

第一章 前言

鈦金屬是地表蘊藏量排名第四的金屬，僅次於鋁、鐵、鎂，在地殼中約佔 0.6%^[1]，在自然界中鈦元素多以氧化物的形式存在，其中以金紅石（Rutile, 93~96%TiO₂）含量最豐。金屬元素鈦為週期表上第四週期IV-A族原子序 22 之過渡金屬，原子量為 49.7，熱傳導係數為 0.16cal，比重約 4.51g/cm³，介於鋁（2.7g/cm³）、鐵（7.8g/cm³）之間。鈦的晶體結構有 α （Hexagonal Close Packed）及 β （Body Center Cubic）兩種，純鈦在 833°C 以上時為體心立方堆積結構（BCC）之 β 相，溫度於 833°C 以下時結構轉為六方最密堆積（HCP）之 α 相，其軸比（ $c/a=1.587$ ）小於其他HCP結構金屬。鈦金屬具有低密度及高熔點（1668°C）特性，耐蝕性佳，比重輕，藉由其它元素添加及應變處理，可大幅提高強度。由於鈦具有優異的防蝕能力與生物相容性，且比重介於鐵、鋁之間，熱膨脹係數、楊氏模數比鋼小，比强度高於鋼鐵材料，因此應用範圍極為廣泛，為目前產業界中最佳之輕量化結構材料之一^[2-3]。

基於上述優良性質，鈦金屬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，生醫工業的人工骨骼關節，汽車工業的零組件，及民生工業的一般生活用品，如眼鏡、自行車、球拍、高爾夫球杆頭等各類運動器材及裝飾品。另外在科技產業及國防工業上亦有許多應用，如超導體、火箭、飛彈、潛艇、飛機零件等^[4]。

鑄造法是製造鈦金屬元件最經濟的方法之一。鈦金屬在液態時是一種活性極強的金屬，其活潑之化性對鑄造時金屬的流動性、陶模的抗蝕

性及產品的品質影響很大。由於液態之鈦可以將一般的坩鍋材料溶解，鈦合金在高溫熔融態下若直接與坩鍋接觸，易在介面發生劇烈反應，故無法如超合金以感應溶解法（Vacuum Induction Melting, VIM, 或稱真空誘導熔融）溶解鈦合金，一般鈦合金之精密鑄造係採用電弧溶解法（Vacuum Arc Remelting, VAR, 一名 Skull melting, 骸式溶解法），以水冷式銅坩鍋盛裝鈦溶液，在坩鍋壁上產生凝固層，以保護銅坩鍋，惟此法會使液態鈦金屬之超熱量（superheat）無法提高，導致流動性不良，且因熱傳導不良會使鑄造出之鈦金屬均質性不佳。故目前多以離心鑄造法進行鈦合金之鑄造。

對於鈦合金的精密鑄造而言，由於液態之鈦金屬活性極強，易與陶模材料發生化學反應，造成鑄件表面粗糙，產生的反應層殘留有針孔、氣孔等缺陷。同時，鈦金屬於高溫時與氧的親和力很大，鈦中之氧含量亦伴隨反應的發生而大幅增加，Saha and Jacob指出^[5]，鈦金屬與陶瓷氧化物介面處會發生氧化還原反應，導致鈦鑄件與模具接觸的表面會形成一硬化層（ α -case），此硬化層為鈦鑄件表面富含氧的影響區，其延性、硬度及微觀結構皆異於內部組織。Welscht and Bunk則指出^[6]，氧原子佔據鈦晶格結構中之間隙位置（interstitial）會改變其變形機制，因固溶強化而提高強度及楊氏模數，但降低延展性而使材料變脆。此表面硬化層常是鑄件在使用期間產生裂縫成長的起始點，影響鑄件的機械性質。因此，一般在鑄件完成後會以化學溶液洗蝕或噴砂法除去表面硬化層，如此不僅增加成本，亦影響鑄件精密度。

尋找穩定的陶模材料以抵擋高溫熔融態之鈦金屬的侵蝕，並有效控制鈦金屬與陶模間介面反應，成為長期以來之研究主題。目前應用之陶

模材料以 ZrO_2 及 Y_2O_3 為主流。以 100% ZrO_2 材料組成的陶模，經濟性最佳但安定性較差，會造成鑄件表面形成富含氧的 α -case硬化層。以 100% Y_2O_3 材料組成的陶模，性質穩定但價格遠高於氧化鋁陶模。而以組成成分介於 100% ZrO_2 與 100% Y_2O_3 間之複合材料所構成之陶模 (mold) 其鑄件表面形成之反應層較薄，在商用鈦金屬的精密鑄造上具有相當之應用價值。

應用鈦合金在相關產業界，鑄件製造的成本是非常重要的關鍵。如何選用最適合的陶模材料應用於精密鑄造，以兼顧產品品質及降低生產成本，則必須瞭解鈦與氧化物坩鍋的介面反應情形，除了在鈦側產生之富含氧的 α -case硬化層外，在陶瓷坩鍋側的反應機構亦相當值得探討。本實驗將模擬鈦金屬以陶模進行精密鑄造的情況，以組成成分介於 100% ZrO_2 與 100% Y_2O_3 間之陶瓷複合材料，與高溫熔融之液態鈦金屬進行介面反應。並以X-ray繞射儀、熱場發射掃描式電子顯微鏡及能量分散能譜儀 (FESEM+EDS)、電子微探分析儀 (EPMA)、穿透式電子顯微鏡能量分散能譜儀 (TEM+EDS) 等分析鈦金屬與陶瓷間反應介面之微觀結構。

第二章 原理及文獻回顧

2.1 鈦與鈦合金

鈦金屬有兩種同素異構物，晶體結構分為 α 相 (HCP) 與 β 相 (BCC) 兩種結晶，純鈦的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化溫度 (transition temperature) 為 883 °C。鈦對許多元素的固溶度均很大，在鈦中固溶不同的合金元素對 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化溫度會造成不同的效應。其中 Al、Ga、Ge、C、N、O 等元素，能提高 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化溫度，在平衡相圖上向高溫區擴大 α 相區域，利於 α -Ti 合金形成，稱為 α 安定化元素 (α -stabilizers)。反之如 Mo、Nb、Ta、V 等元素，會降低 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化溫度，使平衡相圖上 β 相區域向低溫延伸擴大，利於 β -Ti 合金形成，稱為 β 安定化元素 (β -stabilizers)。而 Zr、Sn、Hf 等元素的添加不會影響 Ti 的相變化溫度，稱為中性元素。另外 Ag、Cu、Mg、Fe、Mn、Ni、Si、Pb、W 等元素會和 Ti 形成共晶系統，亦會大幅降低純鈦的相變化溫度。依照以上各種合金元素的添加造成常溫下鈦合金組成相的不同，與其物性、化性及機械性質的差異，可以將鈦合金的種類分為以下四種：

(一) 商業純淨 (CP) 級

純鈦的主要優點為抗蝕性強、比重輕，缺點為強度較差。

(二) α -Ti 或近 α -Ti 合金

此種合金的優點為比重小，抗高溫潛變性及抗氧化性佳，焊接性良好，但延展性不良、鍛造性差。

(三) β -Ti 合金

此種合金的種類較少，其特性為強度高、有良好的延展性與加工性，但是密度高，韌性、抗潛變性及抗氧化性差。

(四) α + β 混合相 Ti 合金

此類合金兼含 α 相及 β 相穩定元素，由 α 及 β 兩相組成並兼具兩相特性，具優秀之熱處理性質，熱安定性良好，耐熱性佳。可經由固溶時效處理增加強度，應用層面最為廣泛，Ti-6Al-4V 為此類型合金之代表。

Zr、Sn、Hf 等中性元素的添加雖不影響 $\alpha \rightarrow \beta$ 相變化溫度，但可用以固溶於 α 、 β 相中造成固溶強化，為重要的強化合金元素^[7-8]。一般而言，兩相合金的強度較純鈦為佳，高溫性質、疲勞強度、潛變特性良好，抗蝕性亦不致降低太多。惟兩相合金自變態點以下淬冷時會脆化，造成熔接性不良，相對而言 α 或 β 單相合金焊接性較佳。

為達到溶解鈦合金的相關要求，所使用的坩鍋材料需滿足下列需求：

- (一) 對於液態鈦有足夠的安定性，不因溶入陶模物質而影響鈦合金性質。
- (二) 足夠的熱震抵抗性，陶模不致在加熱過程中脆裂。
- (三) 於常溫下不會吸附水氣。
- (四) 陶模材料成本符合經濟性。

(五) 可重複使用。

(六) 有相當的透磁度可使用真空誘導熔鍊技術。

2.2 氧化鋯

鋯 (Zirconium, 化學符號/原子序 : Zr / 40) 是一種有色金屬元素，元素週期表位於鈦(Ti)與鈷(Hf)之間。氧化鋯(Zirconia, ZrO_2)的兩個主要來源為自然界的鋯英砂(zircon, $ZrSiO_4$)及斜鋯礦(baddeleyite)，其中全世界 80%鋯英砂主要產地集中在澳洲、南非以及美國三個國家；斜鋯礦主要產地則在南非、巴西及蘇聯。

