在圖中所觀察到 TiO 為 NaCl 的雙晶(twin)結構，由 Fig. 4-26 (c) 為 TiO 之 SADP, Z. A. = [001]; Fig. 4-26 (d) 為 TiO 之 SADP, Z. A. = [011], twin plane = {111}，可確認 TiO 在此為 NaCl 之雙晶(twin)結構。

雙晶的形成有兩種不同的模式，一種是塑性變型模式的機械雙晶(mechanical twins)或變形雙晶(deformation twins)，而另一種則是相變化的基本型式之一的麻田散體反應(martensitic transformation)。和滑移相同，雙晶的發生是施加外力的結果。在這兩種情況中，原子在母相的有限結晶體積中重新排列。塑性變形雙晶化中，在剪力作用下，晶格發生局部剪切，排列成新的結晶取相，即原子雖重新排列，但仍具相同結晶構造，而使剪變區和非剪變區互

為鏡像，此剪變區即為雙晶，而做為鏡子之對稱平面稱為雙晶平面 (twinning plane)。在塑性變形後退火也會形成雙晶，此類雙晶稱為退火雙晶 (annealing twins)。退火雙晶一般較變形雙晶來的寬大且平直。對低疊差能的材料而言，容易觀察到退火雙晶，因為疊差能小使擴展差排之疊差平衡寬度增加，不易合併成全差排，因而在應變硬化或遇到障礙物時，不易進行橫滑移，此將使差排在主滑移面上迅速累積，利用局部高應變處即可形成雙晶核，退火時經由原子擴散，雙晶邊界之移動形成寬大平直的退火雙晶。在麻田散體反應中不僅生成新方向，而且形成截然不同的晶體結構。在 Fig. 4-26 中之 TiO 並無結構上的改變，僅是原子重新排列複製原來的結晶結構，所以 TiO 雙晶的形成原因為受到介面應力作用在退火過程中產生的退火雙晶，而非麻田散體雙晶。

Fig. 4-27(a) 為 50T 在經過 $1300^{\circ}\text{C}/6\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後 TiO 與 $t\text{-ZrO}_{2-x}$ 之明視野影像。在圖中可了解 TiO 的形成即是造成氧化鋯缺氧的原因。Fig. 4-27 (b) 為 $t\text{-ZrO}_{2-x}$ 之 EDS 分析結果，其定量結果為 33.49at%Zr, 56.72 at%O, 9.79 at%Y; Fig. 4-27 (c) 為 $t\text{-ZrO}_{2-x}$ 之 SADP, Z. A. = [111]。在 SADP 繞射圖中造成超晶格點出現的原因為缺氧導致繞射不符合結構因子法則，因此造成超晶格點產生。

Fig. 4-28 (a)為 50T 在經過 $1300^{\circ}\text{C}/6\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後，TiO 與其周圍之玻璃相之明視野影像。Fig. 4-28 (b)為 TiO 之 EDS 分析結果，在 EDS 光譜中顯示 TiO 當中固溶了 ZrO_2 但並無發現 Y 之峰值。Fig. 4-28 (c)為 TiO 之 SADP, Z. A. = $[011]$; Fig 4-28 (d)為 TiO 之 SADP, Z. A. = $[001]$ 。在圖中值得注意的是 TiO 周圍的層狀玻璃相，根據 Matsui^[26] *et al.* 以及 Young^[27] *et al.* 之實驗結果顯示， Y_2O_3 在高溫時會發生溶質偏析的現象， Y_2O_3 會偏析在 ZrO_2 晶界使晶粒中央的 Y_2O_3 濃度降低進而造成安定化效用的減弱，有助於 cubic 轉變為 tetragonal; tetragonal 轉變為 monoclinic。再者根據 Brandon^[28] *et al.* 的實驗結果顯示 ZrO_2 粉末中的微量雜質在高溫時會以融熔狀態偏析在晶界處，冷卻至室溫時即以玻璃相的型態呈現。綜合前述，在 50T 經過 $1300^{\circ}\text{C}/6\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後，Ti 氧化成 TiO 時根據 EDS 分析顯示有 ZrO_2 的固溶，但並無發現 Y 之峰值，所以在 ZrO_2 固溶至 TiO 時其中的 Y_2O_3 並不會隨之擴散入 TiO，加上 Y_2O_3 會偏析在 ZrO_2 晶界以及粉末中之微量雜質會在晶界處形成玻璃相，以致於形成 Fig. 4-28 (a)中所示有一層玻璃相包覆在 TiO 的四周。

然則在 50T 在經過 $1400^{\circ}\text{C}/6\text{hr}/\text{Ar}$ 以及 $1500^{\circ}\text{C}/6\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後，並無發現如同 50T-1300 中有玻璃相的生成。此為晶粒成長所造成，

在 1400°C 以及 1500°C 時晶粒成長造成玻璃相厚度縮減抑或在較高溫度時物質之溶解度相對提升導致玻璃相中原子固溶至四週，所以無如同 50T-1300 之特殊現象。觀察 Fig. 4-24~Fig. 4-25 圖中 ZrO₂ 及 Ti 之粒徑皆明顯大於 Fig. 4-28 中 ZrO₂ 及 Ti 之粒徑，因此可以證明前述所提出之假設，是由於晶粒成長的因素造成在 1400°C 以及 1500°C 並無玻璃相的發現。

而在本實驗中，觀察到大量 monoclinic ZrO₂，除了之前 Teng *et al.* 所提出之介面應力會有助於 t→m 之外，Matsui *et al.* 以及 Young *et al.* 之實驗結果亦顯示 Y₂O₃ 的溶質偏析效應造成 ZrO₂ 晶粒中央 Y₂O₃ 的含量降低無法提供足夠的安定化也有助於 t→m 的發生。所以欲避免此情況發生，提高 Y₂O₃ 的含量是必須的。

Fig. 4-29 (a) 為 50T 在經過 1300°C / 6hr / Ar 熱處理後，TiO 雙晶與其周圍玻璃相之明視野影像 (BFI)。在圖中 TiO 有明顯的雙晶結構，其所形成之原因為受到介面應力影響之下，在局部高應變處即可形成雙晶核，退火時經由原子擴散，雙晶邊界之移動形成寬大平直的退火雙晶。圖中亦有一層玻璃相包覆在 TiO 的四周。Fig. 4-29 (b) 為 TiO 之 EDS 分析結果，在光譜中有 Ti、Zr 及 O 的峰值但卻無 Y 的峰

值，由此更可以證明前述之玻璃相形成的原因是由於 Y_2O_3 無法伴隨 ZrO_2 固溶至 TiO 中，再加上 TiO 周圍的 ZrO_2 內 Y_2O_3 偏析及 ZrO_2 中微量雜質在高溫時會以融熔狀態偏析在晶界處，經過冷卻後形成包覆在 TiO 周圍之層狀玻璃相。Fig. 4-29 (c) 為 TiO 之 SADP, Z. A. = [011], twin plan = {111}; Fig. 4-29 (d) 為 TiO 之 SADP, Z. A. = [001]。

