

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

以粉末燒結法製作氧化鋯與鈦混體之微觀結構分析

Microstructural Characterization of Zirconia and Titanium  
System Prepared by Powder Sintering



研究生：王偉宸

指導教授：林健正 博士

中華民國九十四年七月

以粉末燒結法製作氧化鋁與鈦混體之微觀結構分析

Microstructural Characterization of Zirconia and Titanium System

Prepared by Powder Sintering

研究生：王偉宸

Student : Wei-Chen Wang

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

July 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

# 以粉末燒結法製作氧化鋯與鈦混體之微觀結構分析

研究生: 王偉宸 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與XRD來鑑定ZrO<sub>2</sub>與Ti混體在Ar氣體的保護氣氛下，經過 1300°C、1400°C與 1500°C一小時燒結反應後之微觀結構。Sample條件以AT / BZ來表示，其中A為Ti在Sample中的原子百分比 (at.%)；B為ZrO<sub>2</sub>(PSZ)在Sample中的原子百分比 (at.%)。由TEM實驗結果顯示，在 90T/10Z條件下經過 1500°C熱處理，發現有 $\alpha$ -Ti與c-ZrO<sub>2</sub>；在 70T/30Z條件下經過 1400°C熱處理，除了發現 $\beta'$ -Ti (orthorhombic) 亦發現c-ZrO<sub>2</sub>。而從 $\alpha$ -Ti matrix中所析出的Ti<sub>2</sub>ZrO (orthorhombic) 分別在 90T/10Z經過 1400°C及 1300°C熱處理、70T/30Z經過 1500°C及 1400°C熱處理與 50T/50Z經過 1400°C熱處理下被觀察到。在 30T/70Z觀察到cubic TiO在 $\alpha$ -Ti與t-ZrO<sub>2-x</sub>的晶粒間形成；10T/90Z則觀察到TiO與t-ZrO<sub>2-x</sub>。另外，在Sample 10T/90Z經過 1500°C熱處理，藉由X-ray繞射分析可清楚看到有cubic ZrO生成，其space group為Fm $\bar{3}$ m，a = 4.602 Å。

# Microstructural Characterization of Zirconia and Titanium System Prepared by Powder Sintering

Student : Wei-Chen Wang      Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering  
**National Chiao Tung University**

## Abstract

Sintering 3 mol. %  $Y_2O_3-ZrO_2$  was reacted with titanium at temperatures ranging from  $1300^\circ C$  to  $1500^\circ C$  for 1 hour in argon atmosphere. The Microstructure of the reaction was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). With different atomic percent of titanium and zirconia in samples, it was expressed as AT / BZ (A mean the atomic percent of titanium; B mean the atomic percent of zirconia). TEM analysis confirmed the  $\alpha$ -Ti and c-ZrO<sub>2</sub> in sample 90T/10Z at  $1500^\circ C$ ; c-ZrO<sub>2</sub> and  $\beta'$ -Ti (orthorhombic) were present in sample 70T/30Z at  $1400^\circ C$ . Ti<sub>2</sub>ZrO (orthorhombic) was precipitated from  $\alpha$ -Ti in samples 90T/10Z, 70T/30Z and 50T/50Z at  $1400^\circ C$  and  $1300^\circ C$ ,  $1500^\circ C$  and  $1400^\circ C$ , and  $1400^\circ C$ , respectively. TEM analysis show that cubic TiO particle was located between  $\alpha$ -Ti and t-ZrO<sub>2-x</sub> grains in sample 30T/70Z; cubic TiO and t-ZrO<sub>2-x</sub> were also present in sample 10T/90Z. For sample 10T/90Z in  $1500^\circ C$ , cubic ZrO was identified by XRD and the lattice parameter of cubic ZrO was 4.602 Å, space was  $Fm\bar{3}m$ .

## 致 謝

「光陰似箭，歲月如梭」眼看著兩年的碩士生涯即將劃上句點，回顧這兩年來，除了專業知識的增長外，更學到了為人處世的態度；這一路走來，有歡笑、有淚水，也因為有家人、同學與實驗室學長的砥礪與幫助下，才可以順利地完成此論文。

首先，要先向我的指導教授 林健正 老師致上最高的敬意與謝意，感謝老師對我悉心地教導與不斷地指正，此不僅讓偉宸學會用積極的態度去從事研究，並學習到一可貴的實驗精神：細心與嚴謹。



口試期間，非常感謝台灣科技大學 周振嘉 教授與行政院科技顧問 林坤豐 博士兩位口試委員對於本論文的不吝指導，並給與寶貴的建議，使本論文得以更加完善。

在此，要衷心地感謝林昆霖 學長與清大工科曾子懷 同學在TEM分析上的協助與指教，邱家祥與柯宏達 學長在實驗上不吝提供寶貴意見，同步輻射葉峻銓與劉恆睿 學長，中興材料楊馥如、清大工科蘇庭頤、蘇煥傑、陳孟賢 等同學對我在實驗上各方面的支援。由於有這麼多人的付出才能使本實驗順利完成。

另外，也要謝謝櫻花家的惠雯、慧臻、麗津、心怡；精密陶瓷實驗室的張耀文學長、同學文紹、桓德、學弟惟凱與學妹宜庭陪我度過忙碌且充實的研究所生涯。

最後，謹將本論文獻給我最親愛的父親王子維先生、母親蔡詩誼女士與女友怡親，由於你們的支持與鼓勵讓偉宸可以化苦楚為喜悅，把不可能變可能。於此奉上最真摯的感恩。



# 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	原理與文獻回顧	
2-1	鈦與鈦合金	4
2-2	氧化鋯之介紹	6
2-3	鈦與氧化鋯之反應	7
第三章	實驗方法與步驟	
3-1	試片之製備	10
3-2	分析用試片之製備	12
3-3	分析儀器	12
3-3-1	X-Ray 粉末繞射儀 (XRD)	13
3-3-2	穿透式電子顯微鏡 (TEM / EDS)	13

第四章	結果與討論	
4-1	X-Ray 繞射分析	15
4-1-1	1500°C	15
4-1-2	1400°C	17
4-1-3	1300°C	18
4-1-4	1200°C	18
4-2	TEM / EDS 分析	19
4-2-1	90T / 10Z	19
4-2-2	70T / 30Z	21
4-2-3	50T / 50Z	27
4-2-4	30T / 70Z	29
4-2-5	10T / 90Z	32
第五章	結論	34
參考文獻		36





## 表目錄

Table 1	Sample 成分表 .....	39
Table 2	計算 cubic ZrO 各晶面之 lattice parameter $a$ (Å) .....	40
Table 3	Ti、Zr 與 O 的離子半徑與原子半徑 .....	41
Table 4	氧化鋯與鈦之擴散反應結果 .....	42



## 圖目錄

Fig. 2-1	純鈦之同素晶體結構圖 .....	43
Fig. 2-2	鈦由 $\beta$ 相轉變至 $\alpha$ 相之晶體結構圖 .....	43
Fig. 2-3	合金元素對鈦結晶相之影響 .....	44
Fig. 2-4	氧化鋯之相變化流程圖 .....	44
Fig. 3-1	實驗流程圖 .....	45
Fig. 3-2	Ti 與 PSZ-3Y 粉末製備流程圖 .....	46
Fig. 4-1	熱處理前 Cp-Ti 之 X-ray 繞射圖 .....	47
Fig. 4-2	熱處理前 PSZ-3Y 之 X-ray 繞射圖 .....	47
Fig. 4-3	Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖 .....	48
Fig. 4-4	Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1400°C /1hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖 .....	49
Fig. 4-5	Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1300°C /1hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖 .....	50
Fig. 4-6	Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1200°C /1hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖 .....	51
Fig. 4-7	Sample 90T/10Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) $\alpha$ -Ti(Zr, O) 與 c-ZrO <sub>2-x</sub> (Y, Ti) 之明視野像 (BFI) ; (b) $\alpha$ -Ti(Zr, O) 之 EDS	

分析光譜；(c)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之SADP, Z.A.=[01 $\bar{1}$ 2]；(d)  
 $c$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)之EDS分析光譜；(e)  $c$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)之SADP,  
 Z.A.=[112]；(f)  $c$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)之SADP, Z.A.=[012]  
 .....52

Fig. 4-8 Sample 90T/10Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)  
 與Ti<sub>2</sub>ZrO共存之明視野像(BFI)；(b)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析  
 光譜(亮條紋)；(c)  $\alpha$ -Ti與Ti<sub>2</sub>ZrO之SADP, Z.A.=[000 $\bar{1}$ ]  
 $\alpha$ -Ti//[001]<sub>Ti<sub>2</sub>ZrO</sub>；(d) Ti<sub>2</sub>ZrO之EDS分析光譜(暗條紋) ..53

Fig. 4-9 Sample 90T/10Z經過 1300°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti與  
 Ti<sub>2</sub>ZrO之明視野像(BFI)；(b)  $\alpha$ -Ti之EDS分析光譜(亮條  
 紋)；(c)  $\alpha$ -Ti與Ti<sub>2</sub>ZrO之SADP, Z.A.=[ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 3]  $\alpha$ -Ti // [112]  
 Ti<sub>2</sub>ZrO；(d) Ti<sub>2</sub>ZrO之EDS分析光譜(暗條紋) .....54

Fig. 4-10 Sample 70T/30Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a)  
 $t$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)與 $\alpha$ -Ti(Zr, O)之明視野像(BFI)；(b)  $t$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)  
 之SADP, Z.A.=[011]；(c)  $t$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜；(d)  
 $\alpha$ -Ti(Zr, O)之SADP, Z.A.=[0 $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ]；(e)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分  
 析光譜 .....55

Fig. 4-11 Sample 70T/30Z 經過 1300°C/1hr/Ar 熱處理後 (a)  
 $t$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)與 $\alpha$ -Ti(Zr, O)之明視野像(BFI)；(b)  $t$ -ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)

之SADP, Z.A.=[100] ; (c) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜 ; (d)  
 $\alpha$ -Ti(Zr, O)之SADP, Z.A.=[ $\bar{1}\bar{1}2\bar{3}$ ] ; (e)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分  
 析光譜 .....56

Fig. 4-12 Sample 70T/30Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)  
 與Ti<sub>2</sub>ZrO之明視野像(BFI) ; (b)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析光譜  
 (亮條紋) ; (c)  $\alpha$ -Ti (Zr, O)與Ti<sub>2</sub>ZrO之SADP, Z.A.=[ $\bar{1}2\bar{1}\bar{3}$ ]  $\alpha$ -Ti  
 // [011] Ti<sub>2</sub>ZrO ; (d) Ti<sub>2</sub>ZrO 之 EDS 分析 光 譜 ( 暗 條  
 紋) .....57

Fig. 4-13 Sample 70T/30Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)  
 與Ti<sub>2</sub>ZrO共存之明視野像(BFI) ; (b)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析  
 光譜(亮條紋) ; (c) Ti<sub>2</sub>ZrO之SADP, Z.A.=[ $\bar{1}2\bar{1}\bar{3}$ ]  $\alpha$ -Ti //  
 [122]<sub>Ti<sub>2</sub>ZrO</sub> ; (d) Ti<sub>2</sub>ZrO之EDS分析光譜(暗條紋) .....58

Fig. 4-14 Domagala *et al.*所提出之Ti-ZrO<sub>2</sub>系統的相圖 .....59

Fig. 4-15 Ti<sub>2</sub>ZrO在Matrix  $\alpha$ -Ti (Zr, O)中不同接合介面之析出成長  
 形狀 .....60

Fig. 4-16 Sample 70T/30Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\beta'$ -Ti(Zr,  
 O)與c-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之明視野像(BFI) ; (b) c-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之micro  
 diffraction pattern, Z.A.=[012] ; (c) c-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析  
 光譜 ; (d)  $\beta'$ -Ti(Zr, O)之EDS分析光譜 ; (e)  $\beta'$ -Ti(Zr, O)之

SADP, Z.A.=[021] ; (f)  $\beta'$ -Ti(Zr, O)之SADP, Z.A.=[122] ..61

Fig. 4-17 Sample 50T/50Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)與 $\alpha$ -Ti(Zr, O)之明視野像(BFI) ; (b) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜 ; (c) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[013] ; (d) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[113] ; (e)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之SADP, Z.A.=[011 $\bar{2}$ ] ; (f)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析光譜 .....62

Fig. 4-18 Sample 50T/50Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)、Ti<sub>2</sub>ZrO與t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)共存之明視野像(BFI);(b)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析光譜 ; (c) Ti<sub>2</sub>ZrO之SADP, Z.A.=[ $\bar{1}2\bar{1}3$ ]  $\alpha$ -Ti//[133]<sub>Ti<sub>2</sub>ZrO</sub> ; (d) Ti<sub>2</sub>ZrO之EDS分析光譜(暗條紋) ; (e) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[111] ; (f) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜 .....63

Fig. 4-19 (a)與(b)分別為 Sample 50T/50Z 在高溫與冷卻狀態時，經 1400°C/1hr/Ar 擴散反應後的生成機構圖 .....64

Fig. 4-20 Sample 30T/70Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)、TiO(Zr)與 $\alpha$ -Ti(Zr, O)之明視野像(BFI) ; (b) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜 ; (c) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[001] ; (d) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[011] ; (e)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之SADP, Z.A.=[011 $\bar{2}$ ] ; (f)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析光譜 ;

(g) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[012] ; (h) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[013] ; (i) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[111] ; (j) TiO(Zr) 之 EDS 分析光譜 .....65

Fig. 4-21 Sample 30T/70Z 經過 1400°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)、α-Ti(Zr, O) 與 TiO(Zr) 之明視野像(BFI) ; (b) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 EDS 分析光譜 ; (c) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 SADP, Z.A.=[001] ; (d) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 SADP, Z.A.=[111] ; (e) α-Ti(Zr, O) 之 SADP, Z.A.=[011 $\bar{2}$ ] ; (f) α-Ti(Zr, O) 之 EDS 分析光譜 ; (g) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[001] ; (h) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[011] .....67

Fig. 4-22 Sample 30T/70Z 經過 1300°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)、TiO(Zr) 與 α-Ti(Zr, O) 之明視野像(BFI) ; (b) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 EDS 分析光譜 ; (c) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 SADP ; (d) TiO(Zr) 之 EDS 分析光譜 ; (e) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[013] ; (f) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[012] .....69

Fig. 4-23 (a) 與 (b) 分別為 Sample 30T/70Z 在高溫與冷卻狀態時，經擴散反應後的生成機構圖 .....70

Fig. 4-24 Sample 10T/90Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) TiO(Zr) 與 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之明視野影像(BFI) ; (b) TiO(Zr) 之 EDS 分析光

譜；(c) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[001]；(d) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[011]；(e) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[011]；(f) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[100] .....71

Fig. 4-25 Sample 10T/90Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a) TiO(Zr)與 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之明視野像(BFI)；(b) TiO(Zr)之EDS分析光譜；(c) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[001]；(d) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[011]；(e) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[001]；(f) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜 .....72

Fig. 4-26 Sample 10T/90Z經過 1300°C/1hr/Ar熱處理後(a) TiO(Zr)與 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之明視野像(BFI)；(b) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[122]；(c) TiO(Zr)之EDS分析光譜；(d) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之diffraction ring；(e) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜 .....73

Fig. 4-27 (a)與(b)分別為 Sample 10T/90Z 在高溫與冷卻狀態時，經擴散反應後的生成機構圖 .....74

## 第一章 前言

鈦金屬佔地殼中藏量最豐富金屬元素之第四位，僅次於鋁、鐵與鎂，在地殼表面含量約 0.6%<sup>[1]</sup>。鈦對氧、氮及氫具有極佳的親和力，致使其提煉及鑄造須在真空下或鈍氣環境中進行。而要從礦石中分離雜質甚難且成本過高，故產量不多。鈦具有許多優異的性質，諸如耐蝕性佳、質量輕，又可藉由添加元素及變形處理來提高其強度。由於鈦有良好的防蝕能力與生物相容性，而且鈦的比重 ( $4.5 \text{ gm/cm}^3$ ) 介於鐵 ( $7.8 \text{ gm/cm}^3$ ) 與鋁 ( $2.7 \text{ gm/cm}^3$ ) 之間，比強度高於鋼，因此應用的範圍極為廣泛，為最佳的結構材料之一。

鈦與鈦合金的用途如下<sup>[2-3]</sup>：

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



鈦合金長久以來一直受到各界矚目，不管是在熔煉或鑄造方面，由於鈦合金在液態是一種活性極強之金屬，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之品質影響很大，而液態型態的鈦可以很快地將一般坩堝溶解；舉凡一些氧化物耐火材料坩堝，均有相當高的溶解度。鈦合金在高溫熔融狀態下，化性活潑，若直接與坩堝接觸，容易與坩堝產生劇烈反應，無法以感應熔解法（Vacuum Induction Melting, VIM）熔解鈦合金。一般鈦合金的精密鑄造係採用電弧熔解法（Vacuum Arc Remelting, VAR），以水冷式銅坩堝盛裝鈦溶液，在銅坩堝壁上產生凝固層，以保護銅坩堝。

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。對鈦合金的精密鑄造而言，由於熔融鈦合金的活性很高，易與陶模材料發生化學反應，造成鑄件表面粗糙，而所產生的反應層，有殘留之針孔、氣孔等缺陷。同時，鈦金屬於高溫時與氧的親和力很大，氧含量之增加大幅地增加反應物的發生，在鑄件與模具接觸之表面會形成一硬化層，此硬化層為鈦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。

長期以來，研究人員不斷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，液態形態的鈦幾乎會和氧化物坩堝產生反應，而在鈦表面形成 $\alpha$ -case，然後再利用噴砂法將 $\alpha$ -case給去除；至今研究鈦和氧化物坩堝之間的反應，除了在鈦側產生 $\alpha$ -case以外，是否有新的析出物在陶瓷坩堝側，反應機構為何，都是值得探討的課題。

本實驗為研究鈦(Cp-Ti)與氧化鋯(PSZ-3Y / 3 mol. %  $Y_2O_3-ZrO_2$ )之間的反應。利用X-Ray粉末繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡及能量分散光譜儀(TEM/EDS)觀察其燒結後介面所產生之反應。



## 第二章 原理與文獻回顧

### 2-1 鈦與鈦合金

金屬元素鈦 (Titanium, Ti) 為週期表上第四週期IV-a族原子序22的過渡金屬，原子量47.9，密度 $4.54 \text{ g/cm}^3$ ，熔點 $1668^\circ\text{C}$ ，熱傳導係數 $0.16 \text{ cal}\cdot\text{cm} / \text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ 。鈦有兩種同素異構狀態，即結晶構造分別為 $\alpha$ 相及 $\beta$ 相兩種，純鈦金屬在高於 $883^\circ\text{C}$ 時為體心立方晶結構 (body-center cubic, bcc) 之 $\beta$ 相，當溫度在低於 $883^\circ\text{C}$ 時其結構轉為六方最密堆積結構 (hexagonal close packed, hcp) 之 $\alpha$ 相，兩相的轉變溫度 (transition temperature) 為 $883^\circ\text{C}$ ，如Fig. 2-1所示<sup>[4]</sup>；而在晶體結構上的轉變，如Fig. 2-2所示。



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，比重介於鐵與鋁之間，熱膨脹係數、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，鈦合金大致可分為以下四種，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) $\alpha$ 或近 $\alpha$ 相合金：此種合金抗高溫潛變性強且焊接性佳，但鍛造性

差。

(三)  $\beta$ 相合金：此種合金主要是加入了多量之 $\beta$ 相穩定元素所造成，而其鍛造性良好，但密度較高且韌性及抗潛變性較差。

(四)  $\alpha$ 、 $\beta$ 混和相合金：此類合金含有 $\alpha$ 相及 $\beta$ 相穩定元素。此種合金可經由固溶時效處理來增加強度。由於強度好因而被應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 $\alpha$ -stabilizers、 $\beta$ -stabilizers和eutectoid-system元素三種，如Fig. 2-3所示<sup>[5]</sup>：

(一)  $\alpha$ -stabilizers：是指提高 $\alpha$ 到 $\beta$ 的轉換溫度，如此將有利於 $\alpha$ -Ti合金的形成，此類元素包含Al、Ga、Ge、C、N、O等。

(二)  $\beta$ -stabilizers：是指降低 $\alpha$ 到 $\beta$ 的轉換溫度，如此將有利於 $\beta$ -Ti合金的形成，包括Mo、Va、Ta、Co等元素。

(三) Eutectoid-system elements：指會和鈦形成共晶系統，大大地降低純鈦的相轉換溫度（883°C），此類元素包括Mg、Fe、N、Cu。

從上述得知，鈦合金可以分為 $\alpha$ 或 $\beta$ 的單相合金與由 $\alpha$ 、 $\beta$ 兩相所構成的合金。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，耐蝕性也不太會降低。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 $\alpha$ 或 $\beta$ 的單相合金對熔接有利。單相合金中，屬於 $\alpha$ 相的含Al之鈦合金，其比重小，具有優良的潛變特性和耐氧化性。但是 $\alpha$ 相合金的缺點是延展性不良，冷溫加工比較困難。 $\beta$ 單相合金，雖然延展性好，適合製造薄板、箔等，且高溫強度大，但是耐氧化性較差。

## 2-2 氧化鋯之介紹<sup>[6-7]</sup>

氧化鋯為同素異構物 (polymorph)，在室溫時結構為單斜晶相 (monoclinic)，當溫度升高至 $1170^{\circ}\text{C}$ 時，由單斜晶相轉變為正方晶相 (tetragonal)，當升至 $2370^{\circ}\text{C}$ 時，再由正方晶相轉變為立方晶相 (cubic)，於 $2680^{\circ}\text{C}$ 融解為液相，結構之轉變如Fig. 2-4所示。冷卻過程中，正方晶相轉變成單斜晶相為麻田散型的轉換，會造成3%異方性體積變化，造成不可避免的破裂<sup>[8]</sup>，因此較無使用價值；且也無法利用退火方式消除轉換所產生得應變能<sup>[9]</sup>。因此通常會加入CaO, MgO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等氧化物之添加物<sup>[10]</sup>，使高溫的立方晶相及正方晶相能被保存至室溫，而得到PSZ結構，此將使材質的韌性大為提高。

西元1975年，材料科學家努力探索，發現部分穩定氧化鋯(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)，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)之稱<sup>[11]</sup>。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 鈦與氧化鋯之反應

在氧化鋯中添加氧化物，已知能形成PSZ之結構，而得到優異的韌化機制；那若在PSZ結構中，添加金屬之效果又為如何呢？

在西元1956年，Weber等人<sup>[12-18]</sup>進行了這方面相關之研究。其中Ti與Zr，兩者在高溫時均以體心立方晶(body-centered cubic, bcc)的β相存在；而以最密六方晶(hexagonal close-packed, hcp)的α相存在於低溫，(Ti at 890°C: α→β; Zr at 850°C: α→β)；Ti, Zr之熔點分別為1670°C, 1860°C；α-Ti之晶格常數為  $a = 2.950 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.686 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.588$ ，α-Zr之晶格常數為  $a = 3.232 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.147 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.592$ ；Ti與Zr兩種材料對氧均極具親和力<sup>[14]</sup>，足見Ti與Zr極為相似。Shunk<sup>[19]</sup>認為Ti-Zr系統在固相與液相時均能完全互溶；但在Ti-ZrO<sub>2</sub>系統中，Ruh<sup>[14]</sup>由實驗得知在常溫時，Ti在ZrO<sub>2</sub>中的飽和溶解度約為 4 at.% Ti，而ZrO<sub>2</sub>在Ti中之飽和溶解度約為 10 at.% ZrO<sub>2</sub>。

當Ti含量未超過溶解度限度時，其燒結效果與抗熱震之能力並無顯著提升；而當Ti含量超過溶解度限度時，燒結效果及抗熱震能力均有顯著的增加。Ruh<sup>[15]</sup>更進一步地指出，此現象乃是Ti形成了“Liquid Phase”並填充於孔穴（pore），而增加了燒結效果；Ruh認為當Ti含量超過飽和溶解度且燒結溫度高於Ti之熔點時成立。而在Ti含量未超過飽和溶解度，雖然溫度達到形成液相之溫度，或者是Ti含量超過飽和溶解度，但溫度卻不足以形成液相時，均無法得到良好的燒結效果。

由於Ti之加入並未使 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 的Martensite相變化被抑制，但卻能夠經由反覆的相轉換溫度而無裂縫（crack）產生。Weber等人<sup>[12-13]</sup>之研究指出，15 at.% Ti之含量在經過真空燒結後，為一crack-free之堅固物質，且孔隙率（porosity）低，尤其有極佳之抗熱震能力。Weber等人認為此原因可能是：

