

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

粉末燒結法製作氧化鋯與鈦混體經 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 於不同真空
度後的微觀結構分析

Microstructural Characterization of Ti/ZrO₂ powders during
sintering at $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ in different atmospheres

研究生：蕭鎮基

指導教授：林健正 博士

中華民國九十六年七月

粉末燒結法製作氧化鋯與鈦混體經1500°C /1h於不同真空
度後的微觀結構分析

Microstructural Characterization of Ti/ZrO₂ powders during
sintering at 1500°C/1h in different atmospheres

研究生：蕭鎮基

Student : Chen-Chi Hsiao

指導教授：林健正

Advisor : Chien-Cheng Lin



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 2007
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

粉末燒結法製作氧化鋯與鈦混體經 1500°C /1h 於不同真空度後的 微觀結構分析

研究生：蕭鎮基

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

將鈦及添加 3 mol% 氧化釔的部份安定氧化鋯粉體混合成不同比例的試片，分別在真空度 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結。量測其收縮率、密度及硬度，討論其物理性質；並利用 SEM、XRD 與 TEM/EDS 來鑑定其微觀結構。在真空度 5×10^{-1} atm 下燒結試片收縮率較大，密度較高，燒結較緻密，而同樣的硬度也最高。在 TEM 的觀察中發現，當鈦含量 ≤ 30 mol%，真空度 1×10^{-3} atm 時，鈦會和氧化鋯中的氧反應形成 TiO ，並造成缺氧氧化鋯產生；在真空度 5×10^{-1} atm 時，部分 TiO 的氧來源是從氧化鋯，而部分 TiO 的氧是從氣氛中得到，透過 EDS 的分析中，發現 TiO 固溶 N 而形成 $\text{TiO}(\text{N})$ ；在真空度 1 atm 時，觀察到 TiO_2 和 TiN 。當鈦含量介於 30~70 mol%，真空度 1×10^{-3} atm 時，觀察到 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ ；在真空度 5×10^{-1} atm 和 1 atm 時，分別觀察到 $\text{TiO}(\text{N})$ 及 TiN 。當鈦含量 ≥ 70 mol%，在真空度 1×10^{-3} atm 下，則觀察到 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 和 Ti_2ZrO 的析出以及 $c\text{-ZrO}_2$ 。而在真空度 5×10^{-1} atm 和 1 atm 時，只有觀察到 $\text{TiO}(\text{N})$ 及 TiN ，並無 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 及 Ti_2ZrO 。

Microstructural Characterization of Ti/ZrO₂ powders during sintering
at 1500°C /1h in different atmospheres

Student : Chen-Chi Hsiao Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Powder mixtures of titanium and 3Y-PSZ in various ratios were sintered at 1500°C for 1h in atmospheres of 1×10^{-3} atm, 5×10^{-1} atm, and 1 atm. The physical properties of the samples were determined by linear shrinkage, sintered density, and hardness. Furthermore, the microstructures of the samples were characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (TEM/EDS). In the atmosphere of 5×10^{-1} atm, the sintered samples have higher linear shrinkage, sintered density, and hardness. In the Ti content ≤ 30 mol% Ti, titanium reacted with zirconia to form TiO; meanwhile, oxygen deficient zirconia (ZrO_{2-x}) was generated in the atmosphere of 1×10^{-3} atm. When the atmosphere is in 5×10^{-1} atm, the origion of oxygen in TiO is from the ZrO₂ and residual oxygen in the furance. The EDS of TiO shows that Nitrogen was soluble in TiO to form TiO(N). TiO₂ and TiN were found in the atmosphere of 1 atm. When Ti contents are between 30~70 mol% and in the atmosphere of 1×10^{-3} atm, α -Ti (Zr, O) was found. Both of TiO(N) and TiN were found in the atmospheres of 5×10^{-1} atm and 1 atm, respectively. In the Ti content ≥ 70 mol%, the c-ZrO₂, Ti₂ZrO, and α -Ti were formed in the atmosphere of 1×10^{-3} atm. However, in the atmospheres of 5×10^{-1} atm and 1 atm, TiO(N) and TiN instead of α -Ti (Zr, O) and Ti₂ZrO were found.

致謝

十八年的求學時光，在這裡要畫下一個句點。回想最後這兩年的研究所生活，因為有許多人的幫助，論文才能順利的產生。感謝林健正老師這兩年在研究上的指導，讓我知道研究真正的目的是為了什麼。感謝周振嘉教授以及林坤豐學長在百忙之餘還來擔任口試委員，並給我在研究上許多寶貴的意見。在實驗跟論文的進行中，如果沒有林昆霖學長的幫忙，絕對沒有辦法順利的完成，感激之情難以言喻。還要謝謝柯宏達學長、邱家祥學長、魏伸紘學長以及張耀文學長在儀器操作和實驗上的幫助。還有很慶幸能和顏寧瑤大姐跟羅國駿小弟在同一個實驗室打拼，沒有他們的幫忙我的實驗進度可能會停滯不前。



還要感謝清大工科鄧雯文與交大材料李宜芳，在本身實驗都自顧不暇的同時，還給予我在 X-ray 操作上的協助。還有張立實驗室的王炯朝與林珮吟，在最後一個月一起熬夜打拼趕論文看悶鍋，這份革命情感雖然短暫但是卻很深刻。還有住在同一個屋簷下的孫傳恕以及陳冠宇，我會珍惜曾經住在一起的這份感情，以及從大學一起奮鬥到研究所的一群壞朋友，王炯鑫、蔡雨霖、羅文翔、陳沿州、王浩仰、湯季高、謝宗翰、陳柏至，如果沒有和你們一起打電動一起吃飯一起打牌一起瞎的話，可能就沒有鬥志能撐到現在。

最後感謝老爸蕭坤山先生、老媽林瑞芬女士、老姐蕭淳婷、未來的女朋友以及我身邊許許多多的親朋好友，沒有你們的支持與照顧就沒有現在的蕭鎮基，在此將這篇論文獻給你們。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
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	3
2-1 鈦與鈦合金	3
2-2 氧化鋯之介紹	5
2-3 鈦與氧化鋯之反應	6
第三章 實驗方法與步驟	9
3-1 試片之製備	9
3-2 分析用試片之製備	12
3-3 分析儀器	12
第四章 結果與討論	14
4-1 試片外觀、收縮率、燒結後密度及硬度量測之結果	14
4-2 SEM分析	15
4-3 X-ray繞射分析	18
4-3-1 10T/90Z	18

4-3-2	30T/70Z	19
4-3-3	50T/50Z	20
4-3-4	70T/30Z	21
4-3-5	90T/10Z	22
4-4	TEM / EDS 分析	23
4-4-1	Ti含量 $\leq 30\text{ mol\%}$:	23
4-4-1-1	真空度為 $1 \times 10^{-3}\text{ atm}$:	23
4-4-1-2	真空度為 $5 \times 10^{-1}\text{ atm}$:	24
4-4-1-3	真空度為 1 atm :	25
4-4-2	$30\text{ mol\%} <$ 鈦含量 $< 70\text{ mol\%}$	27
4-4-2-1	真空度為 $1 \times 10^{-3}\text{ atm}$:	27
4-4-2-2	真空度為 $5 \times 10^{-1}\text{ atm}$:	28
4-4-2-3	真空度為 1 atm :	29
4-4-3	鈦含量 $\geq 70\text{ mol \%}$	30
4-4-3-1	真空度為 $1 \times 10^{-3}\text{ atm}$:	30
4-4-3-2	真空度為 $5 \times 10^{-1}\text{ atm}$:	33
4-4-3-3	真空度為 1 atm :	33
第五章	結論	35
參考文獻	37

表目錄

表1 試片成分	40
表2 線性收縮率(a)，理論粉末密度(ρ_a)，理論密度與燒結前相對密度比(ρ_{rg})，燒結後密度(ρ_b)，理論密度與燒結後相對密度比(ρ_{rb}).....	41
表3 不同鈦含量在不同真空度下燒結後 XRD 及 TEM 下觀察的生成相與結構.....	42



圖目錄

圖 2-1 純鈦之異構物晶體結構圖	43
圖 2-2 鈦由 β 相轉變為 α 相之晶體結構圖	43
圖 2-3 合金元素對鈦結晶之影響	44
圖 2-4 氧化鋯之相變化流程圖	44
圖 3-1 實驗流程圖	45
圖 3-2 Ti 與 ZrO_2 粉末製備流程圖	46
圖 4-1(a)燒結前試片外觀；(b)在 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後試片外觀；(c)在 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後試片外觀；(d)在 1 atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後試片外觀。	47
圖 4-2 各成分試片在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後的維克式硬度。	48
圖 4-3(a)及(b)為試片 10T/90Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之背向散射電子影像(BEI)；(c)及(d)為試片 10T/90Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI；(e)及(f)為試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI。	49
圖 4-4(a)試片 30T/70Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI；(b)試片 30T/70Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI；(c)試片 30T/70Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI。	50
圖 4-5(a)及(b)試片 50T/50Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI；(c)試片 50T/50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI；(d)試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI。	51
圖 4-6(a)試片 70T/30Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI；(b)試片 70T/30Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI；(c)試片 70T/30Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ C / 1h$ 燒結後之 BEI。	52

圖 4-7(a)試片 90T/10Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI；(b)試片 90T/10Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C / 1h 燒結後之 BEI；(c)試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI。 53
圖 4-8 試片 10T/90Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 1500°C/1h 燒結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。 54
圖 4-9 試片 10T/90Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後 m-ZrO ₂ 的體積比。 55
圖 4-10 試片 30T/70Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 1500°C/1h 燒結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。 56
圖 4-11 試片 30T/70Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後 m-ZrO ₂ 的體積比。 57
圖 4-12 試片 50T/50Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 1500°C/1h 燒結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。 58
圖 4-13 試片 50T/50Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後 m-ZrO ₂ 的體積比。 59
圖 4-14 試片 70T/30Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 1500°C/1h 燒結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。 61
圖 4-15 試片 70T/30Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後 m-ZrO ₂ 的體積比。 61
圖 4-16 試片 90T/10Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 1500°C/1h 燒結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。 63
圖 4-17(a)試片 10T/90Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1hr 熱處理後 t-ZrO ₂ 和 TiO 的明視野像；(b) TiO 之 SADP，Z.A.=[100]；(c)TiO 之 SADP，Z.A.=[110]；(d) t-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[110]；(e) t-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[111]；(f) TiO 之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜。 63

圖 4-18(a)試片 30T/70Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 t-ZrO ₂ 和 TiO 的明視野像；(b) t-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[110]；(c) t-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[111]；(d) TiO 之 SADP，Z.A.=[110]；(e) TiO 之 micro-diffraction pattern，Z.A.=[110]；(f) t-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜；(g) TiO 之 SADP，Z.A.=[111]；(h) TiO 之 micro-diffraction pattern，Z.A.=[111]；(i) TiO 的 EDS 分析光譜。	64
圖 4-19(a)試片 30T/70Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 t-ZrO ₂ 和 TiO(N)的明視野像；(b) TiO(N)之 SADP，Z.A.=[110]；(c) t-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[110]；(d) TiO(N)之 EDS 分析光譜；(e) t-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜。	65
圖 4-20(a) 試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 t-ZrO ₂ 和 m-ZrO ₂ 的明視野像；(b) t-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[100]；(c) t-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[110]；(d) t-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜；(e) m-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜。	66
圖 4-21(a)試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 t-ZrO ₂ 和 m-ZrO ₂ 的明視野像；(b) m-ZrO ₂ (區域“1”)之 SADP，Z.A.=[010]；(c) m-ZrO ₂ (區域“2”)之 SADP，Z.A.=[010]m//[001]m；(d)繪製 4-21(c)之 SADP，Z.A.=[010]m // [001]m；(e) m-ZrO ₂ (區域“1”)之 SADP，Z.A.=[111]；(f) m-ZrO ₂ (區域“2”)之 SADP，Z.A.=[111]；(g)繪製 4-21(e)之 SADP，Z.A.=[111]；(h) m-ZrO ₂ (區域“1”)之 SADP，Z.A.=[110]；(i) m-ZrO ₂ (區域“2”)之 SADP，Z.A.=[110]；(j)繪製 4-21(i)之 SADP，Z.A.=[110]。	67
圖 4-22(a)試片 30T/70Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 (t+m)-ZrO ₂ 、TiO ₂ 和 TiN 的明視野像；(b) TiO ₂ 之 SADP，Z.A.=[021]；(c) TiO ₂ 之 SADP，Z.A.=[011]；(d) (t+m)-ZrO ₂ 之 SADP，Z.A.=[011]t // [011]m；(e) TiN 之 SADP，Z.A.=[011]；(f) TiO ₂ 之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜；(h) TiN 之 EDS 分析光譜。	68

圖 4-23 試片 50T/50Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後
(a)t-ZrO₂、 α -Ti(Zr,O)和(t+m)-ZrO₂ 的明視野像；(b) α -Ti(Zr,O) 之 SADP，
Z.A.=[2 $\bar{1}\bar{1}0$]；(c) α -Ti(Zr,O)之 SADP，Z.A.=[10 $\bar{1}0$]；(d) α -Ti(Zr,O) 之 SADP，
Z.A.=[10 $\bar{1}1$]；(e) (t+m)-ZrO₂ 之 SADP 及繪製 SADP，Z.A.=[011]t // [011]m；
(f) α -Ti(Zr,O)之 EDS 分析光譜；(g) ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。 69

圖 4-24 為試片 50T/50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後
(a)t-ZrO₂、m-ZrO₂ 和 TiO 的明視野像；(b) TiO 之 SADP，Z.A.=[21 $\bar{1}$]；(c) TiO
之 SADP，Z.A.=[110]；(d) m-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.=[110]；(e) t-ZrO₂ 之 SADP，
Z.A.=[111]；(f) TiO 之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜；(h) m-ZrO₂
之 EDS 分析光譜。 70

圖 4-25(a)試片 50T/50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後
t-ZrO₂ 和 TiO 的明視野像；(b) TiO 之 SADP，Z.A.=[111]；(c) TiO 之 SADP，
Z.A.=[100]；(d) t-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.=[110]；(e) t-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.=[111]；
(f) TiO 之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。 71

圖 4-26(a)試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 t-ZrO₂
和 m-ZrO₂ 的明視野像；(b) t-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.=[110]；(c) (t+m)-ZrO₂
之 SADP，Z.A.=[011]t // [011]m；(d) t-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。 72

圖 4-27(a)試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 TiN 和
m-ZrO₂ 的明視野像；(b) TiN 之 SADP，Z.A.=[111]；(c) TiN 之 SADP，Z.A.=[110]；
(d) TiN 之 EDS 分析光譜；(e) m-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。 73

圖 4-28(a)試片 70T/30Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後
c-ZrO₂、 α -Ti(Zr,O)和 Ti₂ZrO 的明視野像；(b) α -Ti // Ti₂ZrO 之 SADP，
Z.A.=[1 $\bar{2}\bar{1}3$] α -Ti // [011]Ti₂ZrO；(c) α -Ti // Ti₂ZrO 之 SADP，Z.A.=[1 $\bar{2}\bar{1}3$] α -Ti
// [111]Ti₂ZrO；(d) c-ZrO₂ 之 micro diffraction pattern，Z.A.=[001]；(e) c-ZrO₂
之 micro diffraction pattern，Z.A.=[011]；(f) α -Ti(Zr,O)之 EDS 分析光譜；(g)