4.3.6 5T-1500(5at%Ti, 95at%PSZ-3Y 經 1500°C/6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-30 (a) 為 5T 在經過 1500°C/6hr/Ar 熱處理後 c- ZrO_2 之明視野影像(BFI)。由 Fig. 4-30 (b) c- ZrO_2 之 EDS 分析光譜，可得知 ZrO_2 中固溶了 Ti，光譜中有 Cu 的峰值，是因為在進行離子剪薄時，Cu 濺鍍在試片表面所造成。根據 Fig. 4-33 之相圖，在 1500°C 時 ZrO_2 為正方晶相，而冷卻過程中轉變為 m- ZrO_2 。在本實驗中發現 c- ZrO_2 存在的原因，是因為加入安定劑，使相轉變被抑制，且由 EDS 光譜可得知其中固溶了 Ti，所以在 1500°C 時，有部份的 TiO 固溶入 ZrO_2 造成安定的效應。另外根據 Domagala *et al.* 所述，在非平衡狀態下冷卻，會造成 ZrO_2 中 O/Zr 值之改變，而抑制了立方晶相轉變為正方晶相，故形成 c- ZrO_2 。Fig. 4-30 (c) 為 c- ZrO_{2-x} 之 SADP, Z. A. = [011]。

Fig. 4-31 (a)為 5T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後 t-ZrO_{2-x} 之明視野影像(BFI)，形成 t-ZrO_{2-x} 的原因為在冷卻過程時發生相轉變，使得立方晶相轉變為正方晶相，且正方晶相的出現也與相圖的結果相符。Fig. 4-31 (b)為 t-ZrO_{2-x} 之 EDS 分析光譜，其定量結果為 34.63at%Zr，59.94 at%O，5.43 at%Y，光譜中有 Cu 的峰值，是因為在進行離子剪薄時，Cu 濺鍍在試片表面所造成。Fig. 4-31 (c)為 t-ZrO_{2-x} 之 SADP, Z. A. =[001]; Fig. 4-31 (d)為 t-ZrO_{2-x} 之 SADP, Z. A. =[111]。由 Fig. 4-31 (c)~ Fig. 4-31 (d)中發現繞射點旁有小點出現，而這些小點為超晶格點(superlattice)。造成超晶格點出現的原因為缺氧導致繞射不符合結構因子法則，因此造成超晶格點產生。



Fig. 4-32 (a)為 5T 在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後 t-ZrO₂ 與 m-ZrO₂ 共存之明視野影像(BFI)。圖中形成 t-ZrO₂ 與 m-ZrO₂ 共存的因素為在冷卻過程中所發生之相轉變，使得 t-ZrO₂ 晶粒內會有 m-ZrO₂ 的生成。除此之外，Matsui *et al.* 以及 Young *et al.* 也指出 Y₂O₃ 的溶質偏析效應造成 ZrO₂ 晶粒中央 Y₂O₃ 的含量降低無法提供足夠的安定化也有助於晶粒內部 t→m 的發生。Fig. 4-32 (b)為 t-ZrO₂ 與 m-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。Fig. 4-32 (c)為 t-ZrO₂ 與 m-ZrO₂ 之 SADP, Z. A. =[011]_{t-ZrO2} // [011]_{t-ZrO2}。

4.3.7 5T-1400(5at%Ti, 95at%PSZ-3Y 經 1400°C /6hr/Ar 熱處理)

Fig. 4-34 (a)為 5T 在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後 t-ZrO_{2-x} 與 TiO 共存之明視野影像(BFI)。圖中可清楚見到因 Ti 氧化成 TiO，為造成周圍 ZrO₂ 缺氧的主要原因。Fig. 4-34 (b) 為 TiO 之 EDS 分析光譜，由光譜中可得知 TiO 當中有 Zr 之固溶；。Fig. 4-34 (c)為 t-ZrO₂ 與 TiO 之 SADP, Z. A. =[111]_{t-ZrO_{2-x}} // [011]_{TiO}; Fig. 4-34 為(d) TiO 之 microdiffraction pattern, Z. A. =[011]。

Fig. 4-35 (a)為 5T 在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後(a)TiO、monoclinic ZrO₂ 與 tetragonal ZrO₂ 共存之明視野影像(BFI)。由圖中可見 ZrO₂ 在此條件下會以斜方晶相以及正方晶相存在，其所形成原因為在冷卻過程中所發生之相轉變。Fig. 4-35 (b)為 TiO 之 EDS 分析光譜； Fig. 4-35 (c)為 TiO 之 SADP, Z. A. =[001]; Fig. 4-35 (d) 為 m-ZrO₂ 之 SADP, Z. A. =[001]; Fig. 4-35 (e) 為 t-ZrO₂ 之 SADP, Z. A. =[001]。

第五章 結論

1. 在 90T-1500 的試片中發現，因為 ZrO_2 中的 Y_2O_3 在 Ti 中溶解度非常低，所以 Y_2O_3 並不會固溶至 Ti 中，在經過 $1500^\circ C / 6hr / Ar$ 熱處理後，Ti 與 O 又固溶至 Y_2O_3 晶格中形成晶體結構為 pyrochlore 之 $Y_2Ti_2O_7$ 。
2. 在 90T-1400，Ti 固溶大量的 Zr 及 O 元素，造成體心立方晶相之 β -Ti(Zr, O) 晶格嚴重扭曲，導致結構改變為 orthorhombic 之 β' -Ti，且 Zr 元素為 β 相穩定元素並大量固溶至 Ti 中，所以，雖然 O 元素為 α 相穩定元素，在冷卻過程中仍無法使 β -Ti 完全轉變為 α -Ti。
3. 在 90T-1400 的實驗當中發現 Ti_2ZrO 會從 α -Ti 中析出。 Ti_2ZrO 從 α -Ti 中析出的主要因為 Ti 金屬在高溫冷卻時，由 β -Ti(Zr, O) 轉變為 α -Ti (Zr, O)，而在 α -Ti(Zr, O) 中當 Zr 及 O 固溶達到飽和時，即以 Ti_2ZrO 析出。
4. 在 50T 的實驗當中，因 Ti 與 ZrO_2 之間熱膨脹係數的不契合 (mismatch)，造成介面應力 (interfacial stress)，而此拉應力有助於 tetragonal ZrO_2 轉變為 monoclinic ZrO_2 ，若欲避免此情形發生則必須提高 ZrO_2 中安定劑的含量。

5. 在 50T-1300 中玻璃相形成的原因是由於 Y_2O_3 無法伴隨 ZrO_2 固溶至 TiO 中，再加上 TiO 周圍的 ZrO_2 內 Y_2O_3 偏析及 ZrO_2 中微量雜質在高溫時會以融熔狀態偏析在晶界處，經過冷卻後形成包覆在 TiO 周圍之層狀玻璃相。
6. 在 5T 的實驗當中，因為安定劑 Y_2O_3 的添加，及部分的 TiO 固溶入 ZrO_2 中造成安定化的效應，但是 Ti/ ZrO_2 之間的介面拉應力有助於 t- ZrO_2 轉變為 m- ZrO_2 。 Y_2O_3 的溶質偏析效應造成 ZrO_2 晶粒中央 Y_2O_3 的含量降低無法提供足夠的安定化也有助於 t→m 的發生。