氧化鋯於自然界存在三種同素異構物 (polymorph)，在室溫時的穩態結構為單斜晶相 (monoclinic)，升溫至 $1170^{\circ}C$ 時則由單斜晶相轉變為正方晶相 (tetragonal)，再升溫至 $2370^{\circ}C$ 時則由正方晶相轉變為立方晶相 (cubic)，然後在 $2680^{\circ}C$ 時熔解為液相。Wolten^[9]指出由正方晶轉變為單斜晶是一種麻田散型(Martensitic transformation)的相變化，而這種相變化會引起 3-5% 體積變化，因此會造成微裂縫 (micro-crack)，也無法以退火熱處理的方式消除相變時所殘留的應變能。後續許多研究成果發現在氧化鋯中添加一些金屬氧化物如氧化釷 (Y_2O_3)、氧化鈣 (CaO)、氧化鎂 (MgO) 等作為安定劑 (stabilizer)，可以使氧化鋯的高溫相在冷卻至室溫後依然穩定存在。依照安定劑在氧化鋯中添加的情形及其性質可分述如下：

(一) 純氧化鋯 (ZrO_2)

完全不添加任何安定劑。純氧化鋯具有較高的熔點及較低的熱傳導性，於其他氧化物耐火材料上，其常被當作添加劑使增加其性質；於室溫下，純氧化鋯呈單斜晶相並缺乏韌性，純氧化鋯約在攝氏 1100 度時會經由一種劇烈相變化而轉成正方晶相 (t-phase)，此時如不添加一些安定劑，就會導致整體材料脆化，而此其低強度與低韌性的性質導致其在陶瓷產業中的應用不廣且稀少，因此純氧化鋯粉末均被用來做製程配方 (添加劑) 用。

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

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

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

添加較少量的安定劑，使只能在高溫下才能產生安定之氧化鋯正方晶相及立方晶相，亦能在常溫下安定存在於單斜晶相中。這種形式的部分安定氧化鋯，當微裂縫在單斜晶相中成長時，一但裂縫尖端到達立方晶相 (t-Zr) 處，即發生應力誘發相變化 (stress-induced phase transformation) 造成立方晶相轉變為單斜晶相的麻田散型相變化，由於此種相變化伴隨體積膨脹，結果阻止裂縫繼續成長^[10]。部分安定氧化鋯具有高強度、高韌性、低熱傳導性和優良的化學抵抗力，因此常被使用於結構陶瓷方面，如射出件、刀具、光纖陶瓷套圈(ferrule)等。

此外氧化鋯也應用在人造寶石、陶瓷被動元件使用之基層材料、核子反應爐燃料控制棒、固態氧化物燃料電池 (SOFC) 之電解質等，成為目前運用範圍最為廣泛之陶瓷材料。

2.3 氧化鈮

鈮 (Yttrium, 化學符號/原子序 : Y / 39) 為稀土族金屬元素，氧化鈮 (Yttria, Y_2O_3) 主要應用於螢光材料、耐火材料、鐳射晶體、高溫超導等。近年來由於光電產業的蓬勃發展及節能環保的風氣，可應用於製造稀土三基色螢光粉之一的氧化鈮由於具有量子效率高、化學穩定性佳等優點，已被廣泛運用在電漿顯示器與日光燈等產品中。

加入氧化鈮作為安定劑的部分安定氧化鋯 (Y-PSZ) 比起添加其他安定劑的PSZ材料具有較高的強度，Y-PSZ之最佳抗折強度出現在含 3mol% Y_2O_3 時。此外Y-PSZ還具有離子導電、低電子導電率、高熱穩定性、高化學安定性及低氣體透過率等特性，因此被大量應用於電化學領域^[11]。

2.4 陶瓷與鈦金屬的界面反應

鈦合金的應用範圍極廣，但純鈦活性大，鑄造時易與陶模中的碳、氮、氧、氫等發生反應，造成鑄造控制上的困擾。大部分陶模皆含氧元素，氧的原子半徑小，容易進入鈦的格隙中，在鈦表面形成氧化層。Ruh^[12]觀察Ti與 ZrO_2 界面反應，發現Ti與Zr的晶格大小差距小於 20%，易形成置換形固溶體：氮、氫、氧因原子半徑小，在鈦中易進入格隙位置形成間隙形固溶體，造成鈦的晶格常數改變以及硬度增加。Ruh *et*

al.^[13] ZrO_2 -15at%Ti與鈦合金之界面反應研究中發現，黏附在 ZrO_2 坩堝中的鈦金屬可輕易剝離，推測其原因是 ZrO_2 中的鈦金屬含量已超過高溫時 ZrO_2 的鈦金屬飽和溶解度，因此可降低鈦金屬與陶模的進一步反應，在Ti與 ZrO_2 的界面反應中， ZrO_2 最多可溶解4at%Ti形成置換型固溶體，而Ti最多可固溶10 mol% ZrO_2 。

Welsch *et al.*^[14]指出，固溶氧的鈦金屬會改變其變形機制(deformation mechanism)，其滑動面(slip plane)由prismatic轉變為pyramidal滑動面，因而提高其強度及楊氏模數。同時，由於氧原子佔據格隙位置(interstitial site)而提高其 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉換溫度，使 α 相區域變大，且氧原子排列位置的序化(ordering)使其硬度增加。Igator *et al.*^[15]研究指出在任何溫度下，氧在 α 相的擴散係數小於在 β 相的。

Weber^[16]研究15.5mol%MgO- ZrO_2 與鈦合金於1860°C反應後，發現顯著的界面反應現象，會使 ZrO_2 變黑，並在界面處生成羽毛狀析出物，由不同成份之層狀物交互排列構成，為一類似共析層狀組織。

Lin *et al.*^[17]的論文中指出， ZrO_2 可被大量溶入高溫融熔鈦中，反應過程會將 ZrO_2 還原成 ZrO_{2-x} ，在慢速冷卻的過程中雙晶 α -Zr的析出使得primary ZrO_{2-x} 轉換為secondary ZrO_{2-x} 。 ZrO_2 被還原並伴隨氧的釋出，部分釋出的氧形成氣泡聚集在鈦金屬晶界處，部分溶入鈦中形成 α -Ti(O)固溶體。冷卻過程中， α -Ti(O)固溶體轉變成有序化結構之鈦的次氧化物 Ti_3O (Titanium sub-oxide)。當反應時間加長或是在多孔性陶瓷的反應中，鈦會被氧化成 TiO_2 。

Schuyler *et al.* [18] 以及 Feagin *et al.* [19] 曾研究各種陶瓷材料與鈦合金的界面反應，兩者皆指出 Y_2O_3 與 ZrO_2 的抗鈦合金反應性最佳。Lassow *et al.* [20] 從不同陶模特性比較，亦認為 Y_2O_3 與 ZrO_2 是鈦合金精密鑄造比較適合的材料。1980 年代後有許多探討稀土族元素對鈦合金的反應 [21-22]，結果顯示 Y_2O_3 為安定性最佳之陶模材料。然而昂貴的成本，造成 Y_2O_3 應用上極大的限制。本實驗以組成成分介於 100% Y_2O_3 與 100% ZrO_2 之間的陶瓷試片，與高溫融熔之鈦金屬產生界面反應，藉以觀察不同氧化物組成對界面反應的影響。以期分析鈦金屬與陶瓷氧化物的界面反應機構，達到有效控制鑄件與陶模之界面反應，提供經濟上及製程上技術改善的參考。



第三章 實驗步驟

本研究為模擬融熔之液態鈦金屬在精密鑄造過程中與陶瓷模壁之介面反應，實驗採用六組不同混合比例之 ZrO_2/Y_2O_3 試片，試片組成成分詳列於Table 1，組成成分為 10 vol % Y_2O_3 + 90 vol % ZrO_2 之試片簡稱為 10Y/90Z，其餘類推。六組陶瓷試片以靜態融熔的方式在 1700 °C 持溫反應 10 分鐘產生介面反應區，而後以慢速切割機垂直 ZrO_2/Y_2O_3 與鈦金屬介面之方向切取試片，製備處理後以相關儀器分析，實驗流程如Fig. 3-1 所示。

3.1 粉體混合製備

將氧化鋯與氧化鈮粉末依Table 1 所列的不同體積比例混合，以乙醇 (C_2H_5OH) 作為溶劑，再以 NH_4OH 調整溶劑之pH值為 11 並提供陰陽離子防止陶瓷粉末顆粒團塊，使用超音波振盪器 (Sonicator, 550W) 7 至 10 分鐘，再以攪拌器充分攪拌 10 分鐘，使其成為均勻分散之懸浮液，然後置於加熱板 (Hotplate) 上加熱攪拌至成濃稠狀，接著置入烘箱中以 150°C 的溫度烘乾，乾燥完畢之後再以瓷置研鉢及杵將凝結成塊的粉末搗碎，最後以 80mesh過篩，即可得到分散好的 ZrO_2/Y_2O_3 粉末。

3.2 陶瓷粉末熱壓燒結

分散好的粉末以熱壓燒結的方式製成塊狀試片。先將混合好的粉末置於石墨模具中預壓，為了避免熱壓後發生黏模的情形，在層與層的粉末生胚之間分別以石墨紙加以隔離，再將石墨模具放入熱壓爐 (Model

HP50-MTG-7010, Thermal Technol. Inc.) 中，抽真空再通入一大氣壓氫氣，重複三次後開始加熱，加熱過程中通入一大氣壓氫氣作為保護氣氛。以升溫速率 30°C 升至 300°C ，壓力加至 5Mpa 後，持溫 3 分鐘，再以升溫速率 $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 1000°C ，壓力加至 10Mpa 後，持溫 3 分鐘，最後階段以升溫速率 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至設定溫度，壓力加至 30Mpa 後，持溫持壓 30 分鐘。熱壓溫度設定部分： Y_2O_3 及 90Y/10Z 為 1600°C ，70Y/30Z、50Y/50Z 及 30Y/70Z 為 1550°C ，10Y/90Z 則為 1500°C 。降溫過程在 1100°C 時將壓力完全洩掉，爐冷至室溫，試片的熱壓溫度條件詳列於 Table 1。