Ti ₂ ZrO 之 EDS 分析光譜；(h) c-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜。	74
圖 4-29(a)試片 70T/30Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1hr 热處理後 t-ZrO ₂ 、 α -Ti(Zr,O)和 Ti ₂ ZrO 的明視野像；(b) t-ZrO ₂ 之 SADP , Z.A.=[110] ；(c) t-ZrO ₂ 之 SADP , Z.A.=[111] 。	75
圖 4-30(a)試片 90T/10Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 α -Ti(Zr,O)和 Ti ₂ ZrO 的明視野像；(b) α -Ti // Ti ₂ ZrO 之 SADP , Z.A.=[0001] $\bar{\alpha}$ -Ti // [001]Ti ₂ ZrO ；(c) α -Ti(Zr,O) 之 SADP , Z.A.=[1010] $\bar{\alpha}$ -Ti ；(d) α -Ti(Zr,O) 之 EDS 分析光譜；(e) Ti ₂ ZrO 之 EDS 分析光譜。	76
圖 4-31(a)試片 90T/10Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 α -Ti(Zr,O)和 c-TiO ₂ 的明視野像；(b) c-ZrO ₂ 之 SADP , Z.A.=[111] ；(c) c-ZrO ₂ 之 SADP , Z.A.=[011] ；(d) α -Ti(Zr,O) 之 SADP , Z.A.=[1213] $\bar{\alpha}$ -Ti ；(e) α - α -Ti(Zr,O) 之 SADP , Z.A.=[2110] $\bar{\alpha}$ -Ti ；(f) c-ZrO ₂ 之 EDS 分析光譜；(g) α - α -Ti(Zr,O) 之 EDS 分析光譜。	78
圖 4-32 Ti ₂ ZrO 在 Matrix α -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)。	78
圖 4-33(a)試片 90T/10Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 TiO 和 t-ZrO ₂ 的明視野像；(b) TiO 之 SADP , Z.A.=[211] ；(c) t-ZrO ₂ 之 SADP , Z.A.=[110] ；(d) TiO 之 EDS 分析光譜；(e) t-ZrO ₂ 的 EDS 分析光譜。	79
圖 4-34(a)及(b)試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 TiN 的明視野像；(c)試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 TiN 和 t-ZrO ₂ 的明視野像；(d) TiN 之 SADP , Z.A.=[100] ；(e) TiN 之 SADP , Z.A.=[111] ；(f) TiN 之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO ₂ 的 EDS 分析光譜。	80

第一章 前言

功能梯度材料 (Functionally graded materials, FGMs) 在最近幾年受到各界高度關注，所謂功能梯度材料是具有基本性質為一連續性變化特性的複合材料。此種材料和一般材料最大的差別在於是為了特定的應用和需要，可以在設計此複合材料的過程中調整成分和分布來改變它的基本性質。在功能梯度材料中組成的變化可能減少構成材料的特定介面，例如陶瓷和金屬之間。功能梯度材料這些特性預計可以解除殘存應力，並且控制熱障特徵，而以氧化鋯為主的功能梯度材料是研究熱障材料的主要方向。已經有許多以氧化鋯為主的功能梯度材料被研究出來，如氧化鋯-不鏽鋼 ($\text{ZrO}_2 - \text{stainless}$)，氧化鋯-鎳 ($\text{ZrO}_2 - \text{Ni}$)，氧化鋯-鉬 ($\text{ZrO}_2 - \text{Mo}$)，氧化鋯-銅 ($\text{ZrO}_2 - \text{Cu}$)。

本實驗主要研究的功能梯度材料為鈦-氧化鋯系統 ($\text{Ti} - \text{ZrO}_2$ system)。部分安定氧化鋯 (Partially stabilized zirconia, PSZ) 已知具有高強度、高韌性、低熱傳導性及良好的化學抵抗力，因此常被用於結構陶瓷方面，而也有不少研究在討論氧化鋯中添加鈦的影響[1-6]，其中 Lin et al.[6]指出部份安定氧化鋯保有立方晶和正方晶，以及熱振阻抗的明顯改善是因為氧化鈦的固溶。然而先不考慮鈦和氧化鋯之間的反應，他指出氧化鈦的形成是因為真空爐中殘留氧氣所造成。鈦金屬及其合金是很重要的航太材料，具有高溫

強度、熱振阻抗、耐腐蝕及良好的熱轉換性質。在過去的研究中，已經有發現在 $Ti-ZrO_2$ 系統中，氧化鈦的形成會影響氧化鋯相變化轉換 ($t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$)[7, 8]，但是對於反應生成物以及氧化鈦中的氧來源存在著一些矛盾。所以本實驗利用粉末冶金製備不同成分比例的 $Ti-ZrO_2$ FGMs 在不同的氣氛下進行燒結來觀察其微觀結構。



第二章 原理與文獻回顧

2-1 鈦與鈦合金

鈦元素 (Titanium, Ti) 在週期表中排列第 22，為第四週期 IV-a 族的過渡金屬，原子量 47.9，密度 4.54 g/cm^3 ，熔點 1668°C ，沸點 3260°C ，熱傳導係數 $0.16 \text{ cal} \cdot \text{cm/sec} \cdot {}^\circ\text{C}$ 。

鈦的質地非常輕盈，但卻又十分堅韌。鈦有相當良好的抗腐蝕能力，它的抗蝕性幾乎和鉑接近，可以抵抗酸、氯氣和鹽水的腐蝕。純鈦的延性良好，容易加工，表面呈銀白色金屬光澤。另外因為鈦耐腐蝕性、穩定度高，使他在和人體長期接觸也不會影響其本質，所以不會對人造成過敏，它是唯一對人類植物神經和味覺沒有任何影響的金屬，有良好的人體親和力，因此常應用於人工器官上。除此之外鈦具有形狀記憶性，利用溫度轉換麻田散鐵相和沃斯田鐵相，利用原子間距的不同可扭曲形狀達到形狀記憶的效果。

鈦金屬有兩種同素異構物，晶體結構分別為 α 相及 β 相，純鈦在低於 883°C 為六方最密堆積結構 (hexagonal close packed, hcp) 之 α 相；純鈦在高於 883°C 為體心立方晶結構 (body-center cubic, bcc) 之 β 相。兩相的轉變溫度 (transition temperature) 為 883°C ，如圖 2-1 所示[9]；純鈦由 α 相轉變 β

相的晶體結構圖如圖 2-2。在純鈦中添加不同的合金元素對相轉變溫度會造成不同的影響。

(1) α 安定元素 (α -stabilizer)：提高相轉變溫度，如此有利於 α -Ti 之生成，此類元素有 Al、Ga、Ge、C、N、O 等。

(2) β 安定元素 (β -stabilizer)：提高相轉變溫度，如此有利於 β -Ti 之生成，此類元素有 Mo、Va、Ta、Co 等。

(3) 共晶系統：這類元素會和鈦形成共晶系統，大幅降低相轉變溫度，此類元素有 Mg、Fe、N、Cu 等。圖 2-3[10]可看出不同合金元素對鈦結晶相之影響。



根據上述添加不同元素造成鈦合金組成的差異，和其物理、化學、機械性質的不同，可以將鈦合金分成四個種類：

(1) 商業純淨 (cp) 級：此類純鈦抗腐蝕性強，可塑性佳，但強度較合金鈦差。

(2) α 與近 α 相合金：此類合金抗拉強度較純鈦強，抗高溫潛變特性強且焊接性佳，但鍛造性較差。

(3) β 相合金：此類合金抗拉強度較 α 鈦好，具有超彈性，鍛造性良好，但密度較高而且韌性及抗潛變性較差。

(4) α 、 β 混合相合金：此類合金可經由固溶時效處理來增加強度，由於具有良好的強度所以應用也較為廣泛。

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、潛變特性佳，耐腐蝕性也不太會降低。但是此類合金從變態點急冷時會變脆，熔接較為困難。反之單相合金 α 相合金，其比重較小，具有良好的潛變特性及耐氧化性，但缺點是延展性差，冷加工較為困難。而 β 相合金雖然延展性佳，適合製造薄板，箔等，其高溫強度好，但是耐氧化性較差。

2-2 氧化鋯之介紹

氧化鋯是一種極具工業應用潛力的耐高溫材料，其具有高強度、高韌性、高硬度，以及優秀的耐磨性與化學腐蝕性。



氧化鋯於自然界存在有三種同素異構物，在室溫時結構為單斜晶相 (monoclinic)，當溫度升高至 1170°C 時，則由單斜晶相轉變為正方晶相 (tetragonal)，當溫度升高至 2370°C 時，則由正方晶相轉變為立方晶相 (cubic)，在 2680°C 溶解為液相，結構轉變如圖 2-4。Wolten[11]提到由正方晶相轉變成單斜晶相是一種麻田散鐵相變化 (Martensitic transformation)，此相變化會造成 3% 體積變化，造成不可避免的破裂，亦無法用退火熱處理的方式消除相變化所殘留的應變能。後來發現再氧化鋯中添加一些金屬氧化物，如氧化鈣 (CaO)，氧化鎂 (MgO)，氧化釔 (Y_2O_3) 等作為安定劑[12]，會使得高溫的立方晶相及正方晶相被保存至室溫，而得到部分安定氧化鋯。

(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)，PSZ 具有優異的破壞韌性[13]，而此種韌性效果後來被證實是因為 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 的麻田散鐵相變化造成。

2-3 鈦與氧化鋯之反應

Weber et al.[1]研究指出，添加 15 at% 鈦的氧化鋯經過真空燒結，會有良好的強度跟極佳的熱振阻抗。Arias[4, 5]研究添加 15 mol% 鈦的氧化鋯在真空下 1870°C 烧結一小時熱振阻抗的影響，他認為鈦的添加將會抑制氧化鋯的晶粒成長 (grain growth)，而較細小的晶粒將得到較高的強度，所以熱振阻抗將會提高。Lin et al.[6]的研究提到，在添加 $5 \sim 15$ mol% 鈦的氧化鋯在真空 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ torr 下以 1740°C 烧結一小時，氧化鋯會保留立方晶相和正方晶相而部分安定，且其熱振阻抗有明顯的改善，主要是因為有氧化鈦 (TiO) 的固溶，而安定的原因，主要是因為當鈦固溶到氧化鋯中時，是以 Ti^{2+} 存在，而 Ti^{2+} 的原子半徑 = 0.78\AA ，很接近 Zr^{4+} 的原子半徑 = 0.82\AA ，所以 Ti^{2+} 是進入 Zr^{4+} 的置換型位置，從電中性平衡來說，當 Ti^{2+} 置換 Zr^{4+} 的位置同時會產生 $V_O^{\bullet\bullet}$ ，置換方程式如下所示：



所以當 TiO 固溶到氧化鋯中，會造成氧空孔的產生。他們並指出，氧化鈦的形成是因為燒結爐內殘存的空氣所造成。

在過去十年，氧化鋯-鈦的功能梯度材料已經被當作熱障材料廣泛的應用在航太科技。Teng et al.[7, 8]研究提到，以不同的氧化鋯-鈦組成在 $1400^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 做退火處理，僅僅發現 $\alpha\text{-Ti(O)}$ ， $t\text{-ZrO}_2$ ， $m\text{-ZrO}_2$ 。他們指出 $m\text{-ZrO}_2$ 的體積比率隨著鈦含量的增加而增加，而因為添加鈦所造成的塑性變形以及鈦和氧化鋯之間熱膨脹係數不同造成晶格不匹配在介面產生了殘存應力是 $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ 主要驅動力。

氧化鋯和鈦的介面反應在過去十幾年已經有不少研究[1-3, 14-16]，這些研究者指出氧化鋯和鈦的介面有明顯的反應層，而因為氧溶入鈦會使氧化鋯變成缺氧氧化鋯且外觀變黑。Lin[17, 18]等人研究鈦和氧化鋯在 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 烧結的擴散反應，他們發現 $\alpha\text{-Ti}$ ， $\beta'\text{-Ti}$ ，有序 (ordered) Ti_3O ，還有薄層狀 (lamellar)/圓球狀 (spherical) 的 Ti_2ZrO 。Lin and Lin 研究在經歷 1550°C 烧結後，遠離介面的氧化鋯側觀察到雙晶 (twinned) $t'\text{-ZrO}_2$ ，透鏡狀 (lenticular) $t\text{-ZrO}_{2-x}$ ，有序 $c\text{-ZrO}_{2-x}$ ，晶間 (intergranular) $\alpha\text{-Ti}$ [19]。

Lin and Lin[20]利用粉末冶金法混合不同成分比例的鈦和氧化鋯，抽真空並通入氮氣，在 1500°C 烧結一小時。結果觀察到鈦和氧化鋯相互反應且固溶，產生 $\alpha\text{-Ti(O,Zr)}$ ， Ti_2ZrO ， TiO ，而亦產生缺氧氧化鋯，說明上述生成物的氧原子來自於氧化鋯。在鈦含量 $\leq 30\text{ mol\%}$ 時，氧化鋯能提供足夠的氧讓鈦

形成 TiO ；相對於鈦含量較多的組成，只有發現 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 而沒有 TiO 的出現。在鈦含量 $\leq 50 \text{ mol\%}$ 時觀察到 m-ZrO_{2-x} 和 t-ZrO_{2-x} ；而在鈦含量 70 mol\% 時有 c-ZrO_{2-x} 的形成，主要是因為有高濃度的殘存鈦 (retained yttria) 和氧空孔 (oxygen vacancies)。除此之外，在鈦含量 90 mol\% 時觀察氧化鋯幾乎固溶 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 而析出 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。



第三章 實驗方法與步驟

本實驗將 ZrO_2 與鈦金屬粉末以不同成分比例利用粉末冶金的方式製備，分別在三種不同氣氛下進行燒結，並觀察其微觀結構，實驗流程如圖 3-1。以下介紹有試片之製備、分析用試片製備及分析儀器。

3-1 試片之製備

(1) 配粉

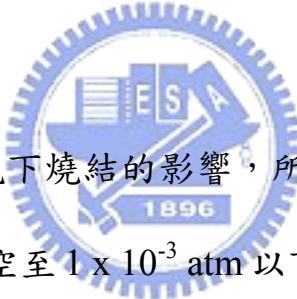
本實驗以商業用的氧化鋯粉末 (PSZ-3Y, powder-YSZ w / 3 mole% Y_2O_3 99.9%, SCI Engineered Materials, Columbus, Ohio) 及鈦金屬粉末 (commercial pure titanium, cp-Ti / 0.25wt% O, 0.1 wt% C, 0.03wt% N, 0.0125wt% H, 0.3wt% Fe, 99.3075 wt% Ti)，溶劑：乙醇 (95° Alcohol)，加入 1 wt% 的黏結劑 (Binder)：PVA，然後量稱選定比例之粉末，將其加入溶劑中，裝入研磨罐和研磨球 (ZrO_2 / Y-TZP) 後，放入混末混合機 (Turbula, WAB) 中進行球研磨 (Ball mixing) 約 24 hours。球磨之後將混合液倒入燒杯，並放在加熱板 (Hot plate) 上加熱，加熱及攪拌 4 ~ 5 hours，等到呈現黏稠狀之後再放入烤箱 (Oven) 中，約以 $150^\circ C$ 將其烘乾。等粉體完全烘乾龜裂之後將其取出，並利用研鉢將其磨成粉末，然後再用篩網 (80 mesh) 過篩。之後再將研磨後的粉末裝入玻璃罐中上下左右搖晃約半個小時左右，此目的為簡易之造粒 (Granulation)，可使粉末之流動性增加，到此實

驗所需之粉末已完成。上述為氧化鋯與鈦金屬粉末備製的方法，流程如圖 3-2。

(2)壓塊：

量稱完成後之粉末約 1.5 g，倒入直徑 15 mm 之圓柱模具中，利用油壓機施以壓力，製作出厚度約 2 mm 之試片。壓塊時粉末在模具內需平整，以免壓塊後會有粉末密度分佈不均的情況出現。

(3)燒結：



本實驗為了探討在不同氣氛下燒結的影響，所以利用爐內不同真空度設計了三個條件。條件一為抽真空至 1×10^{-3} atm 以下；條件二為抽真空至 5×10^{-1} atm；條件三則是將燒結爐的封口前後打開，讓爐內外呈流通狀態，此時氣氛壓力約等於 1 atm。在三種不同氣氛下熱處理條件為 1500°C 持溫 1 小時，升溫速率 10°C / min，降溫速率 5°C / min。試片條件以 AT/BZ 來表示，其中 A 為 Ti 在試片中的莫耳百分比(mol%)；B 為 ZrO₂ 在試片中的莫耳百分比 (mol%)，例如：90T/10Z 則代表 90 mol% Ti 與 10 mol% ZrO₂ 的複合材料。燒結條件及製備試片之成分如表 1。