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. 劉文海, “我國鈦金屬供需分析,” 鍛造, 九卷二期, 民國 89 年 6 月
3. Eugene P. Lautenschlager, Peter Monaghan, “**Titanium And Titanium Alloys as Dental Materials** , ” International Dental Journal, [43] 245-531, (1993).
4. Molchanova.E. K. , “**Phase Diagrams of Titanium Alloys** ” , [Transl. Of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov], Israel Program for Scientific Translations, (1965).
5. 周振嘉, “氧化鋯陶瓷中的麻田散相變化與韌化,” 十三卷一期, 民國 83 年 1 月
6. 李源弘. 張文固, “氧化鋯之製備與應用,” 化工技術, 一卷六期, 民國 82 年 9 月
7. O. Ruff and F. Ebert, E. Anorg, Allgem, Chem. 9, 60, (1929).
8. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., 642, (1982).
9. R.C.Garvie,R.H Hannink,R.T.Pascoe ,“**Ceramic Steel**,” *Nature*, Vol.258,P793-794(1975.)
10. A.H. Heuer and L.W. Hobbs, *Advance in Ceramics* vol.13 p1-24(1982).
11. B.C. Weber ,H.J. Garrett,F.A. Mauer and M.A. Schartz, “**Observations on the Stabilization of Zirconia**,” *J.Am.Ceram.Soc.* vol.39,No.6 p197-206(1956).
12. B.C. Weber ,W.M. Thompson, H.O. Bielstein,and M.A. Schwartz,“**Ceramic Crucible for Melting Titanium**,” *J.Am.Ceram.Soc.* vol.40,No.11,p363-373(1957).
13. R.Ruh,“**Reactions of Zirconia and Titanium at Elevated Temperature**,”*J.Am.Ceram.Soc.* vol.46,No.7,p301-307(1963).
14. R.Ruh and H.J. Garrett ,“**Reactions of Zirconia and Chromium**” *J.Am.Ceram.Soc.* vol.47 p627-629(1974)
15. A.Arias, “**Thermal Shock Resistance of Zirconia with 15mol% Titanium**,” *J.Am.Ceram.Soc.* vol.49,No.6,p339-341(1966)

16. R.Ruh and H.J. Garrett, **“Nonstoichiometry of ZrO₂ and its relation to Tetragonal-Cubic Inversion in ZrO₂”** *J.Am.Ceram.Soc.* vol.50,No.5,p257-261(1967)
17. J.Ma and G.E.B. Tan, **“Processing and characterization of metal-ceramics functionally gradient materials”** *Journal of Materials Processing Technology* p446-449(2001)
18. S.Baik,P.F. Becher, *J.Am.Ceram.Soc.* 70(1987)527
19. S.Torizuka,K.Sato,H.Nishio,T.Kishi, *J.Am.Ceram.Soc.* 78(1995)1606
20. H.Itoh,S.Naka,T.Matsudaira,H.Hamamoto,*J.Mater.Sci.* 25(1990)533
21. R. F. Domagala, S. R. Lyon, and R. Ruh, **“The Pseudobinary Ti-ZrO₂,”** *J. Am. Ceram. Soc.* , 56[11], 584-587, (1973).
22. L. A. Bendersky, A. Roytburd, and W. J.Boettinger, **“Transformation of BCC and B2 High Temperature Phases to HCP and Orthorhombic Structures in Ti-Al-Nb System,”** *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 98, 561, (1993).
23. L. A. Bendersky, A. Roytburd, and W. J.Boettinger, **“Phase Transformations in the (Ti, Al)₃Nb Section of the Ti-Al-Nb System-I. Microstructural Predictions based on A Subgroup Relation between Phases,”** *Acta metal. Mater.*, Vol. 42, pp. 2323-2335, (1993).
24. C. F. Lin and C. C. Lin, **“Interface Reactions Between Zirconia and Titanium,”** *Scripta Materialia.*, 39[10], 1333-1338, (1998).
25. K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, and M. Ohgai, **“Cubic -Formation and Grain-Growth Mechanisms in Tetragonal Zirconia Polycrystal”** *J. Am. Ceram.Soc.*, 86[8]1401-8(2003).

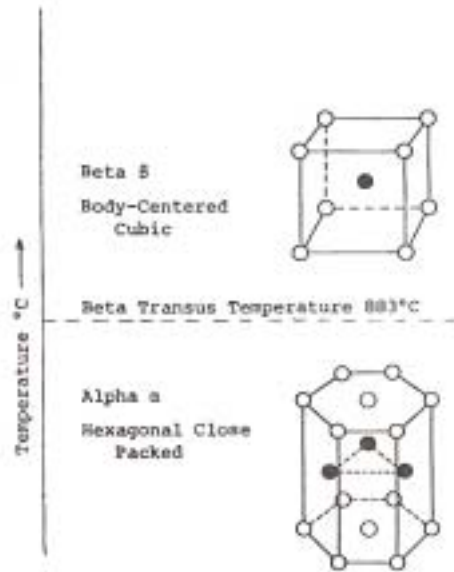


Fig. 2-1 純鈦之同素晶體結構圖

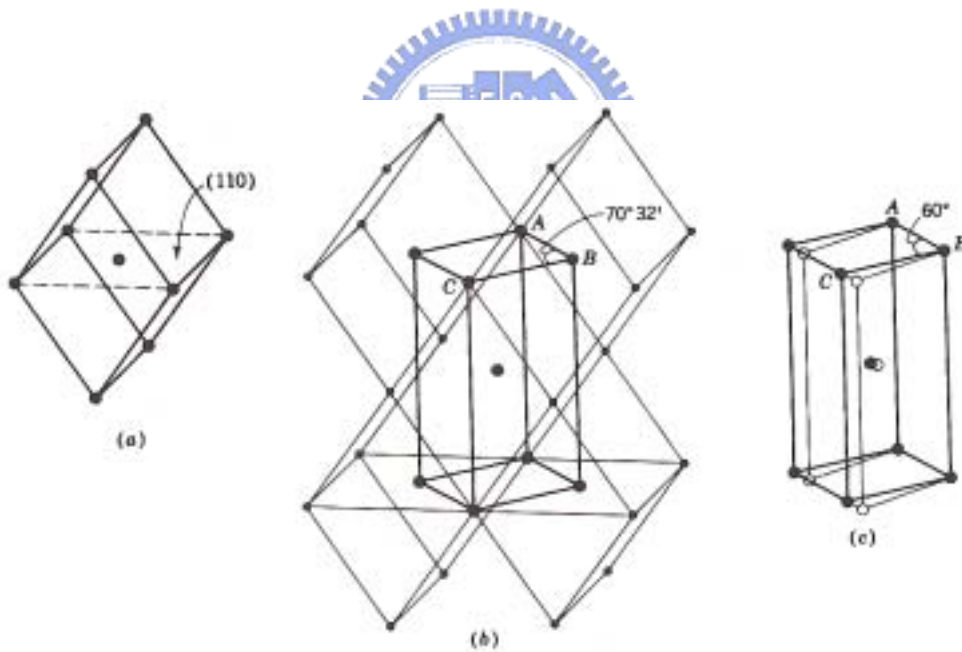


Fig. 2-2 鈦由 β 相轉變至 α 相之晶體結構圖

[From Structure and Properties of Engineering Material, 4th Ed., by R. M. Brick, A. W. Pense and R. B. [Gordon. Copyright. 1977](#) By McGraw-Hill, New York. Used with the permission of McGraw-Hill Book Company]