熱壓完成之試片由熱壓爐取出後，首先去除表面的石墨紙，再將表面以鑽石砂盤研磨 (grinding) 及鑽石膏拋光 (polishing) 之後，最後以切割機切成寬 10mm 的條狀試片。



3.3 密度測量

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

數據均量測完畢後，可依據下列公式計算，即可得試片的體密度。公式如下：

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

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

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

式中 W_i 表粉末重量； D_i 表粉末理論密度。熱壓試片的體密度與理論密度的比值即為相對密度。

3.4 介面擴散反應實驗



融熔擴散反應實驗在 1700°C 的高溫爐中進行，此設定溫度高於鈦的溶解溫度 (1668°C)，此時塊狀陶瓷試片浸於融熔的液態鈦中，並與液態鈦產生介面反應。融熔擴散反應實驗步驟如下：

- (一) 將熱壓陶瓷試片置入 3mol% 氧化鈮部分安定氧化鋯 (3Y-TZP) 的坩鍋中。
- (二) 將海綿 Ti 塊填於熱壓試片周圍。
- (三) 把坩鍋置於鎢網加熱式真空電阻爐 (Model 4156, Centorr Inc., Nashua, New Hampshire) 內。
- (四) 將爐室抽真空至 10^{-4} torr，再充入 (purge) 氬氣至一大氣壓。

(五) 重複步驟(四)三次後，以每小時 800°C 之升溫速率快速加熱至 1700°C，停留 10 分鐘後爐冷至室溫。

3.5 試片製備

以慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 及鑽石刀片切取 ZrO_2/Y_2O_3 陶瓷複合材料試片，介面反應試片則沿著垂直於 ZrO_2/Y_2O_3 陶瓷與鈦金屬介面的方向切取試片，再分別製作 X-ray、SEM、TEM 之試片。

(一) X-ray 試片：將試片切割為適當大小 (約 14mm×14mm×3mm) 後，依製備金相試片的標準程序以鑽石砂紙 (最小至 1 μm) 研磨拋光，尤須注意試片表面之平坦度，以避免 X 光繞射時訊號失真。

(二) SEM 試片：切割尺寸略同於 X-ray 試片。其中背向散射電子成像 (BEI) 與電子微探儀 (Electron Probe Micro-Analyzer, EPMA) 試片同樣以最小至 1 μm 之鑽石砂紙研磨拋光；二次電子成像 (SEI) 試片則在研磨拋光後，再以 Kroll reagent (成分為 10ml HF + 30ml HNO₃ + 60ml H₂O) 腐蝕金相試片，本實驗所用之腐蝕時間為 15 秒。

(三) TEM 試片：將試片切割為 3mm×3mm×1mm 大小，使用鑽石砂紙研磨至 80 μm 以下後，以 AB 膠或 G1 膠將試片黏貼於 2×1 之銅環上，再利用 Dimple Grinder (Gatan Model 656) 研磨一

圓形薄區以控制破洞位置，最後以離子減薄機（Precision Ion Polishing System, Gatan Model 691）製作薄區。

3.6 分析儀器

3.6.1 X-ray 繞射分析（XRD）

利用同步輻射 X-ray 粉末繞射儀（Model M18XHF, Mac Science, Japan），對試片表面作繞射分析，以鑑定節晶相之相別。設定電壓為 50kV，電流為 200mA，以 Cu 靶 Cu K_{α} ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) 產生之 X 射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行 10° 至 80° 之掃瞄，掃瞄速度為每分鐘 10° ，每隔 $2\theta=0.01^{\circ}$ 自動記錄 X-ray 強度。掃瞄出來的圖形再與 JCPDS 卡相互比對，以判定相別。



3.6.2 掃瞄式電子顯微鏡（SEM/EDS）

使用熱場發射掃瞄式電子顯微鏡（FESEM, JEOL JSM-6500F）之背向散射電子成像（BEI）與二次電子成像（SEI），觀察氧化鋯/氧化鈮陶瓷與鈦金屬之反應介面微觀組織，並以 EDS 鑑定以 Kroll reagent 腐蝕過之試片中各不同型態位置的組成元素及半定量分析，SEM 之操作電壓為 15kV。由於陶瓷部分試片不導電，為避免在腔體內觀察試片時產生電荷累積放電（charging）現象，需使用 Ion coater 在試片表面度上一層鉑，設定電流為 10mA，濺鍍時間為 60 秒。

3.6.3 電子微探儀 (EPMA)

以電子微探儀 (JEOL JXA-8800M) 對試片進行定性及半定量分析，儀器原理為利用 X-ray 波長散佈 (wavelength disperse) 進行分析比對工作，操作時，試片必須是平坦表面，故以 Kroll reagent 腐蝕過之試片不適用，另需先蒸鍍 (evaporation) 碳以避免 charging 的現象。

3.6.4 穿透式電子顯微鏡 (TEM/EDS)

以穿透式電子顯微鏡 (Philips TECNAI 20) 分析反應後之試片，以明野影像 (Bright Field Image, BFI) 觀察介面組織及擇區繞射圖形 (Selected Area Diffraction Pattern, SADP) 作為辨定相別的依據，能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 之定性及半定量分析以鑑定各個相的組成元素及比例。

另外可以利用軟體 CaRine 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理論繞射圖形，並與實際繞射圖形相互比對鑑定。大多數晶體結構的資料皆可經由 Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phase 查知。

第四章 結果與討論

以肉眼觀察陶瓷熱壓試片，可發現接近表面處呈現黑色，依據Moya and Soria等人指出^[23]，氧化物（如氧化鋯、氧化釷等）在還原氣氛下容易釋出氧造成許多氧空缺（oxygen vacancy），使其外觀變成黑色。在此研究中，陶瓷試片的缺氧除了是在還原氣氛(Ar)下，另一個重要的原因是與鈦反應造成大量缺氧。觀察陶瓷與熔融鈦介面擴散反應後之試片，發現陶瓷試片在接近鈦側的部分較遠離處更為黝黑，表示接近鈦側之陶瓷缺氧情況較遠離嚴重。

4.1 X-ray 繞射分析

Fig. 4-1 為各種不同成分的陶瓷熱壓試片(Y_2O_3 、90Y/10Z、70Y/30Z、50Y/50Z、30Y/70Z及10Y/90Z)在尚未與熔融鈦反應前的XRD分析結果，顯示純 Y_2O_3 試片為cubic結構，90Y/10Z試片主要是cubic Y_2O_3 相，70Y/30Z試片為rhombohedral $Zr_3Y_4O_{12}$ 相及cubic Y_2O_3 相，50Y/50Z試片是rhombohedral $Zr_3Y_4O_{12}$ 相為主^[24]，30Y/70Z試片為cubic ZrO_2 相，10Y/90Z試片則含有cubic、tetragonal、monoclinic ZrO_2 等三種相，擴散反應前各組熱壓試片XRD分析資料詳如Table 1。

Fig. 4-2 為Stubican所提出之 Y_2O_3 - ZrO_2 相圖^[25]，其中有序相（ordered phase） $Zr_3Y_4O_{12}$ 在60mol% ZrO_2 時出現。本實驗的各組陶瓷試片經熱處理後冷卻路徑分別標示於相圖上，由 Y_2O_3 - ZrO_2 相圖發現，90Y/10Z在1600°C時接近 $C_{ss}(Y_2O_3)$ 與 $F_{ss}(c-ZrO_2)$ 固相限（solidus），冷卻後依據相圖，將出現cubic Y_2O_3 與少量的有序相($Zr_3Y_4O_{12}$)，由XRD分析(Fig. 4-1)只發現cubic Y_2O_3 ，並未發現 $Zr_3Y_4O_{12}$ 的繞射峰，應為 $Zr_3Y_4O_{12}$ 含

量小於XRD偵測極限(約 5 wt%)。在 70Y/30Z與 50Y/50Z的試片中，有序相($Zr_3Y_4O_{12}$)含量增加，其中 70Y/30Z之XRD分析 (Fig. 4-1)，為cubic Y_2O_3 與 $Zr_3Y_4O_{12}$ 兩相，此與 Y_2O_3 - ZrO_2 相圖相符。由 50Y/50Z之XRD分析 (Fig. 4-1)，只發現 $Zr_3Y_4O_{12}$ 有序相，與 Y_2O_3 - ZrO_2 相圖比較，少了monoclinic ZrO_2 繞射峰，應是含量太少所致。30Y/70Z的XRD分析中，只發現cubic ZrO_2 ，研判是反應過程中由於氧的擴散造成陶瓷側缺氧，加上 Y_2O_3 含量較高，抑制了tetragonal與monoclinic相變化。10Y/90Z熱壓時位於 $T_{ss}(t-ZrO_2) + F_{ss}(c-ZrO_2)$ 兩相區，冷卻後依照相圖主要是monoclinic ZrO_2 ，但XRD分析結果 (Fig. 4-1) 為 M_{ss} 、 T_{ss} 、 F_{ss} 三相共存，研判同樣為缺氧及固溶安定劑 (Y_2O_3) 導致tetragonal ZrO_2 及、cubic ZrO_2 F_{ss} 存在^[26]。