(5) 線性收縮率、密度及硬度量測

燒結完後，量測線性收縮率 (linear shrinkage) (a)，利用公式 $a = [(d_0 - d) / d_0] \times 100\%$ ，其中 d_0 為燒結前試片直徑， d 為燒結後試片直徑。粉末密度 (apparent densities, ρ_a) 利用氣體分析儀 (gas pycnometry) 以 99.99% 純氮氣量測。燒結後試片密度 (bulk densities, ρ_b) 利用阿基米得法 (Archimedes method) 量測，先將試片在水中煮沸一天，然後利用將試片取出擦乾量測重量，此為試片之濕重(W_{ss})；再利用儀器測量懸浮重(W_s)，最後將試片以 120°C 烘乾一天，量測其乾重(W_a)，計算密度公式為 $\rho_b = \frac{W_a \times D_{water}}{W_{ss} - W_s}$ ，計算出燒結後與理論密度的相對密度比(ρ_{rb})和燒結前與理論密度的相對密度比(ρ_{rg})，其中 $\rho_{rb} = (\rho_b / \rho_a) \times 100\%$ ， $\rho_{rg} = \rho_{rb} \times (1 - a)^3$ 。



將燒結後的試片磨平拋光之後，利用維克氏硬度機量測其硬度值。維克氏試驗之原理係將壓痕器以荷重為 5 至 120kg 壓入試片表面，使之產生正方形之壓痕，然後將所施加之荷重 P 除以壓痕之表面積 A ，即可得維克氏硬度值 H_v ，即

$$H_v = \frac{P}{A}$$

在此 P ：為所施加之荷重， A ：為壓痕之表面積。

P 為我們所施加之荷重，為已知，但壓痕表面積則需觀測並計算之。

3-2 分析用試片之製備

以慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 及鑽石刀片切取試片，分別製作 X-ray、SEM 及 TEM 所需試片。

(1)X-ray 試片為 5 mm x 5 mm x 2 mm 大小，依照製備金相試片之程序將試片表面加以研磨 (Grinding) 及拋光 (Polishing) 處理。

(2)SEM 試片為 3mm x 3mm 大小，依照製備金相試片之程序，直至最小 1 μm 之鑽石砂紙研磨拋光，即完成背向散射電子(BEI)所需試片。



(3)TEM 試片為 3 mm x 3 mm 大小，先用 Minimat (Model 1000, BUEHLER) 及鑽石砂紙研磨到厚度 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 膠將試片黏在銅環上，再使用 PIPS (PRECISION ION POLISHING SYSTEM, Gatan Model 691) 製作薄區。

3-3 分析儀器

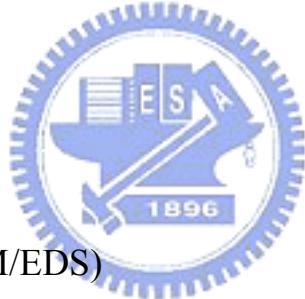
(1)X-ray 繞射儀 (XRD)

利用 X-ray 繞射儀對試片表面做繞射分析，以鑑定結晶相之種類。電壓及電

流設定為 50 kV / 40 mA，以 Cu 靶材 ($K_a = 1.5406\text{\AA}$) 產生之射線經 Ni-filter 濾波後，以 θ - 2θ 方式掃描，掃描範圍 2θ 為 $10^\circ \sim 90^\circ$ ，掃描速度為 $0.02^\circ / \text{sec}$ 。將掃描出來之圖形與 JCPDS 卡比對，判別出相的種類。

(2)掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀 (SEM/EDS)

利用熱場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-6500F)及背向散射電子分析儀(Backscattering Electron Instrument, BEI)，觀察接合界面的微觀組織，並以能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)初步鑑定各形成相的組成元素。



(3)穿透式電子顯微鏡 (TEM/EDS)

利用穿透式電子顯微鏡 (Philip TECNAI 20) 分析氧化鋯及鈦反應後之微觀結構，以明視野像 (Bright Field Image, BFI) 觀察微觀組織並利用擇區繞射(Selected-Area Diffraction Pattern, SADP)作為判定相的依據，再以能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 鑑定各個相的組成元素。

第四章 結果與討論

4-1 試片外觀、收縮率、燒結後密度及硬度量測之結果

圖. 4-1(a)-(d)分別為燒結前及在三種氣氛條件下經 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 燒結後的試片外觀。圖 4-1(a)可以觀察到未燒結前試片外觀，10T90Z 的試片看起來比較接近白色，主要是氧化鋯為白色顏色；而 90T10Z 的試片看起來顏色明顯變暗，相對地是鈦所造成。圖 4-1(b)試片是在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下經 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 燒結的試片外觀。試片中隨著 Ti 含量增加，如 90T10Z 及 70T30Z 試片則呈現金屬光澤。而隨著氧化鋯含量的增加，發現試片呈現黑色，如 10T90Z，30T70Z，及 50T50Z 試片所示。造成試片呈現黑色主要的原因是氧化鋯受到 Ti 的反應而變成黑色之缺氧氧化鋯。圖 4-1(c)試片在真空度 $5 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下經 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 燒結的試片外觀，發現與試片是在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下經 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ [圖 4-1(b)]燒結的試片外觀一致。但試片在真空度 1 atm 下 10T90Z 經 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 燒結的試片外觀，發現 10T90Z，30T70Z 及 50T50Z 沒有明顯的變黑，如圖 4-1(d)所示。

各成分試片的線性收縮率(linear shrinkage, a) 如表 2。試片 10T/90Z 中，在 $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 下燒結後的收縮率最大，透過相對密度 (ρ_{rb}) 的量測，發現在 $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 下燒結後的相對密度最大，表示燒結較緻密。但在鈦含量 $\geq 30 \text{ mol\%}$ 的試片中，在 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下燒結後的收縮率明顯比 5×10^{-1} 及 1 atm 來

的大，是由於在 5×10^{-1} atm 及 1 atm 中有較多的氧化鈦形成，造成了體積膨脹，因此收縮率會隨著鈦含量的增加而減小。表 2 還列出各成分試片的燒結後密度(ρ_b)，大致上跟收縮率呈一致的趨勢，密度隨著鈦含量的增加而減小。而各成分試片的理論密度與燒結後相對密度比(ρ_{rb})隨著氧化鋯的含量增加而增加，主要是因為孔隙的減少讓燒結的緻密性增加，使燒結後密度趨近理論密度(ρ_a)；相對的，各成分試片的理論密度與燒結前相對密度比(ρ_{rg})隨著鈦的含量增加而增加，主要是因為在壓塊過程中，鈦有較好的塑性變形，會讓燒結前的試片密度增加。

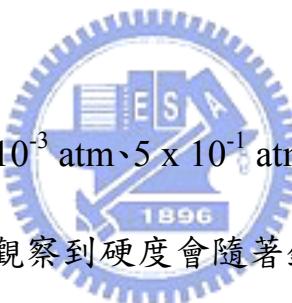


圖 4-2 為各成份試片在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後的維克式硬度。可以觀察到硬度會隨著鈦含量的增加而減少； 5×10^{-1} atm 下燒結的硬度比起 1×10^{-3} atm 及 1 atm 有較強的硬度，這和試片的緻密性有相同的趨勢，當試片越緻密時，硬度相對越高。

4-2 SEM 分析

圖 4-3(a)及(b)為試片 10T/90Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之背向散射電子影像(BEI)。其中圖 4-3(b)為倍率較大的 SEM 圖。從圖 4-3(b)發現，靠近鈦側的氧化鋯中有許多的顆粒狀的 TiO (黑色) 形成，TiO 的鑑定將在 TEM 中討論，形成原因是鈦與氧化鋯中的氧造成 TiO 存在。圖

4-3(c)及(d)為試片 10T/90Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 燒結後的 SEM 圖。在 4-3(d)中發現在靠近鈦側的氧化鋯中無顆粒狀的 TiO 形成。圖 4-3(e)及(f)為試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI，在圖 4-3(f) 中同樣在靠近鈦側的氧化鋯中無發現顆粒狀的 TiO 形成。

圖 4-4(a)為試片 30T/70Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI，圖 4-4(b)試片 30T/70Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI，圖 4-4(c)試片 30T/70Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI。其中灰黑色部份為鈦，灰白色部份為氧化鋯，黑色部分則為孔洞；造成鈦為長條型之原因為粉體在壓塊時受到壓力所造成。我們可以從圖中觀察到，當真空間度變差的時候，孔洞明顯變多，可能是因為 TiO_2 的形成造成不緻密。

圖 4-5(a)試片 50T/50Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI，圖 4-5(b)試片 50T/50Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI，其中可以看見在鈦中有條紋狀的析出物，後面 TEM 部份會做進一步分析，經過分析後析出物應為 Ti_2ZrO 。圖 4-5(c)試片 50T50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI。圖 4-5(d)試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後之 BEI。其中灰黑色部份為鈦，灰白色部

份為氧化鋯，黑色部分則為孔洞。在真空度 1 atm 下燒結後的孔洞明顯還是比較多。另外可以發現鈦和氧化鋯介面並沒有明顯的反應接合，主要是以物理方式接合，也就是凡得瓦力為主要鍵結。

圖 4-6 (a)試片 70T/30Z 在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。圖 4-6(b)試片 70T/30Z 在真空度 $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI，圖 4-6(c)試片 70T/30Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。其中灰黑色部份為鈦，灰白色部份為氧化鋯，黑色部分則為孔洞。Ruh *et al.*[3]指出，當鈦含量超過了氧化鋯的飽和溶解度，而且燒結溫度高於鈦的溶點時，鈦變成液相填滿了孔洞，進而增加燒結效果。也就是說，若鈦含量沒達到氧化鋯之飽和溶解度或是燒結溫度沒到鈦之熔點，都無法得到良好的燒結效果。而本實驗的燒結溫度為 1500°C ，尚未達到鈦的熔點 1670°C ，因此這就是造成試片孔洞的主要原因。

圖 4-7(a)試片 90T/10Z 在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。圖 4-7(b)試片 90T/10Z 在真空度 $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI，圖 4-7(c)試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI，可以觀察到僅有些微氧化鋯散佈在鈦基材的附近，鈦和氧化鋯的反應並不明顯。

4-3 X-ray 繞射分析

利用 X-ray 繞射儀，在試片表面進行 $20^\circ \sim 80^\circ$ 掃描，掃描速度為 $0.02^\circ / \text{sec}$ 。

分別對不同組成比例的鈦-氧化鋯試片做 X-ray 繞射分析，以鑑定其結晶相。

4-3-1 10T/90Z

圖 4-8 為試片 10T/90Z 在三種氣氛下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 熱處理後的 X-ray 繞射

圖。在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 和 $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 的繞射分析結果中，發現有 TiO 、

m-ZrO_2 及 t-ZrO_2 ，其中 cubic TiO 的 space group 為 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ， TiO 的形成主要

是 Ti 與 ZrO_2 中的氧反應所造成，同時 ZrO_2 變成缺氧氧化鋯(ZrO_{2-x})而被安

定化，Lin and Lin[20]在氧化鋯添加 $10 \sim 30 \text{ mol\% Ti}$ 經 $1500^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ 在 Ar 氣

氣熱處理下，發現 TiO 的形成且造成氧化鋯的安定。真空度在 1 atm 的繞射

分析結果中，發現有 TiO_2 、 m-ZrO_2 及 t-ZrO_2 相存在，沒有發現 TiO 的繞射

峰，主要是因為管型爐的氣氛中有足夠的氧能讓 Ti 形成 TiO_2 ，而非 TiO 。

然而 TiO_2 並不會造成氧化鋯的安定，主要是因為 TiO 當中 Ti 為 +2 價，添

加於氧化鋯中易造成氧空孔的存在而安定化，然而 TiO_2 中 Ti 的為 +4 價，

並不會使氧化鋯形成氧空孔而無法安定[6]。

其中在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 觀察到 cubic ZrO 繞射峰，cubic ZrO 的 space group

為 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ，其晶格常數經計算為 $a = 4.602 \text{ \AA}$ ，這是新的發現，過去文獻 Lin

and Lin[21]只發現 cubic 及 tetragonal ZrO₂在 10T90Z 試片中，並無發現 cubic ZrO。cubic ZrO 的形成的可能原因是大量的鈦造成氧化鋯缺氧而形成 ZrO。

圖 4-9 是 10T/90Z 中各氣氛的 m-ZrO₂體積比。10T/90Z 的繞射分析結果中，在真空度 1×10^{-3} atm 和 5×10^{-1} atm 與熱處理前的繞射分析比較發現，m-ZrO₂的體積比明顯都有減少，但在真空度 1 atm 的情況下 m-ZrO₂的體積比反而是增加的，主要是 Ti 與空氣中的氧反應形成 TiO₂，ZrO₂無法變成缺氧氧化鋯 (ZrO_{2-x})而無法安定化，因此造成 m-ZrO₂遞增。



4-3-2 30T/70Z

圖 4-10 為試片 30T/70Z 在三種氣氛下經過 1500°C / 1hr 热處理後的 X-ray 繞射圖。在真空度 1×10^{-3} atm 和 5×10^{-1} atm 的繞射分析結果中，發現有 TiO、m-ZrO₂ 及 t-ZrO₂，在真空度 1 atm 的繞射分析結果中，發現有 TiO₂、m-ZrO₂ 及 t-ZrO₂。30T/70Z 的繞射分析中，在真空度 1×10^{-3} atm 和 5×10^{-1} atm 與熱處理前的繞射分析比較發現，m-ZrO₂的體積比明顯都有減少，但在真空度 1 atm 的情況下 m-ZrO₂的體積比反而是增加的，這和 10T/90Z 的情況是一樣的，如圖 4-11 所示。

4-3-3 50T/50Z

圖 4-12 為試片 50T/50Z 在三種氣氛下經過 1500°C / 1hr 热處理後的 X-ray 繞射圖。在真空度 1×10^{-3} atm 和 5×10^{-1} atm 的繞射分析結果中，發現有 TiO、m-ZrO₂ 及 t-ZrO₂，其中在真空度 1×10^{-3} atm 中發現 α-Ti(O)，明顯地發現在真空度 1×10^{-3} atm 的情況下，TiO 當中的氧是來自於 ZrO₂，因此當 ZrO₂ 的含量降低時，相對地無法提供足夠的氧讓鈦完全變成 TiO，而以 α-Ti(O) 出現，此 α-Ti(O) 的繞射峰和熱處理前比較起來有向左偏移的情況出現，應該是 ZrO₂ 固溶到 Ti 的晶格所造成。從 Bragg Law ($2d\sin\theta=n\lambda$) 我們可以知道，d-spacing 會隨著 θ 的變小而變大，所以當 α-Ti 的繞射峰向左偏移時，代表 α-Ti 的 spacing 變大，是由於 ZrO₂ 的固溶導致晶格擴張 (lattice expanded)，此結果和 Weber[15]、Ruh[2] *et al.* 觀察相同，Ruh[22] 提到在常溫下 Ti 可以固溶 10 mol% ZrO₂，α-Ti 晶格有明顯的擴張。而反過來說，為什麼 ZrO₂ 的繞射峰並沒有偏移的情況？當 ZrO₂ 固溶到 α-Ti 時，Zr⁴⁺ 是進入置換型位置 (substitutional position)，O²⁻ 則進入格隙位置 (interstitial position)，而 ZrO₂ 為氟石結構 (Flourite structure)，是一種較鬆散的結構 [17]，Ti⁺²(0.78Å) 又略小於 Zr⁺⁴(0.82Å)，所以當 Ti⁺² 固溶於 ZrO₂ 時是進入 Zr⁺⁴ 置換型位置，而 ZrO₂ 在常溫下只可以固溶 4 mol% ZrO₂[22]，所以 Ti 固溶於 ZrO₂ 中，對 ZrO₂ 晶格沒有太大的影響。