- (1)金屬Ti的添加，提高材料的熱傳導性，降低了溫度梯度（temperature gradient）而減低了熱應力條件（thermal-stress condition）。
  - (2)超過飽和溶解度的Ti在冷卻過程中將析出在基材內，而其塑性變形之能力吸收了 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 之體積變化。
- （在Ruh<sup>[14]</sup>的研究中，Ti含量在5 at.% ~ 15 at.%之熱傳導明顯優於

ZrO<sub>2</sub>，其認為此乃是金屬相存在之故；而在Ti含量為30 at.%時，熱傳導卻反而下降，Ruh認為是Bulk Density降低之故)

Arias<sup>[17]</sup>在15 at.% Ti與ZrO<sub>2</sub>之系統中，其認為Ti的加入將使ZrO<sub>2</sub>晶粒成長 (grain growth) 受到抑制，此較細小之晶粒將得到較高的強度，所以抗熱震能力提高，而在不同Ti含量時將會有何差別，能否藉由微觀結構 (microstructure) 之分析得到更進一步的確認。本實驗即利用不同的Ti含量在Ti-ZrO<sub>2</sub> (PSZ-3Y) 系統中，分析其混體在燒結後介面之微觀反應。





### 第三章 實驗方法與步驟

本實驗將氧化鋯（PSZ-3Y）與鈦金屬粉末以粉末冶金的方式製備，分別在三種不同溫度的熱處理條件下進行燒結，並研究其微觀反應，實驗流程如 Fig. 3-1 所示。以下介紹有試片之製備、分析用試片之製備及分析儀器。

#### 3-1 試片之製備

##### (1)配粉：

以商業用的氧化鋯粉末（PSZ-3Y, powder-YSZ w / 3 mole %  $Y_2O_3$  99.9%, SCI Engineered Materials, Columbus, Ohio）及鈦金屬粉末（commercial pure titanium, cp-Ti / 0.25 wt% O, 0.1 wt% C, 0.03 wt% N, 0.0125 wt% H, 0.3 wt% Fe, 99.3075 wt% Ti），溶劑：乙醇（95° Alcohol），加入 1 wt% 的黏結劑（Binder）：PVA，然後將依比例量稱得之粉末加入溶劑中，裝入研磨罐及研磨球（ $ZrO_2$  / Y-TZP）後，放入粉末混合機（Turbula, WAB）中進行球研磨（Ball mixing）約 24 hours。完畢後，將混合液倒入燒杯中，並置於加熱板（Hot plate）上，蒸發及攪拌 4~5 hours，待至黏稠狀後再放入烤箱（Oven）中，以溫度約 150°C 將其烘乾。於粉體完全烘乾龜裂後取出，並以研鉢將其研磨成粉末，再以篩網（80 mesh）過篩之。接著，把所得的粉末裝入

玻璃罐中後，還需上下左右連續搖晃約莫半個小時，以進行簡易之造粒（Granulation），此動作可以使粉末之流動性增加。最後，本實驗所使用之粉末即得。以上所述為Ti與PSZ-3Y粉末製備的方法，流程如 Fig. 3-2 所示。

## (2)壓塊：

（一）量取過篩後之粉末 1.5 g，倒入直徑 10 mm 之圓柱模具內並施以壓力，製作出厚度 3 mm 之試片。

（二）試片之成型乃以 Dry pressing 為之，模具之徑度及壓力為：

徑度	壓力	負荷
0.59 in (1.5 cm)	554.57 ~ 576.75 MPa	10 ~ 10.4 tons

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)燒結：

由於所添加的金屬鈦極易氧化與氮化，故生胚在燒結時需使用真空燒結爐並通入氬氣（Argon）作為保護氣體，以進行真空之氣氛燒結。其燒結條件及已製備之試片成分示於 Table 1。

本實驗所進行之熱處理條件為：在 1300°C、1400°C 與 1500°C 持溫 1 小時。升溫前，須先將管型爐 (Tube Furnace, Lindberg / Blue M, Asheville NC, USA) 抽真空且通入一大氣壓氫氣，重複三次後開始升溫加熱。在加熱過程中，要隨時保持通以一大氣壓氫氣當作保護氣氛，避免金屬鈦的氧化與氮化；以升溫速率 10°C / min，降溫速率 5°C / min，分別進行不同溫度相同時間之熱處理，待管型爐冷卻至室溫後再取出試片。

### 3-2 分析用試片之製備

以慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 切取試片，分別製作 X-ray 與 TEM 所需之試片。



- (1) X-ray 試片為 5 mm × 5 mm × 2 mm 尺寸，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。
- (2) TEM 試片尺寸為 3 mm × 3 mm × 1 mm，先使用 Minimat (Model 1000, BUEHLER) 及鑽石砂紙磨至 50 μm 以下，然後以渦穴研磨機 (Dimple grinder, Gatan Model 656) 研磨一渦穴 (10 ~ 20 μm)，最後利用 AB 膠將試片黏附於銅環上，再使用 PIPS (PRECISION ION POLISHING SYSTEM, Gatan Model 691) 製作薄區。

### 3-3 分析儀器

本實驗以 X-ray 粉末繞射儀及穿透式電子顯微鏡 (TEM / EDS) 研究氧化鋯 (PSZ-3Y) 及鈦系統，藉由改變兩種材料所佔的比例，再經過燒結熱處理後觀察其微觀結構。

#### 3-3-1 X-ray 粉末繞射儀 (XRD)

利用 X-ray 粉末繞射儀 (Model M18XHF, Mac Science, Japan) 對試片表面做繞射分析，以鑑定結晶相之相別。電壓及電流設定於 50 kV / 200 mA，以 Cu 靶 ( $\text{Cu} : K_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) 產生之射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$  之掃描，掃描速度為  $10^{\circ} / \text{min}$ ，每隔  $2\theta = 0.01^{\circ}$  自動記錄 X-ray 強度。將掃描所得之圖形與 JCPDS 卡相互比對以判定相別。

#### 3-3-2 穿透式電子顯微鏡 (TEM / EDS)

由於穿透式電子顯微鏡 (TEM) 有較高的解析度，並可進行定量的成分分析 (EDS)，及以電子束繞射分析結晶相之晶體結構，故為微觀結構鑑定中最有利的工具之一。

本實驗以穿透式電子顯微鏡 (Model JEOL JEM-2000 FXII LaB<sub>6</sub> TEM, Tokyo, Japan) 在 200KV 加速電壓下，分析氧化鋯 (PSZ-3Y) 及鈦反應後之微觀結構，以明視野像 (Bright Field Image, BFI) 及暗視野像 (Central Dark Field Image, CDF) 觀察微觀組織；以擇區繞射 (Selected Area Diffraction Pattern, SADP) 作為判定相別之依據，並再輔以能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS; Model ISIS 300) 鑑定各個相的組成元素。

另外可使用軟體 CaRInC crystallography，輸入 Space group、晶格常數、原子之相對位置及其相關之晶體資料，可模擬分析晶體結構的繞射圖形與實際繞射圖形相互比對鑑定。以上資料可藉由 Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phase<sup>[20]</sup> 查知。

## 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  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$  之掃描，掃描速度為  $10^{\circ} / \text{min}$ ，每隔  $2\theta = 0.01^{\circ}$  自動記錄X-ray強度。分別對Cp-Ti、 $\text{ZrO}_2(\text{PSZ-3Y})$ 與兩者依不同原子比例混合並經過熱處理後之Sample做X-ray繞射分析，以鑑定其結晶相。

Fig. 4-1與Fig. 4-2分別為在熱處理前Cp-Ti及PSZ-3Y之X-ray繞射圖，顯示Cp-Ti為hexagonal結構之 $\alpha$ -Ti，PSZ-3Y為tetragonal與monoclinic之結構。



#### 4-1-1 1500°C

Fig. 4-3 為Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z與 90T/10Z經過  $1500^{\circ}\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後的X-ray繞射圖，圖中所示在 10T/90Z與30T/70Z發現有cubic ZrO、tetragonal與monoclinic  $\text{ZrO}_2$ 及cubic TiO，其中cubic TiO的peak十分的微弱，此與Lin *et al.*<sup>[27]</sup>的觀察相符，而其形成機制於TEM時再詳加討論。在 10T/90Z並未發現有 $\alpha$ -Ti出現，但值得注意的是觀察到cubic ZrO，此cubic ZrO與之前Lin and Lin<sup>[26]</sup>所發現的cubic  $\text{ZrO}_2$ 不同，根據Lin and Lin<sup>[26]</sup>所述，cubic  $\text{ZrO}_2$ 結構會與tetragonal  $\text{ZrO}_2$ 結構的繞射峰互相重疊一起，而其cubic  $\text{ZrO}_2$ 之space

group為Fm3m， $a = 5.09 \text{ \AA}$ 。本實驗所觀察到的cubic ZrO與tetragonal ZrO<sub>2</sub>並未重疊在一起。經JCPDS卡比對後鑑定ZrO為cubic結構，space group為Fm $\bar{3}$ m， $a = 4.602 \text{ \AA}$ 。Table 2 計算並列出本實驗所觀察到ZrO的晶面。

在 50T/50Z的繞射分析結果中，發現有 $\alpha$ -Ti、tetragonal與monoclinic ZrO<sub>2</sub>，其中 $\alpha$ -Ti的peak位置與 30T/70Z比較之下，發現會有向左偏移的現象發生，此應為ZrO<sub>2</sub>固溶至Ti的晶格中所造成。根據Bragg condition ( $2d\sin\theta = n\lambda$ )，當 $\theta$ 減小時則 $d$  spacing 增大，所以當ZrO<sub>2</sub>固溶於 $\alpha$ -Ti中，可明顯看到 $\alpha$ -Ti的spacing 變大，導致晶格擴張 (lattice expanded)，此與Weber<sup>[13]</sup>、Ruh<sup>[14]</sup> *et al.*觀察相符；相對的，ZrO<sub>2</sub>的peak位置並無明顯偏移。此乃因為 $\alpha$ -Ti是一種六方緊密堆積之金屬結構，當ZrO<sub>2</sub>固溶至其中時。Zr是進入置換式位置，而O則進入格隙位置，Ruh<sup>[14]</sup>發現ZrO<sub>2</sub>固溶入Ti時，在常溫約有 10 mol.%，所以 $\alpha$ -Ti的六方緊密堆積晶格將受到明顯的擴張。而ZrO<sub>2</sub>為一氟石結構 (Flourite structure)，是一種較為開放之結構 (open structure)<sup>[22]</sup>，Ti<sup>+2</sup> (0.78 $\text{\AA}$ ) 略小於Zr<sup>+4</sup> (0.82 $\text{\AA}$ )，所以當Ti<sup>+2</sup> (0.78 $\text{\AA}$ ) 固溶於ZrO<sub>2</sub>中時是進入Zr<sup>+4</sup> 置換位置 (在常溫時，Ruh發現約有 4 at.% Ti固溶入ZrO<sub>2</sub>中)，所以Ti固溶入ZrO<sub>2</sub>中，對ZrO<sub>2</sub>之晶格影響不大。

在 70/30Z 與 90T/10Z 發現有 tetragonal  $ZrO_2$  與  $\alpha$ -Ti，其中 monoclinic  $ZrO_2$  的 peak 僅在 70T/30Z 才有發現，90T/10Z 並沒有發現。

#### 4-1-2 1400°C

Fig. 4-4 為 Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1400°C /1hr/Ar 熱處理後的 X-ray 繞射圖，如圖中所示，在 10T/90Z 與 30T/70Z 發現 tetragonal  $ZrO_2$ 、monoclinic  $ZrO_2$  與 cubic TiO 之 peak，其中 cubic TiO 之 peak 與 Lin *et al.*<sup>[27]</sup> 所發現的實驗結果相同，但並未發現有  $\alpha$ -Ti 的 peak 存在；而在 30T/70Z 與 50T/50Z 的繞射分析中發現有  $\alpha$ -Ti、tetragonal  $ZrO_2$  與 monoclinic  $ZrO_2$ ；而 50T/50Z 所觀察到的  $\alpha$ -Ti 會較 30T/70Z 有很明顯的偏移現象，此為固溶效應所造成。

在 70T/30Z 與 90T/10Z 的繞射分析結果中發現  $\alpha$ -Ti 與 tetragonal  $ZrO_2$ ；另外，在 70T/30Z 有 monoclinic  $ZrO_2$  的 peak 出現，90T/10Z 並無發現。



### 4-1-3 1300°C

Fig. 4-5 為 Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1300°C /1hr/Ar 熱處理後的 X-ray 繞射圖，圖中所示在 10T/90Z 的繞射分析中，ZrO<sub>2</sub> 是以 tetragonal ZrO<sub>2</sub> 與 monoclinic ZrO<sub>2</sub> 的型式存在；Ti 是以 cubic TiO 的型式出現。在 30T/70Z 的繞射分析中，ZrO<sub>2</sub> 同樣是以 tetragonal ZrO<sub>2</sub> 與 monoclinic ZrO<sub>2</sub> 的型式存在；不同的是 Ti 以 cubic TiO 與  $\alpha$ -Ti 的型式出現。50T/50Z 的繞射分析，其 ZrO<sub>2</sub> 與 Ti 的生成相與 30T/70Z 相較之下並無差別，不同的是因固溶效應造成  $\alpha$ -Ti 的 peak 位置有偏移現象。70T/30Z 的繞射分析結果為 ZrO<sub>2</sub> 是以 tetragonal ZrO<sub>2</sub> 與 monoclinic ZrO<sub>2</sub> 的型式存在，Ti 以  $\alpha$ -Ti 的型式出現。90T/10Z 的繞射分析中，其 Ti 的生成相與 70T/30Z 相同，ZrO<sub>2</sub> 則未發現有 monoclinic ZrO<sub>2</sub>，其他相與 70T/30Z 相同。

### 4-1-4 1200°C

Fig. 4-6 為 Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1200°C /1hr/Ar 熱處理後的 X-ray 繞射圖，由圖中發現所觀察的相皆與 Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1300°C /1hr/Ar 熱處理後的 X-ray 繞射圖相同。

比較Fig. 4-3 ~ Fig. 4-6中的Sample 70T在1500°C、1400°C、1300°C與1200°C可知，在不同燒結條件下 $\alpha$ -Ti的peak強弱變化大，並偏好於某些方向出現，如在1500°C、1400°C與1200°C條件下，(101)的峰值較強；在1300°C的條件下，(002)的峰值較強。推測造成peak強弱改變的原因應為燒結過程中，從優取向 (preferred orientation) 所造成的結果。

## 4-2 TEM / EDS 分析

### 4-2-1 90T / 10Z (90 at.% Ti + 10 at.% PSZ-3Y)

#### (1) c-ZrO<sub>2-x</sub>

Fig. 4-7(a)為Sample 90T/10Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後 $\alpha$ -Ti(Zr, O)與c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)的明視野像(BFI)；Fig. 4-7(b)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，光譜中有Cu的peak，是由於sample在進行離子減薄時，Cu環上的Cu濺鍍在sample上所造成，定量分析為 70.95 at.% Ti，11.34 at.% Zr，17.71 at.% O；Fig. 4-7(c)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的擇區繞射圖 (Selection Area Diffraction Pattern, SADP)，zone axis 為 $[01\bar{1}2]$ ；Fig. 4-7(d)為c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)的EDS分析光譜，定量分析為 19.43 at.% Zr，53.34 at.% O，22.66 at.% Y，4.58 at.% Ti；Fig.

4-7(e)與(f)為c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)的擇區繞射圖，zone axis分別為[112]與[012]，經分析後確定為立方相（cubic）之c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)。

探討c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y,Ti)形成的原因，當Ti與ZrO<sub>2</sub>在高溫下反應時，ZrO<sub>2</sub>的Zr與O易擴散於Ti中，但Y在Ti的溶解度非常的低，不易擴散進入Ti中，而造成大量的Y存在於ZrO<sub>2</sub>中。因Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為c-ZrO<sub>2</sub>的安定劑，可以抑制cubic ZrO<sub>2</sub>轉變成tetragonal ZrO<sub>2</sub>，因此造成cubic ZrO<sub>2</sub>存在。

## (2) $\alpha$ -Ti / Ti<sub>2</sub>ZrO




Fig. 4-8(a)為 Sample 90T/10Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後 $\alpha$ -Ti(Zr, O)與Ti<sub>2</sub>ZrO共存的明視野像(BFI)，顯示Ti<sub>2</sub>ZrO自 $\alpha$ -Ti matrix中析出；Fig. 4-8(b)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜(亮條紋)，定量分析為 75.73 at.% Ti，10.52 at.% Zr，13.75 at.% O；Fig. 4-8(d)為Ti<sub>2</sub>ZrO的EDS分析光譜(暗條紋)，定量分析為 42.20 at.% Ti，36.84 at.% Zr，20.87 at.% O； Fig. 4-8(c)為 $\alpha$ -Ti與Ti<sub>2</sub>ZrO的擇區繞射圖，擇區繞射顯示zone axis為 $[000\bar{1}]_{\alpha\text{-Ti}} // [001]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ， $(1000)_{\alpha\text{-Ti}} // (0\bar{1}0)_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ 。

Fig. 4-9(a)為 Sample 90T/10Z經過 1300°C/1hr/Ar熱處理後 Ti<sub>2</sub>ZrO自α-Ti matrix中析出的明視野像(BFI)；擇區繞射分析α-Ti與Ti<sub>2</sub>ZrO兩相，發現有兩組pattern重疊在一起，而其方位關係如 Fig. 4-9(c)為α-Ti與Ti<sub>2</sub>ZrO的擇區繞射圖，zone axis為 $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\alpha\text{-Ti}} // [112]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ， $(10\bar{1}0)_{\alpha\text{-Ti}} // (1\bar{1}0)_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ；Fig. 4-9(b)為α-Ti的EDS分析光譜（亮條紋）；Fig. 4-9(d)為 Ti<sub>2</sub>ZrO的EDS分析光譜（暗條紋），定量分析為 45.71 at.% Ti，20.64 at.% Zr，33.65 at.% O。

探討Ti<sub>2</sub>ZrO從α-Ti中析出的理由為：當高溫時，Zr與O固溶於α-Ti (Zr, O)中並達到飽和；冷卻時α-Ti的固容量降低，所以造成Ti<sub>2</sub>ZrO的析出<sup>[22, 23]</sup>。根據Lin and Lin<sup>[22]</sup>所述，Ti與ZrO<sub>2</sub>在 1750°C的介面反應下，熔融Ti可溶解ZrO<sub>2</sub>並形成α-Ti (Zr, O)，而在冷卻的過程中，Ti<sub>2</sub>ZrO會從α-Ti中析出；在結構上，也會由六方晶相 (Hexagonal) 轉變為斜方晶相 (Orthorhombic)。

#### 4-2-2 70T / 30Z (70 at.% Ti + 30 at.% PSZ-3Y)

##### (1) t-ZrO<sub>2-x</sub>與α-Ti

Fig. 4-10(a)為 Sample 70T/30Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)與α-Ti(Zr, O)共存的明視野像(BFI)；Fig. 4-10(b)為

t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的擇區繞射圖，zone axis為 [011]；Fig. 4-10(c)為 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析結果為 32.58 at.% Zr，6.18 at.% Y，4.68 at.% Ti，56.56 at.% O；Fig. 4-10(d)為α-Ti(Zr, O)的擇區繞射圖，zone axis為[0 $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ]；Fig. 4-10(e)為α-Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，定量分析結果為 69.24 at.% Ti，6.85 at.% Zr，23.91 at.% O。

Fig. 4-11(a)為 Sample 70T/30Z經過 1300°C/1hr/Ar熱處理後 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)與α-Ti(Zr, O)共存的明視野像(BFI)；Fig. 4-11(b)為 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的擇區繞射圖，zone axis為 [100]；Fig. 4-11(c)為 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析結果為 33.99 at.% Zr，63.94 at.% O，2.06 at.% Ti；Fig. 4-11(d)為α-Ti(Zr, O)的擇區繞射圖，zone axis為[ $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ 3]；Fig. 4-11(e)為α-Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，定量分析結果為 73.10 at.% Ti，1.49 at.% Zr，25.41 at.% O。

Sample 70T/30Z分別在 1500°C與 1300°C時觀察到氧化鋯，而此氧化鋯皆為缺氧氧化鋯，為tetragonal結構 (t-ZrO<sub>2-x</sub>)，造成缺氧的主因為Ti對O有非常高的親和力，導致ZrO<sub>2-x</sub>有部分的O會固溶至Ti內而形成ZrO<sub>2-x</sub>。由EDS分析光譜與擇區繞射分析可確認

其為tetragonal的 $ZrO_{2-x}$ 。由Fig. 4-10 與Fig. 4-11 之擇區繞射圖，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。

## (2) $\alpha$ -Ti / $Ti_2ZrO$

Fig. 4-12(a)為Sample 70T/30Z經過  $1500^\circ\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後  $\alpha$ -Ti(Zr, O)與 $Ti_2ZrO$ 的明視野像(BFI)；Fig. 4-12(c)為 $\alpha$ -Ti (Zr, O)與 $Ti_2ZrO$ 的擇區繞射圖，其zone axis的方位關係為 $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\alpha\text{-Ti}} // [011]_{Ti_2ZrO}$ ， $(10\bar{1}0)_{\alpha\text{-Ti}} // (\bar{1}00)_{Ti_2ZrO}$ ；Fig. 4-12(b)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜(亮條紋)，定量分析為 69.24 at.% Ti，13.85 at.% Zr，16.91 at.% O；Fig. 4-12(d)為 $Ti_2ZrO$ 的EDS分析光譜(暗條紋)，定量分析為 55.27 at.% Ti，21.96 at.% Zr，22.77 at.% O。

Fig. 4-13(a)為Sample 70T/30Z經過  $1400^\circ\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後  $\alpha$ -Ti(Zr, O)與 $Ti_2ZrO$ 共存的明視野像(BFI)；Fig. 4-13(c)為 $Ti_2ZrO$ 的擇區繞射圖，zone axis為 $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\alpha\text{-Ti}} // [122]_{Ti_2ZrO}$ ， $(10\bar{1}0)_{\alpha\text{-Ti}} // (0\bar{2}2)_{Ti_2ZrO}$ ；Fig. 4-13(b)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜(亮條紋)，定量分析為 72.13 at.% Ti，13.84 at.% Zr，14.03 at.% O；Fig. 4-13(d)為 $Ti_2ZrO$ 的EDS分析光譜(暗條紋)，定量分析為 52.90 at.% Ti，

20.42 at.% Zr, 26.68 at.% O。

根據Fig. 4-14 Domagala *et al.*<sup>[21]</sup>所提出之相圖，當ZrO<sub>2</sub>固溶在Ti中超過 20 at.%以上，會有 $\alpha$ -Ti (Zr, O)的固溶體產生；冷卻時會有(Ti Zr)<sub>3</sub>O析出。根據Lin and Lin<sup>[22]</sup>所述，Ti與ZrO<sub>2</sub>在 1750°C的介面反應下，熔融Ti可溶解ZrO<sub>2</sub>並形成 $\alpha$ -Ti (Zr, O)，而在冷卻的過程中，Ti<sub>2</sub>ZrO會從 $\alpha$ -Ti中析出；在結構上，也會由六方晶相 (Hexagonal) 轉變為斜方晶相 (Orthorhombic)。但是Ti<sub>2</sub>ZrO會是在液相中生成，抑或是從固相中析出，此結果並無法確定。然而，本實驗在 1500°C與 1400°C低於Ti的熔點下發現有Ti<sub>2</sub>ZrO從 $\alpha$ -Ti中析出；因此，可以證明Ti<sub>2</sub>ZrO從固相中析出而產生。Ti<sub>2</sub>ZrO從 $\alpha$ -Ti中析出的主要因為Ti在高溫冷卻時，由 $\beta$ -Ti(Zr, O)轉變為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)，在 $\alpha$ -Ti (Zr, O)中的Zr與O固溶並達到飽和時， $\alpha$ -Ti的固溶量降低，即以Ti<sub>2</sub>ZrO析出<sup>[23]</sup>。

Ti<sub>2</sub>ZrO的析出形狀為長條層狀，主要的原因是由於介面接合之方式不同所造成，如Fig. 4-15 所示，當Ti<sub>2</sub>ZrO成長時，Ti<sub>2</sub>ZrO的A面與 $\alpha$ -Ti的接合方式為半整合性邊界 (semi-coherence interface)，導致mobility較低，故成長較慢；而Ti<sub>2</sub>ZrO的B面與 $\alpha$ -Ti

的接合方式為非整合性邊界 ( incoherence interface )，導致mobility 較高，故成長較快。也因此造成所析出之 $Ti_2ZrO$ 形狀為長條層狀。