Fig. 4-3(a)為cubic- ZrO_2 的單位晶胞，晶格結構為螢石(fluorite)結構，晶格常數為 5.1430，離子數比Zr:O為 4:8。Fig. 4-3(b)為cubic- Y_2O_3 的單位晶胞，晶格常數為 10.6040，離子數比Y:O為 32:48。觀察此兩種晶格結構可知cubic- Y_2O_3 即為八個cubic- ZrO_2 組合而成，惟cubic- Y_2O_3 每個螢石結構中缺二個氧（即每四個氧缺一個），故被稱為類螢石(pseudo-fluorite)結構。Fig. 4-3(c)為rhombohedral晶格與face-centered cubic (FCC)晶格之間的關係，其中rhombohedral晶格的夾角 $\alpha = 60^\circ$ 。因為 Y^{3+} 與 Zr^{4+} 之離子半徑差距不大 ($Y^{3+}/Zr^{4+} \approx 0.89/0.79 \approx 1.127$)，因此當Zr或Y固溶至cubic系統之 Y_2O_3 或 ZrO_2 時，只造成些微程度的晶格變形，根據 Y_2O_3 - ZrO_2 相圖，當固容量為 60mol% ZrO_2 時，易造成rhombohedral結構之有序相 $Zr_3Y_4O_{12}$ 形成。

Fig. 4-4 為各組熱壓陶瓷試片與融熔之液態鈦金屬於 1700°C/10 min 界面擴散反應後鄰近界面處之 XRD 分析結果。顯示 10Y/90Z、30Y/70Z、50Y/50Z、70Y/30Z 等四組試片在與 Ti 融熔擴散反應後，界面附近除了鈦金屬之低溫穩定相 α -Ti 與前述界面擴散反應前之原有相以外，均產生一新相，經鑑定後為 α -Zr；90Y/10Z 以及純 Y_2O_3 兩組試片與 Ti 融熔液擴散反應後，除 α -Ti 與原有相以外，並無新相之繞射峰產生。由 Fig. 4-5 之 Zr-O 相圖可知， α -Zr 為 Zr-rich 情況下之低溫穩定相，由高溫反應至冷卻過程中， α -Zr(O) 會從 ZrO_{2-x} 中析出，當 α -Zr(O) 析出後，O/Zr 的比值就會增加。此與 Lin and Lin^[17] 所述，Ti 與 ZrO_2 在高溫界面擴散反應後， ZrO_2 會因缺氧而形成 ZrO_{2-x} ，並在冷卻過程中析出 α -Zr(O) 及形成 cubic ZrO_{2-x} 相符合。同時也可推測氧擴散至鈦側後應會產生少量 TiO_x 鈦的氧化物。



4.2 SEM/EPMA/TEM

4.2.1 10Y/90Z (5mol% Y_2O_3 - ZrO_2)

Fig. 4-6 為 Ti 與 10Y/90Z 經 1700°C/10 min 融熔擴散反應後，界面處之 SEM 背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖，由左至右側將分為四個反應層 (I、II、III 及 IV)，反應層 I 及 II 存在於鈦側而反應層 III 及 IV 則存在於陶瓷側，原始界面介於反應層 II、III 之間 (如箭頭所示)。介面處的孔洞 (黑色) 為 Kirkendall voids，主要是 Zr 與 O 擴散於 Ti 中較 Ti 擴散於陶瓷側快，因此易造成空孔形成。觀察可知反應層 I、II 間有明暗交界，反應層 II 有大量的樹枝狀析出結構，接近界面的反應層 IV 之明亮團塊生成量較遠離介面處多。

Fig. 4-7(a) 為Ti與 10Y/90Z經 1700°C/10 min融熔擴散反應後，反應層 I及II之BEI微觀結構圖，反應層I、II間有明顯的明暗對比。反應層I的WDS分析[Fig. 4-7(d)]為 79.19 at% Ti，20.78 at% O及 0.03 at% Zr，顯示大量的O以及非常少量的Zr固溶於Ti中，此反應層I應為 α -Ti(O)。由於O與Ti之親和力大且O在 α -Ti中的擴散係數遠大於在ZrO₂中^[27]，因此O容易擴散至鈦側造成 α -Ti(O)存在。反應層II明顯地發現由樹枝狀亮區及暗區所組成。經WDS分析發現樹枝狀亮區成份分析為 51.14 at% Ti，27.65 at% O及 21.21 at% Zr，因為Zr為Ti的 β -stabilizer，應屬 β' -Ti(O, Zr)相；而暗區為 69.16 at% Ti，23.96 at% O及 6.88 at% Zr，其中Zr固容量較前述 β' -Ti(O, Zr)少，應屬 α -Ti(O, Zr)相。比較兩者成份分析發現樹枝狀亮區Zr的含量明顯多於暗區，根據BEI成像原理（原子序愈大背向散射電子強度愈強），Zr原子序比Ti原子序大，因此樹枝狀亮區的訊號較強。

根據Lin and Lin^[28]研究Ti與ZrO₂擴散偶以熱壓法經 1550°C熱處理，發現接近界面處的鈦側固溶大量的Zr元素（約 25-30.7at% Zr），冷卻後並未轉變為 α -Ti，而是完全轉變為orthorhombic結構的 β' -Ti(Zr, O)。反應層II中的樹枝狀亮區經WDS分析為富含Zr（約 21.21 at%Zr）與O的Ti，因此判斷為 β' -Ti(Zr, O)。暗區為固溶O以及少量Zr的 α -Ti(Zr, O)。Fig. 4-7(b) 顯示樹枝狀結構內部有許多細小的針狀析出物，並具有特定方位關係，應為針狀 α -Ti，亦即樹枝狀結構為 β' -Ti(Zr, O)與針狀 α -Ti(Zr, O)共存。Lin and Lin^[29]研究Ti與ZrO₂經 1750°C界面反應後，亦在界面處發現針狀析出相，經TEM鑑定為 α -Ti(Zr, O)，針狀 α -Ti常發現於 α + β 鈦合金系統中，如Ti-6Al-4V或Ti-Cr系統中。Fig. 4-7(c)

為反應層II右側局部放大的BEI，顯示細小的針狀 α -Ti從 β' -Ti(Zr, O)相中析出，且有特定的方位關係。

Fig. 4-8(a)為Ti與 10Y/90Zr經 1700°C/10 min 熔融擴散反應後，反應層III及IV之BEI微觀結構圖，由Fig. 4-8(c)接近介面處之反應層III的WDS成份分析為 43.98 at %Ti、23.97at%Zr、32.05at%O (點 1)。反應層III區中央的WDS成份分析為 39.64 at%Ti，27.87at%Zr、32.49at%O (點 2)，而遠離介面之反應層III的WDS成份分析為 36.24 at%Ti、37.08at%Zr、26.68at%O (點 3)，可知反應層III區含有大量的Zr元素，應為 β' -Ti(Zr, O)。反應層III區中散佈著許多孔洞，形成機制應為Ti與Zr、O相互擴散時的kirkendall effect所致。反應層IV中灰色區域之WDS成份分析為 0.23at%Ti、10.68at%Y、25.80at%Zr及 63.29at%O(點 4)，由成份分析結果此相為 ZrO_{2-x} 。而明亮區域之WDS分析為 15.95at%Ti、54.61at%Zr及 29.45at%O，顯示明亮團塊主要以Zr元素為主，應為 α -Zr(O, Ti)。Fig. 4-8(b)為反應層IV的局部放大圖，顯示 α -Zr大部分沿晶界析出(intergranular)，少部分是在氧化鋯晶粒內析出(intragranular)。WDS成份分析顯示明亮區域(點 6)為 α -Zr(O)，基底相(點 7)為 ZrO_{2-x} ，其Y含量(4.85at%)與原熱壓試片成份接近。觀察Zr-O相圖得知由高溫至冷卻的過程中， α -Zr(O)會從 ZrO_{2-x} 中析出，而缺氧氧化鋯可藉由析出Zr得到較高的O/Zr值，故接近界面的反應層IV生成之 α -Zr較遠離介面處多。

Fig. 4-9(a)為反應層 III、IV 界面處的 BEI 微觀結構圖， Fig. 4-9(b)至(e)依序為 Ti、Y、Zr、O 元素之 x-ray mapping。Fig. 4-9(b) Ti 元素 x-ray mapping 顯示 Ti 擴散於陶瓷側之界限，右側明亮區域有較多的 Zr 元

素及少量的 O 與 Y 元素 [Fig. 4-9(c), (d)及(e)]。Zr 與 Y 元素 x-ray mapping 之訊號區域顯示左側之 Ti 固溶大量的 Zr，但與 Y 幾乎不互溶。根據 Fig. 4-10 的 Ti-Y 相圖，可知 Y 在 Ti 中的最大溶解度即使在 870°C 也只有 0.1 至 0.2at%，而 Ti 在 Y 中的溶解度也很低，兩元素於常溫時互不相溶。再與 4-9(e) O 元素 x-ray mapping 對照發現 Zr-rich 的明亮團塊區域 O、Ti、Y 的訊號都很弱，應為擴散反應後生成之 α -Zr，與前述定量分析結果相符。

Fig. 4-11(a)為遠離反應層的第 IV 區 BEI 微觀結構圖，Fig. 4-11(b)至(e)依序為 Ti、Y、Zr、O 元素之 X-ray mapping。對照 Fig. 4-11(c)、(d)、(e)可知陶瓷側之基地相為固溶 Y 元素之氧化鋯，明亮團塊則為反應析出之 α -Zr(O)。其中 Y 與 O 元素的訊號幾乎重合，可知在高溫反應下鈮元素的固溶可抑制氧原子擴散造成的氧化鋯缺氧。