在真空度 1 atm 的繞射分析結果中，發現有 TiO、TiO₂、m-ZrO₂ 及 t-ZrO₂，跟 10T/90Z、30T/70Z 比較起來，多了 TiO 的相，可以推斷當鈦含量變多時，殘留空氣中的氧已經不足以讓鈦完全變成 TiO₂，會有部分形成 TiO。50T/50Z 的繞射分析中，在真空度 1×10^{-3} atm 和 1×10^{-1} atm 與熱處理前的繞射分析比較發現，m-ZrO₂ 的體積比明顯都有減少，但在真空度 1 atm 的情況下 m-ZrO₂ 的體積比反而是增加的。圖 4-13 是 50T/50Z 中各氣氛的 m-ZrO₂ 體積比。



4-3-4 70T/30Z

圖 4-14 為試片 70T/30Z 在三種氣氛下經過 1500°C / 1hr 热處理後的 X-ray 繞射圖。在真空度 1×10^{-3} atm 的繞射分析結果中，發現有 α-Ti(O)、m-ZrO₂ 及 t-ZrO₂，跟之前成分比較起來，可以觀察到氧化鋯已經無法提供足夠的氧讓鈦形成氧化鈦，所以沒有發現 TiO 的繞射峰。 5×10^{-1} atm 的繞射分析結果中，發現有 α-Ti(O)、TiO、m-ZrO₂ 及 t-ZrO₂，跟真空度 1×10^{-3} atm 比較起來，可以發現殘留空氣又提供額外的氧讓鈦形成 TiO，但是還是有部分的 α-Ti(O)，由於 ZrO₂ 固溶至 α-Ti，所以 α-Ti 繞射峰有偏移現象。1 atm 的繞射分析結果中，發現有 α-Ti(O)、TiO、TiO₂、m-ZrO₂ 及 t-ZrO₂，比起前面的真空度，殘留空氣有足夠的氧讓鈦形成 TiO₂，這說明著在真空度較好的情況下，氧化鈦中的氧來源主要是由氧化鋯所提供，而在真空較差的情

況下，殘留空氣會提供額外的氧讓鈦變成氧化鈦。

圖 4-15 是 70T/30Z 中各氣氛的 m-ZrO₂ 體積比。70T/30Z 的繞射分析中，在真空度 1×10^{-3} atm 與熱處理前的繞射分析比較跟之前有明顯不同，m-ZrO₂ 的體積比明顯增加，主要是因為沒有 TiO 的形成來安定氧化鋯。而 5×10^{-1} atm 與熱處理前的繞射分析比較發現，m-ZrO₂ 的體積比依舊減少，因為殘留空氣可以提供足夠的氧讓鈦形成 TiO，TiO 在固溶到氧化鋯中幫助安定。但在真空度 1 atm 的情況下 m-ZrO₂ 的體積比反而是增加的。



4-3-5 90T/10Z

圖 4-16 為試片 90T/10Z 在三種氣氛下經過 1500°C / 1hr 热處理後的 X-ray 繞射圖。在真空度 1×10^{-3} atm 的繞射分析結果中，只有發現 α-Ti(O)，α-Ti 繞射峰有偏移現象，此為固溶效應所造成； 5×10^{-1} atm 的繞射分析結果中，發現有 α-Ti(O)、TiO 及 c-ZrO₂。1 atm 的繞射分析結果中，發現有 α-Ti(O)、TiO、m-ZrO₂ 及 c-ZrO₂，跟前面成分比較起來，並沒有發現 TiO₂，推斷是因為管型爐內的氧含量不足以讓 90 mol% 的鈦氧化成 TiO₂，而只形成 TiO。

4-4 TEM / EDS 分析

4-4-1 Ti 含量 $\leq 30 \text{ mol\%}$:

4-4-1-1 真空度為 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$:

圖 4-17(a)為試片 10T/90Z 在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 热處理後 t-ZrO₂ 和 TiO 的明視野像 (Bright Field Image)。圖 4-17(b)為 TiO 的擇區繞射圖 (Selection Area Diffraction Pattern, SADP), zone axis 為 [100]。圖 4-17(c)為 TiO 的擇區繞射圖, zone axis 為 [110]。圖 4-17(d)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖, zone axis 為 [110]。圖 4-17(e)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖, zone axis 為 [111]。圖 4-17(f)為 TiO 的 EDS 分析光譜, 定量分析為 1.25 at% Zr, 41.11 at% Ti, 57.64 at% O, 圖 4-17(g)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜, 定量分析為 45.08 at% Zr, 0.95 at% Y, 2.99 at% Ti, 50.97 at% O。



圖 4-18(a)為試片 30T/70Z 在真空度 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 t-ZrO₂ 和 TiO 的明視野像 (BFI)。圖 4-18(b)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖, zone axis 為 [110], 圖 4-18(c)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖, zone axis 為 [111]。圖 4-18(d)為 TiO 的擇區繞射圖, zone axis 為 [110], 圖 4-18(e)為 TiO 的 MD(Micro Diffraction Pattern), zone axis 為 [110]。其中我們可看到在擇區繞射圖中有一些雜點，主要是因為 TiO 的晶粒較小，所以在取繞射點的時候會取到附近其他的晶粒，導致會有雜點產生，所以利用 MD 可以取到較小範圍的繞

射點。圖 4-18(f)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 52.11 at% Zr, 1.85 at% Y, 2.07 at% Ti, 43.96 at% O。圖 4-18(g)為 TiO 的擇區繞射圖，zone axis 為[111]，圖 4-18(h)為 TiO 的 MD 圖，zone axis 為[111]，圖 4-18(i)為 TiO 的 EDS 分析光譜，定量分析為 4.6 at% Zr, 50.95 at% Ti, 44.42 at% O。

TiO 的形成主要是 Ti 與 ZrO₂ 中的氧反應所造成，同時 ZrO₂ 變成缺氧氧化鋯(ZrO_{2-x})而被安定化，Lin and Lin[20]在氧化鋯添加 10 mol% Ti 經 1500°C/1 h 在 Ar 氣氛熱處理下，發現 TiO 的形成且造成氧化鋯的安定。



4-4-1-2 真空度為 5×10^{-1} atm :

圖 4-19(a)為試片 30T/70Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 t-ZrO₂ 和 TiO(N)的明視野像 (BFI)。圖 4-19(b)為 TiO(N)的擇區繞射圖，zone axis 為[110]。圖 4-19(c)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為[110]。圖 4-19(d)為 TiO(N)的 EDS 分析光譜，定量分析為 1.91 at% Zr, 43.04 at% Ti, 44.27 at% O, 10.79 at% N。圖 4-19(e)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 71.15 at% Zr, 2.077 at% Y, 0.8 at% Ti, 25.96 at% O。

在試片 30T/70Z 中，圖 4-18(b)及圖 4-18(c)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，當中發現繞射旁有小點出現，這些小點為超晶格點(superlattice)，造成超晶格點的

出現主要是因為氧空孔導致繞射不符合結構因子法則 (structure factor)，因此產生超晶格點。而造成缺氧的主要原因是因為鈦對氧有很高的親和力，導致氧化鋯中部份的氧會固溶到鈦裡面形成氧化鈦，而讓氧化鋯變成缺氧氧化鋯。可以推斷在真空度 1×10^{-3} atm 下燒結，氧化鈦的氧大致來自於氧化鋯，而氧化鈦的生成機制已於前面討論；而在真空度 5×10^{-1} atm 下燒結，氧化鈦的氧來源除了氧化鋯之外，還有管型爐內殘存的氧氣。

4-4-1-3 真空度為 1 atm：

圖 4-20(a)為試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 t-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 的明視野像，圖 4-20(b)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為 [100]，圖 4-20(c)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為 [110]。圖 4-20(d)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 56.73 at% Zr, 1.98 at% Y, 2.63 at% Ti, 38.63 at% O，圖 4-20(e)為 m-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 51.7 at% Zr, 1.05 at% Ti, 47.23 at% O。

圖 4-21(a)為試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 t-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 的明視野像 (BFI)。圖 4-21(b)為 m-ZrO₂(區域 1)的擇區繞射圖，。圖 4-21(c)為 m-ZrO₂(區域 2)的擇區繞射圖，zone axis 方位關係為 $[010]_m // [001]_m$ ，明顯發現另一組繞射點出現，同樣是 m-ZrO₂，而這兩個 m-ZrO₂

的方為關係如圖 4-21(c)所示。圖 4-21(d)為繪製圖 4-21(c)的擇區繞射圖,zone axis 方位關係為 $[010]_m // [001]_m$ 。圖 4-21(e)為 m-ZrO₂(區域 1)的擇區繞射圖,zone axis 為[111]，圖 4-21(f)為 m-ZrO₂(區域 2)的擇區繞射圖，zone axis 為[111]，圖 4-21(g)為繪製圖 4-21(e)的擇區繞射圖,zone axis 為[111]。圖 4-21(h)為 m-ZrO₂(區域 1)的擇區繞射圖，zone axis 為[110]，圖 4-21(i)為 m-ZrO₂(區域 2)的擇區繞射圖，zone axis 為[110]，圖 4-21(j)為繪製圖 4-21(i)的擇區繞射圖，zone axis 為[110]。圖 4-21(h)的擇區繞射圖與圖 4-21(i)的擇區繞射圖比較，明顯發現非整數倍的小點出現，可能是 incommensurate superlattice 出現於 m-ZrO₂ 中，造成的可能原因是 Ti 或 O 的固溶。



圖 4-22(a)為試片 30T/70Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後(t+m)-ZrO₂、TiO₂ 和 TiN 的明視野像 (BFI)，圖 4-22(b)為 TiO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為[021]，圖 4-22(c)為 TiO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為[011]。圖 4-22(d)為(t+m)-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 方位關係為 $[011]_t // [011]_m$ 。圖 4-22(e)為 TiN 的擇區繞射圖，zone axis 為[011]，圖 4-22(f)為 TiO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 1.46 at% Zr，37.62 at% Ti，60.92 at% O，圖 4-22(g)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 46.96 at% Zr，2.34 at% Y，5.39 at% Ti，45.31 at% O，圖 4-22(h)為 TiN 的 EDS 分析光譜，定量分析為 1.38 at% Zr，55.9 at% Ti，1.91 at% O，40.79 at% N。

在試片 30T/70Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 中，殘存的空氣中有足夠的氧讓鈦形成 TiO_2 ，除此之外，還發現到 TiN 的形成，由於 TiN 的結構和 TiO 皆為 $NaCl$ 結構，但從圖 4-22(h)的 EDS 可以看到氮含量高達 40.79 at%，這說明在真空度 1 atm 下鈦除了會和殘存氧反應之外，也會和氮反應。由此可知，當鈦含量 ≤ 30 mol% 時，在真空度較好的情況下， TiO 的氧來源主要是由氧化鋯所提供，並會造成氧空孔的產生；而當真空度變差時，氧的來源就變成管型爐內的殘存空氣所提供。



4-4-2 30 mol% < 鈦含量 < 70 mol%

4-4-2-1 真空度為 1×10^{-3} atm :

圖 4-23(a)為試片 50T/50Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 $t\text{-}ZrO_2$ 、 $\alpha\text{-}Ti(Zr,O)$ 和 $(t+m)\text{-}ZrO_2$ 的明視野像 (BFI)，圖 4-23(b)為 $\alpha\text{-}Ti(Zr,O)$ 的擇區繞射圖，zone axis 為 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ，圖 4-23(c)為 $\alpha\text{-}Ti(Zr,O)$ 的擇區繞射圖，zone axis 為 $[10\bar{1}0]$ ，圖 4-23(d)為 $\alpha\text{-}Ti(Zr,O)$ 的擇區繞射圖，zone axis 為 $[10\bar{1}1]$ ，在圖 4-23(b)-(d)中，發現繞射點有 streaking 產生，從圖 4-23(a)明視野像可以看出， $\alpha\text{-}Ti(Zr,O)$ 有條紋產生，而就是因為這些條紋形狀，造成繞射點有 streaking 現象。值得注意是在圖 4-23(b)為的擇區繞射圖中，發現在穿透束與(0001)面中間，約 $1/3$ 位置出現小點。判斷應為 ordered phase 出

現於 α -Ti(Zr,O)中，且 ordered phase 的 c 軸為 α -Ti(Zr,O)的三倍。造成層狀的 ordered phase 出現，可能是氧化鋯中的氧固溶於 α -Ti 中，造成序化結構的出現。圖 4-23(e)為(t+m)-ZrO₂ 的擇區繞射圖以及手繪擇區繞射圖，zone axis 方位關係為[011]_t // [011]_m，圖 4-23(f)為 α -Ti(Zr,O)的 EDS 分析光譜，定量分析為 17 at% Zr, 72.77 at% Ti, 10.22 at% O；圖 4-23(g)為 ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 52.31 at% Zr, 7.24 at% Y, 0.52 at% Ti, 39.93 at% O。

4-4-2-2 真空度為 5×10^{-1} atm :

圖 4-24(a)為試片 50T/50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 t-ZrO₂、m-ZrO₂ 和 α -Ti(Zr,O)的明視野像 (BFI)，圖 4-24(b)為 TiO 的擇區繞射圖，zone axis 為[211̄]，圖 4-24(c)為 TiO 的擇區繞射圖，zone axis 為[110]。

圖 4-24(d)為 m-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為[110]，圖 4-24(e)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為[111]。圖 4-24(f)為 TiO 的 EDS 分析光譜，定量分析為 10.54 at% Zr, 63.15 at% Ti, 26.3 at% O，圖 4-24(g)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 61.73 at% Zr, 1.59 at% Y, 0.28 at% Ti, 36.4 at% O，圖 4-24(h)為 m-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 53.85 at% Zr, 3.42 at% Y, 0.02 at% Ti, 42.7 at% O。

圖 4-25(a)為試片 50T/50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後

t-ZrO₂ 和 TiO(N) 的明視野像 (BFI)，圖 4-25(b) 為 TiO(N) 的擇區繞射圖，zone axis 為 [111]，圖 4-25(c) 為 TiO(N) 的擇區繞射圖，zone axis 為 [100]。圖 4-25(d) 為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為 [110]，明顯發現非整數倍的小點出現，可能是 incommensurate superlattice 出現於 m-ZrO₂ 中所造成。在圖 4-25(e) 為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為 [111]，圖 4-25(f) 為 TiO(N) 的 EDS 分析光譜，定量分析為 1.77 at% Zr，35.62 at% Ti，52.09 at% O，10.51 at% N。圖 4-25(g) 為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 48 at% Zr，4.29 at% Y，47.7 at% O。



4-4-2-3 真空度為 1 atm：

圖 4-26(a) 為試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 t-ZrO₂ 和 m-ZrO₂ 的明視野像。圖 4-26(b) 為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為 [110]，圖 4-26(c) (t+m)-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 方位關係為 [011]_t // [011]_m，圖 4-26(d) 為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 63.05 at% Zr，3.50 at% Y，4.18 at% Ti，29.26 at% O。

圖 4-27(a) 為試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 TiN 和 m-ZrO₂ 的明視野像。圖 4-27(b) 為 TiN 的擇區繞射圖，zone axis 為 [111]，圖 4-27(c) 為 TiN 的擇區繞射圖，zone axis 為 [110]，圖 4-27(d) 為 TiN 的 EDS

分析光譜，定量分析為 2.16 at% Zr, 35.42 at% Ti, 10.9 at% O, 51.51 at% N，圖 4-27(e)為 m-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 35.63 at% Zr, 2.32 at% Y, 10.25 at% Ti, 51.79 at% O。

在試片 50T/50Z 中，當真空度為 1×10^{-3} atm 時，由於鈦的含量變多，所以只有 α -Ti(Zr,O)形成，而無法形成 TiO。而在真空度 5×10^{-1} atm 時，因為殘存空氣中的氧提供，使得鈦能形成 TiO。但在真空度 1 atm 時，發現到有 TiN 的形成，這跟 30T/70Z 在真空度 1 atm 的情況一樣，這說明在真空度 1 atm 下鈦除了會和殘存氧反應之外，也會和氮反應。由此可知，當鈦含量介於 30 mol%~70 mol% 時，在真空度較好的情況下，氧化鋯中的氧會固溶至鈦中，但無法讓鈦形成 TiO，僅以固溶方式存在；而在真空度較差的情況下，除了氧化鋯之外，管型爐內殘存的空氣也會提供氧讓鈦形成 TiO。