### (3) $\beta'$ -Ti與c-ZrO<sub>2-x</sub>

Fig. 4-16(a)為Sample 70T/30Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後  $\beta'$ -Ti(Zr, O) 與 c-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 的明視野像 (BFI)；Fig. 4-16(b) 為 c-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 的 micro-diffraction pattern，zone axis為[012]；Fig. 4-16(c)為c-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析為 25.20 at.% Zr, 47.69 at.% O, 6.12 at.% Y, 21.00 at.% Ti；Fig. 4-16(d)為 $\beta'$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，54.19 at.% Ti, 21.66 at.% Zr, 24.15 at.% O；Fig. 4-16(e)與(f)為 $\beta'$ -Ti(Zr, O) 的擇區繞射圖，zone axis為[021] 與[122]。

Sample 70T/30Z 在 1400°C 下所生成的 c-ZrO<sub>2-x</sub> 與 Sample 90T/10Z 在 1500°C 下所生成的 c-ZrO<sub>2-x</sub> 形成原因相同，唯一不同的是 Ti 在高溫時為 b.c.c 的  $\beta$ -Ti，而經過高溫冷卻後，Sample 90T/10Z 在 1500°C 下生成的 c-ZrO<sub>2-x</sub> 是完全轉變成  $\alpha$ -Ti；Sample 70T/30Z 在 1400°C 下生成的 c-ZrO<sub>2-x</sub> 則由於較 Sample 90T/10Z 在 1500°C 下生成的 c-ZrO<sub>2-x</sub> 固溶了較多的 Zr 與 O，造成晶格嚴重扭曲，導致無法完全轉變成  $\alpha$ -Ti，因而形成斜方結構 ( orthorhombic ) 的  $\beta'$ -Ti。



由EDS分析發現Sample 90T/10Z在 1500°C下生成的 $\alpha$ -Ti固溶了 11.34 at.% Zr與 17.71 at.% O；Sample 70T/30Z在 1400°C下生成的 $\beta'$ -Ti固溶了 21.66 at.% Zr與 24.15 at.% O。

根據Fig. 4-14 Domagala *et al.*<sup>[21]</sup>所提出之Ti-ZrO<sub>2</sub>相圖，可知 $\beta$ -Ti於高溫時出現，而在冷卻的過程中會轉變為 $\alpha$ -Ti。由Bendersky *et al.*<sup>[24][25]</sup>指出在Ti-Al-Nb合金系統中，發現體心立方結構之 $\beta$ -Ti會因大量固溶Al與Nb，造成晶格扭曲（lattice distortion）或原子位置改變，而導致有斜方結構（orthorhombic）的 $\beta'$ -Ti產生。由實驗結果很明顯的發現 $\beta$ -Ti因固溶了大量的Zr與O，導致未能完全轉變為 $\alpha$ -Ti，而是轉變成 $\beta'$ -Ti。

Welscht and Bunk *et al.*<sup>[30]</sup>也提出Ti與O作用所造成之變形機制（deformation mechanism），其滑動（slip）是由稜柱狀（prismatic）滑移平面轉變為錐面狀（pyramidal）滑移平面，藉此提高其強度與楊氏係數；另外，由於氧佔據間隙的位置（interstitial site），因而提高其 $\beta$ -transus的轉換溫度，使得 $\alpha$ 相區變大。因此，在本實驗中，由於 $\alpha + \beta$ 相區因已固溶大量的Zr與O，造成晶格嚴重扭曲，而導致結構改變為orthorhombic之 $\beta'$ -Ti。因Zr元素為 $\beta$ 相穩定元素

並且大量固溶至Ti中；所以，雖然O元素為 $\alpha$ 相穩定元素，但仍無法使 $\beta$ -Ti完全轉變為 $\alpha$ -Ti。

#### 4-2-3 50T / 50Z (50 at.% Ti + 50 at.% PSZ-3Y)

##### (1) $\alpha$ -Ti 與 t-ZrO<sub>2-x</sub>

Fig. 4-17(a)為Sample 50T/50Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 與  $\alpha$ -Ti(Zr, O) 的明視野像 (BFI)；Fig. 4-17(b)為 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析結果為 36.61 at.% Zr, 55.26 at.% O, 8.13 at.% Ti；Fig. 4-17(c)與(d)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的擇區繞射圖，zone axis為[013]與[113]，SADP中的繞射點旁有超晶格點 (superlattice) 出現，而此superlattice產生的原因為缺氧導致繞射不符合結構因子法則所造成；Fig. 4-17(e)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O) 的擇區繞射圖，zone axis為[01 $\bar{1}$ 2]；Fig. 4-17(f)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，定量分析結果為 73.49 at.% Ti, 18.61 at.% O, 7.90 at.% Zr。

##### (2) $\alpha$ -Ti / Ti<sub>2</sub>ZrO 與 t-ZrO<sub>2-x</sub>

Fig. 4-18(a)為Sample 50T/50Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後  $\alpha$ -Ti(Zr, O)、Ti<sub>2</sub>ZrO與t-ZrO<sub>2-x</sub>共存的明視野像(BFI)；Fig. 4-18(b)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，定量分析為 75.91 at.% Ti, 16.91 at.% O, 7.18 at.% Zr；Fig. 4-18(c)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)與Ti<sub>2</sub>ZrO的擇區繞

射圖，兩相的方位關係為 $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\alpha\text{-Ti}} // [133]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ， $(\bar{1}010)_{\alpha\text{-Ti}} // (0\bar{1}1)_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ；Fig. 4-18(d)為 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 的EDS分析光譜(暗條紋)，定量分析結果為 52.84 at.% Ti，24.92 at.% O，22.24 at.% Zr；Fig. 4-18(e)為 $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 的擇區繞射圖，zone axis為 $[111]$ ；Fig. 4-18(f)為 $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 的EDS分析光譜，定量分析結果為 39.21 at.% Zr，54.73 at.% O，6.06 at.% Ti。

Fig. 4-19 為Fig. 4-18 之示意圖，圖中顯示Sample 50T/50Z在高溫時 $\text{ZrO}_2$ 會固溶至Ti中，由於Ti與O的親和性大，使得 $\text{ZrO}_2$ 先形成 $\text{ZrO}_{2-x}$ ，隨著Zr與O固溶於 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 中並達到過飽和；冷卻時 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 固容量降低，造成 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 的析出。Fig. 4-19(a)與(b)分別為Sample 50T/50Z在高溫與冷卻時，經 $1400^\circ\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$ 擴散反應後的生成機構圖。

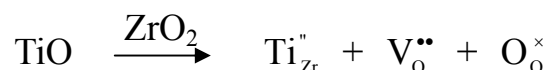
#### 4-2-4 30T / 70Z (30 at.% Ti + 70 at.% PSZ-3Y)

##### $\alpha\text{-Ti}$ 、 $t\text{-ZrO}_{2-x}$ 與TiO

Fig. 4-20 ~ Fig. 4-22 分別為Sample 30T/70Z經過 $1500^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 與 $1300^\circ\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$ 熱處理後之明視野像(BFI)，所觀察到的相皆由相同的生成機制所產生，而生成相分別為 $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 、

TiO(Zr)與 $\alpha$ -Ti(Zr, O)，值得注意的是cubic TiO相的產生，其中cubic TiO是以intergranular的形式存在於 $\alpha$ -Ti與t-ZrO<sub>2-x</sub>之間。

Fig. 4-23 說明Sample 30T/70Z在高溫與冷卻時，經擴散反應後的生成機構圖。探討cubic TiO相的形成原因如下：當Ti固溶進入ZrO<sub>2-x</sub>中時，Ti是以Ti<sup>2+</sup>存在。Table 3 分別列出Ti、Zr與O的離子半徑與原子半徑。從ZrO<sub>2</sub>的氟石結構來說明，其每個Zr原子配位八個等距的O原子，而每個O原子則位在四個Zr原子所形成的四面體（tetrahedron）內；另外，正方晶與單斜晶則為其扭曲變形的型態。所以在ZrO<sub>2</sub>結構內，Zr是以Zr<sup>4+</sup>存在，從離子半徑與原子半徑大小來看，顯示Ti以+2價的Ti<sup>2+</sup>進入ZrO<sub>2</sub>的置換位置較為可能（Ti<sup>2+</sup>：0.78 Å最接近Zr<sup>4+</sup>：0.82 Å；Ti固溶入ZrO<sub>2</sub>中與ZrO<sub>2</sub>固溶入Ti中的Zr一樣均為置換式（substitutional））。以Ti<sup>2+</sup>取代Zr<sup>4+</sup>若從電中性平衡來說，應可能如Ca-SZ與Mg-SZ<sup>[28, 29]</sup>，以divalent-stabilize ions置換Zr<sup>4+</sup>同時造成帶兩個電荷的空缺V<sub>O</sub><sup>••</sup>，如下方程式所示：



再深入探討TiO為何不會在90T/10Z，70T/30Z與50T/50Z中形

成，而只有在 30T/70Z與 10T/90Z才會形成。原因由TEM分析可知，在 90T/10Z，70T/30Z與 50T/50Z中由於Ti的量多，因此固溶了Zr及O形成 $\alpha$ -Ti(Zr, O)，而無法有TiO形成；但是在 30T/70Z時，不僅有 $\alpha$ -Ti(Zr, O)存在，且還有TiO在 $\alpha$ -Ti與t-ZrO<sub>2-x</sub>晶粒間形成，顯然是由於Ti的量變少使得ZrO<sub>2</sub>所提供的O數量足以讓Ti與O反應，並形成TiO。另外，在 10T/90Z中，X-ray幾乎偵測不到 $\alpha$ -Ti的訊號，因此，如Fig. 4-25 ~ Fig. 4-27 所示，所觀察到的相皆為TiO與t-ZrO<sub>2-x</sub>。綜合以上所述，在TiO形成前，Ti會以固溶Zr與O的形式存在 $\alpha$ -Ti(Zr, O)。



Fig. 4-20(a)為Sample 30T/70Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)、TiO(Zr)與 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的明視野像(BFI)；Fig. 4-25(b)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析結果為 39.4 at.% Zr，53.24 at.% O，6.76 at.% Ti；Fig. 4-20(c)與(d)分別為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的擇區繞射圖，zone axis為[001]與[011]；Fig. 4-20(e)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的擇區繞射圖，zone axis為[011 $\bar{2}$ ]；Fig. 4-20(f)為 $\alpha$ -Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，定量分析結果為 71.51 at.% Ti，18.31 at.% O，10.18 at.% Zr；Fig. 4-20(g)、(h)與(i)分別為TiO(Zr)的擇區繞射圖，zone axis分別為[012]、[013]與[111]；Fig. 4-20(j)為TiO(Zr)的EDS分析光譜。

Fig. 4-21(a)為Sample 30T/70Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)、α-Ti(Zr, O)與TiO(Zr)的明視野像(BFI)；Fig. 4-21(b)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析結果為 33.69 at.% Zr，60.19 at.% O，6.12 at.% Ti；Fig. 4-21(c)與(d)分別為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 的擇區繞射圖，zone axis為[001]與[111]；Fig. 4-21(e)為α-Ti(Zr, O) 的擇區繞射圖，zone axis為[011 $\bar{2}$ ]；Fig. 4-21(f)為α-Ti(Zr, O)的EDS分析光譜，定量分析結果為 77.22 at.% Ti，14.36 at.% O，8.42 at.% Zr；Fig. 4-21(g)與(h)分別為TiO(Zr) 的擇區繞射圖，zone axis分別為[001]與[011]。



Fig. 4-22(a)為Sample 30T/70Z經過 1300°C/1hr/Ar熱處理後 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)、TiO(Zr)與α-Ti(Zr, O)的明視野像(BFI)；Fig. 4-22(b)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析結果為 35.49 at.% Zr，63.09 at.% O，1.42 at.% Y；Fig. 4-22(c)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的diffraction ring，此處由於氧化鋯的顆粒多而且小，又受限於aperture無法圈到小顆粒，故採diffraction ring，經鑑定後為tetragonal ZrO<sub>2-x</sub>；Fig. 4-22(d)為TiO(Zr)的EDS分析光譜，定量分析結果為 53.52 at.% Ti，44.70 at.% O，1.78 at.% Zr；Fig. 4-22(e)與(f)為TiO(Zr) 的擇區繞射圖，zone axis分別為[013]與[012]。

#### 4-2-5 10T / 90Z (10 at.% Ti + 90 at.% PSZ-3Y)

##### TiO與t-ZrO<sub>2-x</sub>

Fig. 4-24 ~ Fig. 4-26 顯示ZrO<sub>2</sub>中的O足夠使Ti可以完全氧化轉變成TiO，並且造成周圍的氧化鋯缺氧 (ZrO<sub>2-x</sub>)，其中cubic TiO的生成機制與 30T/70Z所敘述的相同。Fig. 4-27 為Fig. 4-24 ~ Fig. 4-26 之示意圖。

Fig. 4-24(a)為 Sample 10T/90Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後 TiO(Zr)、t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)與t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的明視野影像(BFI)；Fig. 4-24(b)為TiO(Zr)的EDS分析光譜，定量分析結果為 45.65 at.% Ti，50.15 at.% O，4.20 at.% Zr；Fig. 4-24(c)與(d)分別為TiO(Zr) 的擇區繞射圖，zone axis分別為[001]與[011]；Fig. 4-24(c)與(d)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的擇區繞射圖，zone axis分別為[011]與[100]。

Fig. 4-25(a)為 Sample 10T/90Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後 TiO(Zr)與t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的明視野像(BFI)；Fig. 4-25(b)為TiO(Zr)的EDS分析光譜，定量分析結果為 61.32 at.% Ti，23.72 at.% O，14.96 at.% Zr；Fig. 4-25(c)與(d)為TiO(Zr) 的擇區繞射圖，zone axis分別為[001]與[011]；Fig. 4-25(e)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 的擇區繞射

圖，zone axis為[001]；Fig. 4-25(f)為t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜，定量分析結果為 42.26 at.% Zr，53.73 at.% O，4.01 at.% Ti。

Fig. 4-26(a)為Sample 10T/90Z經過 1300°C/1hr/Ar熱處理後TiO(Zr)與t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的明視野像(BFI)；Fig. 4-26(b)TiO(Zr) 的擇區繞射圖，zone axis為[122]；Fig. 4-26(c)為TiO(Zr)的EDS分析光譜，定量分析結果為 53.46 at.% Ti，45.25 at.% O，1.29 at.% Zr；Fig. 4-26(d)為 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 diffraction ring；Fig. 4-26(e)為 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)的EDS分析光譜定量分析結果為 47.30 at.% Zr，51.49 at.% O，1.21 at.% Ti。





## 第五章 結論

1. Sample 90T/10Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後發現ZrO<sub>2</sub>中的Y在Ti的溶解度非常的低，不易擴散進入Ti中，而造成大量的Y存在於ZrO<sub>2</sub>中。因Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為c-ZrO<sub>2</sub>的安定劑，可以抑制cubic ZrO<sub>2</sub>轉變成tetragonal ZrO<sub>2</sub>，因此造成cubic ZrO<sub>2</sub>存在。
2. Sample 70T/30Z 在 1400°C/1hr/Ar 熱處理後生成 β'-Ti，由於 Ti 固溶大量的 Zr 與 O，造成高溫時為 b.c.c 的 β-Ti(Zr, O)晶格嚴重扭曲，導致無法完全轉變成 α-Ti，因而形成斜方結構 (orthorhombic) 的 β'-Ti。與 Sample 90T/10Z 在 1500°C/1hr/Ar 熱處理後所生成的 α-Ti 比較，由 EDS 分析發現 90T/10Z 的 α-Ti 固溶了 11.34 at.% Zr 與 17.71 at.% O；而 70T/30Z 的 β'-Ti 固溶了 21.66 at.% Zr 與 24.15 at.% O。
3. 由實驗當中發現並證明Ti<sub>2</sub>ZrO會從固相α-Ti中析出，而Ti<sub>2</sub>ZrO從α-Ti中析出的理由為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與O固溶達到飽和時，即以Ti<sub>2</sub>ZrO析出。本實驗中分別在 90T/10Z經過 1400°C及 1300°C熱處理、70T/30Z經過 1500°C及 1400°C熱處理與 50T/50Z經過 1400°C熱處理下觀察到Ti<sub>2</sub>ZrO。

4. 在Sample 30T/70Z的條件下會有cubic TiO生成，而cubic TiO是以intergranular的形式存在於 $\alpha$ -Ti與t-ZrO<sub>2-x</sub>晶粒之間。在Sample 10T/90Z的條件下，觀察到TiO與t-ZrO<sub>2-x</sub>，是由於ZrO<sub>2</sub>中的O足夠使Ti完全氧化轉變成TiO，並且還造成周圍的氧化鋯缺氧（ZrO<sub>2-x</sub>）。
5. 在Sample 10T/90Z經過1500°C熱處理後由X-ray繞射分析可清楚觀察到cubic ZrO生成，其space group為Fm $\bar{3}$ m，a = 4.602 Å。



## 參考文獻

1. 洪國裕, “鈦及鈦合金之熔煉,” 鑄造月刊, 一一七期, 民國八十八年六月.
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. Eugene. P. Lautenschlager, Peter Monaghan, “**Titanium and Titanium Alloys as Dental Materials,**” *International Dental Journal*, [43] 245-531 (1993).
5. Molchanova. E. K., “**Phase Diagrams of Titanium Alloys,**” [Transl. of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov], Israel Program for Scientific Translations (1965).
6. 周振嘉, “氧化鋁陶瓷中的麻田散相變化與韌化,” 陶業季刊, 十三卷一期, 民國八十三年一月.
7. 李源弘, 張文固, “氧化鋁之製備與應用,” 化工技術, 六期, 民國八十二年九月.
8. O. Ruff, F. Ebert and E. Anorg, “**Allgem,**” *Chem.*, **9**, 60 (1929).
9. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [2] (1982).
10. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, “**Advance in Ceramics,**” **3**, 1-24 (1981).
11. R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, “**Ceramics Steel,**”

- Nature (London)*, **258**, 703-704 (1975).
12. 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] 197-206 (1956).
  13. B. C. Weber, W. M. Thompson, H. O. Bielstein, and M. A. Schwartz, **“Ceramic Crucible for Melting Titanium,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [11] 363-373 (1957).
  14. R. Ruh, **“Reaction of Zirconia and Titanium at Elevated Temperature,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [7] 301-307 (1963).
  15. R. Ruh, N. M. Tallan & H. A. Lipsitt, **“Effect of Metal Additions on the Microstructure of Zirconia,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [12] 632-635 (1964).
  16. R. Ruh and H. J. Garrett, **“Reactions of Zirconia and Chromium,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [12] 627-629 (1964).
  17. A. Arias, **“Thermal Shock Resistance of Zirconia with 15 Mole % Titanium,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [6] 334-338 (1966).
  18. R. Ruh and H. J. Garrett, **“Nonstoichiometry of ZrO<sub>2</sub> and Its Relation to Tetragonal-Cubic Inversion in ZrO<sub>2</sub>,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** [5] 257-261 (1967).
  19. F. A. Shune, **“Constitution of Binary Alloys,”** McGraw-Hill Book Co., New York, 577-579 (1969).
  20. P. Villars and L. D. Calvert, **“Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase,”** ASM International, Materials Park, OH (1991).
  21. R. F. Domagala, S. R. Lyon, and R. R., **“The Pseudobinary Ti-ZrO<sub>2</sub>,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [11], 584-587 (1973).

22. K. F. Lin and C. C. Lin, **“Transmission Electron Microscope Investigation of The Interface between Titanium and Zirconia,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [11], 3179-3185 (1999).
23. K. L. Lin and C. C. Lin, **“Ti<sub>2</sub>ZrO Phases Formed in the Titanium and Zirconia Interface after Reaction at 1550°C,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [5], 1268-1272 (2005).
24. L. A. Bendersky, 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).
25. L. A. Bendersky, Roytburd and W. J. Boettinger, **“Phase Transformations in the (Ti, Al)<sub>3</sub>Nb Section of the Ti-Al-Nb System- I. Microstructural Predictions based on A Subgroup Relation between Phases,”** *Acta metal. Mater.*, **42**, 2323-2335 (1993).
26. K. F. Lin and C. C. Lin, **“Interfacial Reactions Between Zirconia and Titanium,”** *Scripta Materialia*, **39** [10], 1333-1338 (1998).
27. C. L. Lin, D. Gan, and P. Shen, **“Stabilization of Zirconia Sintered with Titanium,”** *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [8], 624-629 (1988).
28. E. C. Subbarao **“Diffusion Non-Metallics An Overview,”** *Diffusion and Defect Data*, **41**, 1-14 (1985).
29. A. H. Heuer, N. Claussen, M. Ruhle, **“Advance in Ceramic,”** **12**, (1984).
30. 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.*, **13A**, 889-899 (1982).

**Table 1** Sample 成分表

Sample	成 分	熱處理條件
10T / 90Z	10 at.% Ti + 90 at.% PSZ-3Y	1500°C / 1 hr / Ar
		1400°C / 1 hr / Ar
		1300°C / 1 hr / Ar
30T / 70Z	30 at.% Ti + 70 at.% PSZ-3Y	1500°C / 1 hr / Ar
		1400°C / 1 hr / Ar
		1300°C / 1 hr / Ar
50T / 50Z	50 at.% Ti + 50 at.% PSZ-3Y	1500°C / 1 hr / Ar
		1400°C / 1 hr / Ar
		1300°C / 1 hr / Ar
70T / 30Z	70 at.% Ti + 30 at.% PSZ-3Y	1500°C / 1 hr / Ar
		1400°C / 1 hr / Ar
		1300°C / 1 hr / Ar
90T / 10Z	90 at.% Ti + 10 at.% PSZ-3Y	1500°C / 1 hr / Ar
		1400°C / 1 hr / Ar
		1300°C / 1 hr / Ar

**Table 2** 計算 cubic ZrO 各晶面之 lattice parameter a (Å)

(hkl)	$2\theta$	a(Å)
(111)	33.28	4.6577
(200)	38.58	4.6620
(220)	55.58	4.6716
(311)	66.35	4.6673
(222)	69.78	4.6635

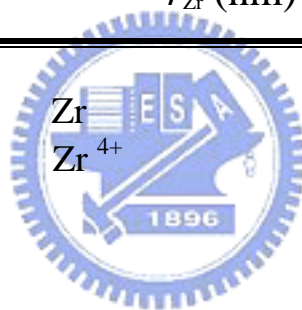
Calculated :

By Bragg condition  $2d\sin\theta = n\lambda$  ,  $\lambda = 1.54010 \text{ \AA}$

Cubic : 
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

**Table 3** Ti、Zr 與 O 的離子半徑與原子半徑

$r_{\text{Ti}}$ (nm)		$r_{\text{Zr}}$ (nm)		$r_{\text{O}}$ (nm)	
Ti	0.146	Zr	0.160	O	0.060
Ti <sup>2+</sup>	0.078	Zr <sup>4+</sup>	0.082	O <sup>2-</sup>	0.136
Ti <sup>3+</sup>	0.069				
Ti <sup>4+</sup>	0.064				





**Table 4** 氧化鋯與鈦之擴散反應結果

氧化鋯與鈦之擴散反應結果				
Sample 條件	TEM		XRD	
	生成物	結構	生成相	結構
90T / 10Z	c-ZrO <sub>2-x</sub> α-Ti Ti <sub>2</sub> ZrO	cubic hexagonal orthorhombic	α-Ti t-ZrO <sub>2-x</sub>	hexagonal tetragonal
70T / 30Z	c-ZrO <sub>2-x</sub> t-ZrO <sub>2-x</sub> α-Ti β'-Ti / Ti <sub>2</sub> ZrO	cubic tetragonal hexagonal orthorhombic	α-Ti t-ZrO <sub>2-x</sub> m-ZrO <sub>2-x</sub>	hexagonal tetragonal monoclinic
50T / 50Z	α-Ti Ti <sub>2</sub> ZrO t-ZrO <sub>2-x</sub>	hexagonal orthorhombic tetragonal	α-Ti t-ZrO <sub>2-x</sub> m-ZrO <sub>2-x</sub>	hexagonal tetragonal monoclinic
30T / 70Z	α-Ti TiO t-ZrO <sub>2-x</sub>	hexagonal cubic tetragonal	α-Ti / c-ZrO t-ZrO <sub>2-x</sub> / TiO m-ZrO <sub>2-x</sub>	hexagonal / cubic tetragonal / cubic monoclinic
10T / 90Z	TiO t-ZrO <sub>2-x</sub>	cubic tetragonal	c-ZrO / TiO t-ZrO <sub>2-x</sub> m-ZrO <sub>2-x</sub>	cubic tetragonal monoclinic