Fig. 4-12(a)為第IV區遠離界面處之明野視像 (BFI)，顯示晶粒中有條狀析出物，寬度大約在 50 至 300 nm之間，其生長約成二個互相垂直的特定方向。Fig. 4-12(b)為其EDS能譜圖，定量分析結果為 41.97at%Zr、3.73at%Y、54.30at%O，Fig. 4-12(d)與(e)為條狀析出結構之擇區繞射影像，繞射平面的zone axis分別為[011]及[012]，其中繞射點旁亮度較弱的繞射小點為超晶格點 (superlattice point)，由EDS及SADP分析結果可知條狀析出為tetragonal相之 t -ZrO_{2-x}。觀察明野視像中 t -ZrO₂之生長，可發現當條狀析出延伸至碰觸另一不同方向的條狀析出物即停止，Andersson *et al.*^[28]認為，氧化鋯之cubic→tetragonal麻田散型相變化是典型的plate成長機構，當析出物生長至碰觸晶界、自由表面、或另一析出物時，plate growth就會停止。Fig. 4-12(c) 為

條狀析出物旁基地相之EDS能譜圖，定量分析結果為 46.08at%Zr、5.90at%Y、48.02at%O，Fig. 4-12(f)與(g)為基地相之擇區繞射影像，繞射平面的zone axis分別為[100]及[110]，由EDS及SADP分析結果可知晶粒基地相為Cubic相之 $c\text{-ZrO}_{2-x}$ 。

Fig. 4-13 為Ti與 10Y/90Z熱壓試片經 1700°C/10 min擴散反應之生成機構示意圖。Fig. 4-13(a)表示擴散反應前的鈦與陶瓷熱壓試片，Fig. 4-13(b)為鈦融液與陶瓷熱壓試片在 1700°C時的反應情形，根據Fig. 4-14(a)Donagala et al.提出之Ti-ZrO₂系統相圖，高溫時 $\alpha\text{-Ti}$ 與 $\beta\text{-Ti}$ 有兩相共存區，在鈦側，Zr與O元素會大量固溶在融熔鈦中，使界面處形成 $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti}$ 兩相共存區；在陶瓷側，Ti主要沿著陶瓷晶界擴散，靠近界面處的陶瓷晶粒被融熔鈦包圍，晶粒中的Zr與O逐漸被溶入Ti並擴散，Y元素則相對穩定的留在晶粒中。氧化鋯相變為cubic相並伴隨晶粒成長，惟界面反應層處的氧化鋯晶粒成長因晶界滲入Ti而被抑制，而高溫也加速O的擴散使氧化鋯缺氧成為 $c\text{-ZrO}_{2-x}$ 。Fig. 4-13(c)為鈦與陶瓷試片在冷卻時的微觀結構變化情形。由Fig. 4-14(b)Ti-Zr相圖可知Ti與Zr完全互溶， β/α 相變化溫度在 100%Ti時為 882°C，隨Zr固溶量增加而降低，至 50at%Zr時達最低（605°C），表示Zr為Ti的 β stabilizer。在鈦側，高溫時 $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti}$ 二相區固溶的大量Zr與O。冷卻時， $\alpha\text{-Ti}$ 的固溶量降低，過飽和的Zr在凝固過程中被排至 $\beta\text{-Ti}$ 。 $\beta\text{-Ti}$ 則因固溶大量的Zr與O元素，冷卻後轉變為orthorhombic $\beta'\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ ，並伴隨針狀 $\alpha\text{-Ti}$ 的析出。至於 $\beta'\text{-Ti}(\text{Zr}, \text{O})$ 呈現樹枝狀結構推測應與鈦金屬凝固時之生長方向有關。在陶瓷側， $t\text{-ZrO}_{2-x}$ 在冷卻時於 $c\text{-ZrO}_{2-x}$ 晶粒內形成，擴散反應後的 10Y/90Z陶瓷側並未發現monoclinic相氧化鋯。

4.2.2 30Y/70Z (17mol%Y₂O₃ - ZrO₂)

Fig. 4-15 為 Ti 與 30Y/70Z 經 1700°C/10 min 融熔擴散反應後，界面處的 SEM 背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖，由左側至右側分為五個反應層 (I、II、III、IV 及 V)，反應層 I 及 II 存在於鈦側而反應層 III、IV 及 V 則存在於陶瓷側，原始界面介於反應層 II、III 之間 (如箭頭所示)。與 Fig. 4-6 之 10Y/90Z 比較，發現反應層 II 樹枝狀結構仍然存在，但明顯變細且變少；界面附近的型態顯示相較於 10Y/90Z，反應相當程度被抑制；反應層 IV 靠近陶瓷側影響區部分散佈著一些孔洞，應為氧元素向鈦側擴散所產生的 kirkendall void。反應層 V 同樣有明亮團塊析出，但與 10Y/90Z 相較則少了許多。

Fig. 4-16(a) 為 Ti 與 30Y/70Z 經 1700°C/10 min 融熔擴散反應後，界面處之 BEI 微觀結構圖。觀察反應層 II，由 Fig. 4-16(b) 定量分析，點 1 為 77.67at%Ti、0.78at%Zr、21.55at%O，點 2 為 76.21at%Ti、3.13at%Zr、20.66at%O，點 3 為 66.56at%Ti、12.25at%Zr、21.19at%O。依據前文推論可知基相為 α -Ti(Zr, O)，樹枝狀結構為 β' -Ti(Zr, O)，其中點 3 之 Zr 含量與 10Y/90Z 之 β' -Ti(Zr, O) 相較偏低的原因應為 30Y/70Z 的樹枝狀結構較細，定量分析時低於 electron probe size (約 2 μ m)，故訊號受到周圍 α -Ti(Zr, O) 影響。Fig. 4-16(c) 為圖 (a) 鈦側標示處之 BEI 局部放大圖，可以發現 β' -Ti(Zr, O) 內部仍有少量的針狀 α -Ti(Zr, O) 析出。觀察鈦側 β' -Ti(Zr, O) 的生長方向可以發現其具有方位關係。由於陶瓷側的 Y 含量較 10Y/90Z 試片高，導致擴散至鈦側的 Zr 量變少^[30]，樹枝狀 β' -Ti(Zr, O) 結構相對較細。觀察 Fig. 4-16(a) 陶瓷側的反應層 III，大致上為亮暗區塊交錯的型態。由 Fig. 4-16(b) 定量分析，點 4 為

0.93at%Ti、38.00at%Y、2.90at%Zr、58.17at%O，點 5 為 72.64at%Ti、7.13at%Zr、20.23at%O，可確定亮區塊為 $Y_2O_3(Zr, Ti)$ ，暗區塊為 $\alpha-Ti(Zr, O)$ 。

Fig. 4-17(a)為第II、III區之BEI微觀結構圖，Fig. 4-17(b)至(e)依序為Ti、Y、Zr、O元素之x-ray mapping。比較Fig. 4-17(b)與(d)之Ti與Zr的x-ray mapping，發現左側樹枝狀結構處的Ti訊號弱，而Zr訊號較強，可知界面處大量的Zr擴散進入鈦中，樹枝狀結構為固溶較多Zr的 β' -Ti。比較Fig. 4-17(b)與(c)之Ti與Y的x-ray mapping，可知界面右方陶瓷側的BEI亮區是屬於Y-rich的 Y_2O_3 ，暗區則為 $\alpha-Ti$ 。Fig. 4-17(e)顯示O元素均勻的擴散至Ti側。

Fig. 4-18(a)為Ti與30Y/70Zr經 $1700^\circ C/10\text{ min}$ 融熔擴散反應後，反應層III之BEI微觀結構圖，其位置標示於Fig.4-16(a)陶瓷側。Fig. 4-18(b)為定量分析結果，明亮晶粒（點1）為5.84at%Ti、33.92at%Y、5.29at%Zr、54.95at%O，應為 Y_2O_3 固溶Ti與Zr。定量分析點2為54.91at%Ti、0.30at%Y、16.51at%Zr、28.28at%O，點3為64.60at%Ti、0.50at%Y、7.89at%Zr、27.01at%O。比較點2、3可知兩區域皆為Ti固溶Zr、Y、O，但明亮條狀析出物固溶較多的Zr，故條狀析出應為 β' -Ti(Zr, O)，暗色區域為 $\alpha-Ti(Zr, O)$ 。Fig. 4-18(c)至(f)為反應層III之生成機構示意圖，Fig. 4-18(c)為反應前氧化鋯之晶粒與晶界，Fig. 4-18(d)表示高溫時，由於晶界為快速擴散路徑，融熔鈦沿晶界滲透擴散進入陶瓷中，Fig. 4-18(e)為Zr與O大量固溶於沿晶界擴散侵入的液態Ti中，形成 $\alpha+\beta$ Ti二相區，但Y元素相對穩定，致使陶瓷試片原組成

c-ZrO_{2-x}(Y)中的Y/Zr值不斷提高，最後形成基地相Y₂O_{3-x}(Zr, Ti)，與冷卻後形成的 α -Ti(O)及析出之 β' -Ti(Zr, O)[Fig. 4-18(f)]。

Fig. 4-19(a)為反應層III鄰近界面處之BEI微觀結構圖，Fig. 4-19(b)至(e)依序為Ti、Y、Zr、O元素之x-ray mapping。比較Fig. 4-19(b)與(c)之Ti與Y的x-ray mapping，可知BEI影像中的暗區塊是屬於Ti-rich的 α -Ti，亮區塊則為Y-rich的Y₂O₃，但暗區塊中的條狀亮區並非Y-rich的成分。比較Fig. 4-19(a)與(d)之BEI與Zr的x-ray mapping，可知箭號標示處的BEI條狀亮區應為Zr-rich的 β' -Ti，比較Fig. 4-19(c)與(e)顯示O元素訊號的分佈大致上與Y重合。