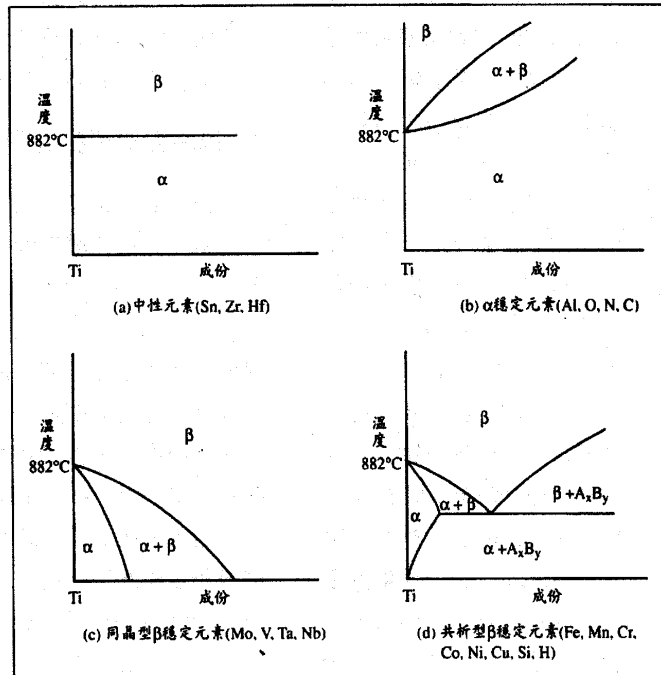


Fig. 2-3 合金元素對鈦結晶相之影響。

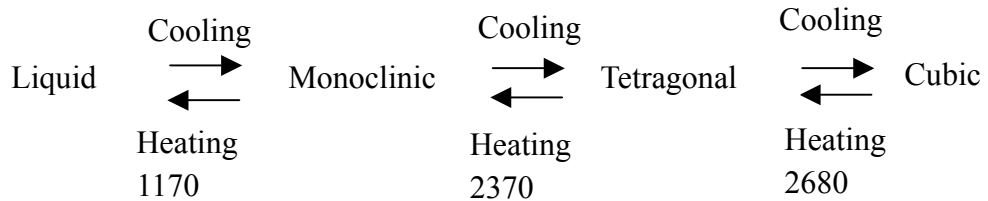


Fig. 2-4 氧化鋯之相變化流程

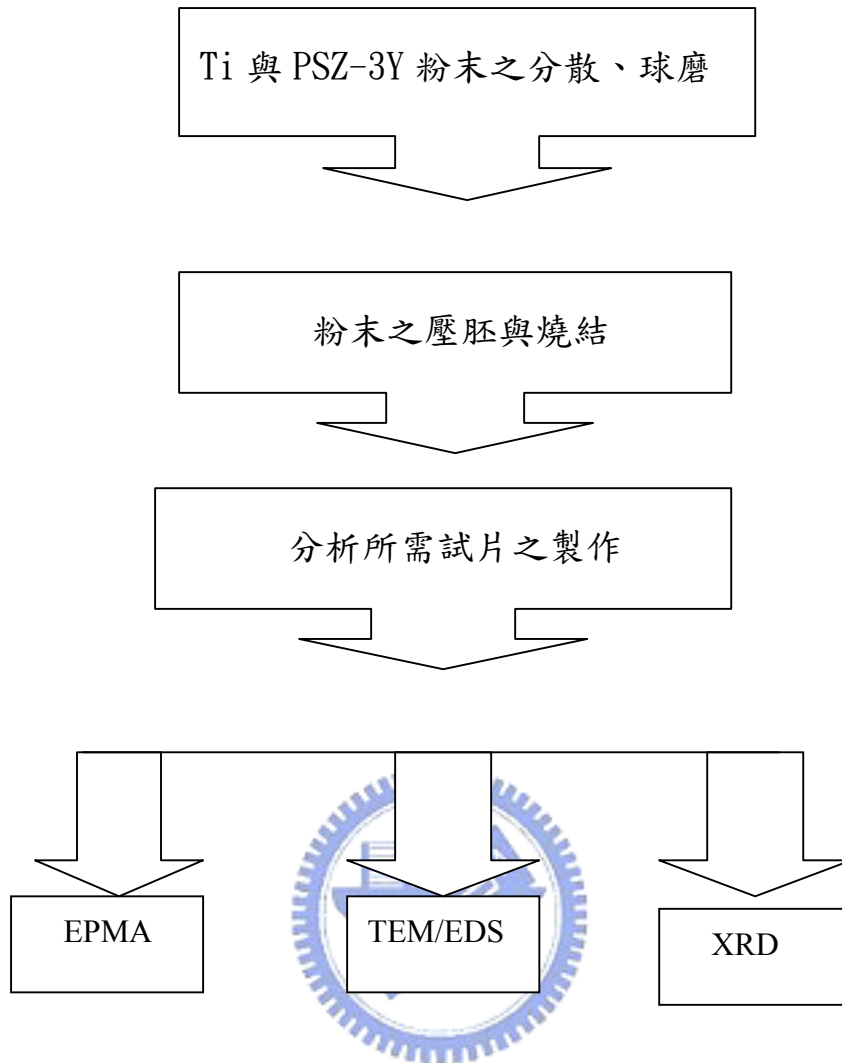


Fig. 3-1 實驗流程圖

試片成分	熱處理條件	試片代號
5at%-Ti, 95at%-PSZ-3Y	1500°C / 6hr / Ar	5T-1500
	1400°C / 6hr / Ar	5T-1400
	1300°C / 6hr / Ar	5T-1300
50at%-Ti, 50at%-PSZ-3Y	1500°C / 6hr / Ar	50T-1500
	1400°C / 6hr / Ar	50T-1400
	1300°C / 6hr / Ar	50T-1300
90at%Ti, 10at%-PSZ-3Y	1500°C / 6hr / Ar	90T-1500
	1400°C / 6hr / Ar	90T-1400
	1300°C / 6hr / Ar	90T-1300