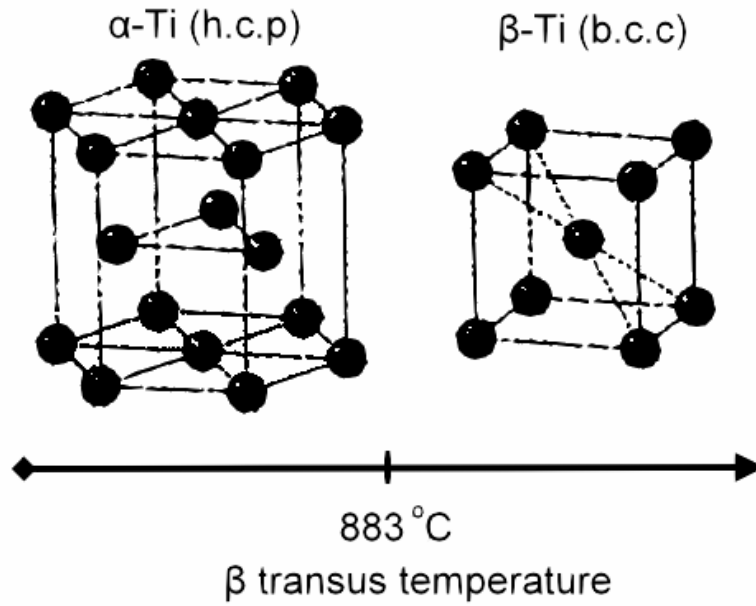


Fig. 2-1 純鈦之同素晶體結構圖

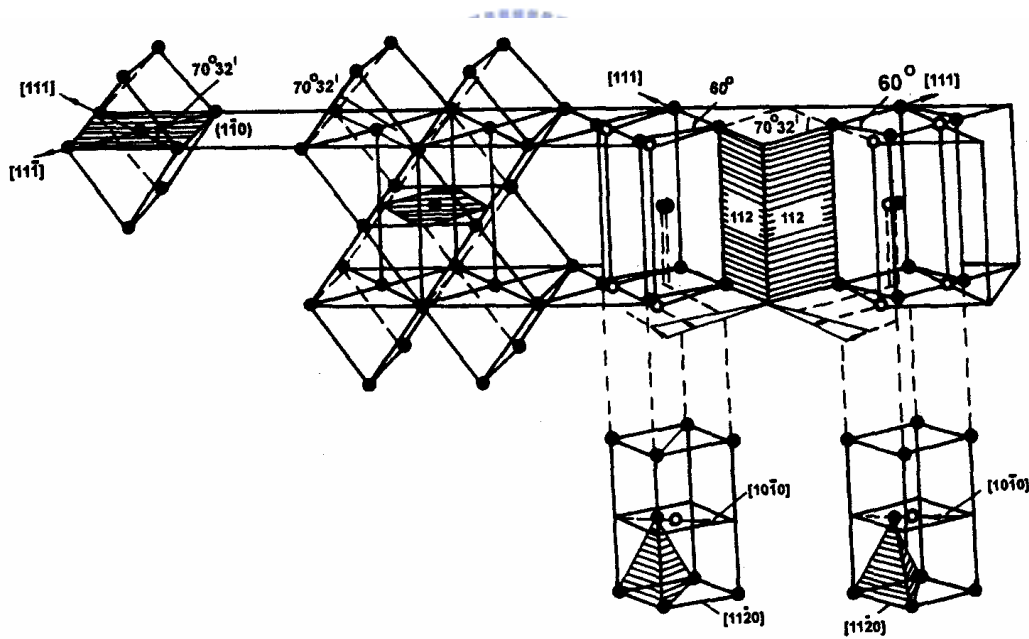


Fig. 2-2 鈦由  $\beta$  相轉變至  $\alpha$  相之晶體結構圖

[ 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 ]

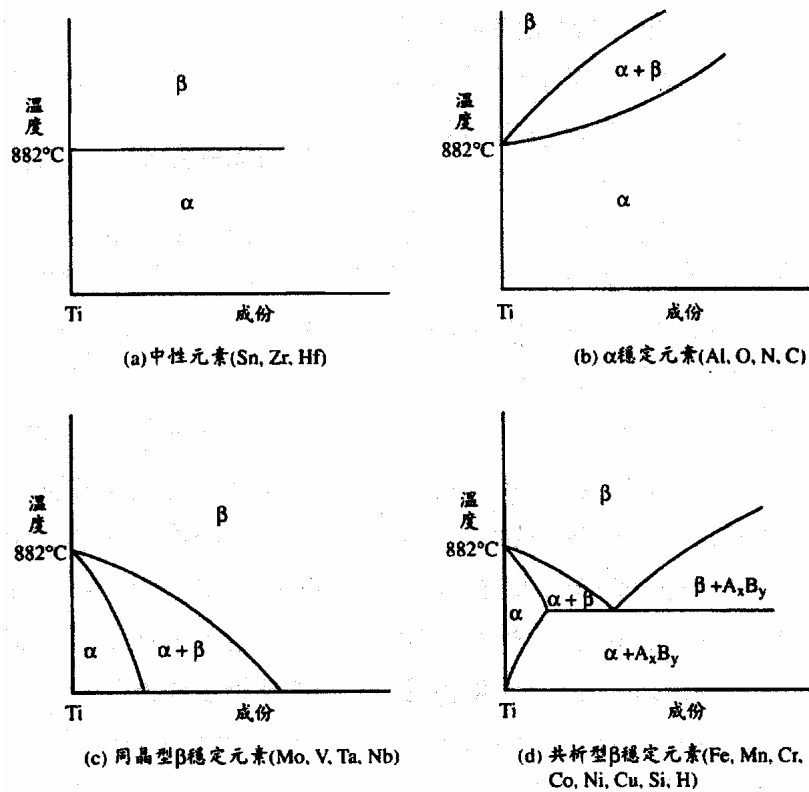


Fig. 2-3 合金元素對鈦結晶相之影響

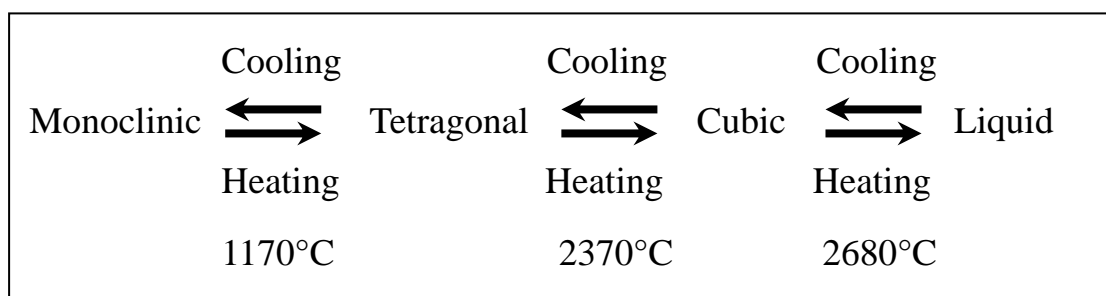
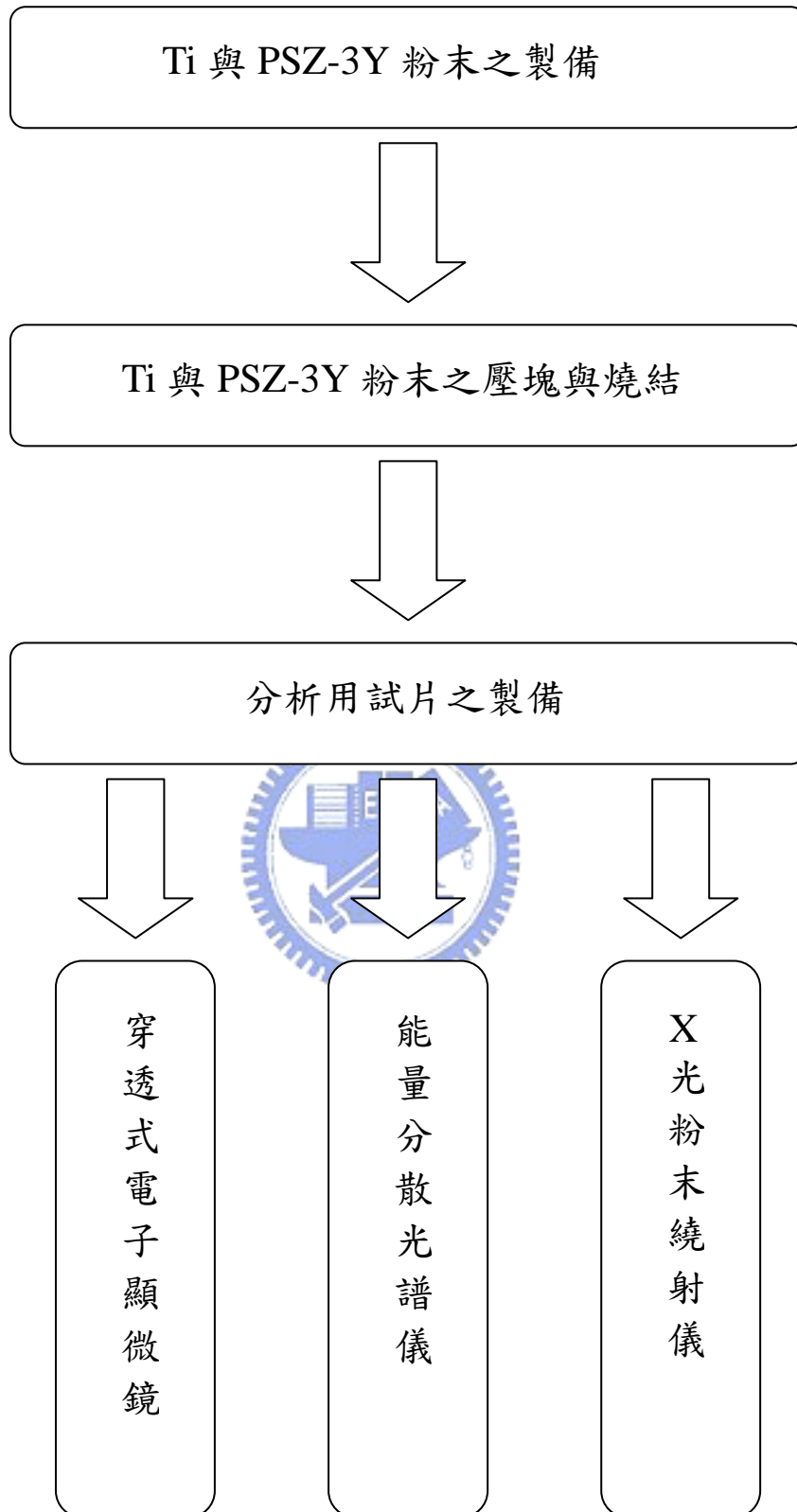
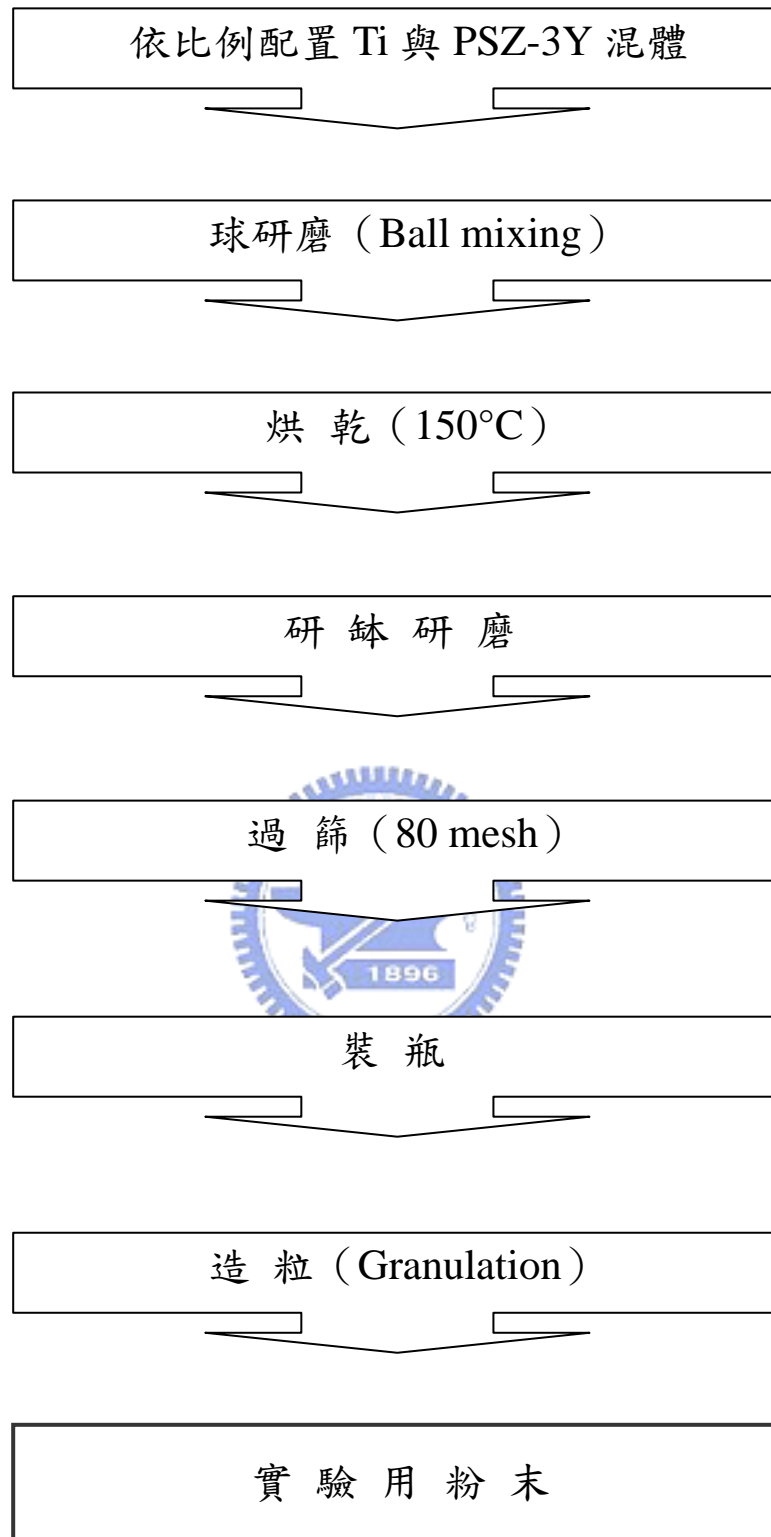


Fig. 2-4 氧化鋯之相變化流程圖



**Fig. 3-1** 實驗流程圖



**Fig. 3-2** Ti 與 PSZ-3Y 粉末製備流程圖

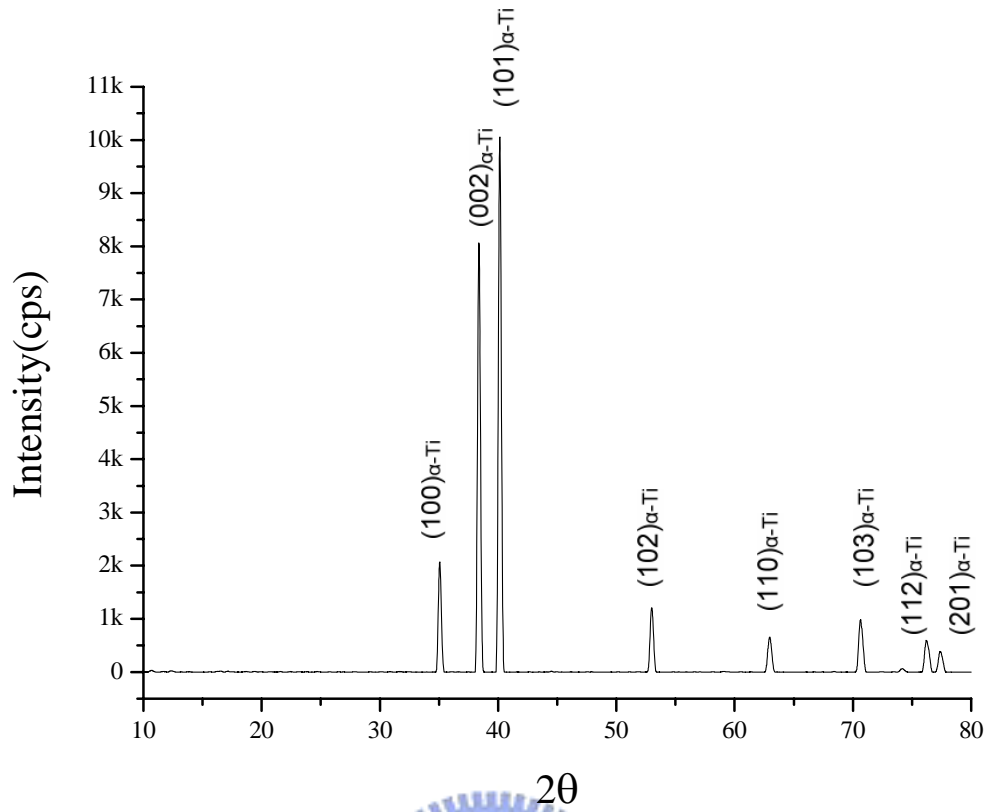


Fig. 4-1 熱處理前 Cp-Ti 之 X-ray 繞射圖

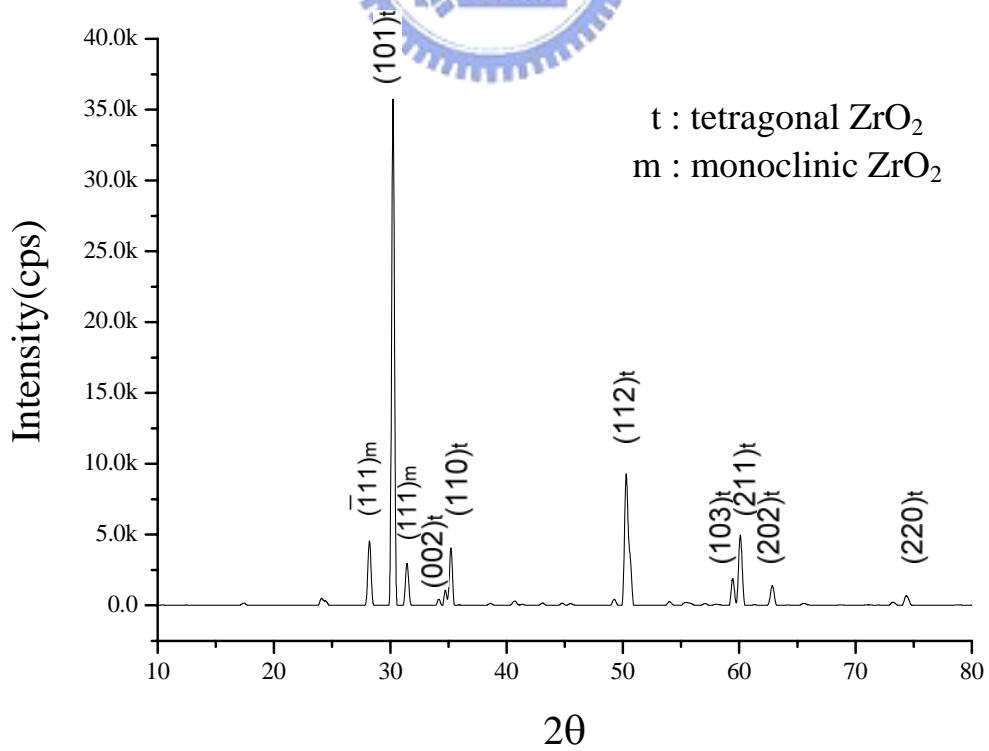
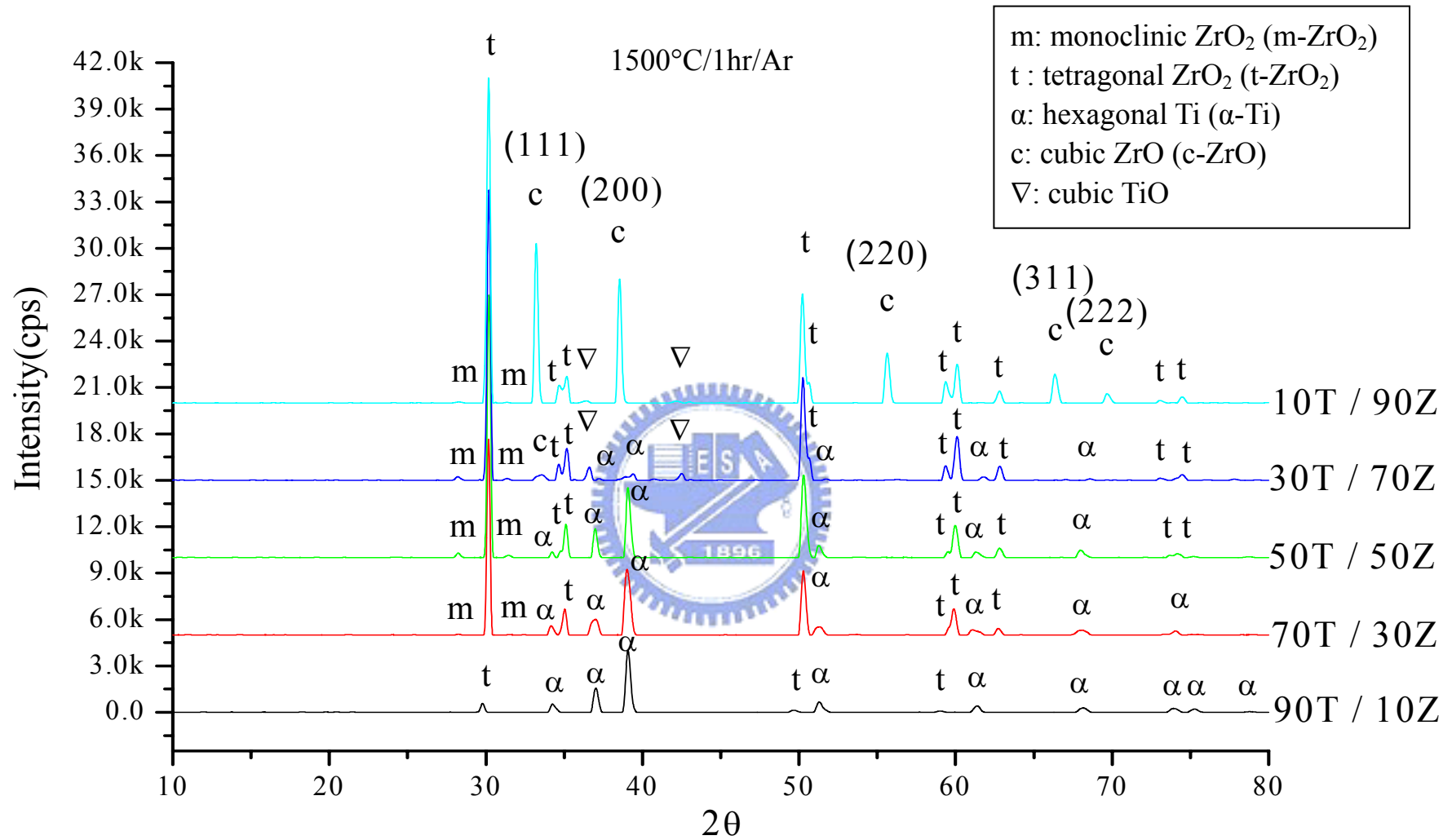
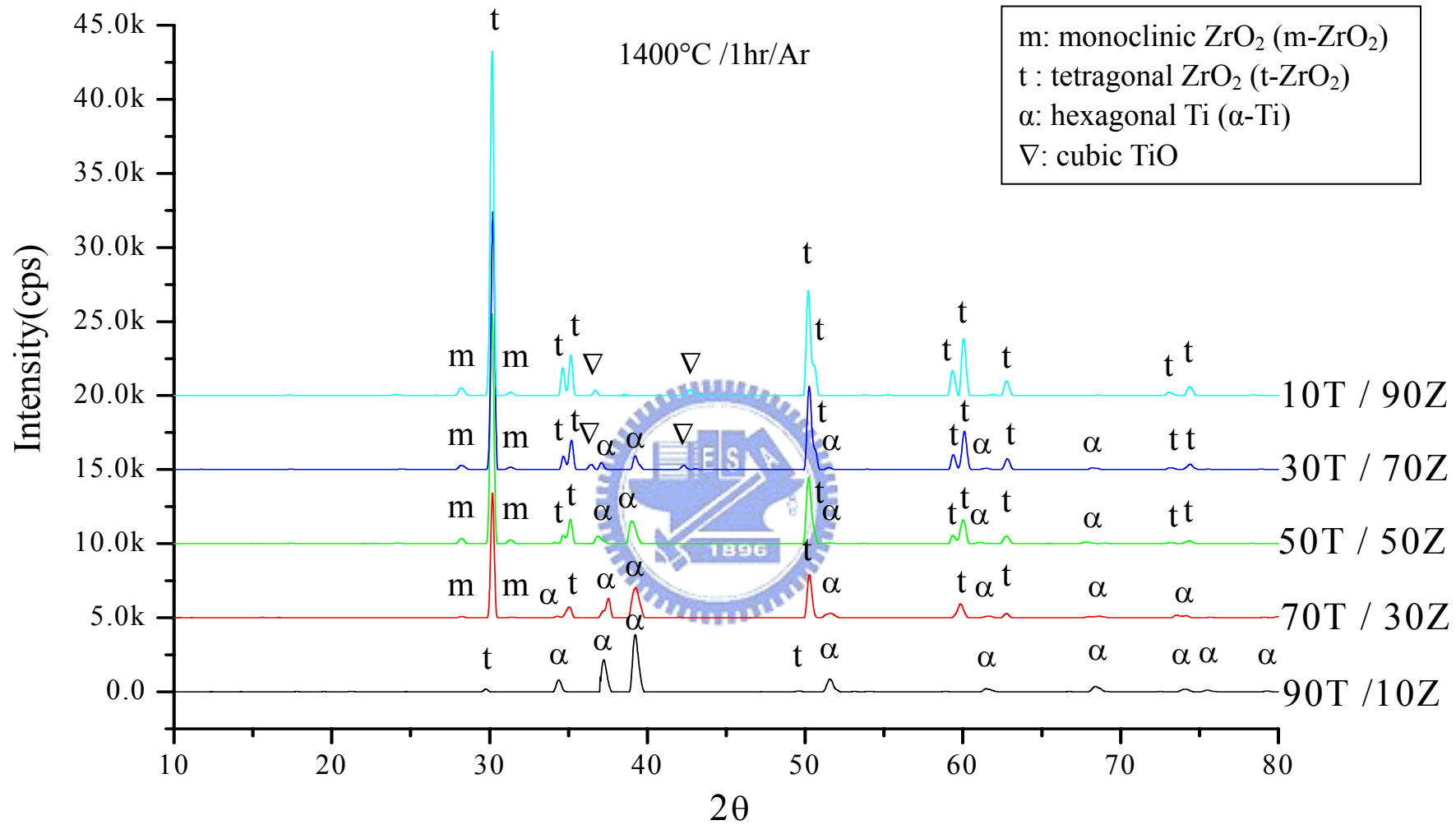