Fig. 4-20(a)為30Y/70Z與Ti經1700°C/10 min融熔擴散反應後，反應層IV之BEI微觀結構圖，其中散佈著許多顏色較暗的細小針狀析出物與明亮條狀物互層，由Fig. 4-20(b)WDS分析，點1為67.45at%Ti、13.09at%Zr、19.46at%O，顯示此互層結構應該是針狀 α -Ti(Zr, O)與 β' -Ti(Zr, O)；點2之定量分析顯示明亮區域的晶粒為Y₂O_{3-x}(Zr, Ti)。Fig. 4-20(c)至(f)為反應層III之生成機構示意圖，Fig. 4-20(c)為反應前氧化鋯之晶粒與晶界；Fig. 4-20(d)表示高溫時，融熔鈦沿晶界滲透擴散進入陶瓷中；Fig. 4-20(e)為Zr與O大量固溶於沿晶界擴散侵入的液態Ti中，由於位處陶瓷內部，Ti擴散進入的量減少，且Zr與O之濃度較反應層III高，故形成富含Zr的 β -Ti相區，Y元素則相對穩定，陶瓷試片原組成c-ZrO_{2-x}(Y)中的Y/Zr值不斷提高，最後形成基地相Y₂O_{3-x}(Zr, Ti)，冷卻後富含Zr的Ti形成 β' -Ti(Zr, O)與呈針狀析出的 α -Ti(O) [Fig. 4-20(f)]。

Fig. 4-21 為反應層IV之BEI微觀結構圖，Fig. 4-21(b)至(e)依序為Ti、Y、Zr、O元素之x-ray mapping。比較Fig. 4-21(a)至(d)標示區域之Ti、Y與Zr的X-ray mapping，發現該處之暗部針狀析出物與明亮條狀物互層區域富含Ti與Zr，但Y的訊號極低，主要組成應為 β' -Ti。Fig. 4-21(e)顯示O的分佈大致與Y重合，故 Y_2O_3 晶粒中的氧原子對鈦液相對穩定，缺氧情形輕微。

Fig. 4-22(a)為Ti與 30Y/70Z經 $1700^\circ\text{C}/10\text{ min}$ 融熔擴散反應後，反應層V接近陶瓷側之BEI微觀結構圖，顯示此區為許多亮暗區塊交錯分佈，有些暗區塊上有明亮小點。由Fig. 4-26(b) 定量分析結果，點 1 為 2.84at%Y、66.96at%Zr、30.21at%O，推測陶瓷側影響區較亮的區塊應是與 10Y/90Z反應類似的 α -Zr(O, Y)；較暗區域含 14.99at%Y、23.73at%Zr、61.28at%O (點 2)，應為 ZrO_2 固溶大量的Y，形成原因應為此處接近鈦側，Zr、O向鈦側擴散量較陶瓷內部多，故形成富鈮氧化鈳。 $ZrO_2(Y, O)$ 中的明亮小點應為以intragranular型態析出的 α -Zr，其形成原因為當析出物自基材中析出時，為降低析出物與基材間之界面能 (interfacial energy)，粒徑較大的析出顆粒會成長，而粒徑較小之析出顆粒則會併入粒徑較大的顆粒中，此種現象稱為Ostwald ripening effect。

Fig. 4-23(a)為反應層V之明野視像 (BFI)。Fig. 4-23(b)為其EDS能譜圖，定量分析結果為 22.51at%Y、44.08at%Zr、33.42at%O，Fig. 4-23(d)與(e)為BFI標示處之擇區繞射影像 (SADP)，繞射平面的zone axis分別為[001]及[011]，由EDS及SADP分析結果，可知反應層V之基地相為cubic相之 $c\text{-}ZrO_{2-x}(Y)$ 。觀察 Y_2O_3 - ZrO_2 相圖，可知cubic ZrO_2 為高

溫穩定相，冷卻時應該會相變為tetragonal與monoclinic相。惟根據Domagala et al.^[25]所述，在非平衡狀態下冷卻，會造成氧化鋯中的O/Zr值改變（即缺氧），抑制了cubic相變為tetragonal的發生，故形成cubic-ZrO_{2-x}。此為本實驗中發現c-ZrO_{2-x}存在的原因。

Fig. 4-24(a)為反應層III基地相之明野視像(BFI)。Fig. 4-24(b)為其EDS能譜圖，定量分析結果為 8.53at%Ti、59.46at%Y、5.80at%Zr、26.22at%O，其中氧含量偏低的原因應是受到EDS鉍窗污染，導致輕元素訊號減弱。Fig. 4-24(d)與(e)為BFI標示處之擇區繞射影像，繞射平面的zone axis分別為[211]及[111]，由EDS及SADP分析結果，可確定BEI中反應層III之明亮晶粒為Cubic相之Y₂O_{3-x} (Ti, Zr)。與XRD分析的結果比較，可以發現反應層III、IV存在Y₂O₃，但XRD的訊號並未出現，應該是由於其含量低於XRD偵測極限所致。

在ZrO₂中加入Y₂O₃原是希望其成為Zr與O擴散進入鈦液時的路阻，並阻斷鈦液沿著陶瓷晶界快速擴散進入，以減低對鈦金屬鑄件表層的影響。但由前述討論可知陶瓷側的Y₂O₃在熱壓燒結時皆固溶至ZrO₂中，無法成為擴散路阻。但在 1700°C融熔鈦的擴散下，卻由於沿晶界擴散進入的Ti固溶大量Zr與O，使得在界面處固溶鈦的氧化鋯轉變為固溶鋯的氧化鈦，Y₂O₃晶粒重新出現，同樣達到了抑制Zr向鈦液擴散的效果，此可由 30Y/70Z在反應後鈦側的樹枝狀β'-Ti析出較 10Y/90Z大幅減少得知。而此種界面反應機制也印證了Lin and Lin^[31]在 3mol% yttria partial stabilized zirconia與 1750°C融熔鈦反應時在鈦側發現缺氧氧化鈦的原因。

4.2.3 50Y/50Z (32mol%Y₂O₃ - ZrO₂)

Fig. 4-25 為 Ti 與 50Y/50Z 經 1700°C/10 min 融熔擴散反應後，界面處的 SEM 背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖，由左側至右側分為五個反應層 (I、II、III、IV 及 V)，反應層 I 及 II 存在於鈦側而反應層 III、IV 及 V 則存在於陶瓷側，原始界面介於反應層 II、III 之間 (如箭頭所示)。與 30Y/70Z 比較，可發現這兩組試片的界面反應層型態類似。不同處如下：鈦側的反應層 II 樹枝狀析出比 30Y/70Z 更細小，陶瓷側的反應層 III 暗部區塊較 30Y/70Z 大且分佈較不連續，明亮區塊已形成連結型態(interconnected)，如此型態在長時間的擴散反應下可提供較 30Y/70Z 更好的擴散路阻，此外反應層 III、IV 的總厚度比 30Y/70Z 稍厚。



Fig. 4-26(a) 為 Ti 與 50Y/50Z 經 1700°C/10 min 融熔擴散反應後，反應層 II 之 BEI 微觀結構圖。由 Fig. 4-26(b) 定量分析結果顯示，點 1 之 Zr 僅佔 0.07at%，遠低於點 2 至 4 的 Zr 含量，應位於第 I 區範圍。點 2 及點 4 分別含有 7.99at%Zr 與 13.84at%Zr，明顯高於點 3 之 2.27at%Zr，故反應層 II 的明亮樹枝狀析出物應為 β' -Ti(Zr, O)，但由於其析出結構較細，定量分析之訊號受基底相影響較大，其實際 Zr 含量應更高。Fig. 4-26(c) 為第 II 區經 Kroll reagent 腐蝕後之 SEM 二次電子影像 (SEI) 微觀結構圖，顯示在部分 Ti 晶界處有一些羽毛狀的析出物。根據 Lin and Lin^[31] 對 Ti 與 3mol%Y-ZrO₂ 於 1750°C/7 min 之擴散反應研究，反應後在鈦側會有羽毛狀析出物產生於 Ti 晶界處，以 TEM 分析此 Ti-Zr-O compound 之組成結構，發現其為冷卻時析出於 α -Ti(Zr, O) 中的 orthorhombic 相 Ti₂ZrO。

Fig. 4-27(a)為反應層 II 之 BEI 微觀結構圖，Fig. 4-27(b)至(e)依序為 Ti、Y、Zr、O 元素之 x-ray mapping。比較 Fig. 4-27(b)與(d)之 Ti 與 Zr 的 x-ray mapping，可知左側樹枝狀結構處的 Ti 訊號偏弱，而 Zr 訊號較強，為 Zr-rich 的 β' -Ti。比較 Fig. 4-27(b)與(c)之 Ti 與 Y 的 X-ray mapping，可知界面右方陶瓷側的 BEI 亮區是屬於 Y-rich 的組成，暗區則為 Ti-rich。Fig. 4-27(e)顯示 O 元素在鈦側擴散均勻，在陶瓷側則與 Y 的訊號區重合。

Fig. 4-28(a)為 Ti 與 50Y/50Z 經 1700°C/10 min 熔融擴散反應後，反應層 III 之 BEI 微觀結構圖，型態與 30Y/70Z 類似，為亮暗區塊交錯，但暗區塊較大且為明亮區塊阻隔而較不連續。Fig. 4-28(b)為反應層 III 接近鈦側之 BEI 局部放大圖，其中明亮區塊晶粒大小約 2 至 5 μm 。由 Fig. 4-28(c) 定量分析結果，點 1 為 0.49at%Ti、40.73at%Y、0.57at%Zr、58.21at%O，故明亮區塊為 $\text{Y}_2\text{O}_{3-x}(\text{Zr}, \text{Ti})$ ；比較點 2 (6.50at%Zr) 與點 3 (13.17at%Zr) 可知兩者皆為 Ti-rich 區域，明亮條狀析出物為 Zr 含量較高的 β' -Ti(Zr, O)，較暗區域則為 α -Ti(Zr, O)。由 Fig. 4-28(c) 點 4 之定量分析 0.25at%Ti、38.37at%Y、2.25at%Zr、59.17at%O，顯示距離界面愈遠， Y_2O_3 缺氧程度愈輕微，點 5 含 13.41at%Zr，同樣為明亮條狀析出之 β' -Ti(Zr, O)，部分明亮條狀 β' -Ti 中可觀察到針狀 α -Ti 析出。