Table.1 試片成分表

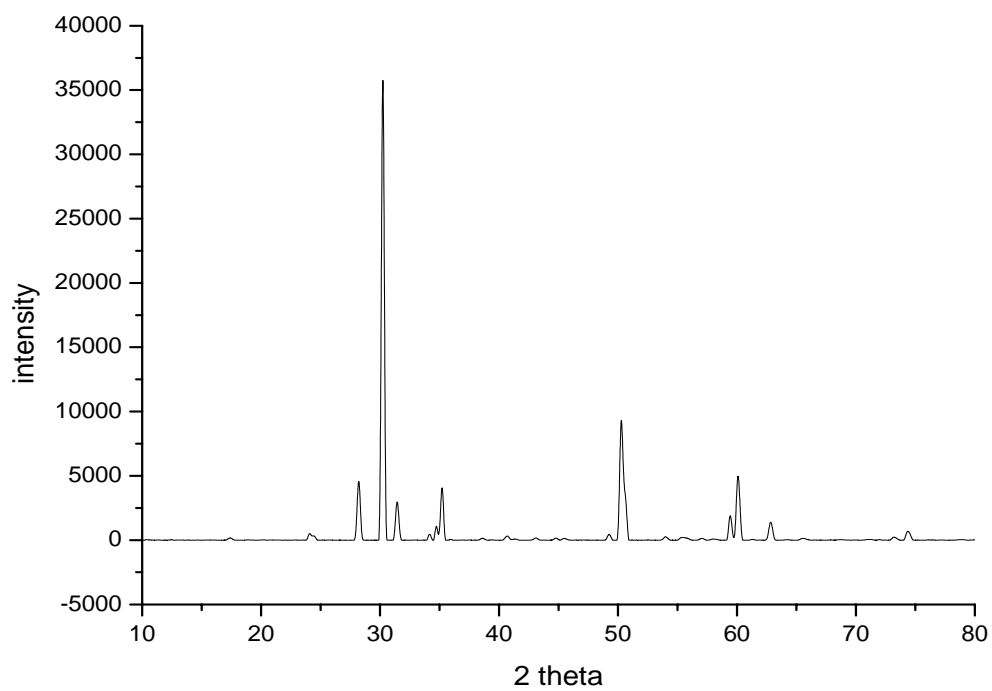


Fig. 4-1 PSZ 粉末之 X-ray 繞射圖形

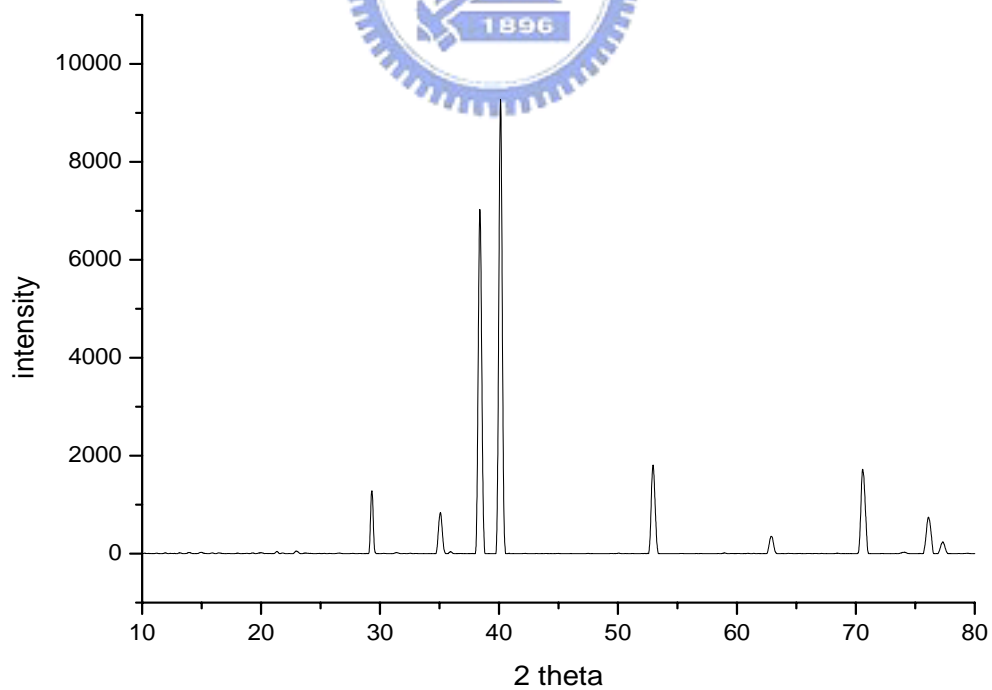


Fig. 4-2 未反應的 CP-Ti 之 X-ray 繞射圖形

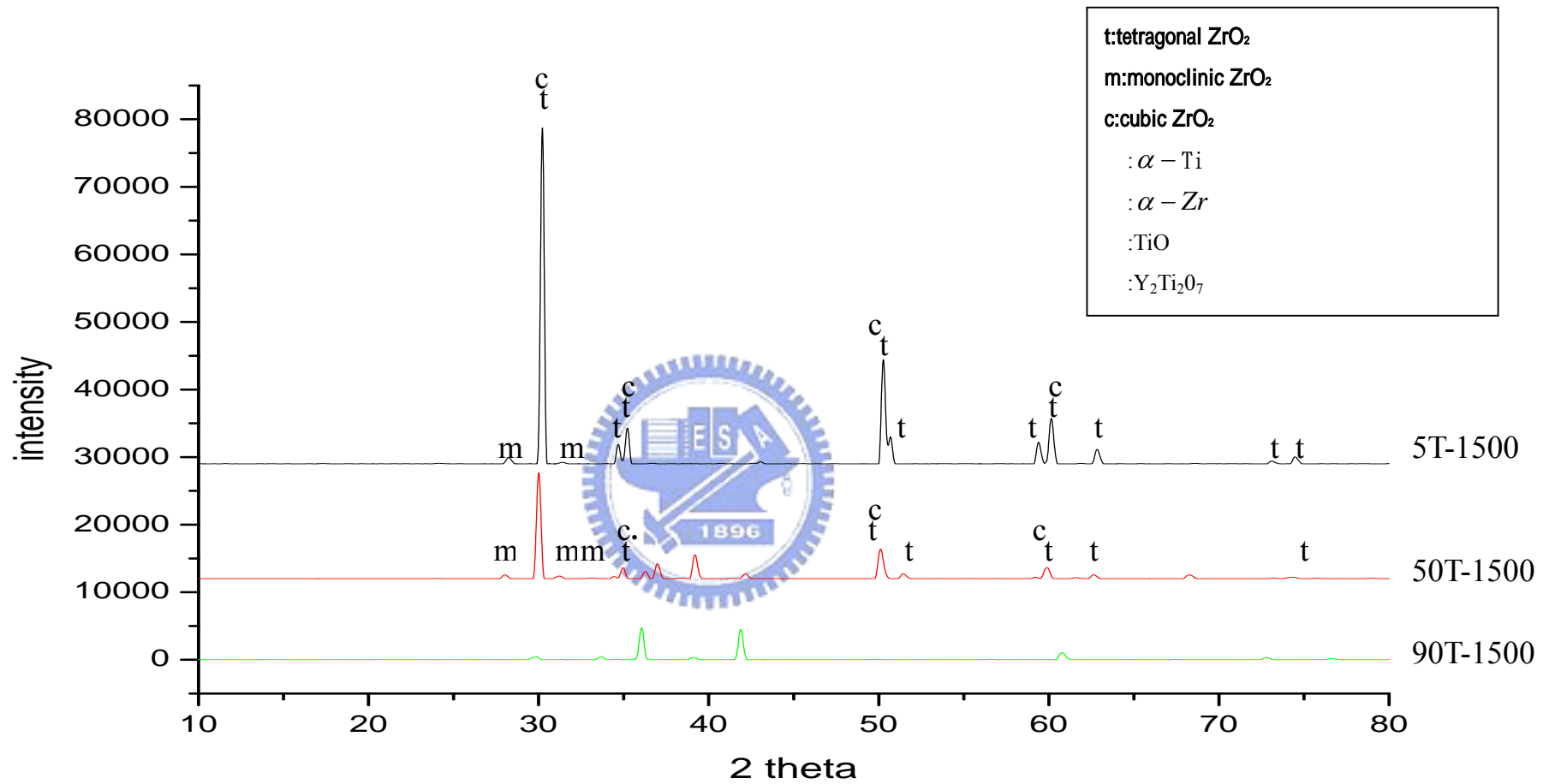