Fig. 4-2 熱處理前 PSZ-3Y 之 X-ray 繞射圖

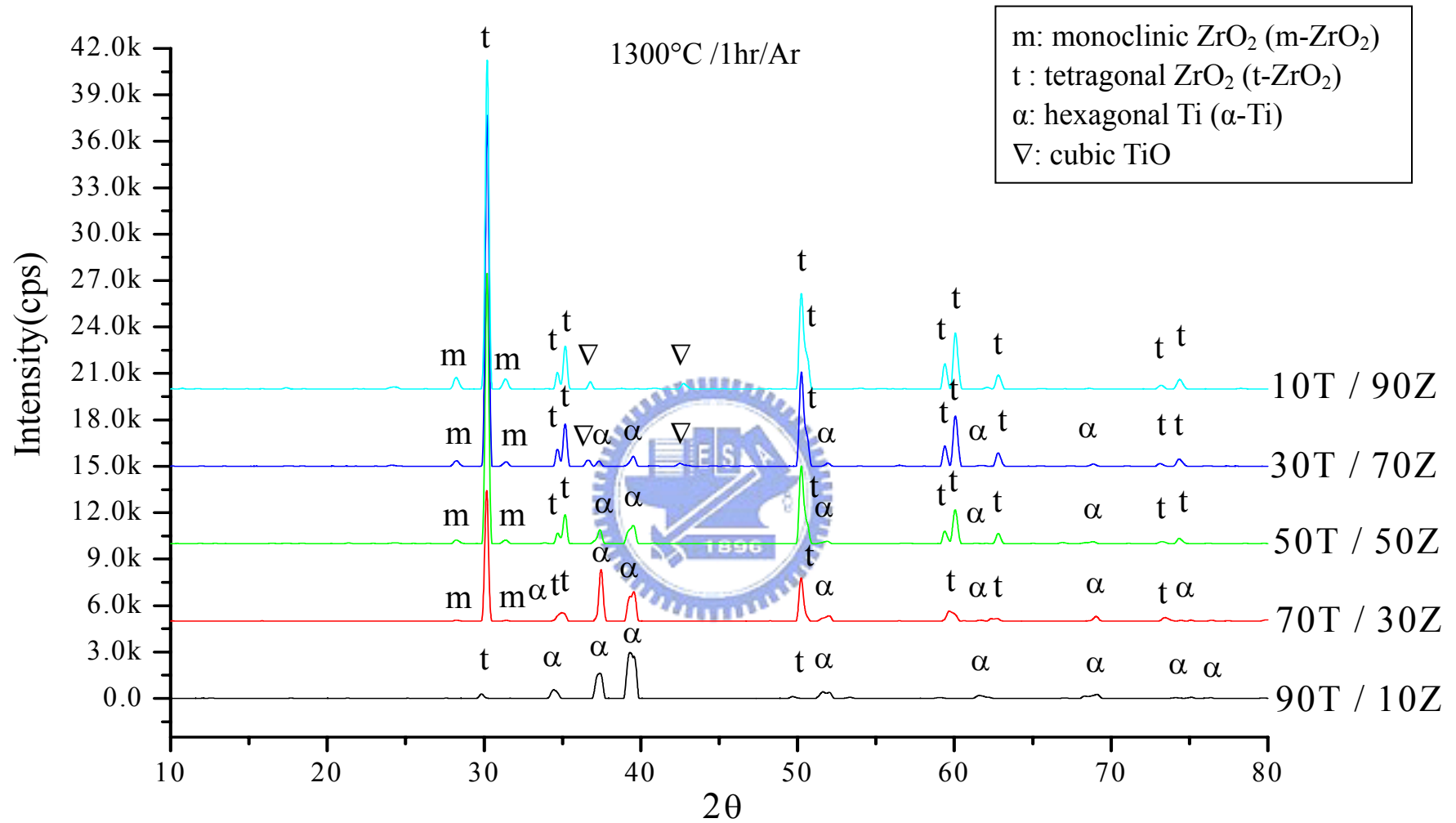


**Fig. 4-3** Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖

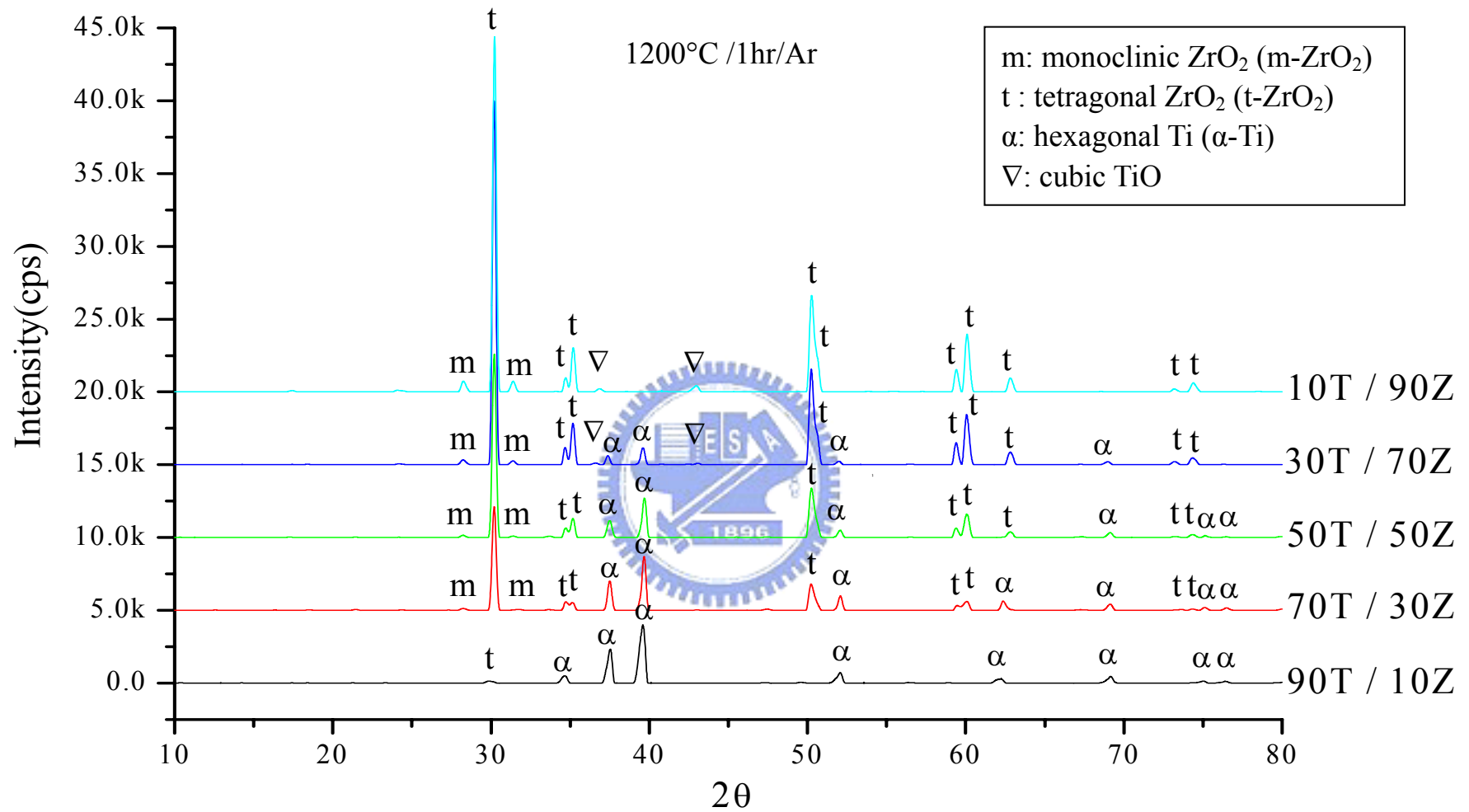


**Fig. 4-4** Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1400°C / 1hr / Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖

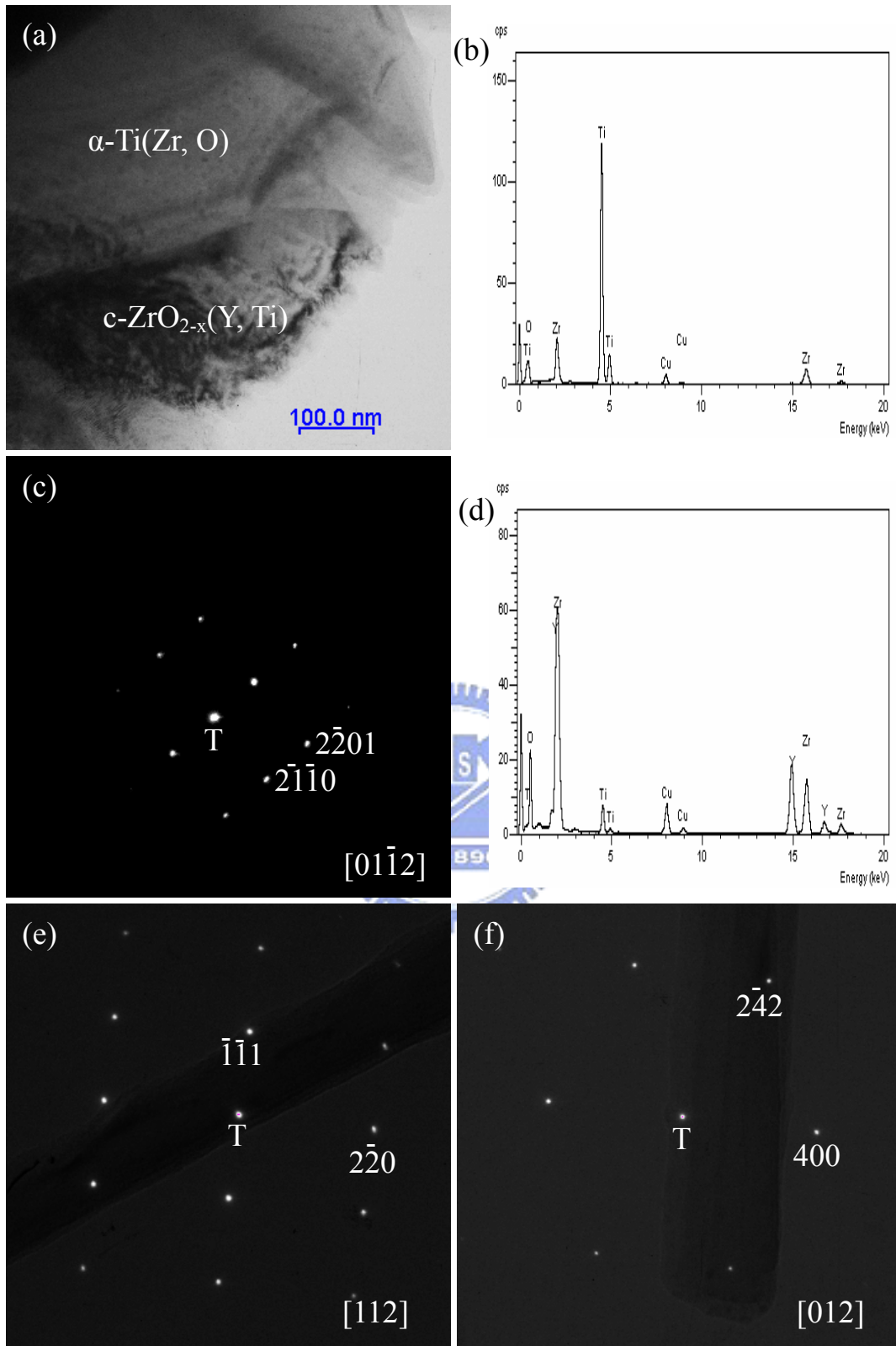




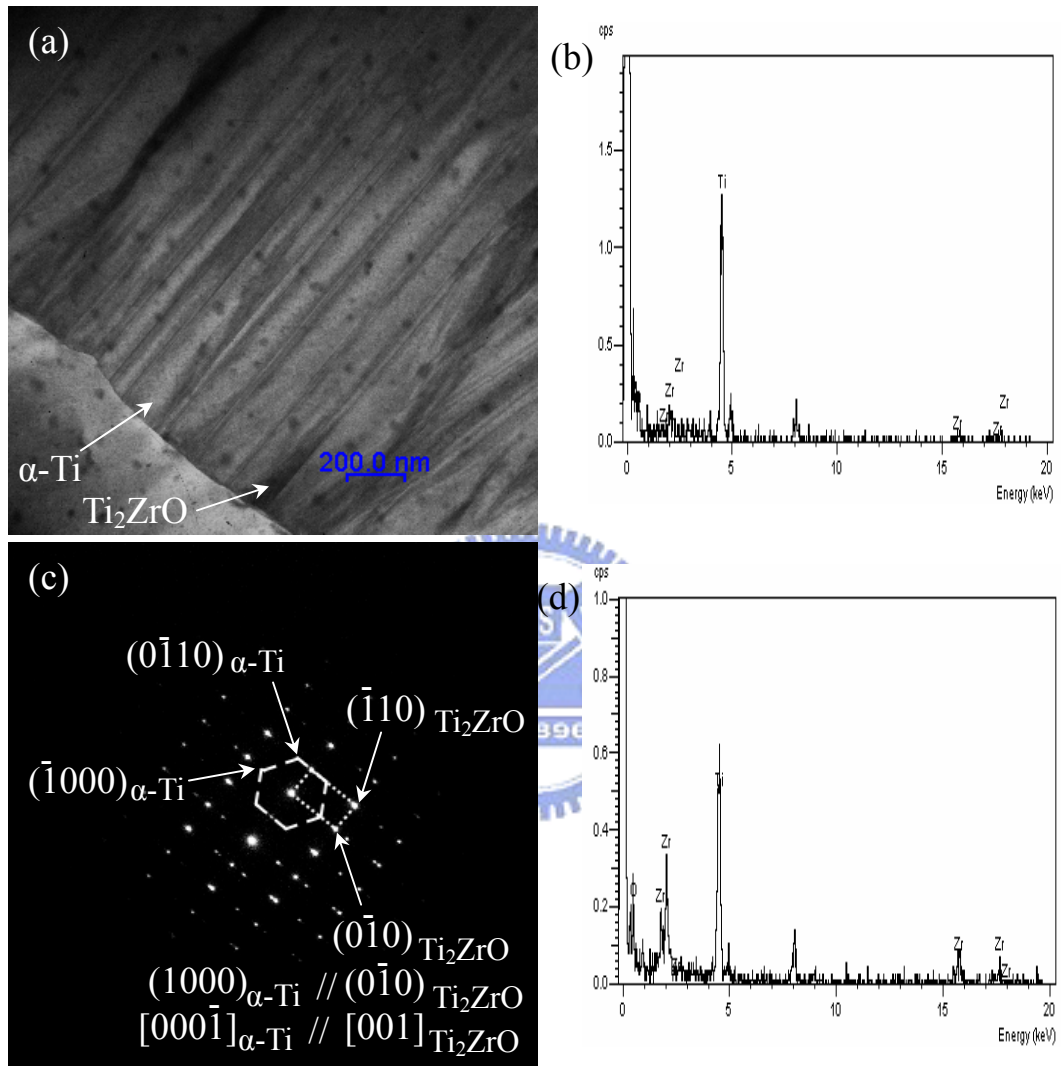
**Fig. 4-5** Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1300°C / 1hr / Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖



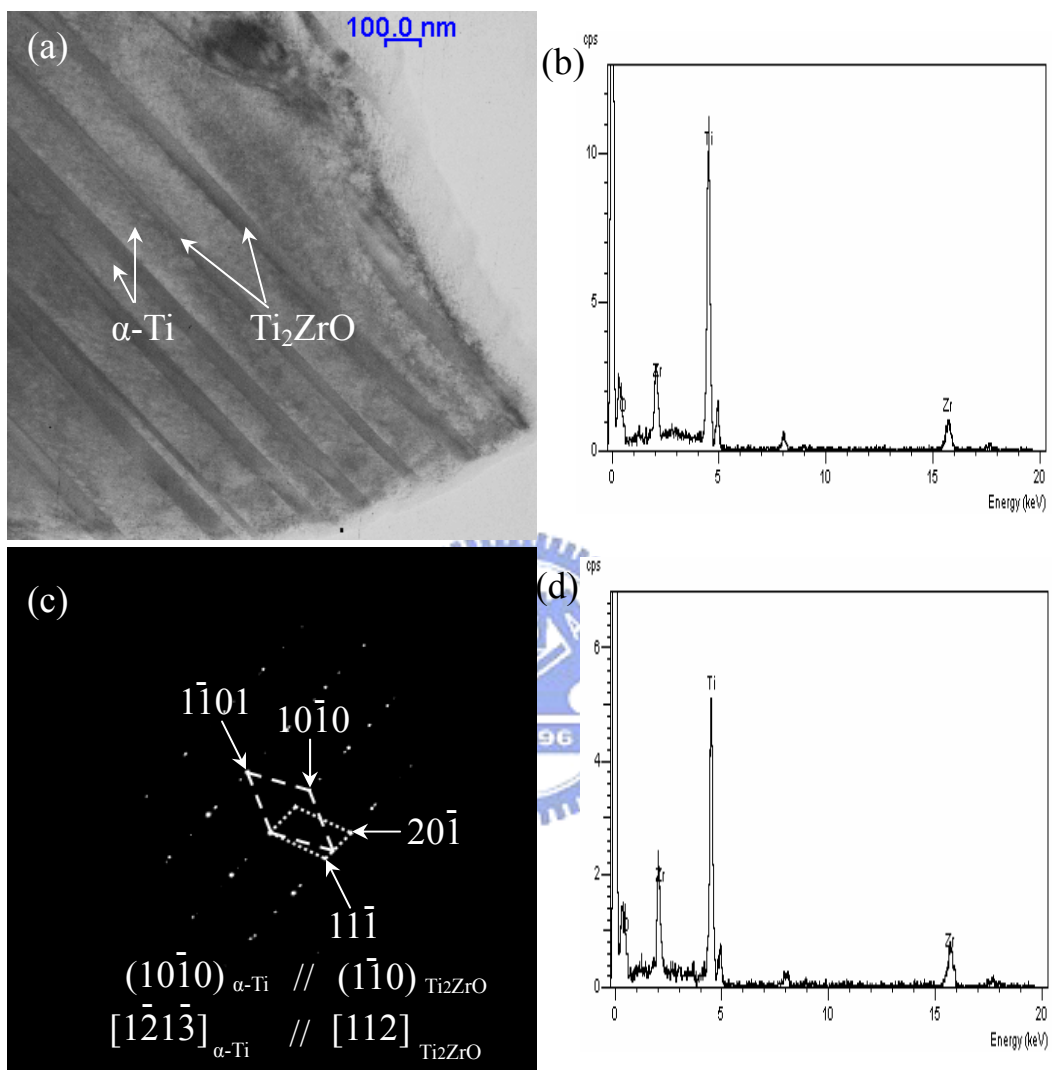
**Fig. 4-6** Sample 10T/90Z、30T/70Z、50T/50Z、70T/30Z 與 90T/10Z 經過 1200°C / 1hr / Ar 熱處理後之 X-ray 繞射圖



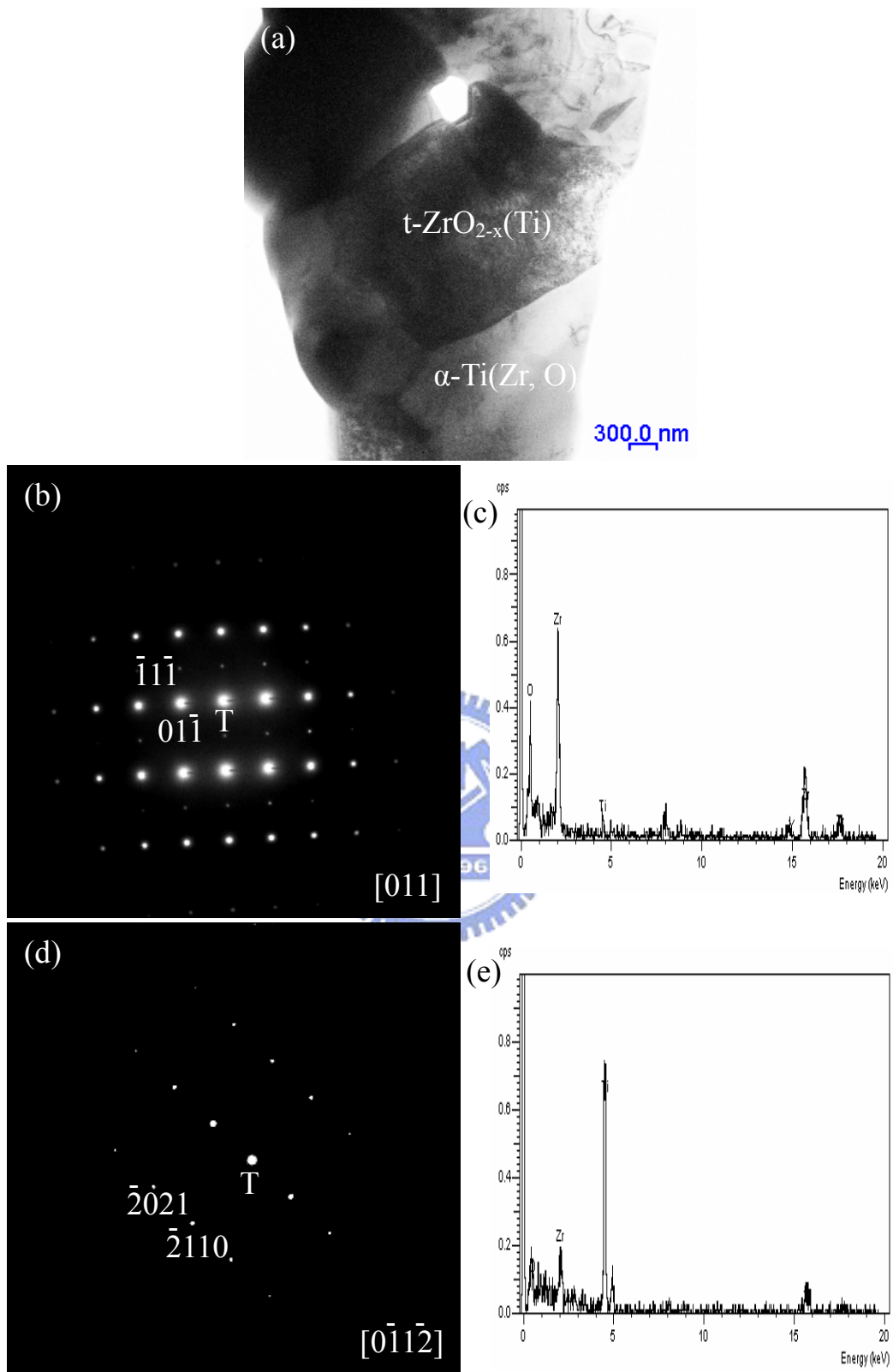
**Fig. 4-7** Sample 90T/10Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)與c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)之明視野像(BFI)；(b)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析光譜；(c)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之SADP, Z.A.=[01 $\bar{1}$ 2]；(d) c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)之EDS分析光譜；(e) c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)之SADP, Z.A.=[112]；(f) c-ZrO<sub>2-x</sub>(Y, Ti)之SADP, Z.A.=[012]。