4-4-3 鈦含量 ≥ 70 mol %

4-4-3-1 真空度為 1×10^{-3} atm：

圖 4-28(a)為試片 70T/30Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 c-ZrO₂、 α -Ti(Zr,O)和 Ti₂ZrO 的明視野像 (BFI)，明顯看到 Ti₂ZrO 從 α -Ti matrix 中析出，圖 4-28(b)為 α -Ti // Ti₂ZrO 的擇區繞射圖，zone axis 方位關係為 [1̄2̄1̄3] _{α -Ti} // [011] _{Ti₂ZrO}，圖 4-28(c)為 α -Ti // Ti₂ZrO 的擇區繞射圖，zone

axis 為 $[1\bar{2}\bar{1}3]_{\alpha\text{-Ti}}$ // $[111]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ 。圖 4-28(d)為 c-ZrO₂ 的 MD 圖，zone axis 為 [001]，圖 4-28(e)為 c-ZrO₂ 的 MD 圖，zone axis 為 [011]。圖 4-28(f)為 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 19.16 at% Zr，55.45 at% Ti，25.25 at% O，圖 4-28(g)為 Ti₂ZrO 的 EDS 分析光譜，定量分析為 48.28 at% Zr，42.87 at% Ti，8.85 at% O，圖 4-28(h)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 50.27 at% Zr，7.58 at% Y，0.84 at% Ti，41.32 at% O。

圖 4-29(a)為試片 70T/30Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1hr 热處理後 t-ZrO₂、 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 和 Ti₂ZrO 的明視野像 (BFI)。圖 4-29(b)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為 [110]，圖 4-29(c)為 t-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為 [111]。



圖 4-30(a)為試片 90T/10Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 和 Ti₂ZrO 的明視野像 (BFI)。圖 4-30(b)為 $\alpha\text{-Ti} // \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 的擇區繞射圖，zone axis 方位關係為 $[000\bar{1}]_{\alpha\text{-Ti}} // [001]_{\text{Ti}_2\text{ZrO}}$ ，圖 4-30(c)為 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 的擇區繞射圖，zone axis 為 $[10\bar{1}0]_{\alpha\text{-Ti}}$ ，圖 4-30(d)為 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 7.99 at% Zr，54.31 at% Ti，37.71 at% O，圖 4-30(e)為 Ti₂ZrO 的 EDS 分析光譜，定量分析為 43.84 at% Zr，41.84 at% Ti，14.32 at% O。

圖 4-31(a)為試片 90T/10Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 α -Ti(Zr,O)和 c-ZrO₂ 的明視野像 (BFI)。圖 4-31(b)為 c-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為[111]，圖 4-31(c)為 c-ZrO₂ 的擇區繞射圖，zone axis 為[011]。圖 4-31(d)為 α -Ti(Zr,O)的擇區繞射圖，zone axis 為[$\bar{1}\bar{2}\bar{1}3$] _{α -Ti}，圖 4-31(e)為 α -Ti(Zr,O)的擇區繞射圖，zone axis 為[$2\bar{1}\bar{1}0$] _{α -Ti}，圖 4-31(f)為 c-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 42.7 at% Zr, 49.18 at% Y, 8.09 at% Ti, 0.02 at% O，圖 4-31(g)為 α -Ti(Zr,O)的 EDS 分析光譜，定量分析為 32.34 at% Zr, 65.78 at% Ti, 1.87 at% O。



在試片 70T/30Z 及 90T/10Z 中，觀察到 c-ZrO₂ 和 Ti₂ZrO，在此我們分別討論其生成機制。當鈦和氧化鋯在高溫燒結時，約有 10 mol% 的氧化鋯會固溶至鈦中[22]，但是鈦對氧化釔的溶解度很小，可以從圖 4-28(f)、圖 4-30(d)以及圖 4-31(g) α -Ti(Zr,O)的 EDS 分析光譜中看出，所以大量氧化釔會殘留在氧化鋯中，可以從圖 4-31(f) c-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜看出，由於氧化釔為氧化鋯的安定劑，可以抑制 c-ZrO₂ 轉變成 t-ZrO₂。

而 Ti₂ZrO 形成的原因，是鈦和氧化鋯在高溫燒結時， β -Ti 會固溶氧化鋯，而在冷卻下來之後， β -Ti 轉變為 α -Ti， α -Ti 對於氧化鋯的固溶量降低，這時

長條層狀的 Ti_2ZrO 會在 α -Ti 中析出，而結構上由六方晶相(Hexagonal)轉變為斜方晶相(Orthorhombic)。 Ti_2ZrO 的析出形狀為長條層狀，主要是因為介面接合方式不同造成，如圖 4-32 所示，當 Ti_2ZrO 成長時， Ti_2ZrO 的 A 面和 α -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_2ZrO 的 B 面與 α -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。所以造成析出之 Ti_2ZrO 為長條層狀。

4-4-3-2 真空度為 5×10^{-1} atm :

圖 4-33(a)為試片 90T/10Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ C/1h$ 熱處理後 $TiO(N)$ 和 $t-ZrO_2$ 的明視野像 (BFI)。圖 4-33(b)為 $TiO(N)$ 的擇區繞射圖，zone axis 為 $[2\bar{1}\bar{1}]$ 。圖 4-33(c)為 $c-ZrO_2$ 的擇區繞射圖，zone axis 為 $[110]$ ，圖 4-33(d)為 $TiO(N)$ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 14.31 at% Zr，32.39 at% Ti，45.29 at% O，8.01 at% N。圖 4-33(e)為 $t-ZrO_2$ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 44.66 at% Zr，9.33 at% Y，2.83 at% Ti，43.18 at% O。

4-4-3-3 真空度為 1 atm :

圖 4-34(a)為試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ C/1h$ 熱處理後 TiN 的明視野像，圖 4-34(b)為試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ C/1h$ 熱

處理後 TiN 的明視野像，可以看到在圖 4-34(a)中大晶粒 TiN 以及圖 4-34(b)小晶粒的 TiN。圖 4-34(c)為試片 90T/10Z 在真空間度 1 atm 下經過 1500°C/1h 熱處理後 TiN 和 t-ZrO₂ 的明視野像，可以觀察到鈦和氧化鋯並沒有明顯的反應，氧化鋯僅散佈在鈦基材當中。圖 4-34(d)為 TiN 的擇區繞射圖，zone axis 為[100]，圖 4-34(e)為 TiN 的擇區繞射圖，zone axis 為[111]，圖 4-34(f)為 TiN 的 EDS 分析光譜，定量分析為 64.83 at% Ti, 0.48 at% O, 34.69 at% N，圖 4-34(g)為 t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜，定量分析為 53 at% Zr, 6.4 at% Y, 3.27 at% Ti, 37.32 at% O。



當鈦含量 ≥ 70 mol% 時，在真空間度 1×10^{-3} atm 的情況下，由於有大量的鈦，固溶至鈦中的氧化鋯不足以讓鈦形成 TiO，而是以長條層狀的 Ti₂ZrO 以及 α -Ti(Zr,O)存在；而在真空間度 5×10^{-1} atm 時，管型爐內殘存的氧依舊會提供給鈦去形成 TiO。另一方面，由於鈦含量的增加，使固溶氧化鋯含量增加，因為氧化钇難溶解於鈦的原因，導致氧化鋯中有大量的氧化钇而造成氧化鋯安定，形成 c-ZrO₂。在真空間度 1 atm 時，因為有大量的殘留空氣，鈦除了會和殘存氧反應之外，也會和氮反應，這和之前觀察到的現象一致。表 3 為不同鈦含量在不同真空間度下燒結後 XRD 及 TEM 下觀察的生成相與結構。

第五章 結論

1. 將鈦及添加 3 mol% 氧化鈦的部份安定氧化鋯粉體混合成不同比例的試片，分別在真空度 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 烧結。微觀結構和生成物會隨著鈦和氧化鋯的比例改變及不同真空度而有所不同。
2. 當鈦含量 ≤ 30 mol% 時，在真空度 1×10^{-1} atm 的情況下， TiO 的氧來源主要是由氧化鋯所提供，使得氧化鋯變成缺氧氧化鋯而被安定化。在真空度 5×10^{-1} 時，發現 TiO 有固溶少量的氮變成 $\text{TiO}(\text{N})$ 。說明 TiO 中的氧來源除了氧化鋯之外，還有管型爐內的殘留空氣所提供。而在真空度 1 atm 時，發現會有 TiO_2 及 TiN 的產生，這說明除了 Ti 與空氣中的氧反應生成 TiO_2 之外，亦會和氮反應形成 TiN ，其中 TiO 和 TiN 皆為 NaCl 結構。
3. 當鈦含量介於 30~70 mol% 時，在真空度 1×10^{-3} atm 時，氧化鋯的氧會固溶至鈦中，但不足以讓鈦形成 TiO ，僅以固溶方式存在；而在真空度較差的情況下，如高於真空度 5×10^{-1} 時，管型爐內的殘存空氣除了提供氧讓鈦形成 TiO 之外，殘存的氮氣也會跟鈦反應形成 TiN 。
4. 當鈦含量 ≥ 70 mol% 時，在真空度 1×10^{-3} atm 的情況下發現 $\alpha\text{-Ti}$ 、 Ti_2ZrO 以及 c-ZrO_2 。其中 Ti_2ZrO 的形成是因為在冷卻過程中， $\alpha\text{-Ti}$ 對氧化鋯的溶解度下降，而才有 Ti_2ZrO 在 $\alpha\text{-Ti}$ 中析出；又因為鈦對氧化鈦的溶解度

很小，所以在氧化鋯中會有大量的殘存氧化鈦，使得氧化鋯安定形成 $c\text{-ZrO}_2$ 。當真空度較差時，因為有大量的殘存空氣，鈦除了和殘存的氧反應之外，也會和氮反應。

5. 整體來看氧化鈦中氧的來源，在真空度 1×10^{-3} atm 情況下，鈦會和氧化鋯中的氧反應，若鈦含量 $\leq 30\text{ mol\%}$ ，則會形成 TiO ；若鈦含量 $\geq 70\text{ mol\%}$ ，則會形成 $\alpha\text{-Ti}$ 以及 Ti_2ZrO 的析出。而在真空度 5×10^{-1} atm 情況下，殘存的空氣會提供足夠的氧讓鈦形成 TiO ，但是會有固溶一些氮存在。在真空度 1 atm 時，當鈦含量 $\leq 30\text{ mol\%}$ ，會有 TiO_2 和 TiN 的產生；而當鈦含量 $> 30\text{ mol\%}$ ，則會和殘留空氣的氮形成氮化鈦。



參考文獻

- [1] 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] 197-07 (1956).
- [2] R. Ruh, "Reaction of Zirconia and Titanium at Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [7] 301-06 (1963).
- [3] R. Ruh, N. M. Tallan, and H. A. Lipsitt, "Effect of Metal Additions on the Microstructure of Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [12] 632⁻³5 (1964).
- [4] A. Arias, "Thermal Shock Resistance of Zirconia with 15 mol% Titanium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [6] 334-8 (1966).
- [5] A. Arias, "Mechanism by which Metal Additions Improve the Thermal Shock Resistance of Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [6] 339-41 (1966).
- [6] C. L. Lin, D. Gan, and P. Shen, "Stabilization of Zirconia Sintered with Titanium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [8] 624-29 (1988).
- [7] L. D. Teng, F. M. Wang, and W. C. Li, "Thermodynamics and Microstructure of Ti-ZrO₂ Metal-ceramic Functionally Graded Materials," *Mater. Sci. Engng. A*, **293** 130-6 (2000).
- [8] L. D. Teng, W. C. Li, and F. M. Wang, "Effect of Ti Content on the Martensitic Transformation in Zirconia for Ti-ZrO₂ Composites," *J. Alloys Comp.*, **319** 228⁻³2 (2001).
- [9] Eugene. P. Lautenschlager and Peter Monaghan, "Titanium and Titanium Alloys as Dental Materials," *International Dental Journal*, [43] 245-531 (1993).
- [10] Molchanova. E. K., "Phase Diagrams of Titanium Alloys," [*Transl. of Atlas Diagram Soctoyaniya Titanovyk Splavov*], Israel Program for Scientific Translations, (1965).
- [11] O. Ruff, F. Ebert, and E. Anorg, "Allgem," *Chem.*, **9**, 60 (1929).

- [12]A. H. Heuer and L. W. Hobbs, "Advance in Ceramics," **3** 1-24 (1981).
- [13]R. C. Garvie, R. H. J. Hannink, and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature (London)*, **258** 703-4 (1975).
- [14]G. Economos and W. D. Kingery, "Metal-Ceramic Interactions:II, Metal Oxide Interfacial Reactions at Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** [12] 403-09 (1953).
- [15]B. C. Weber, W. M. Thompson, H. O. Bielstein, and M. A. Schwartz, "Ceramic Crucible for Melting Titanium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [11] 363-73 (1957).
- [16]R. F. Domagala, S. R. Lyon, and R. Ruh, "The Pseudobinary Ti-ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [11] 584-87 (1973).
- [17]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).
- [18]K. L. Lin and C. C. Lin, "Ti₂ZrO Phases Formed in the Titanium and Zirconia Interface after Reaction at 1550 °C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [5] 1268-72 (2005).
- [19]K. L. Lin and C. C. Lin, "Zirconia-Related Phases in the Zirconia/Titanium Diffusion Couple after Annealing at 1100°C to 1550°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [10] 2928-34 (2005).
- [20]K. L. Lin and C. C. Lin, "Reaction Between Titanium and Zirconia Powders During Sintering at 1500°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [7] 2220-25 (2007).
- [21]K. F. Lin and C. C. Lin, "Interfacial Reactions between Zirconia and Titanium," *Scr. Metall.*, **39** [10] 1333-38 (1998).

[22]R. Ruh and H. J. Garrett, "Nonstoichiometry of ZrO₂ and Its Relation to Tetragonal-Cubic Inversion in ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** [5] 257-61 (1967).