Fig. 4-3 5T、50T 與 90T 試片在經過 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖形

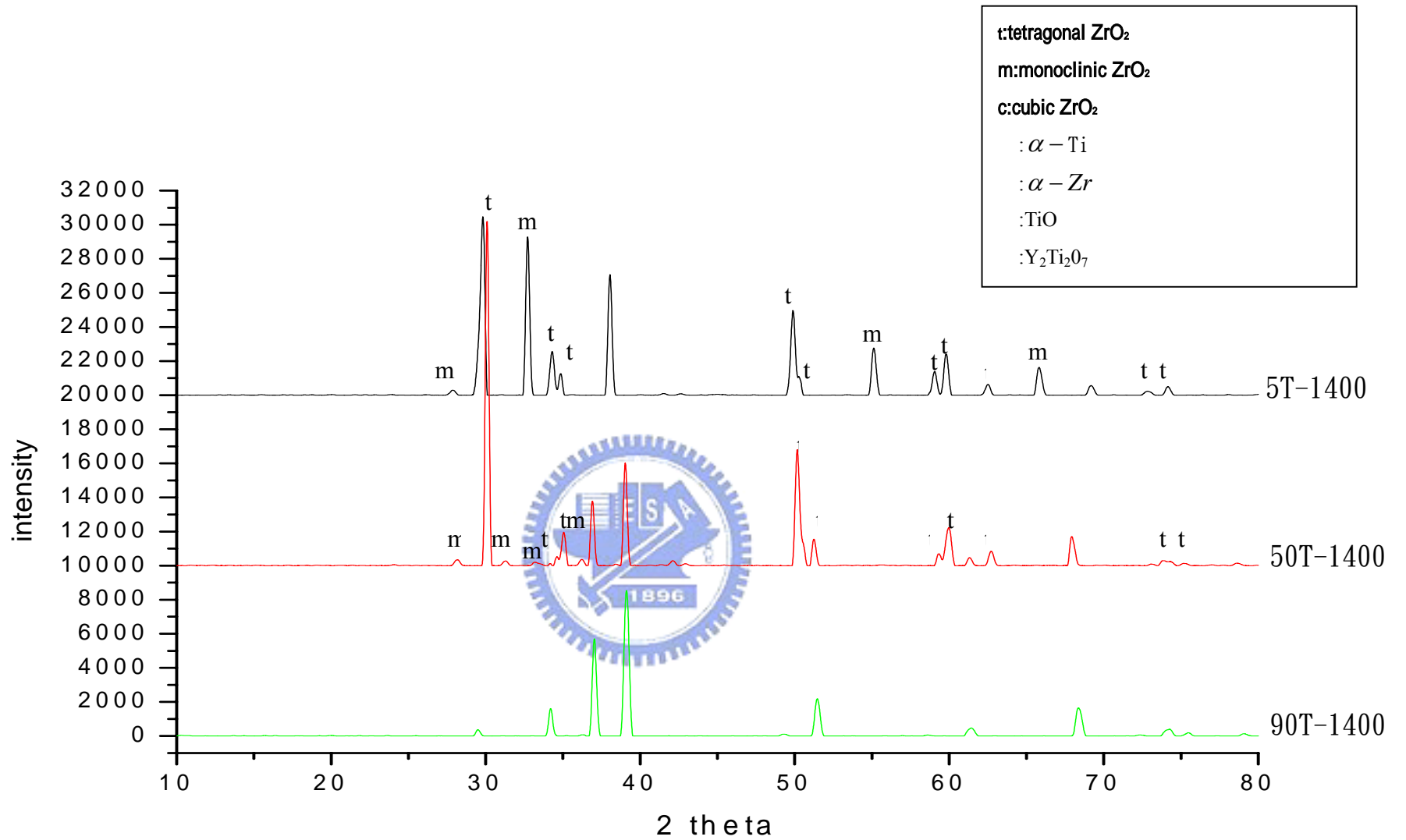


Fig.4-4 5T、50T、90T 試片在經過 1400°C /6hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖形