Fig. 4-29(a)為 Fig. 4-28(a) 虛線標示處之 BEI 微觀結構圖，Fig. 4-29(b)至(e)依序為 Ti、Y、Zr、O 元素之 X-ray mapping。比較 Fig. 4-29(a)、(b)與(d)箭號標示處之 X-ray mapping，可發現 BEI 影像中明亮條狀析出位於 Ti-rich 的區域，Ti 含量較周圍基底相少，但 Zr 含量較多，為 β' -Ti(Zr)。比較 Fig. 4-29(b)與(c)顯示 Ti 與 Y 幾乎不互溶，但 Ti 與 Zr

訊號則大致重合，可知陶瓷試片中大部分的 Zr 都擴散溶至 Ti 中。Fig. 4-29 (e)顯示 O 訊號較強的區域與 Y-rich 的區域重合，對應前述定量分析結果，可知反應層 III 中 α -Ti 與 β' -Ti 的區域缺氧較嚴重。

Fig. 4-30(a)為Ti與 50Y/50Zr經 1700°C/10 min融熔擴散反應後，反應層IV至V之BEI微觀結構圖。Fig. 4-30(b)為反應層IV局部放大之BEI影像，顯示IV區散佈的針狀與明亮條狀析出互層結構，由Fig. 4-30(c)WDS定量分析，明亮晶粒（點 1）含 2.58at%Ti、34.55at%Y、4.97at%Zr、57.90at%O，為 $Y_2O_3(Zr, Ti)$ ；明亮條狀結構（點 2）含 66.95at%Ti、24.73at%Zr、8.29at%O，為 β' -Ti(Zr, O)。圖中所見之 Y_2O_3 晶粒約 1 至 3 μm ，比反應層III更小。Fig. 4-30(a)顯示反應層IV之針狀與明亮條狀互層結構最後出現的位置與反應層V之間，存在一層無針狀 α -Ti析出的均一型態組織，由Fig. 4-30(c)點 3 之定量分析（37.03at%Y、56.87at%O），型態及組成皆與 30Y/70Zr之反應層IV接近，應為 $Y_2O_3(Zr, Ti)$ 。由Fig. 4-30(c)定量分析，反應層V之點 4（25.32at%Y、15.64at%Zr、59.04at%O），與點 5（20.63at%Y、16.79at%Zr、62.58at%O）組成類似，皆為 $Zr_3Y_4O_{12}$ ，點 6（79.65at%Zr、20.35at%O）之明亮團塊則為 α -Zr(O)。Fig. 4-30(d)為反應層V之局部放大BEI影像。定量分析顯示，點 7 之之明亮團塊為 80.89at%Zr、19.11at%O，應為 α -Zr(O)。可觀察到 α -Zr主要沿晶界析出，但也有部分析出於晶粒內。基相的晶粒大小約在 6 至 8 μm ，明顯大於Fig. 4-28(b)中因鈦液轉變出現之氧化鈮晶粒。

Fig. 4-31(a)為反應區V基相之明野視像（BFI），可觀察到晶界處有玻璃相析出。Fig. 4-31(b)為其EDS能譜圖，定量分析結果為

28.98at%Y、16.57at%Zr、54.45at%O，組成比例與 $Zr_3Y_4O_{12}$ 偏離不多，Fig. 4-31(d)與(e)為BFI標示處之擇區繞射影像，繞射平面的zone axis分別為[111]及[112]，SADP與 Y_2O_3 結構相似。由EDS及SADP分析結果，以及前述針對cubic ZrO_2 、 Y_2O_3 與rhombohedral $Zr_3Y_4O_{12}$ 晶格結構關係之討論(Fig. 4-3)，在晶格夾角 α 接近 60° 時，rhombohedral與cubic晶格結構接近，其繞射圖形也應與cubic結構類似。由於 Zr^{4+} 與 Y^{3+} 的離子大小接近，形成的有序相 $Zr_3Y_4O_{12}$ 結構相對於cubic Y_2O_3 晶格變形量不大。據此推測反應區V之基地相應為rhombohedral相之 $Zr_3Y_4O_{12}$ 。

Fig. 4-32(a)為反應區IV基地相之明野視像(BFI)。Fig. 4-32(b)為其EDS能譜圖，定量分析結果為 2.73at%Ti、41.38at%Y、2.07at%Zr、53.83at%O，Fig. 4-32(d)與(e)為BFI標示處之擇區繞射影像，繞射平面的zone axis經鑑定分別為[111]及[131]，由EDS及SADP分析結果，可確定BEI影像中反應區IV之明亮晶粒基地相應為Cubic相之 Y_2O_{3-x} (Ti, Zr)。

4.2.4 70Y/30Z (52mol% Y_2O_3 - ZrO_2)

Fig. 4-33 為 Ti 與 70Y/30Z 經 $1700^\circ C/10$ min 融熔擴散反應後，界面處的 SEM 背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖，由左側至右側分為四個反應層 (I、II、III 及 IV)，反應層 I 及 II 存在於鈦側而反應層 III 及 IV 則存在於陶瓷側，原始界面介於反應層 II、III 之間 (如箭頭所示)。與 30Y/70Z 及 50Y/50Z 比較，可發現鈦側型態類似，基地相為 α -Ti(Zr, O)，並有樹枝狀 β' -Ti(Zr, O)析出。陶瓷側反應層型態單一，暗部區塊均被明亮區塊阻隔，分佈更不連續；亮部區塊佔了更大的比例，且完全呈現連結型態(interconnected)。

Fig. 4-34(a)為Ti與 70Y/30Zr經 1700°C/10 min融熔擴散反應後，反應層 III之BEI微觀結構圖。反應層III之暗區塊（點 4）含 81.48at%Ti、3.29at%Zr、15.23at%O，為 α -Ti(O, Zr)，並有少量的條狀 β' -Ti(Zr, O)析出；明亮區塊（點 5）含 0.48at%Ti、38.01at%Y、61.51at%O，為 Y_2O_3 (Ti)。

Fig. 4-35(a)為反應層III、IV之 BEI微觀結構圖，可發現反應層III接近反應層IV處存在少量針狀 α -Ti與 β' -Ti互層結構。Fig. 4-35(b)為定量分析結果，其中反應層III之暗部區塊（點 1）含 71.93at%Ti、0.05at%Y、8.53at%Zr、19.49at%O，為 α -Ti(O, Zr, Y)；明亮區塊（點 2）含 0.72at%Ti、35.27at%Y、1.79at%Zr、62.26at%O，為 Y_2O_3 (Zr, Ti)；點 3 含 52.42at%Ti、0.07at%Y、15.69at%Zr、31.82at%O，故 α -Ti內部的明亮條狀析出為固溶較多Zr的 β' -Ti(O, Zr, Y)。反應層IV由Fig. 4-35(b)定量分析，靠近反應層III之基地相（點 4）含 27.46at%Y、12.50at%Zr、60.04at%O，應為 Y_2O_3 (Zr, Ti)。明亮團塊（點 5）含 80.22at%Zr、19.78at%O，為 α -Zr(O)，遠離反應層III之基地相（點 6）含 19.35at%Y、16.61at%Zr、64.04at%O，應為 $Zr_3Y_4O_{12}$ 。

Fig. 4-36(a)為反應層IV基地相之明野視像(BFI)。Fig. 4-36(b)為其EDS能譜圖，定量分析結果為 41.49at%Y、10.59at%Zr、47.92at%O，Fig. 4-36(d)與(e)為BFI標示處之擇區繞射影像，繞射平面的zone axis分別為[110]及[111]，由EDS及SADP分析結果，可確定反應層IV之基地相應為Cubic相之 Y_2O_{3-x} (Zr)。

4.2.5 90Y/10Zr (81mol% Y_2O_3 - ZrO_2)

Fig. 4-37 為Ti與 90Y/10Z經 1700°C/10 min融熔擴散反應後，界面處的SEM背向散射電子影像（BEI）微觀結構圖，由左側至右側分為二個反應層（I及II），反應層I存在於鈦側而反應層II則存在於陶瓷側，原始界面介於反應層I、II之間（如箭頭所示）。與前述之各組試片比較，發現融熔鈦與陶瓷熱壓試片之間已無明顯的反應產生，可知在此Y₂O₃/ZrO₂組成下，高溫時融熔鈦對陶瓷之滲透與擴散反應幾乎被完全抑制。

Fig. 4-38(a)為Ti與 90Y/10Z經 1700°C/10 min 融熔擴散反應後，反應層 I、II 間之 BEI 微觀結構圖，觀察反應層 I 可見明暗略有不同的兩區域，經 Fig. 4-38(b)之定量分析（點 1、2）發現組成大致相同，皆為 α -Ti(O, Zr, Y)。由 WDS 定量分析之點 3（61.18at%Ti）可知反應層 II 在接近界面處仍有微量 Ti 在高溫時沿陶瓷試片的孔隙滲入，比較點 4（41.69at%Y、56.74at%O）與點 5（38.21at%Y、59.91at%O），可知陶瓷側基地相為氧化鈮，且在靠近界面處缺氧較嚴重。點 6（69.07at%Zr、29.58at%O）之定量分析則顯示陶瓷側之明亮團塊應為 α -Zr(O, Ti)。Fig. 4-38(c)為界面處經 Kroll reagent 腐蝕後之 SEM 二次電子影像（SEI）微觀結構圖，觀察界面處並無明顯的反應層。