表 1 試片成分

試片	成分比例	燒結條件
10T90Z	10 mol % Ti + 90 mol % ZrO ₂	1500°C / 1 h / 1 x 10 ⁻³ atm 1500°C / 1 h / 5 x 10 ⁻¹ atm 1500°C / 1 h / 1 atm
30T70Z	30 mol % Ti + 70 mol % ZrO ₂	1500°C / 1 h / 1 x 10 ⁻³ atm 1500°C / 1 h / 5 x 10 ⁻¹ atm 1500°C / 1 h / 1 atm
50T50Z	50 mol % Ti + 50 mol % ZrO ₂	1500°C / 1 h / 1 x 10 ⁻³ atm 1500°C / 1 h / 5 x 10 ⁻¹ atm 1500°C / 1 h / 1 atm
70T30Z	70 mol % Ti + 30 mol % ZrO ₂	1500°C / 1 h / 1 x 10 ⁻³ atm 1500°C / 1 h / 5 x 10 ⁻¹ atm 1500°C / 1 h / 1 atm
90T10Z	90 mol % Ti + 10 mol % ZrO ₂	1500°C / 1 h / 1 x 10 ⁻³ atm 1500°C / 1 h / 5 x 10 ⁻¹ atm 1500°C / 1 h / 1 atm

表 2 線性收縮率(a)，理論粉末密度(ρ_a)，理論密度與燒結前相對密度比(ρ_{rg})，燒結後密度(ρ_b)，理論密度與燒結後相對密度比(ρ_{rb})

試片		a (%)	ρ_a (g/cm ³)	ρ_{rg} (%)	ρ_b (g/cm ³)	ρ_{rb} (%)
10T90Z	1×10^{-3} atm	15.85	5.02	54	4.54	90
	5×10^{-1} atm	16.84		55	4.79	95
	1 atm	16.57		56	4.80	96
30T70Z	1×10^{-3} atm	11.03	4.64	60	3.96	85
	5×10^{-1} atm	10.43		64	4.13	89
	1 atm	9.45		64	4.01	86
50T50Z	1×10^{-3} atm	7.42	4.57	65	3.76	82
	5×10^{-1} atm	4.99		61	3.26	71
	1 atm	-0.32		71	3.20	70
70T30Z	1×10^{-3} atm	2.57	4.27	68	3.13	74
	5×10^{-1} atm	0.85		63	3.48	82
	1 atm	-4.68		83	3.09	72
90T10Z	1×10^{-3} atm	-1.32	4.06	78	3.04	75
	5×10^{-1} atm	-2.31		74	2.79	69
	1 atm	-8.07		93	2.98	74

表 3 不同鈦含量在不同真空度下燒結後 XRD 及 TEM 下觀察的生成相與結構

鈦含量 (mol%)	真空度	XRD		TEM	
		生成相	結構	生成相	結構
Ti mol% \leq 30 mol%	1×10^{-3} atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ ZrO/TiO	monoclinic/tetragonal cubic/cubic	$t\text{-ZrO}_2$ TiO	tetragonal cubic
	5×10^{-1} atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ TiO	monoclinic/tetragonal cubic	$t\text{-ZrO}_2$ TiO(N)	tetragonal cubic
	1 atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ TiO_2	monoclinic/tetragonal tetragonal	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ TiN/TiO_2	monoclinic/tetragonal cubic/tetragonal
$30 \text{ mol\%} <$ $\text{Ti mol\%} < 70 \text{ mol\%}$	1×10^{-3} atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ $\alpha\text{-Ti}/\text{TiO}$	monoclinic/tetragonal hexagonal/cubic	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ $\alpha\text{-Ti}$	monoclinic/tetragonal hexagonal
	5×10^{-1} atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ TiO	monoclinic/tetragonal cubic	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ TiO(N)	monoclinic/tetragonal cubic
	1 atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ TiO/TiO_2	monoclinic/tetragonal cubic/tetragonal	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ TiN	monoclinic/tetragonal cubic
Ti mol% \geq 70 mol%	1×10^{-3} atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ $c\text{-ZrO}_2/\alpha\text{-Ti}$	monoclinic/tetragonal cubic/hexagonal	$t\text{-ZrO}_2/c\text{-ZrO}_2$ $\alpha\text{-Ti}/\text{Ti}_2\text{ZrO}$	tetragonal/cubic hexagonal/orthorhombic
	5×10^{-1} atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ $c\text{-ZrO}_2/\alpha\text{-Ti}/\text{TiO}$	monoclinic/tetragonal cubic/hexagonal/cubic	$t\text{-ZrO}_2$ TiO(N)	tetragonal cubic
	1 atm	$m\text{-ZrO}_2/t\text{-ZrO}_2$ $\alpha\text{-Ti}/\text{TiO}/\text{TiO}_2$	monoclinic/tetragonal hexagonal/cubic/tetragonal	$t\text{-ZrO}_2$ TiN	tetragonal cubic

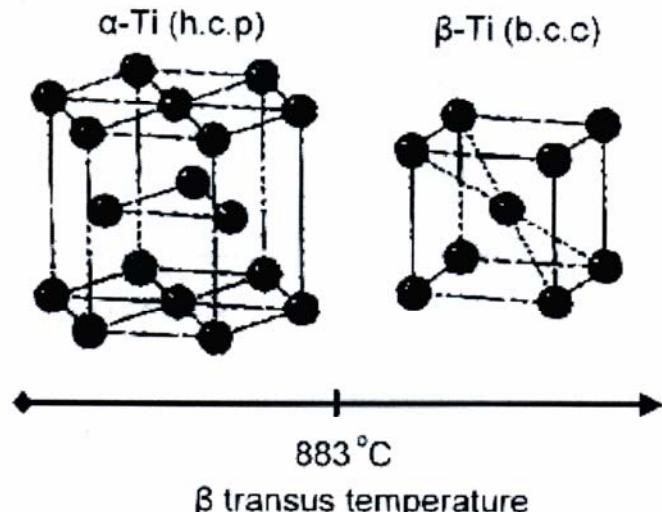


圖 2-1 純鈦之異構物晶體結構圖

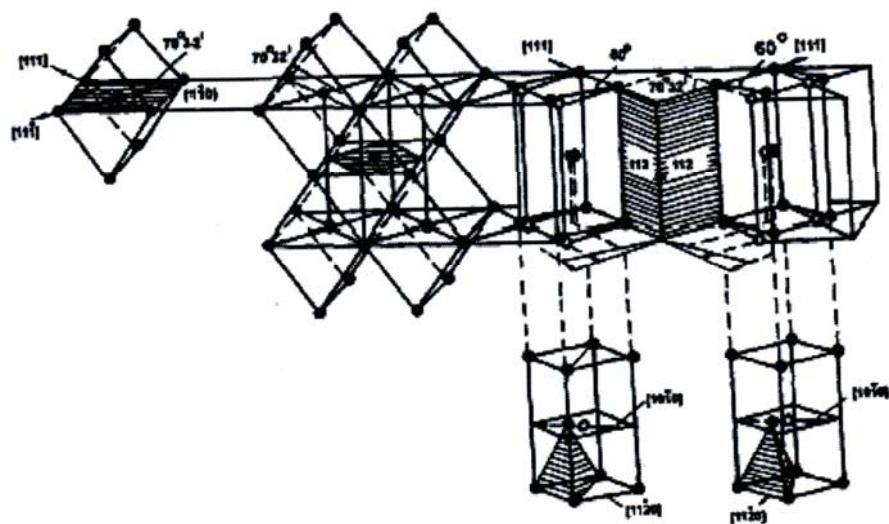


圖 2-2 鈦由 β 相轉變為 α 相之晶體結構圖

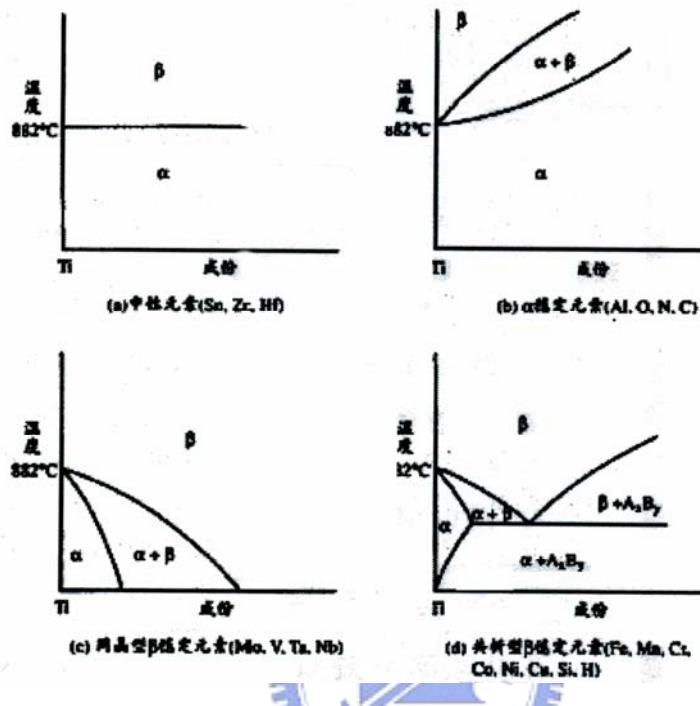


圖 2-3 合金元素對鈦結晶之影響

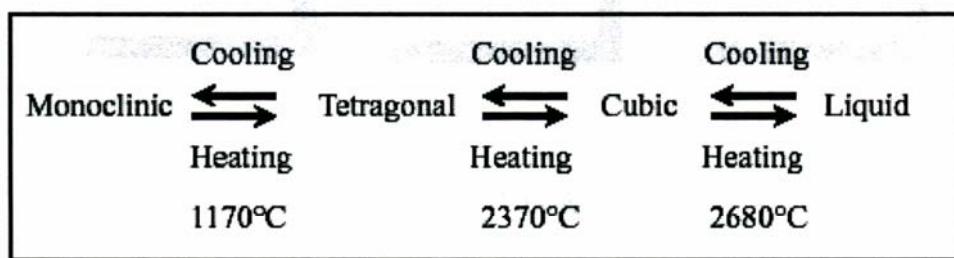


圖 2-4 氧化鋯之相變化流程圖

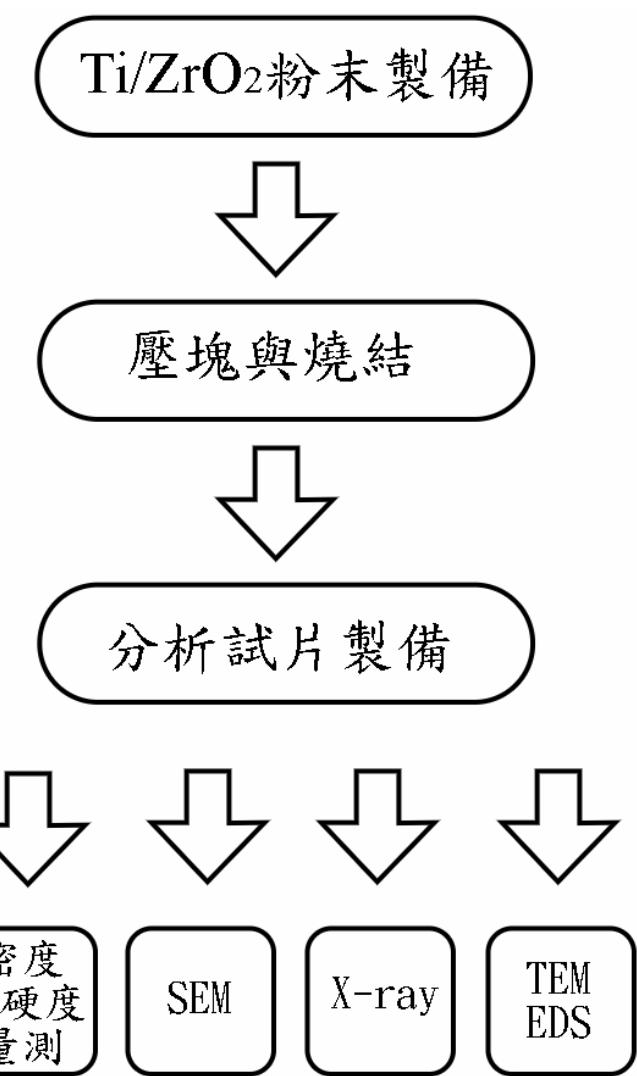


圖 3-1 實驗流程圖

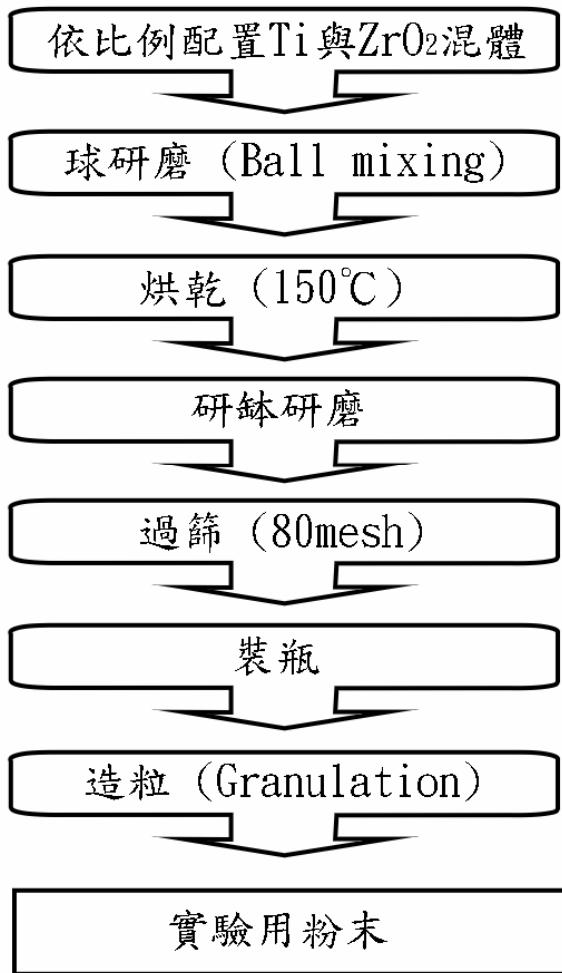


圖 3-2 Ti 與 ZrO₂ 粉末製備流程圖

Ti 90T10Z 70T30Z 50T50Z 30T70Z 10T90Z ZrO₂

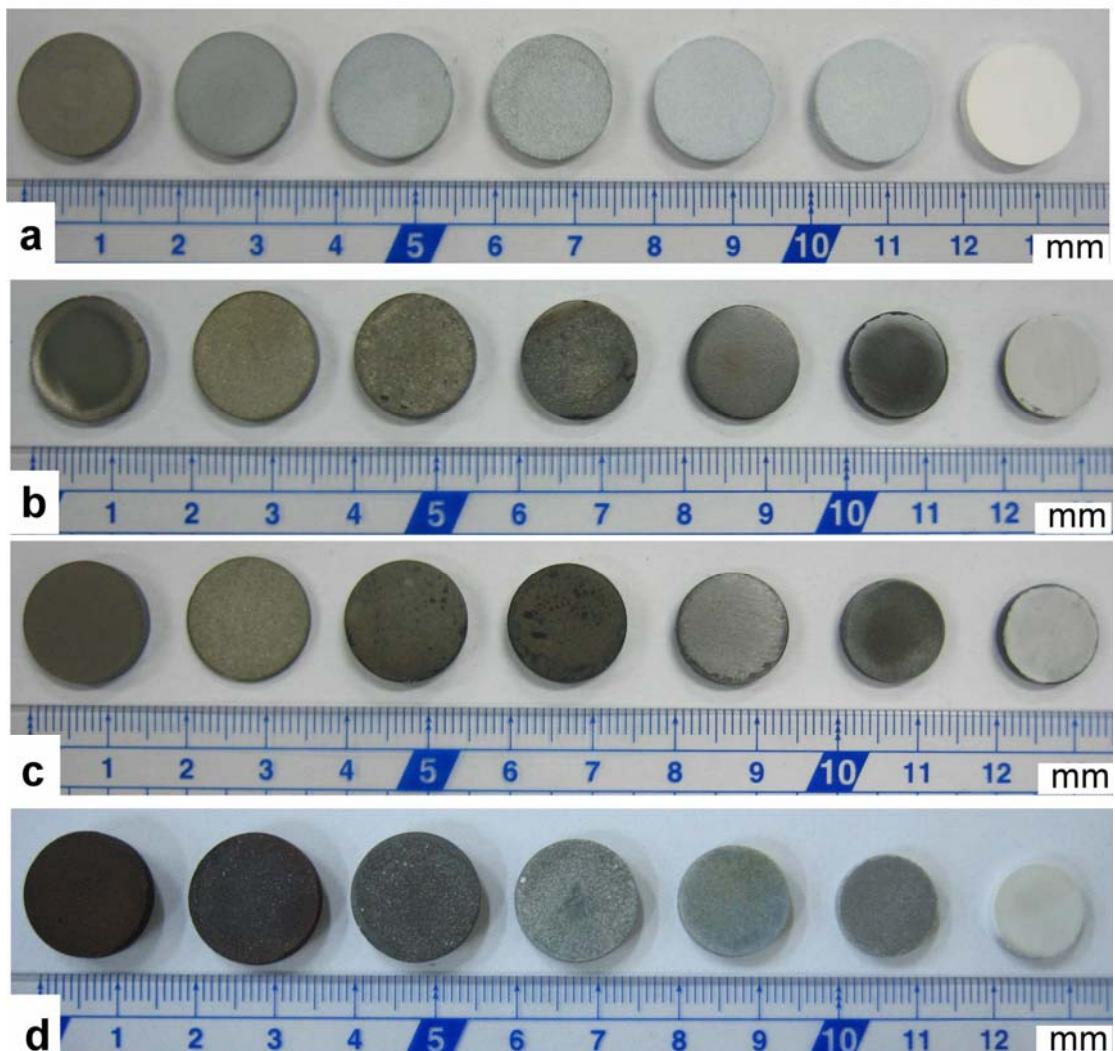


圖 4-1 (a)燒結前試片外觀；(b)在 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C} / 1\text{h}$ 燒結後試片外觀；(c)在 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C} / 1\text{h}$ 燒結後試片外觀；(d)在 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C} / 1\text{h}$ 燒結後試片外觀。