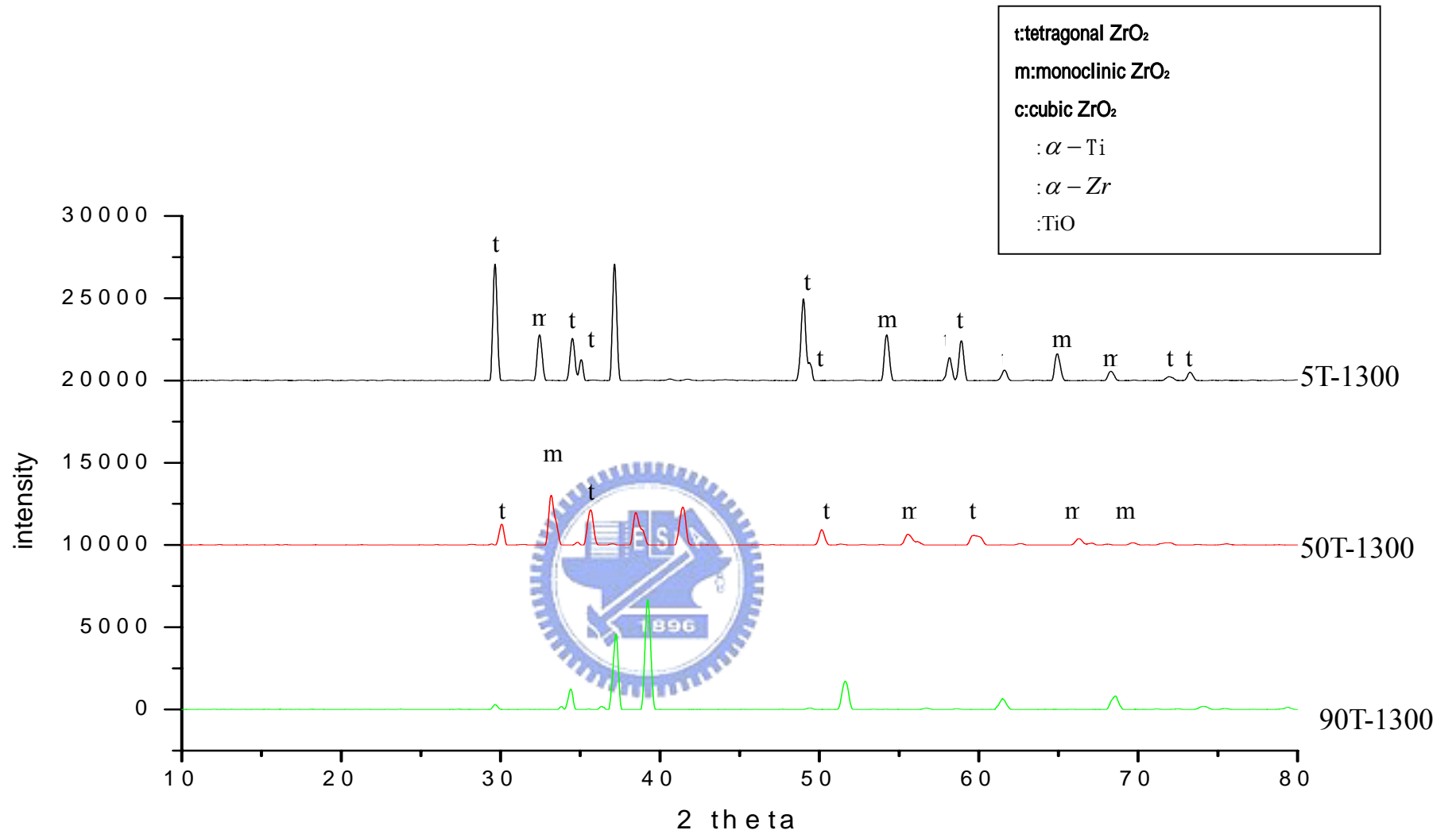


Fig. 4-5 5T、50T 與 90T 試片在經過 1300°C / 6hr / Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖形