Fig. 4-39(a)為反應層II基地相之明野視像（BFI）。Fig. 4-39(b)為其EDS能譜圖，定量分析結果為 62.82at%Y、5.43at%Zr、31.75at%O，Fig. 4-39(d)與(e)為BFI標示處之擇區繞射影像，繞射平面的zone axis分別為[011]及[111]，由EDS及SADP分析結果，可確定反應層II之基地相應為Cubic相之Y₂O_{3-x}（Zr）。

4.2.6 Y_2O_3 (100mol% Y_2O_3)

Fig. 4-40 為Ti與 100% Y_2O_3 經 1700°C/10 min融熔擴散反應後，界面處的SEM背向散射電子影像（BEI）微觀結構圖，由左側至右側分為二個反應層（I及II），反應層I存在於鈦側而反應層II則存在於陶瓷側，原始界面介於反應層I、II之間（如箭頭所示）。界面間與 90Y/10Z同樣無明顯的反應層產生，且陶瓷側無第二相析出，接近界面處的陶瓷剝落現象應為研磨時所產生。

Fig. 4-41(a)為Ti與 100% Y_2O_3 經 1700°C/10 min融熔擴散反應後，界面附近之BEI微觀結構圖。由Fig. 4-41(b)定量分析，鈦側（點 1，84.93at%Ti、0.01at%Y、15.06at%O）為 α -Ti(O, Y)固溶極少量的Y，接近界面之反應層II（點 2）含 0.56at%Ti、38.73at%Y、60.71at%O，為 Y_2O_3 固溶微量Ti，溶解度符合前述討論，兩者幾乎不互溶。點 3（35.44at%Y、64.56at%O）處之 Y_2O_3 已無固溶Ti。Fig. 4-41(c)至(f)依序為BEI及Ti、Y、O元素之X-ray mapping。比較Fig. 4-41(d)與(e)可見Ti與Y不互溶的性質，Fig. 4-41(f)顯示O-rich的區域在Y-rich側，但仍有少量的氧擴散至鈦側。

第五章 結論

1. 10Y/90Z (5mol%Y₂O₃ - ZrO₂) 複合材料與融熔Ti在 1700°C/10 min 擴散反應下，有明顯的Ti、Zr交互擴散界面反應層，鈦側為樹枝狀之β'-Ti(Zr, O)，及其內部析出之針狀α-Ti(Zr, O)；陶瓷側之氧化鋯大量固溶於融熔鈦中，冷卻後形成β'-Ti(Zr, O)。
2. 30Y/70Z (17mol%Y₂O₃ - ZrO₂) 及 50Y/50Z (32mol%Y₂O₃ - ZrO₂) 複合材料與融熔Ti在 1700°C/10 min擴散反應下，界面反應明顯受抑制，鈦側之β'-Ti(Zr, O)析出組織變細，顯示Zr向鈦側的擴散量銳減；Ti僅能沿陶瓷試片之孔隙與晶界滲入，並在固溶大量的Zr與O後於陶瓷界面處形成連續網狀之α+β' Ti二相區。
3. 70Y/30Z(52mol%Y₂O₃ - ZrO₂)複合材料與融熔Ti在 1700°C/10 min 擴散反應下，鈦側之β'-Ti(Zr, O)析出組織型態與 30Y/70Z、50Y/50Z 類似；陶瓷側Ti沿晶界滲入之路徑明顯被阻斷，於陶瓷界面處形成不連續之塊狀α+β' Ti二相區。
4. 90Y/10Z(81mol%Y₂O₃ - ZrO₂)複合材料與融熔Ti在 1700°C/10 min 擴散反應下，無明顯的界面反應層，Ti與Zr之交互擴散幾乎完全被抑制，僅有少量的O擴散至鈦側。
5. 100% Y₂O₃與融熔Ti在 1700°C/10 min擴散反應下，無明顯的界面反應層，僅有少量的O擴散至鈦側。
6. 1700°C/10 min擴散反應下陶瓷側α-Zr之生成量以 10Y/90Z最多，並隨陶瓷試片中Y₂O₃含量之增加而減少。愈接近界面處，缺氧愈嚴重，α-Zr生成愈多。

參考文獻

1. 倪國裕，“鈦及鈦合金之熔煉”鑄造月刊，一一七期，民國88年6月。
2. J. R. Newman, “Metals Handbook,” 9th edition, 3, 289 (1980).
3. E.R. Parker, “Materials for Missiles and Spacecraft,” McGraw-Hill, 173 (1963).
4. 劉文海，“我國鈦金屬供需分析”鍛造，九卷二期，民國89年6月
5. R. L. Saha and K. T. Jacob, “Casting of Titanium and It's Alloy,” Def. Sci. J., 36[2], 121-141 (1986).
6. G. Welsch and W. Bunk, “Deformation Modes of the Alpha-Phase of Ti-6Al-4V as a Function of Oxygen Concentration and Aging Temperature,” Met. Trans. A., 13A, 889-899 (1982).
7. Matthew J. Donachie, Jr., “Titanium A Technical Guide,” p. 11 (1998).
8. 賴耿陽，“金屬鈦理論與應用,” 復漢出版社, p. 31 (1990).
9. G. M. Wolten, ” Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia,” J. Am. Ceram. Soc. 46 [9] 418-422 (1963).
10. R. C. Garvie, R. H. Hannik and R. T. Pascoe, “Ceramic Steel,” Nature Vol.258 (1975), p.703.
11. 杜正恭，“氧化鋯”陶瓷技術手冊，第二十一章，中華民國粉末冶金協會，民國八十三年。
12. R. Ruh, “Reaction of Zirconia and Titanium at Elevated Temperatures,” J. Am. Ceram. Soc. 46[7], 301-306, (1976).

13. R. Ruh, N. M. Tallan, and H. A. Lipsitt, "Effect of Metal addition on the Microstructure of Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* 47[12], 632-635 (1964).
14. G. Welsch and W. Bunk, "Deformation and Modes of the Alpha-phase of Ti-6Al-4V as a Function of Oxygen Concentration and Aging Temperature," *Met. Trans. A.*, 13A, 889-899 (1982).
15. D. V. Igator, M. S. Model, L. F. Sokyriansky, and A. Ya. Shinyaev, "Parameters of Oxygen Diffusion in Alpha and Beta-form of Titanium," *Bri. Ceram. Trans.*, 2536-2544 (1972).
16. B. C. Weber and W. M. Thompson, "Ceramic Crucible for Melting Titanium," *J. Am. Ceram. Soc.* 40[11], 363-373 (1957).
17. K. F. Lin and C. C. Lin, "Interface Reaction between Ti-6Al-4V alloy and Zirconia mold during casting," *J. Mater. Sci.*, 34. 5899-5906 (1999).
18. D. A. Schuyler, "Development of Titanium Alloy Casting Technology," AFML-TR-76-80, (1976).
19. R. C. Feagin,, "Casting on Reactive Metals into Ceramic Molds," *Sixth World Conference on investment Cast*, 1 (1984).
20. E. S. Lassow, P. R. Johnson, S. R. Whitaker, and Haniel. Jr. Guerra, "Ceramic Shell Mold Face Coat and Core Coating System for Investment Casting of Reactive Metals," *US Patent No. 4073, 806* (1987).
21. S. R. Lyon, S. Inouye, C. A. Alexander, and D. E. Niesz, "The interaction of Titanium with Refractory Oxides," *Fourth World Conference of Titanium*, 271-284, (1980).

22. R. L. Saha and T. K. Nandy, R. D. K. Misra, and K. T. Jacob, "On the Evaluation of Stability of Rare Earth Oxides Face Coat for Investment Casting of Titanium," *Metal. Trans. B.* 21B[6] 559-566 (1990)
23. J. S. Moya and J. Soria, "Black Color in Partially Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[11] C-479-C480 (1988).
24. Pascual and Duran, "Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, No. 1, 23-27 (1983).
25. R. F. Domagala, S. R. Lyon, R. Ruh, "The Pseudobinary Ti- ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 56[11], 584-587 (1973).
26. C. A. Andersson, J. Gregg, Jr., and T. K. Gupta, "Diffusionless Transformation in Zirconia Alloys".
27. R. L. Saha, T. K. Nandy, R. D. K. Misra and K. T. Jacob, *Bull. Mater. Sci.* 12[5] 481-493 (1989.)
28. K. L. Lin and C. C. Lin, " Ti_2ZrO Phase formed in the Titanium and Zirconia Interface after Reaction at 1550°C," *J. Am. Ceram. Soc.* 88[5] 1268-1272 (2005).
29. K. F. Lin and C. C. Lin, "Interfacial Reaction between Zirconia and Titanium," *Scripta Materialia*, Vol. 39, No. 10, 1333-1338 (1998).
30. J. Zhu, A. Kamiya, T. Yamada, W. Shi, K. Naganuma, K. Mukai, "Surface Tension, Wettability and Reactivity of Molten Titanium in Ti/Yttria-Stabilized Zirconia System," *Mater. Sci. Engng.*, A327, 117-27 (2002).
31. K. F. Lin and C. C. Lin, "Transmission Electron Microscope Investigation of the Interface between Titanium and Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[11], 3179-85 (1999).