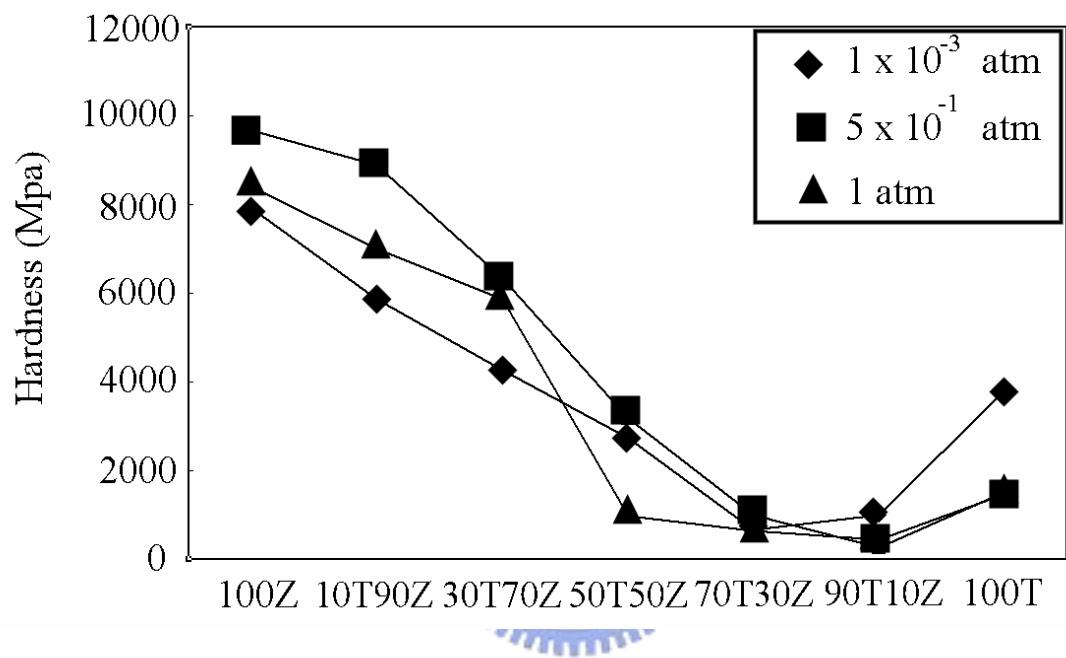


圖 4-2 各成分試片在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後的維克式硬度。

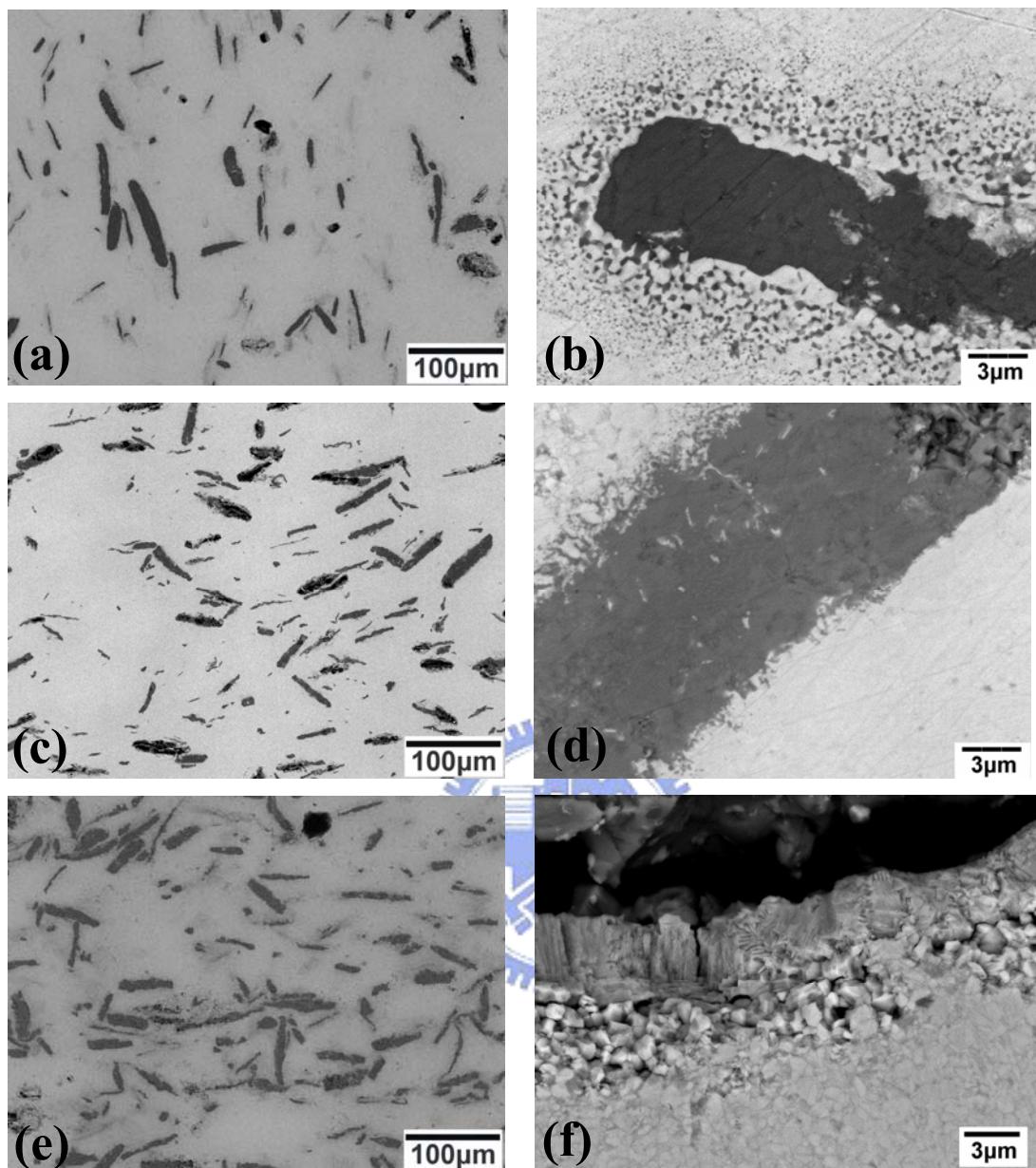


圖 4-3 (a) 及 (b) 為試片 10T/90Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之背向散射電子影像(BEI)；(c)及(d)為試片 10T/90Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI；(e)及(f)為試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。

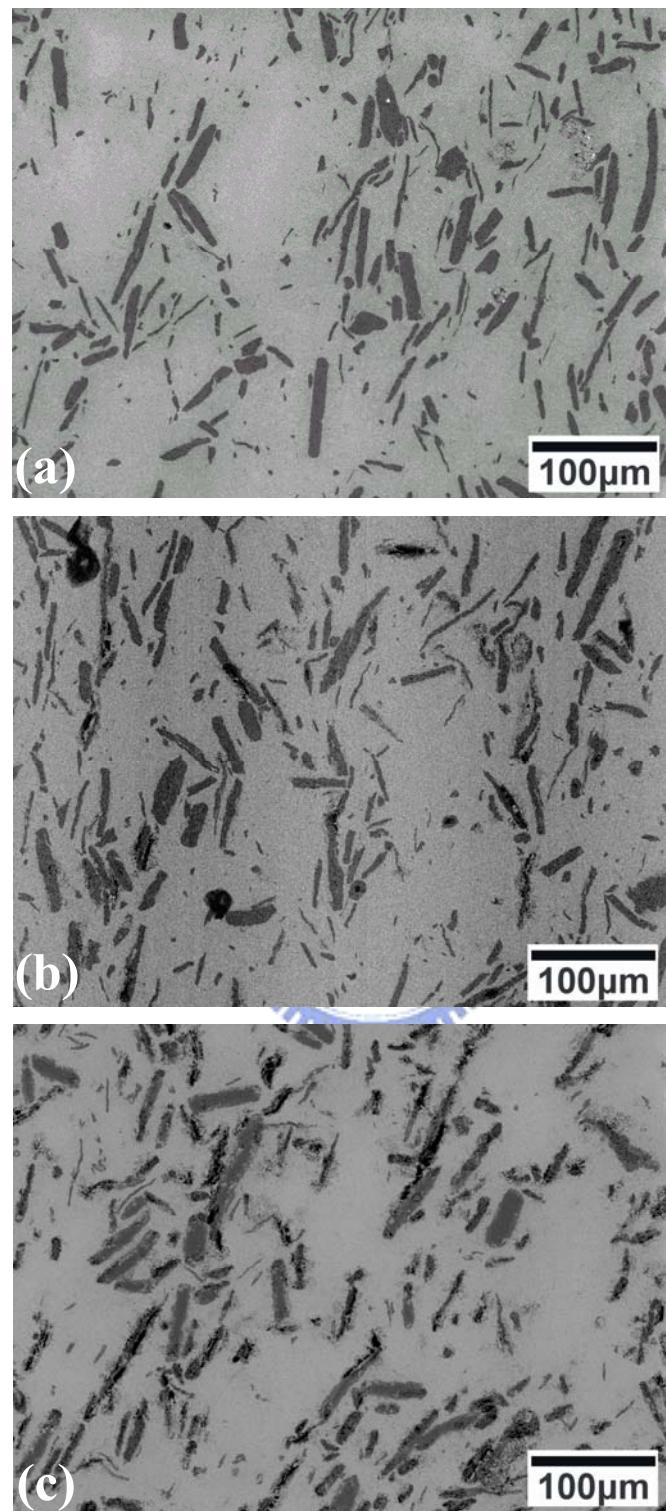


圖 4-4 (a)試片 30T/70Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI; (b) 試片 30T/70Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI；(c) 試片 30T/70Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。

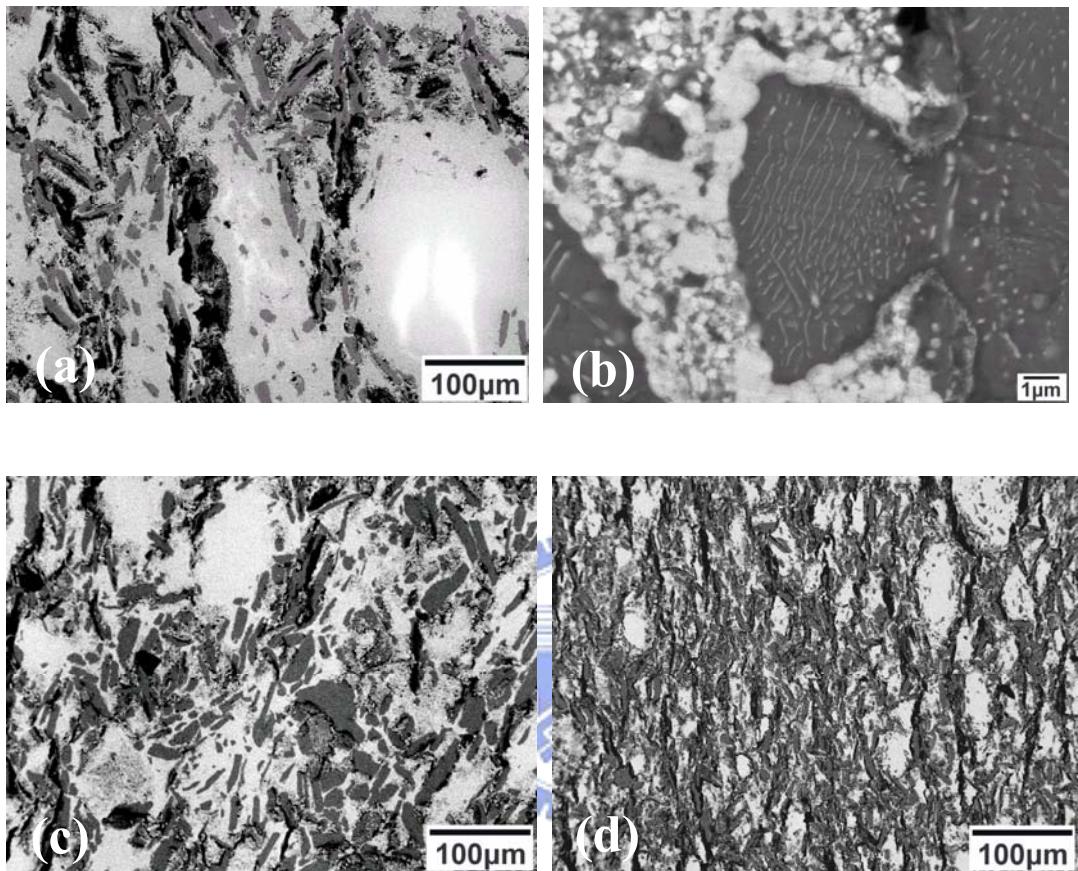


圖 4-5 (a) 及 (b) 試片 50T/50Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI；(c) 試片 50T50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI；(d) 試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。

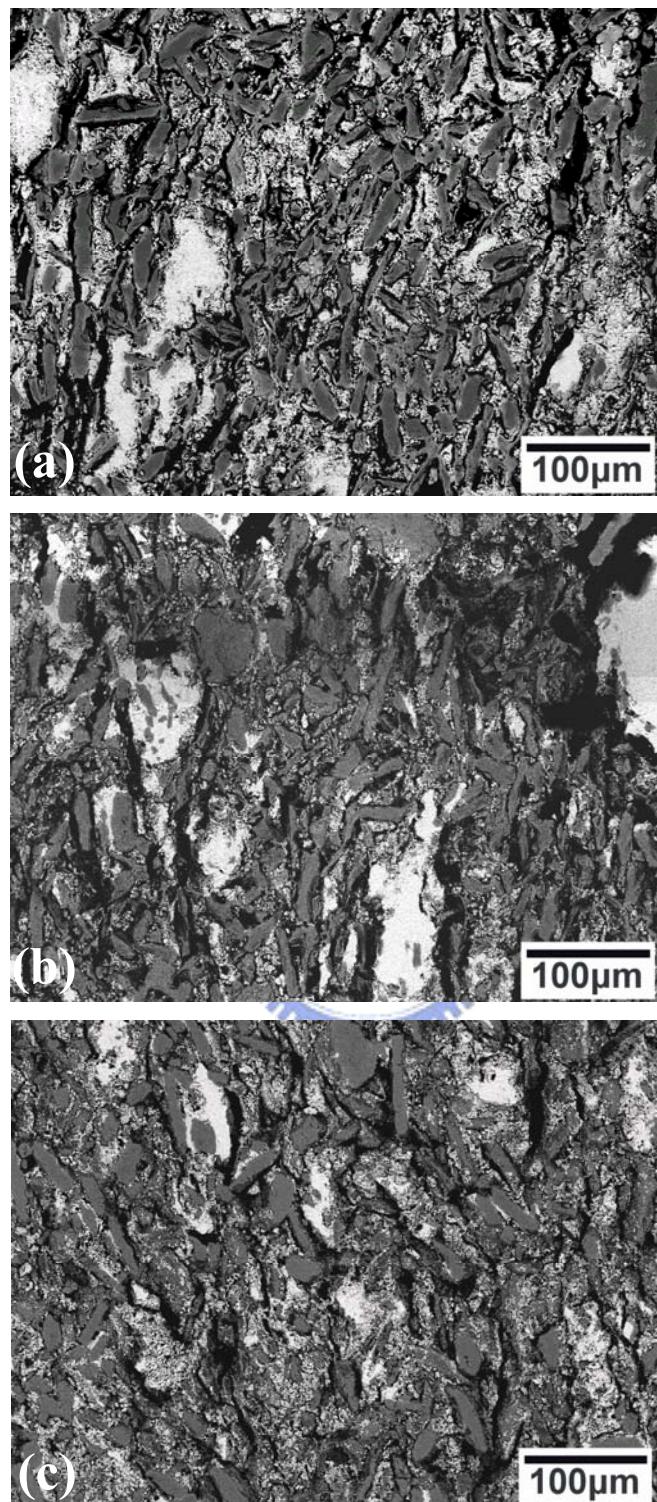


圖 4-6 (a)試片 70T/30Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI;(b)試片 70T/30Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI；(c)試片 70T/30Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。