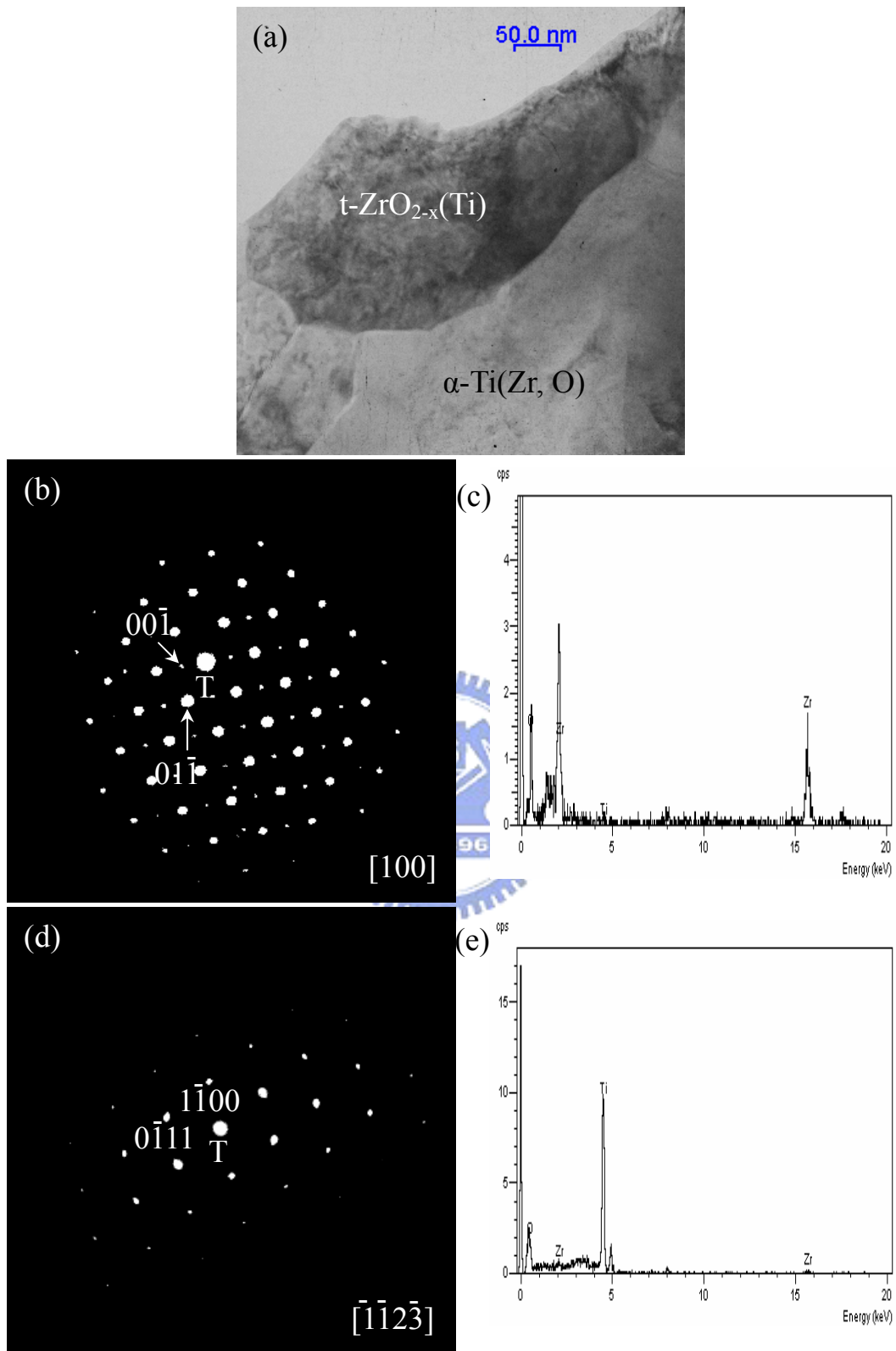
**Fig. 4-8** Sample 90T/10Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)與 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 共存之明視野像(BFI)；(b)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之EDS分析光譜(亮條紋)；(c)  $\alpha$ -Ti與 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之SADP, Z.A.=[000 $\bar{1}$ ] $_{\alpha\text{-Ti}}$ //[001] $_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ；(d)  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之EDS分析光譜(暗條紋)。



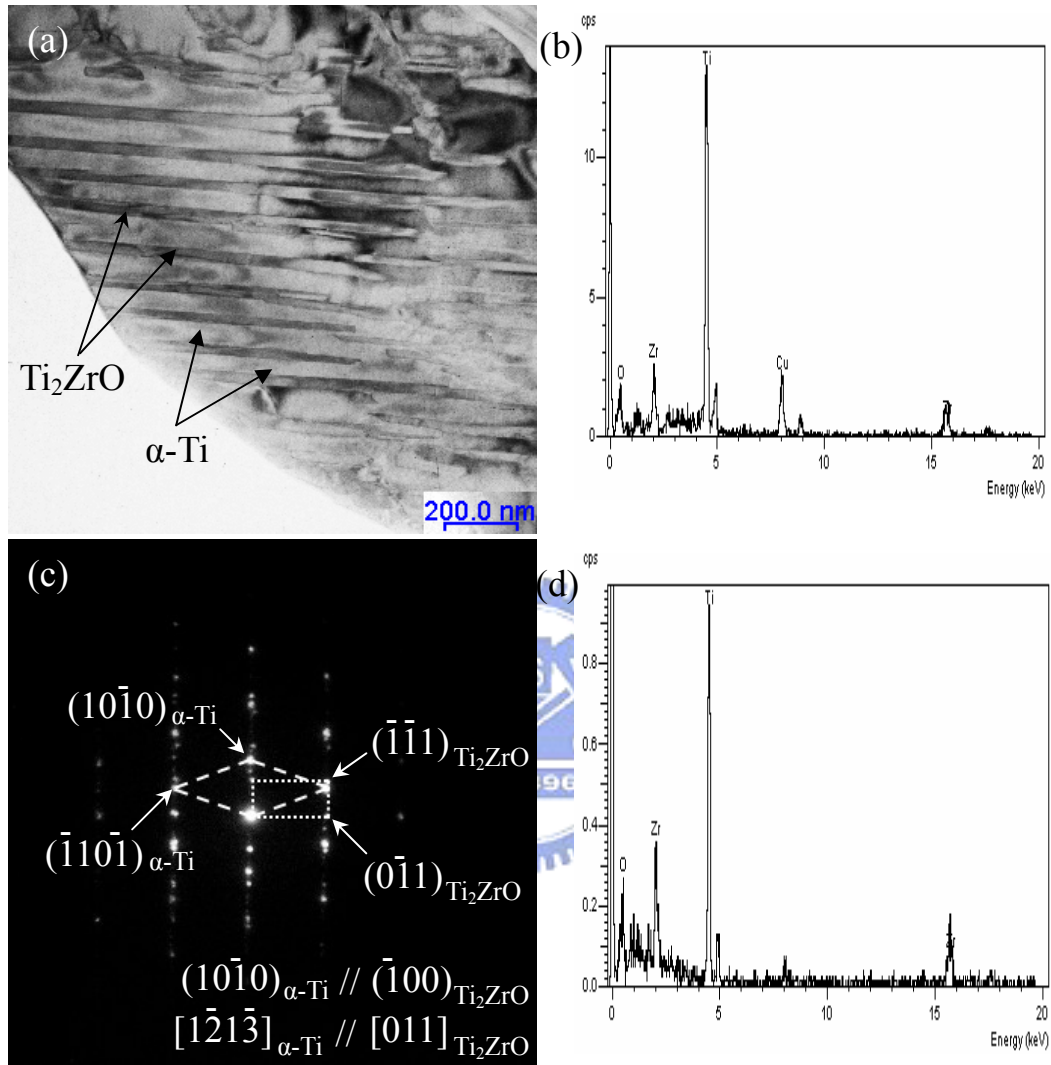
**Fig. 4-9** Sample 90T/10Z經過 1300°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\alpha$ -Ti與 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之明視野像(BFI)；(b)  $\alpha$ -Ti之EDS分析光譜(亮條紋)；(c)  $\alpha$ -Ti與 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之SADP, Z.A.= $[\bar{1}2\bar{1}\bar{3}]_{\alpha\text{-Ti}} // [112]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ；(d)  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之EDS分析光譜(暗條紋)。



**Fig. 4-10** Sample 70T/30Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  與  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之明視野像 (BFI) ; (b)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 SADP, Z.A.=[011]; (c)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 EDS 分析光譜; (d)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之 SADP, Z.A.=[ $0\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ ]; (e)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之 EDS 分析光譜。

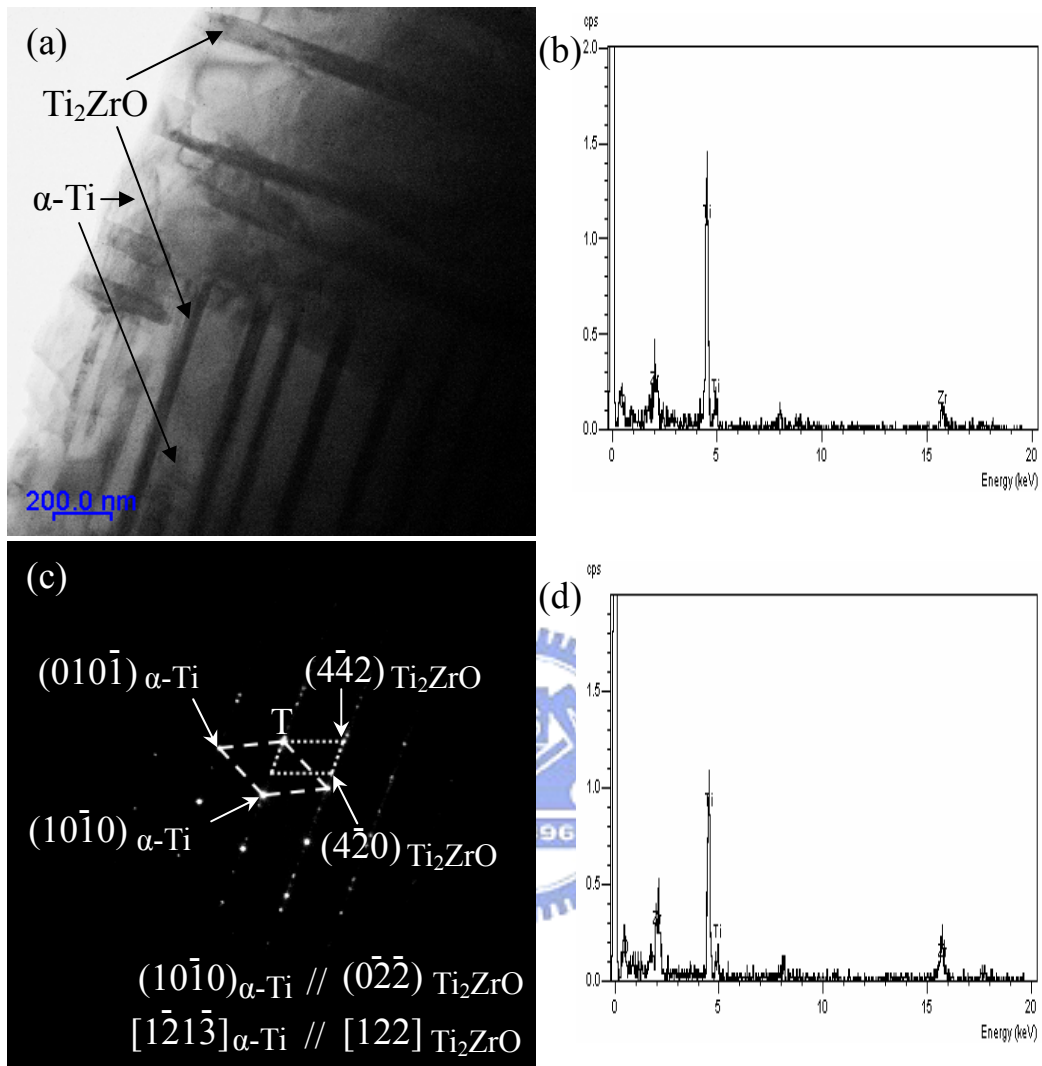


**Fig. 4-11** Sample 70T/30Z 經過 1300°C/1hr/Ar 熱處理後 (a)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  與  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之明視野像 (BFI) ; (b)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 SADP, Z.A.=[100] ; (c)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 EDS 分析光譜 ; (d)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之 SADP, Z.A.=[ $\bar{1}\bar{1}2\bar{3}$ ] ; (e)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之 EDS 分析光譜。

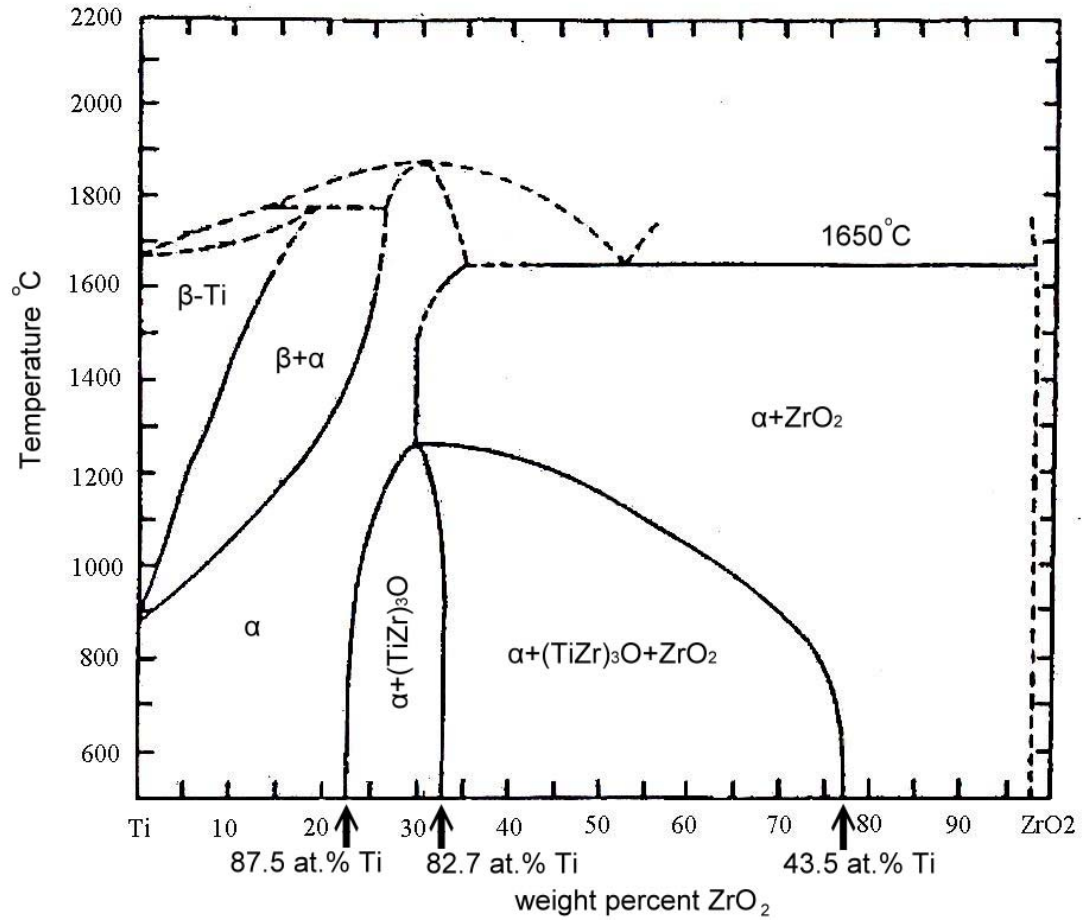


**Fig. 4-12** Sample 70T/30Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  與  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  之明視野像 (BFI)；(b)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之 EDS 分析光譜 (亮條紋)；(c)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  與  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  之 SADP, Z.A. =  $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\alpha\text{-Ti}} // [011]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ；(d)  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  之 EDS 分析光譜 (暗條紋)。



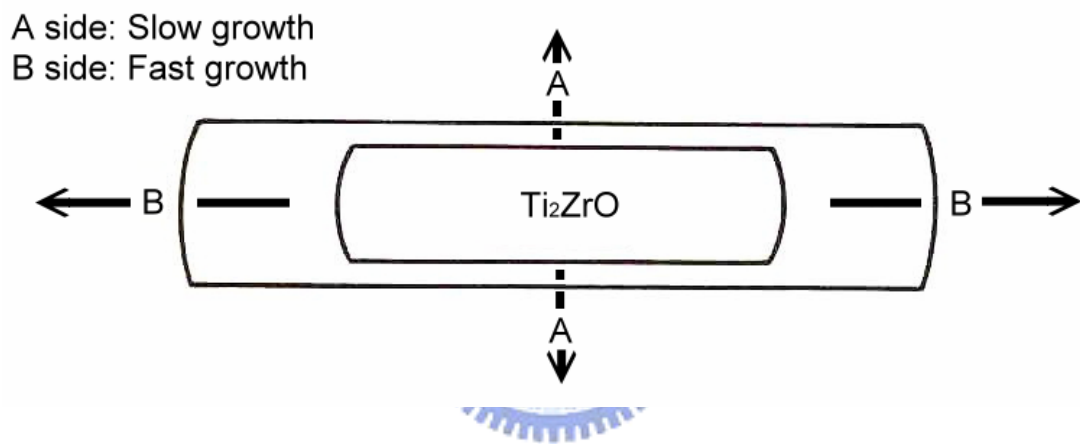


**Fig. 4-13** Sample 70T/30Z 經過  $1400^\circ\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$  熱處理後 (a)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  與  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  共存之明視野像 (BFI); (b)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  之 EDS 分析光譜 (亮條紋); (c)  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  之 SADP,  $Z.A. = [\bar{1}\bar{2}1\bar{3}]_{\alpha\text{-Ti}} // [122]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ; (d)  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  之 EDS 分析光譜 (暗條紋)。

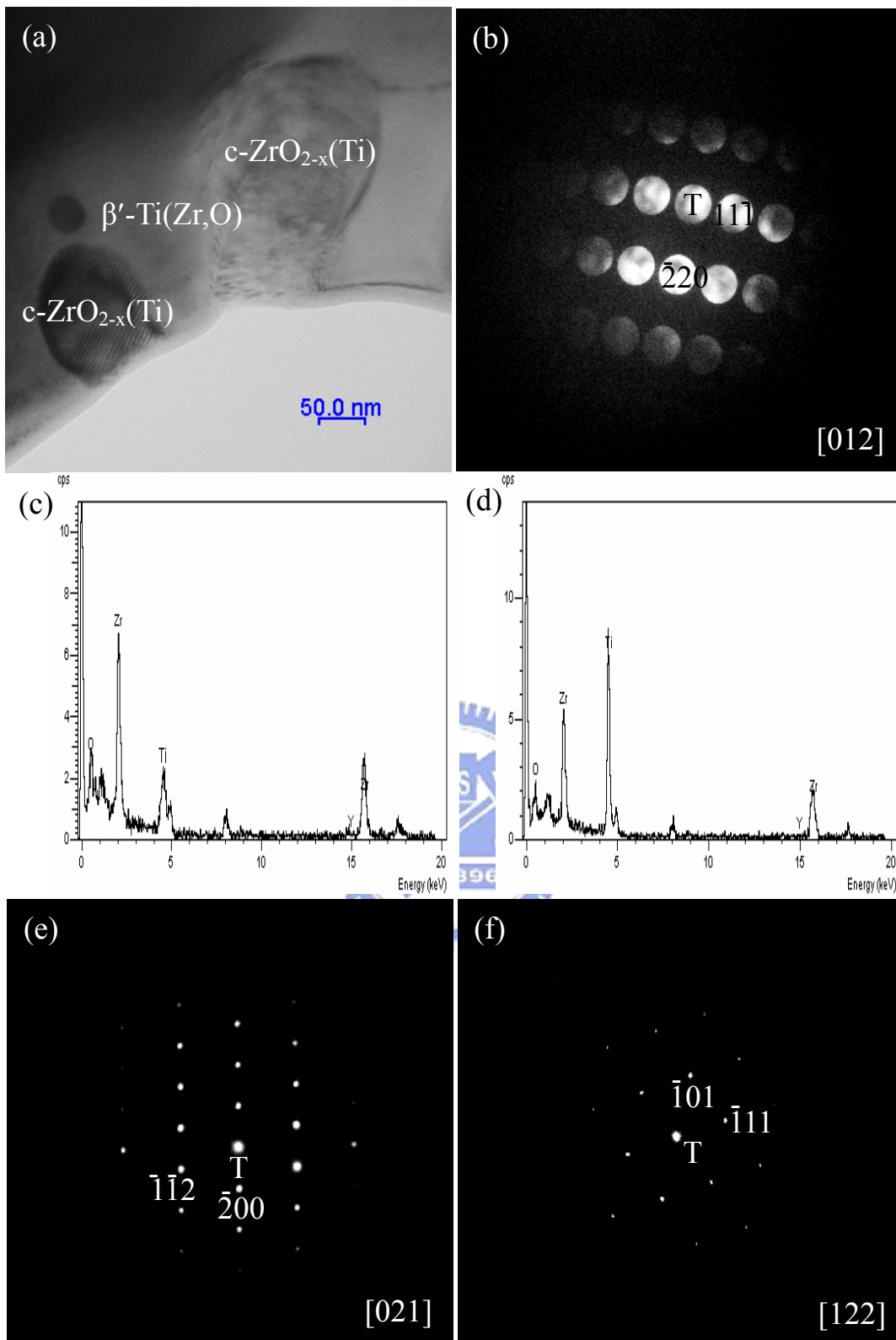


**Fig. 4-14** Domagala *et al.*所提出之Ti-ZrO<sub>2</sub>系統的相圖

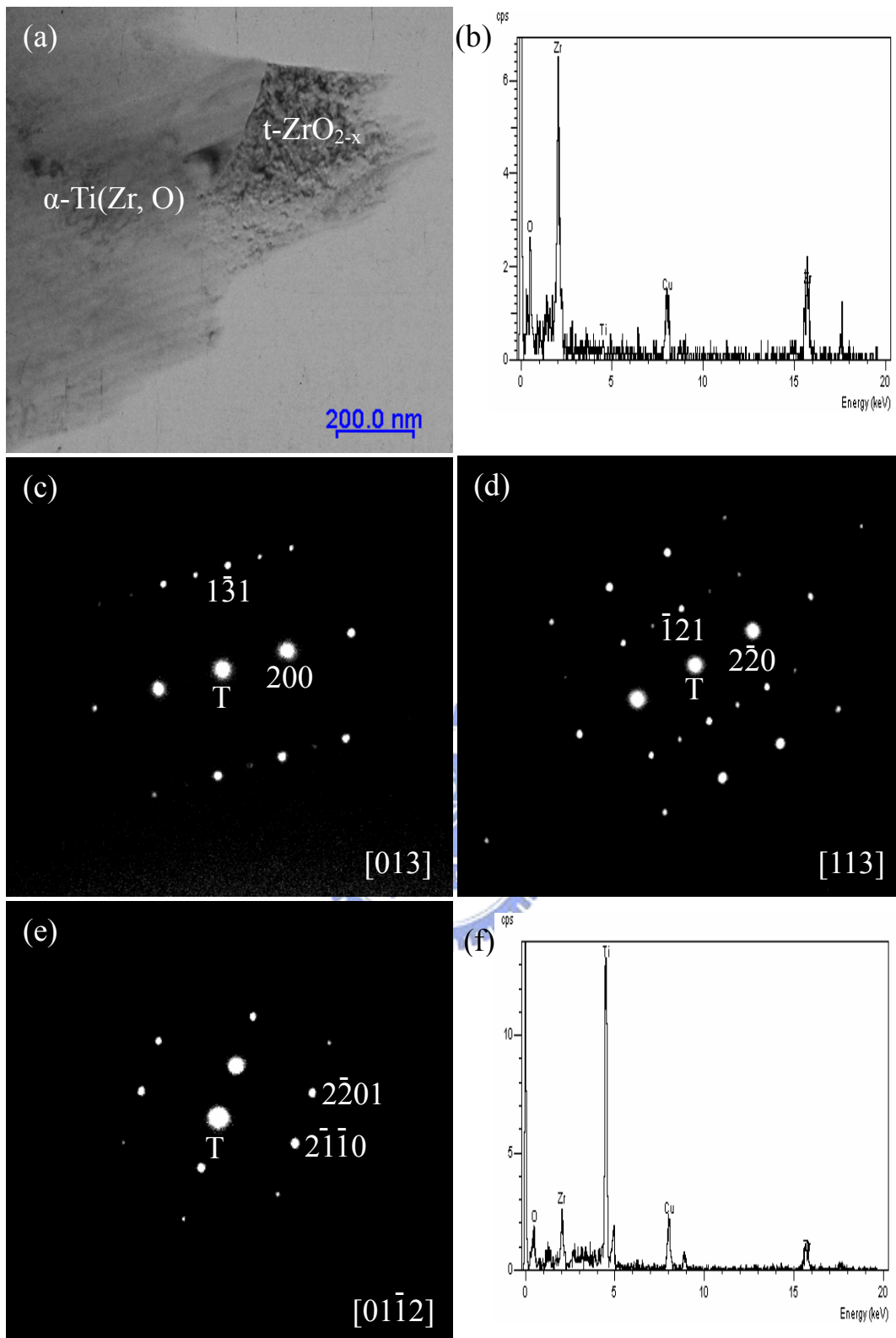
## Matrix $\alpha$ -Ti (Zr, O)