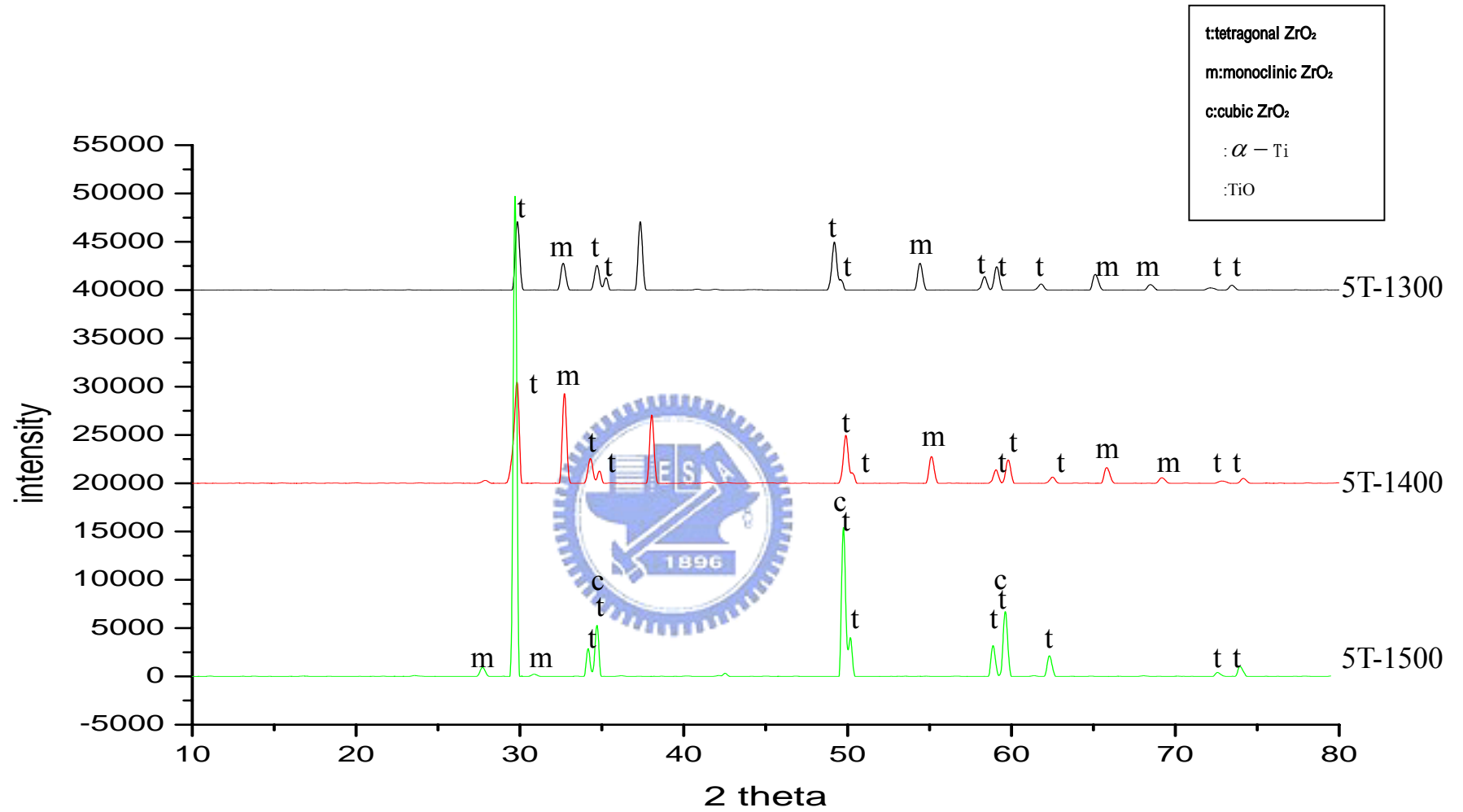


Fig. 4-6 5T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形

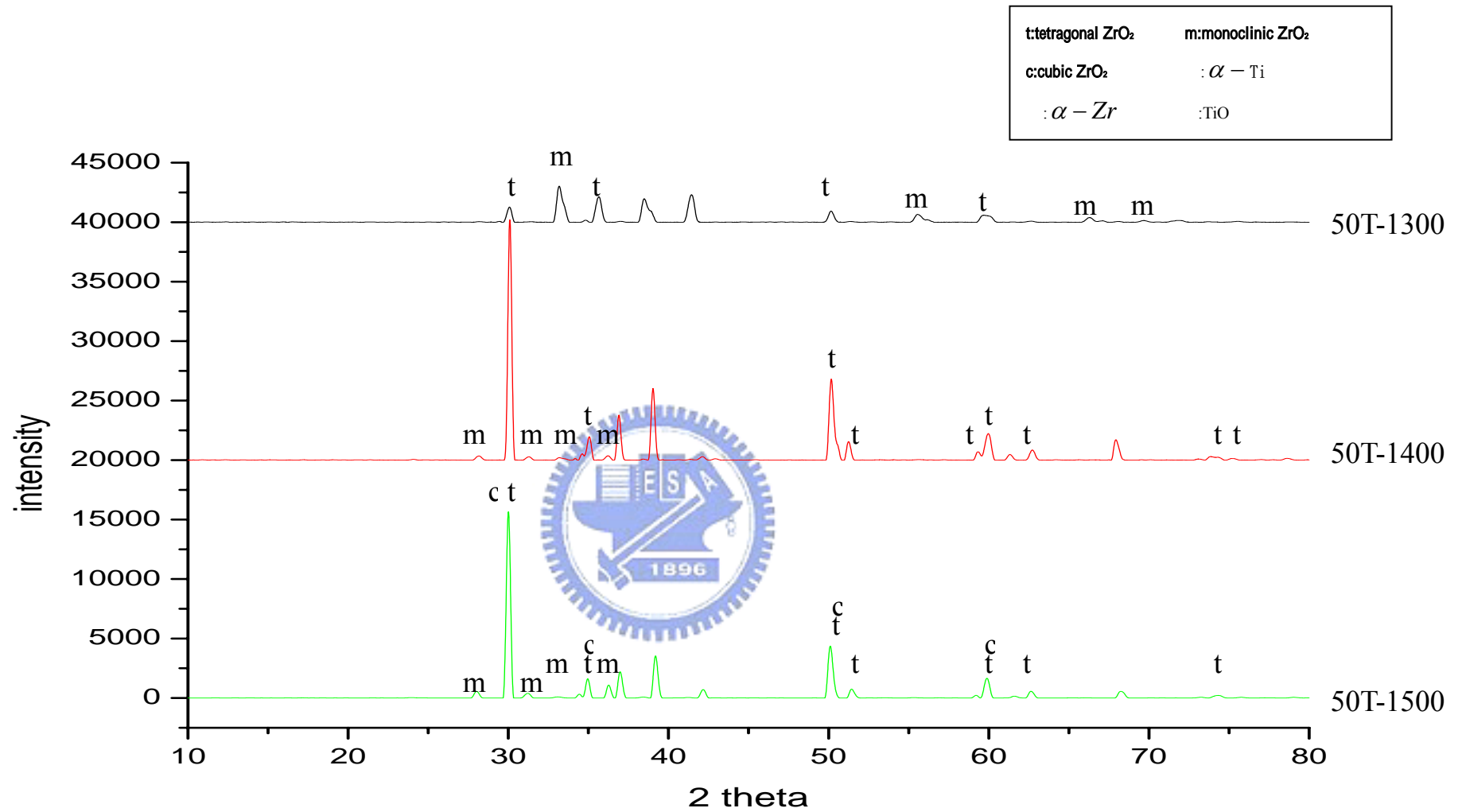


Fig.4-7 50T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形

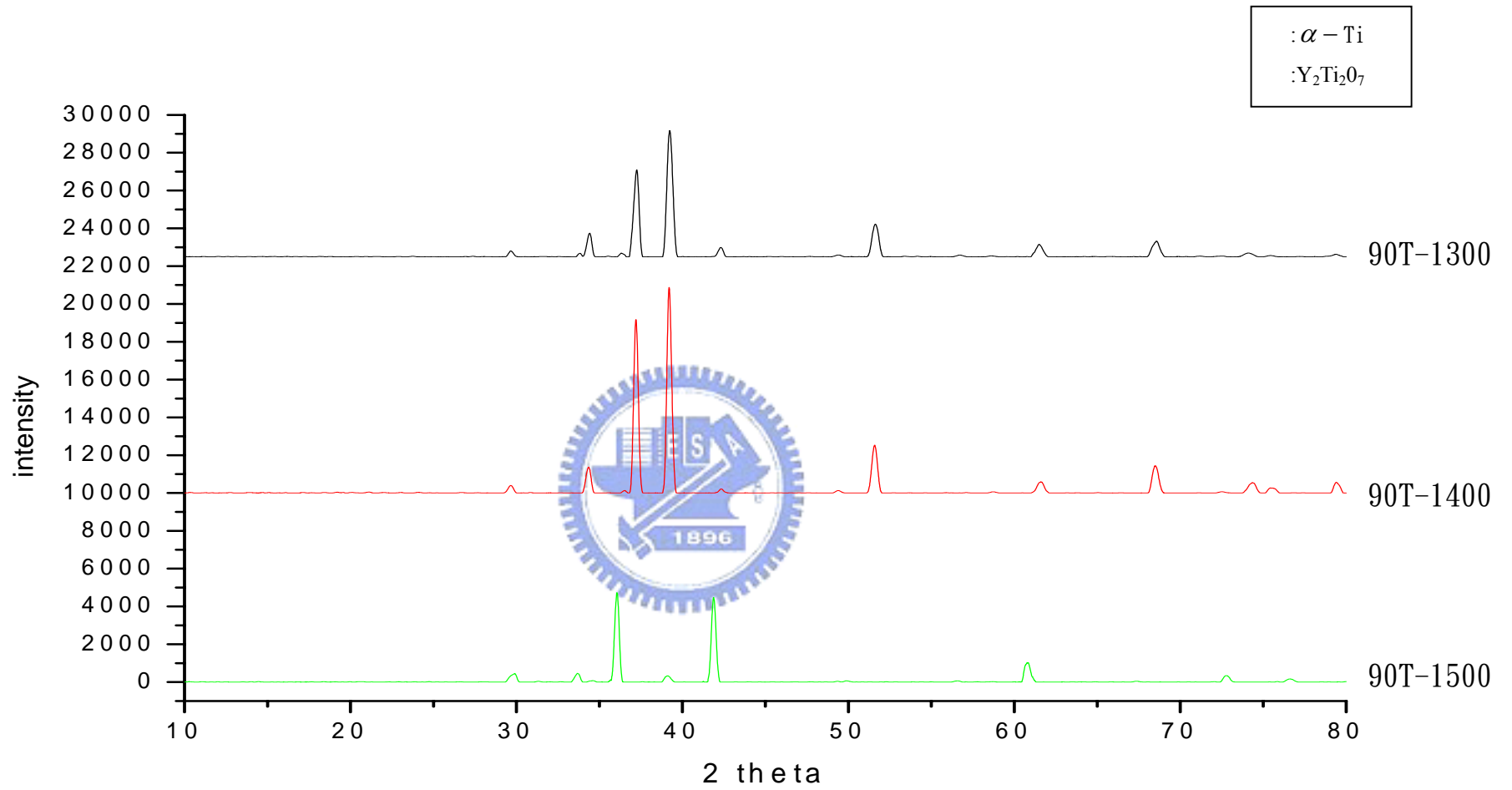


Fig. 4-8 90T 在經過 1300°C、1400°C 及 1500°C /6hr/Ar 熱處理後之 x-ray 繞射圖形