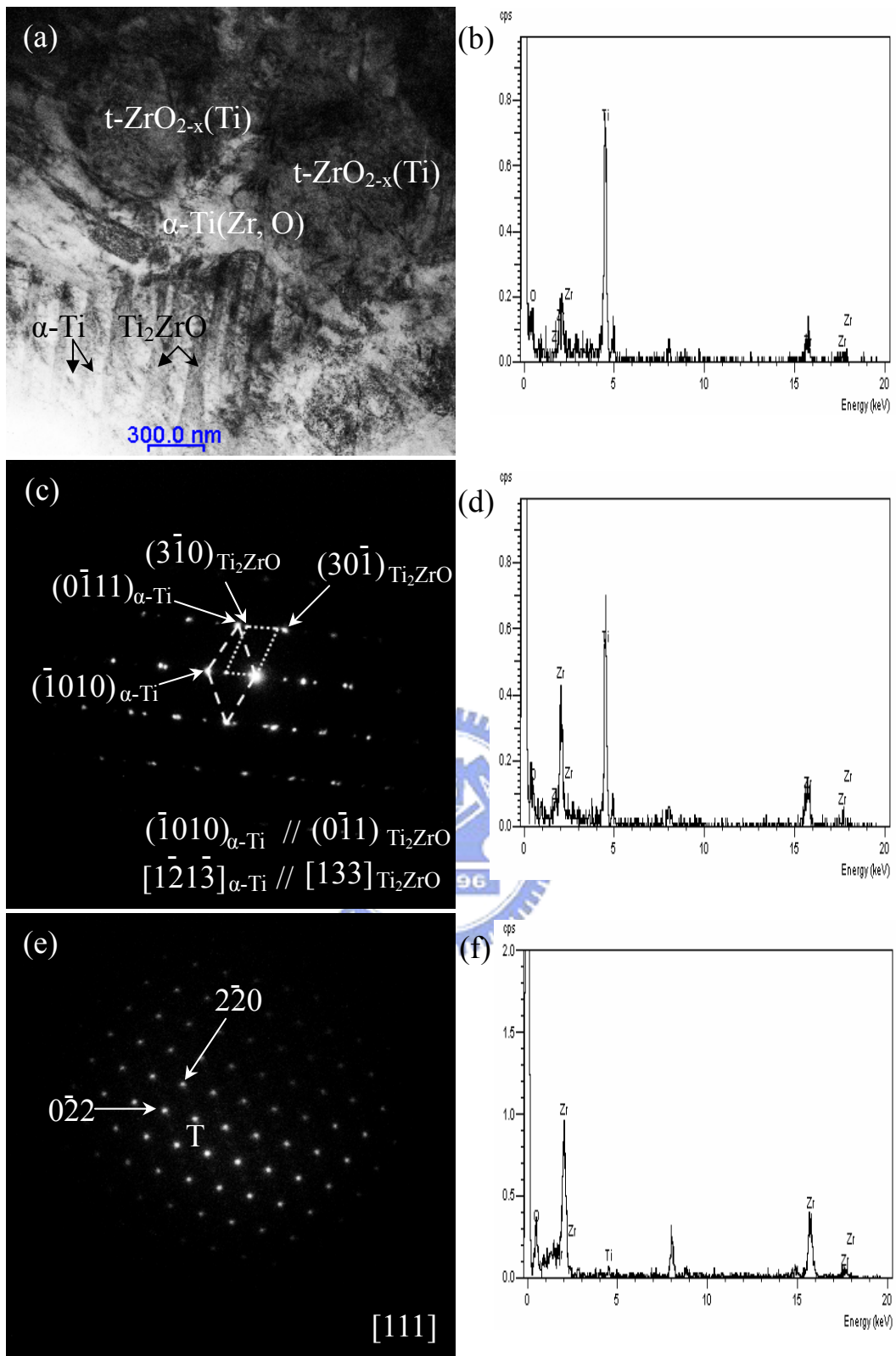
**Fig. 4-15**  $Ti_2ZrO$ 在Matrix  $\alpha$ -Ti (Zr, O)中不同接合介面之析出成長形狀  
A面：低遷移率之半整合性邊界（Low-mobility semi-coherent interfaces）  
B面：高遷移率之非整合性邊界（High-mobility incoherent interfaces）



**Fig. 4-16** Sample 70T/30Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a)  $\beta'$ -Ti(Zr, O) 與  $c\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之明視野像 (BFI) ; (b)  $c\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 micro diffraction pattern, Z.A.=[012] ; (c)  $c\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之EDS分析光譜 ; (d)  $\beta'$ -Ti(Zr, O) 之EDS分析光譜 ; (e)  $\beta'$ -Ti(Zr, O) 之SADP, Z.A.=[021] ; (f)  $\beta'$ -Ti(Zr, O) 之SADP, Z.A.=[122] 。

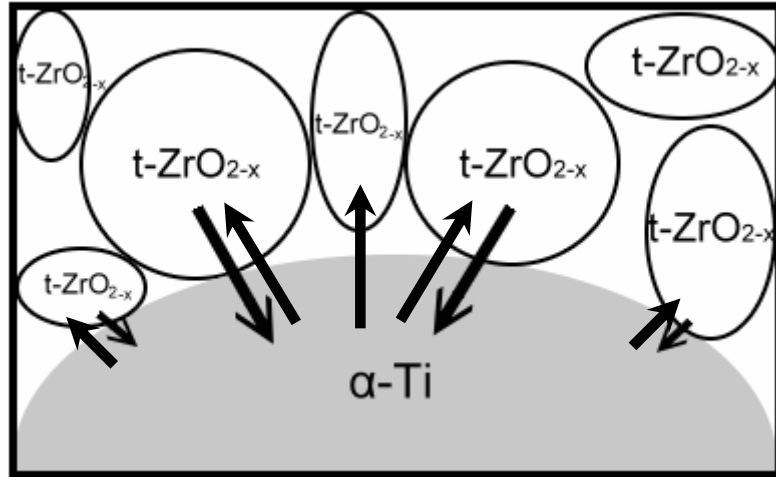


**Fig. 4-17** Sample 50T/50Z經過 1500°C/1hr/Ar熱處理後 (a)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 與 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 之明視野像(BFI)；(b)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 之EDS分析光譜；(c)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 之SADP, Z.A.=[013]；(d)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 之SADP, Z.A.=[113]；(e)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 之SADP, Z.A.=[01 $\bar{1}$ 2]；(f)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 之EDS分析光譜。

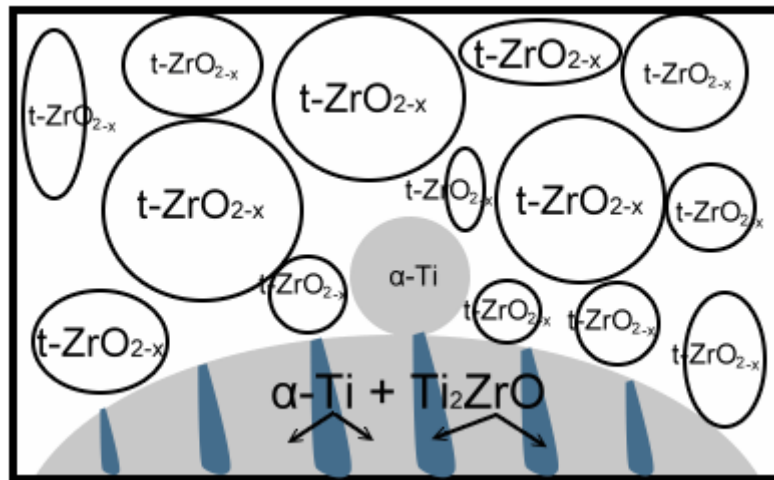


**Fig. 4-18** Sample 50T/50Z 經過 1400°C/1hr/Ar 熱處理後 (a)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)、 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  與  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  共存之明視野像 (BFI); (b)  $\alpha$ -Ti(Zr, O) 之 EDS 分析光譜; (c)  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  之 SADP,  $Z.A. = [\bar{1}2\bar{1}3]_{\alpha\text{-Ti}} // [133]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ; (d)  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  之 EDS 分析光譜 (暗條紋); (e)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 SADP,  $Z.A. = [111]$ ; (f)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 EDS 分析光譜。

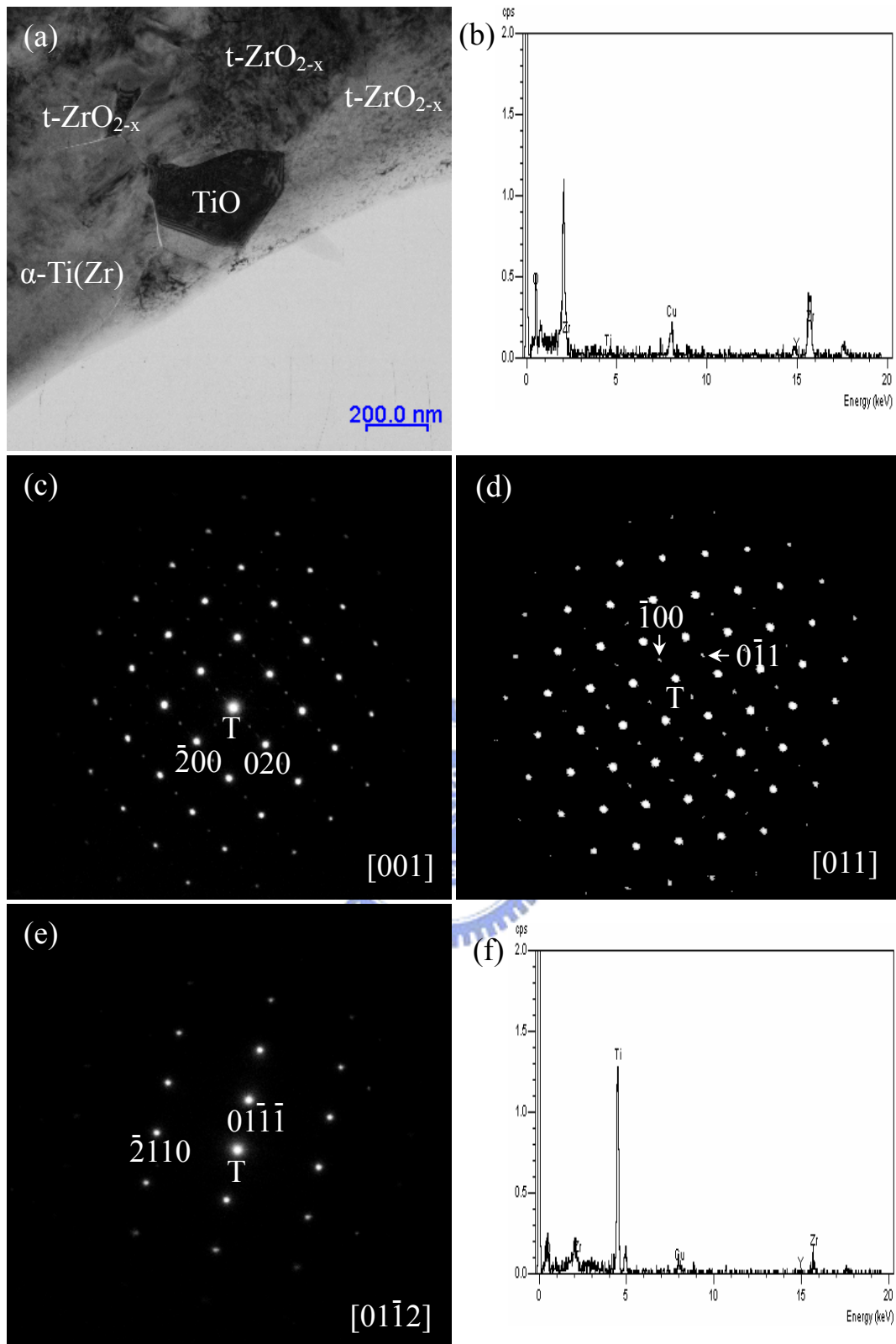
(a) 高溫狀態



(b) 冷卻狀態

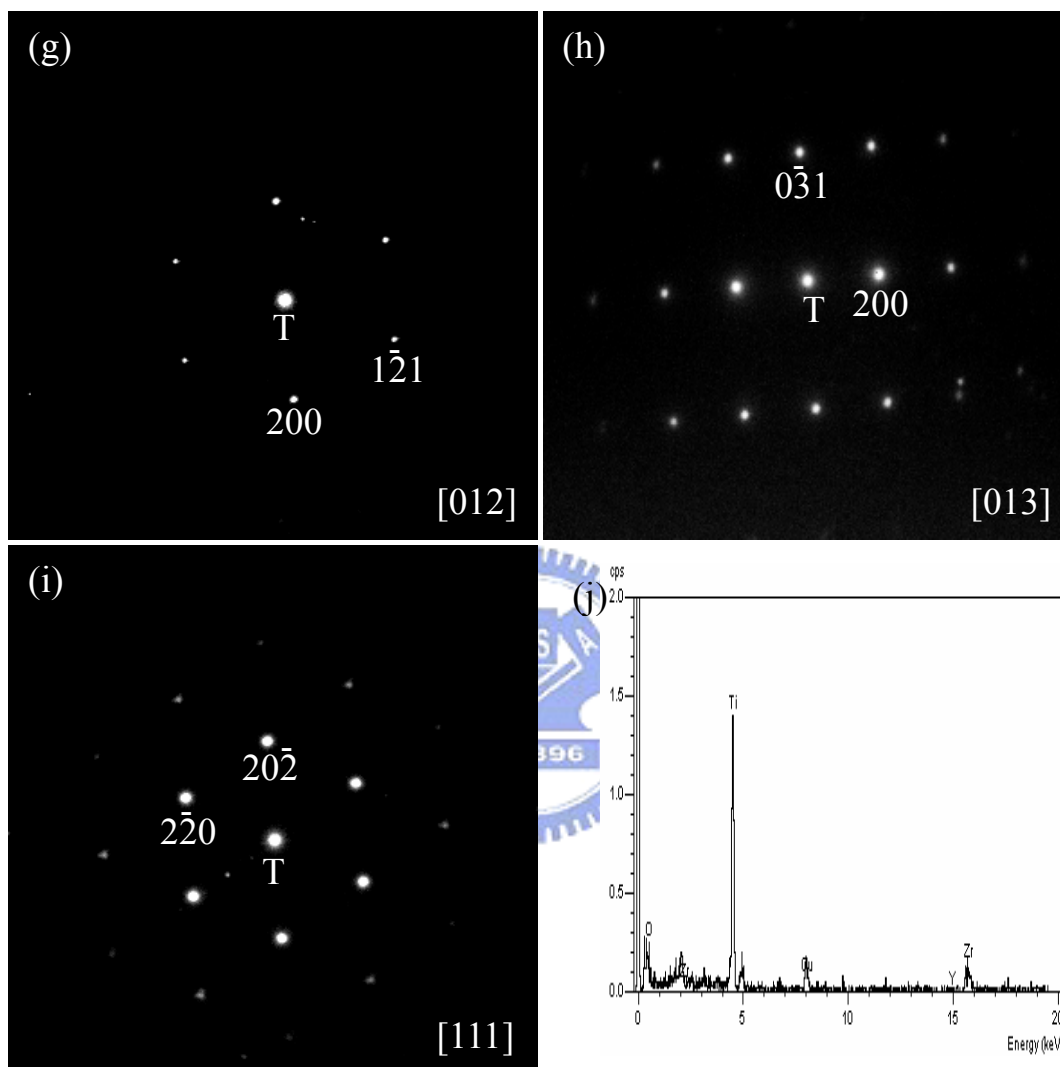


**Fig. 4-19** (a)與(b)分別為 Sample 50T/50Z 在高溫與冷卻狀態時，經 1400°C/1hr/Ar 擴散反應後的生成機構圖。

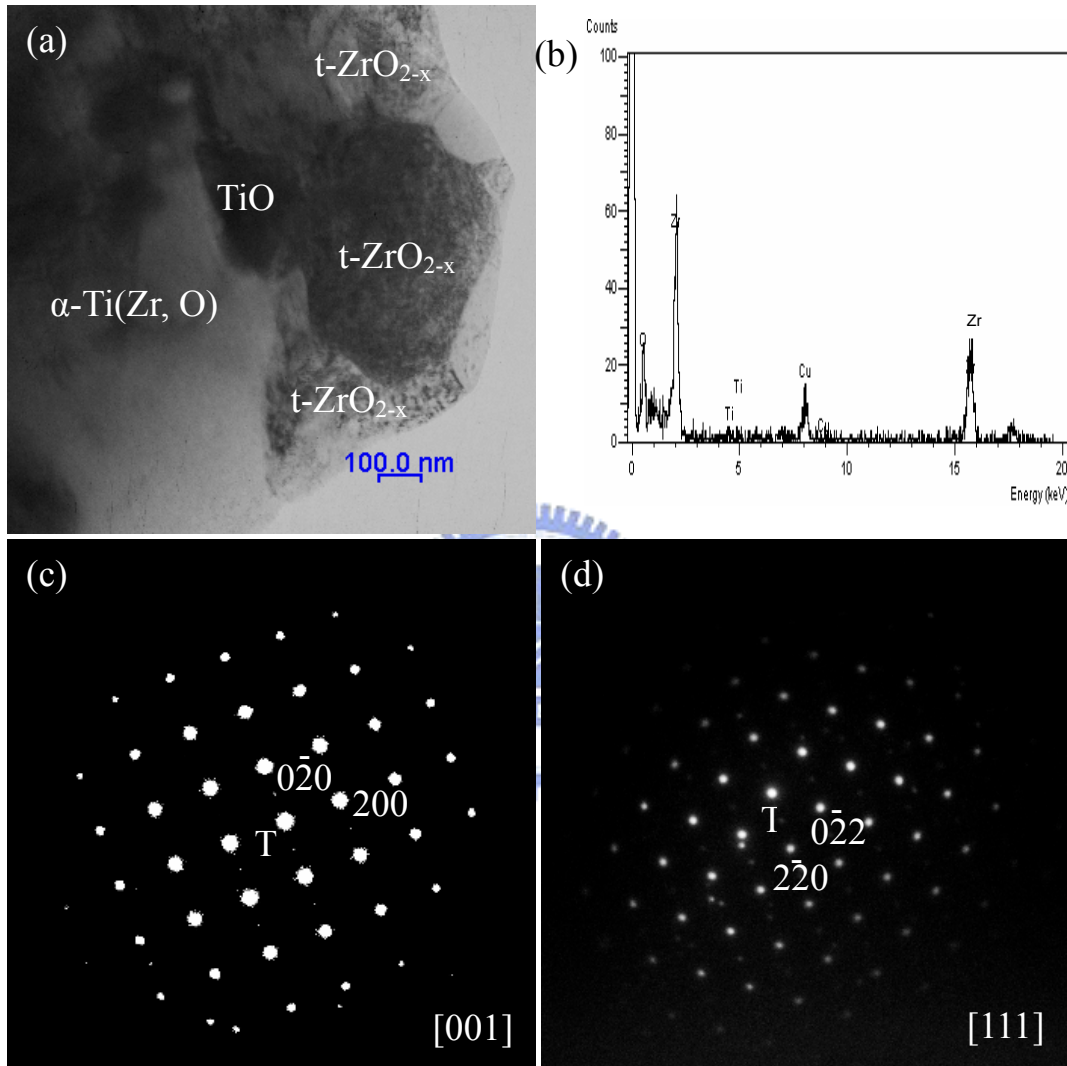


**Fig. 4-20** Sample 30T/70Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 、 $\text{TiO}(\text{Zr})$ 與 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 之明視野像(BFI)；(b)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 之EDS分析光譜；(c)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 之SADP, Z.A.=[001]；(d)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 之SADP, Z.A.=[011]；(e)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 之SADP, Z.A.=[0112]；(f)  $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 之EDS分析光譜。

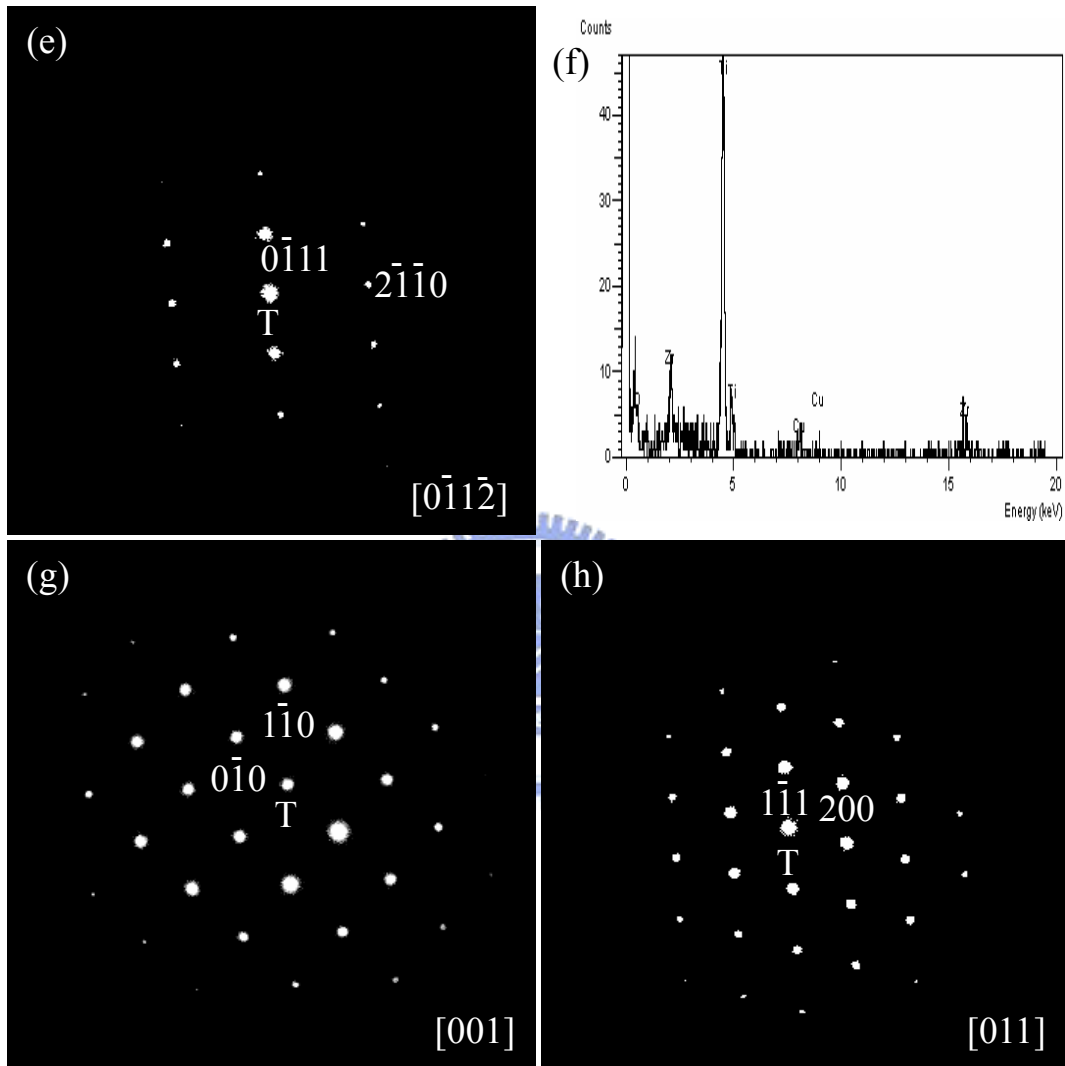




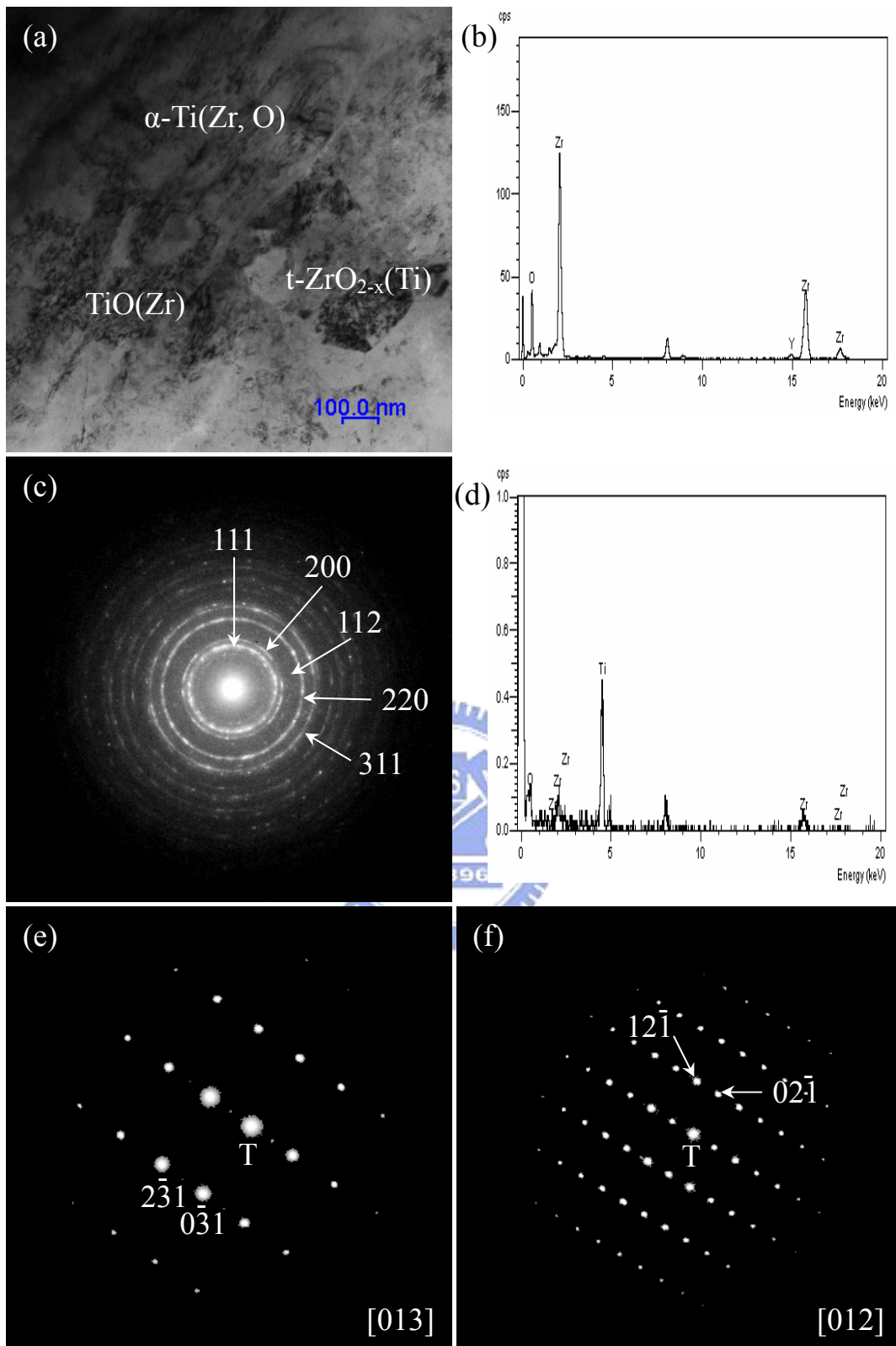
**Fig. 4-20** Sample 30T/70Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後(g) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[012] ; (h) TiO(Zr)之 SADP, Z.A.=[013] ; (i) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.=[111] ; (j) TiO(Zr)之 EDS 分析光譜。



**Fig. 4-21** Sample 30T/70Z 經過  $1400^{\circ}\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$  熱處理後 (a)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$  與  $\text{TiO}(\text{Zr})$  之明視野像 (BFI)；(b)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 EDS 分析光譜；(c)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 SADP, Z.A.=[001]；(d)  $t\text{-ZrO}_{2-x}(\text{Ti})$  之 SADP, Z.A.=[111]。

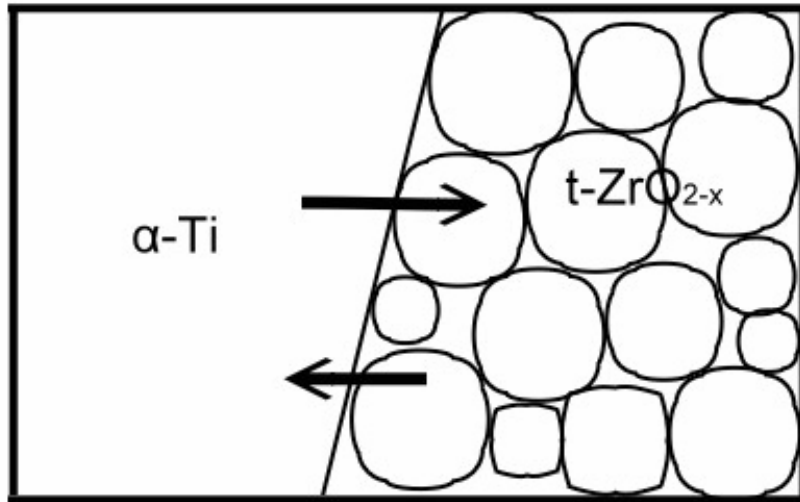


**Fig. 4-21** Sample 30T/70Z 經過  $1400^{\circ}\text{C}/1\text{hr}/\text{Ar}$  熱處理後 (e)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之 SADP, Z.A.= $[0\bar{1}1\bar{2}]$ ; (f)  $\alpha$ -Ti(Zr, O)之 EDS 分析光譜; (g) TiO(Zr)之 SADP, Z.A.= $[001]$ ; (h) TiO(Zr)之 SADP, Z.A.= $[011]$ 。

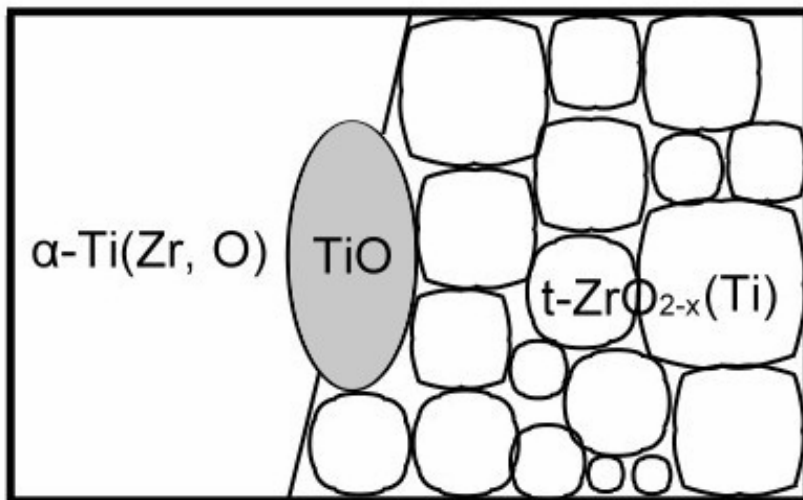


**Fig. 4-22** Sample 30T/70Z 經過 1300°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)、TiO(Zr)與α-Ti(Zr, O)之明視野像(BFI)；(b) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜；(c) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP；(d) TiO(Zr)之EDS分析光譜；(e) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[013]；(f) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[012]。

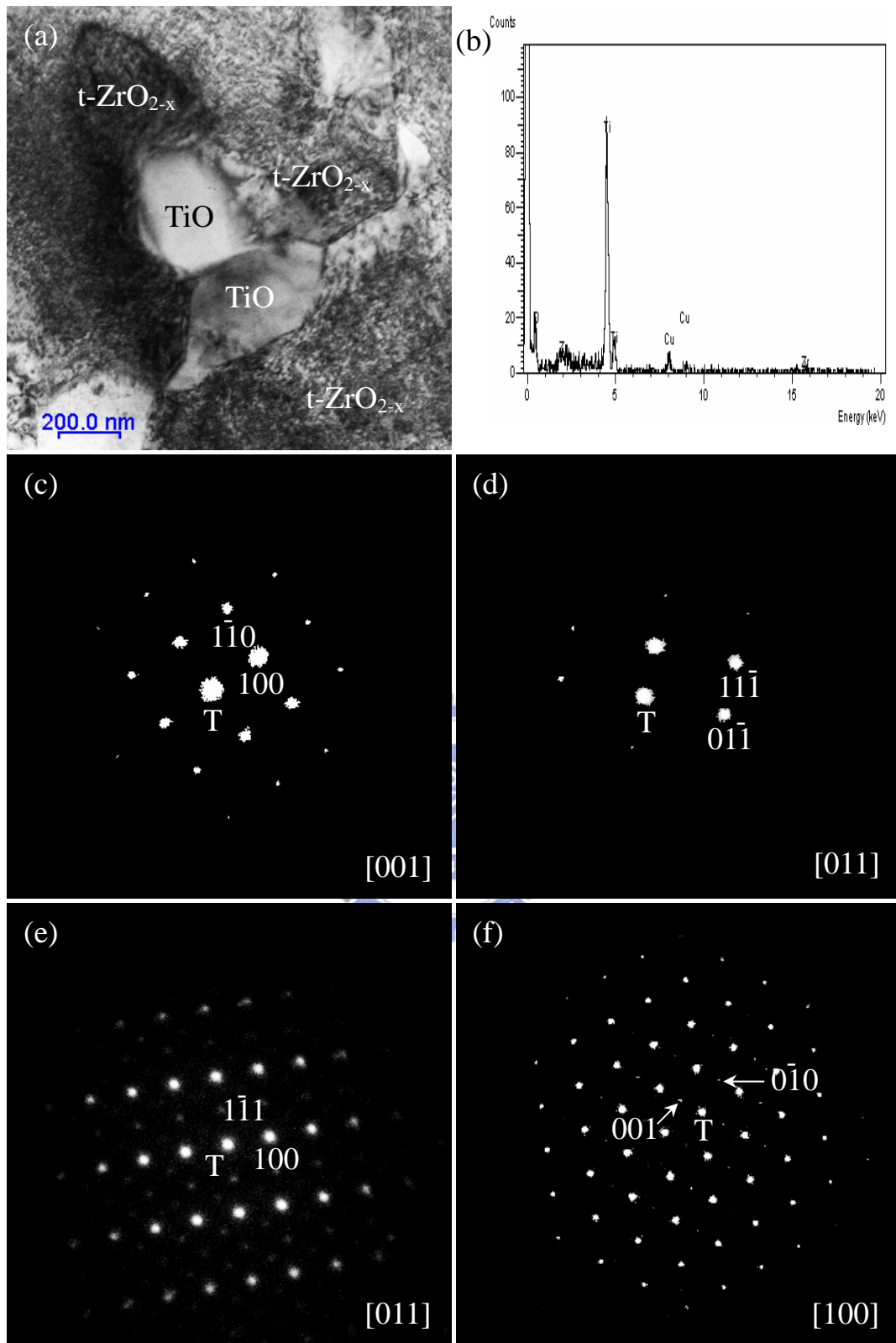
(a) 高溫狀態



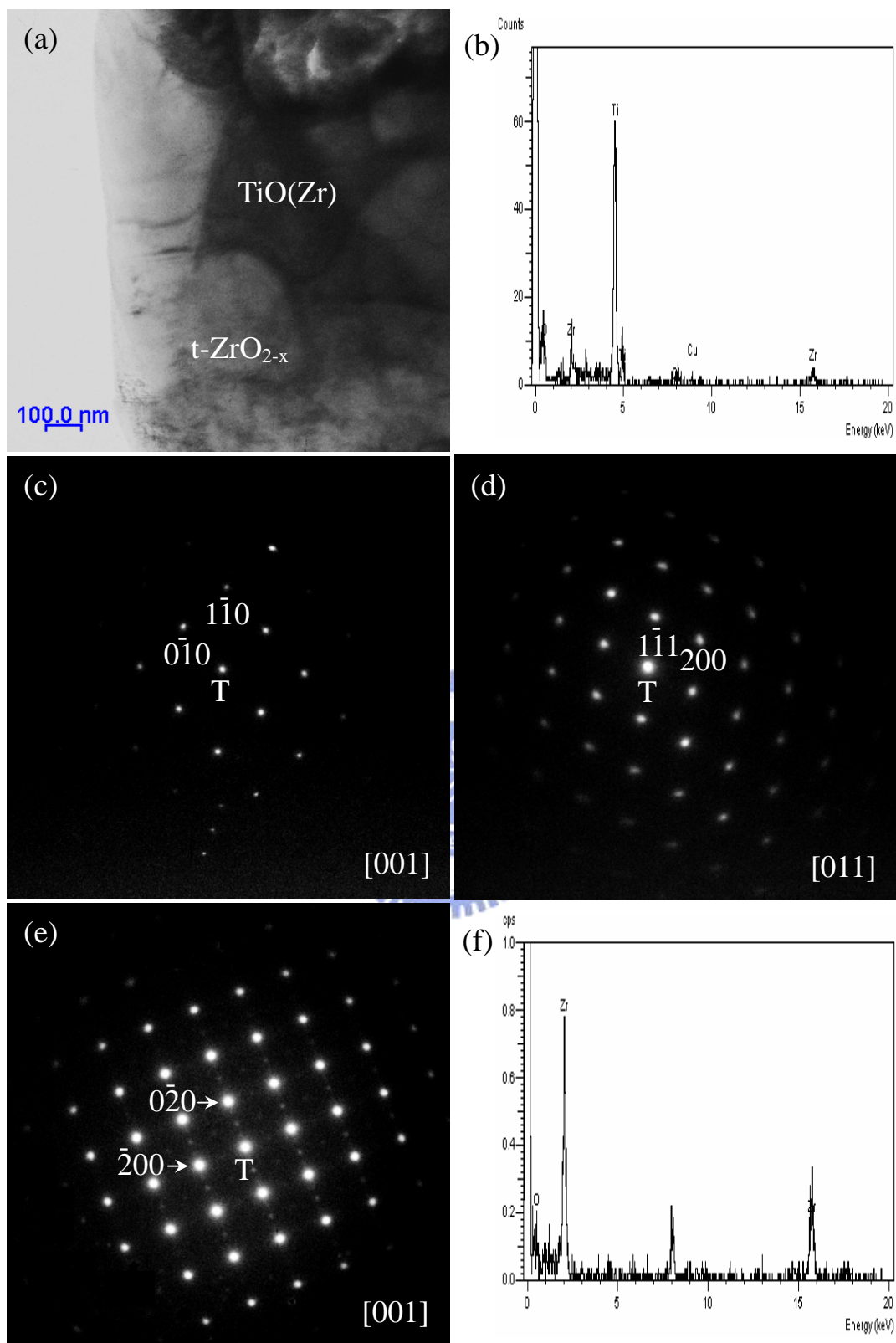
(b) 冷卻狀態



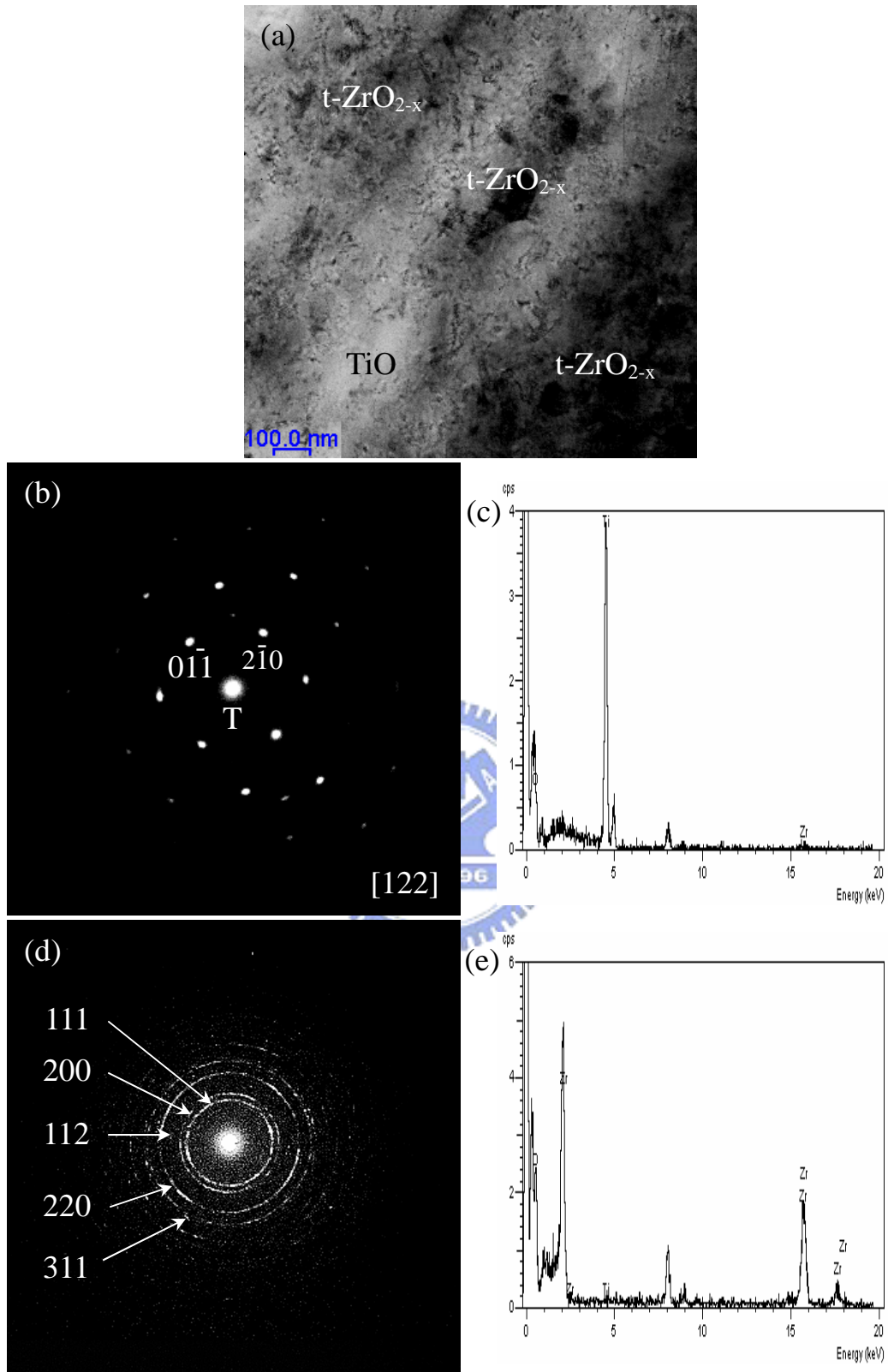
**Fig. 4-23** (a)與(b)分別為 Sample 30T/70Z 在高溫與冷卻狀態時，經擴散反應後的生成機構圖。



**Fig. 4-24** Sample 10T/90Z 經過 1500°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) TiO(Zr)與t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之明視野影像(BFI)；(b) TiO(Zr)之EDS分析光譜；(c) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[001]；(d) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[011]；(e) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[011]；(f) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[100]。



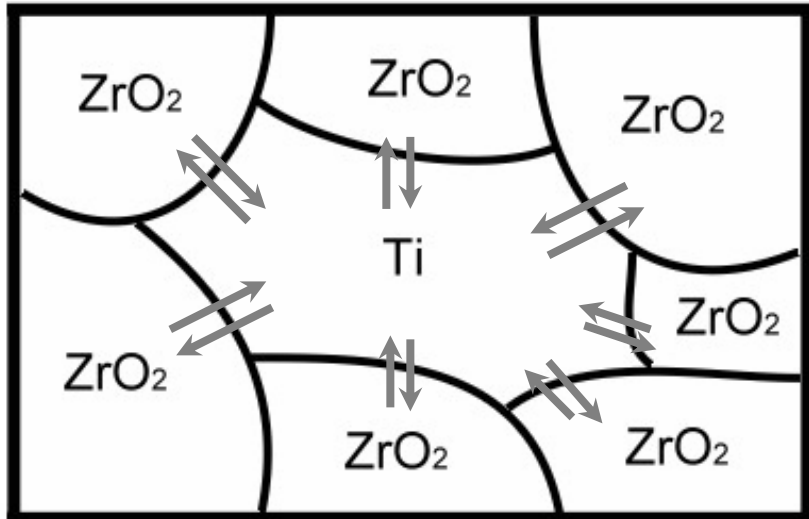
**Fig. 4-25** Sample 10T/90Z經過 1400°C/1hr/Ar熱處理後(a) TiO(Zr)與t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之明視野像(BFI)；(b) TiO(Zr)之EDS分析光譜；(c) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[001]；(d) TiO(Zr)之SADP, Z.A.=[011]；(e) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之SADP, Z.A.=[001]；(f) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti)之EDS分析光譜。



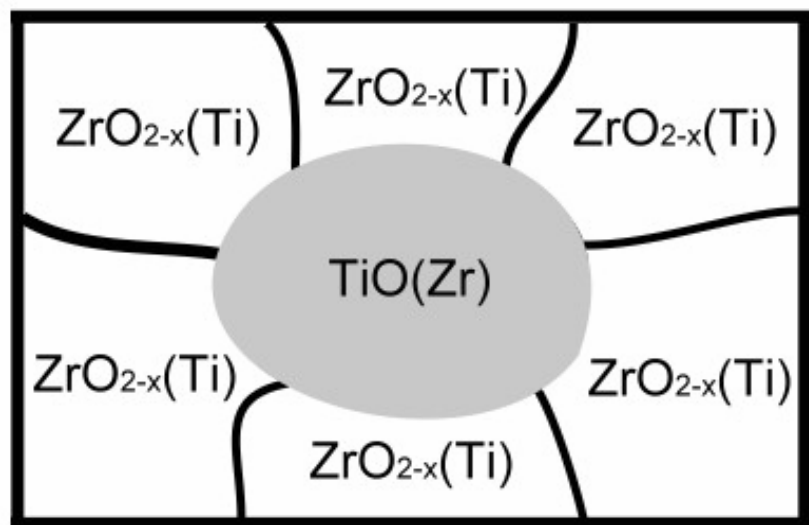
**Fig. 4-26** Sample 10T/90Z 經過 1300°C/1hr/Ar 熱處理後 (a) TiO(Zr) 與 t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之明視野像 (BFI) ; (b) TiO(Zr) 之 SADP, Z.A.= [122] ; (c) TiO(Zr) 之 EDS 分析光譜 ; (d) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 diffraction ring ; (e) t-ZrO<sub>2-x</sub>(Ti) 之 EDS 分析光譜。



(a) 高溫狀態



(b) 冷卻狀態



**Fig. 4-27** (a)與(b)分別為 Sample 10T/90Z 在高溫與冷卻狀態時，經擴散反應後的生成機構圖。