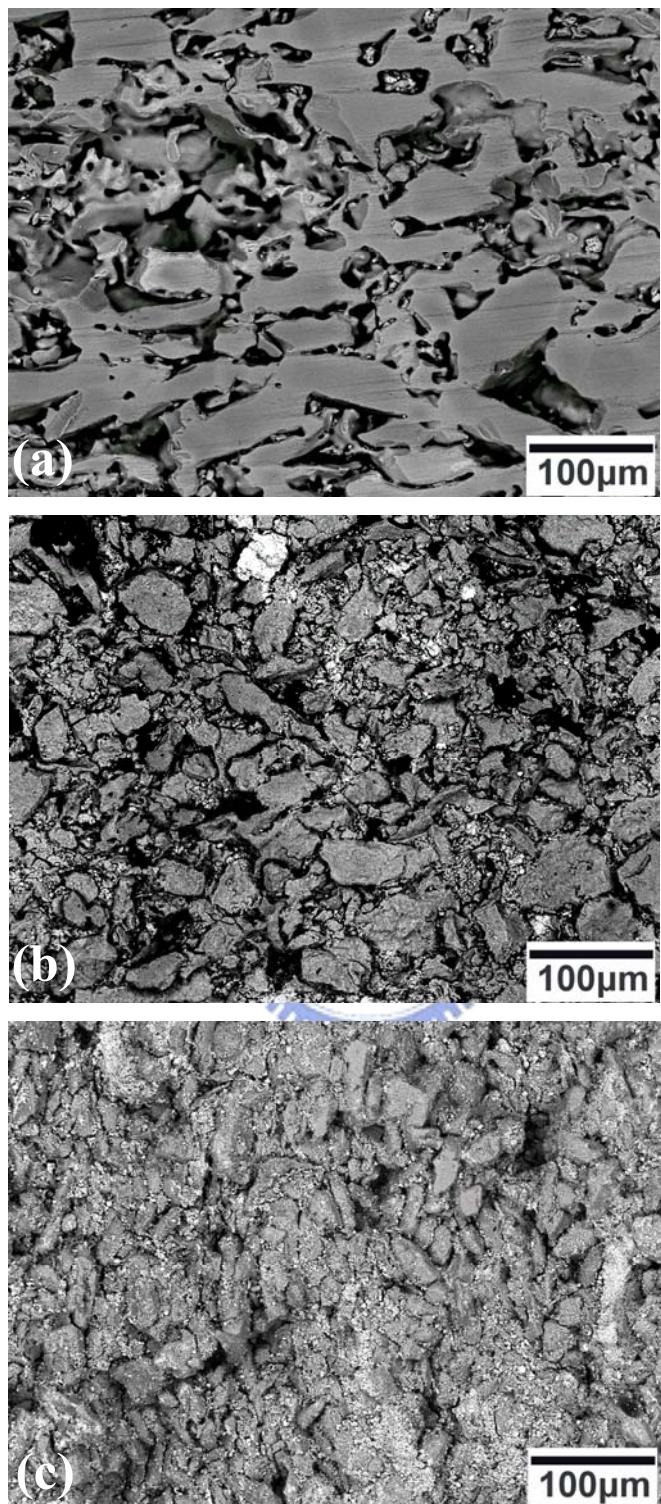


圖 4-7 (a)試片 90T/10Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI；(b)試片 90T/10Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C} / 1\text{h}$ 燒結後之 BEI；(c)試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 燒結後之 BEI。

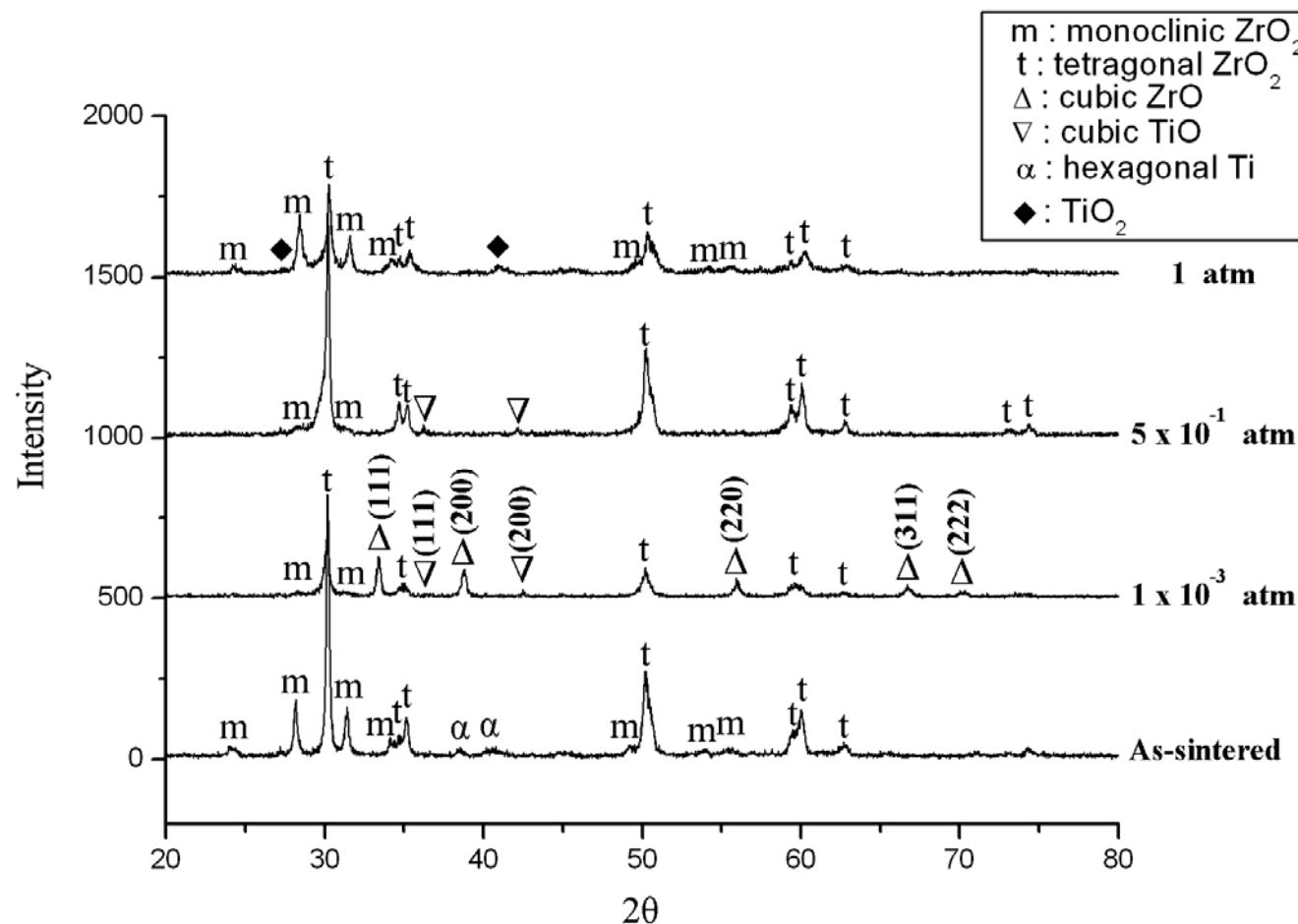


圖 4-8 試片 10T/90Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。

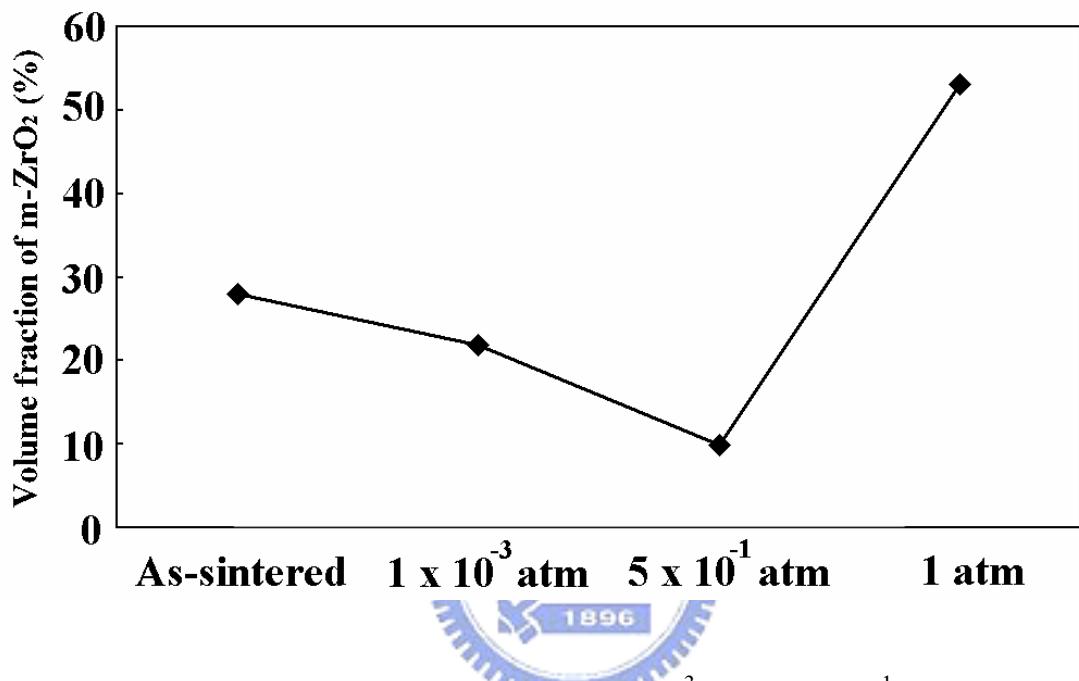


圖 4-9 試片 10T/90Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 烧結後 m-ZrO₂ 的體積比。

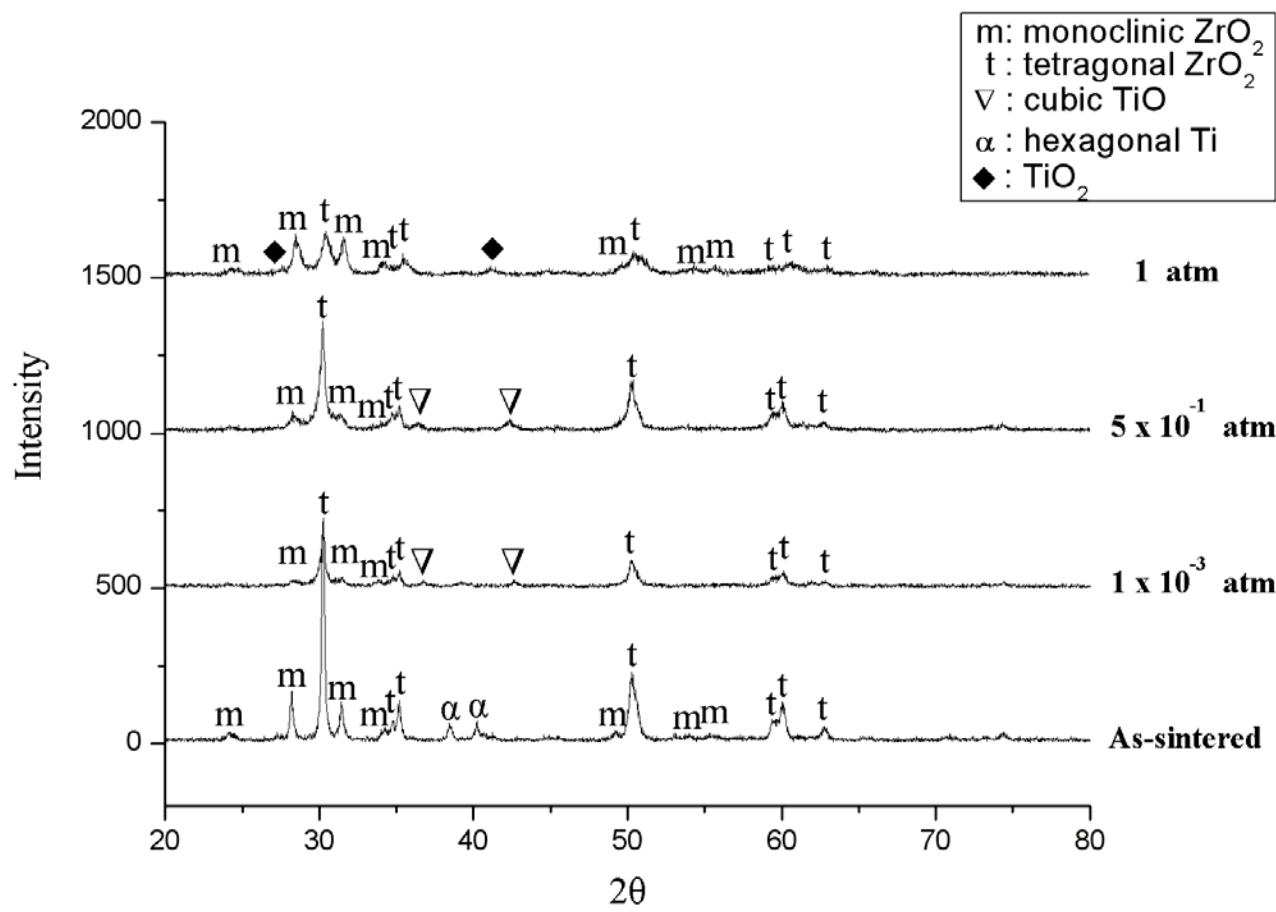


圖 4-10 試片 30T/70Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 烧結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。

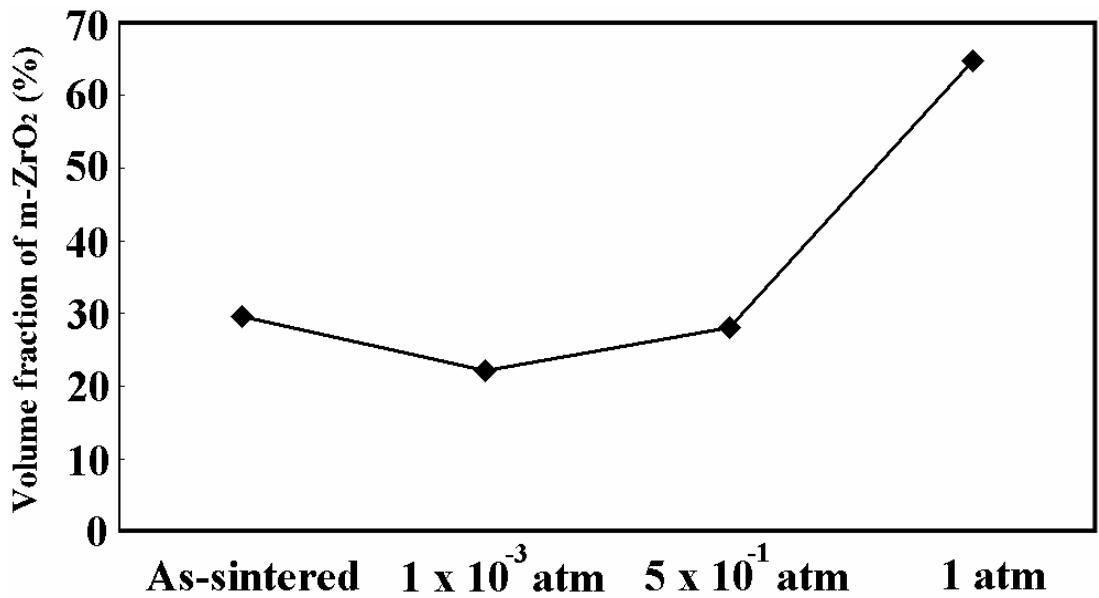


圖 4-11 試片 30T/70Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後 m-ZrO₂ 的體積比。

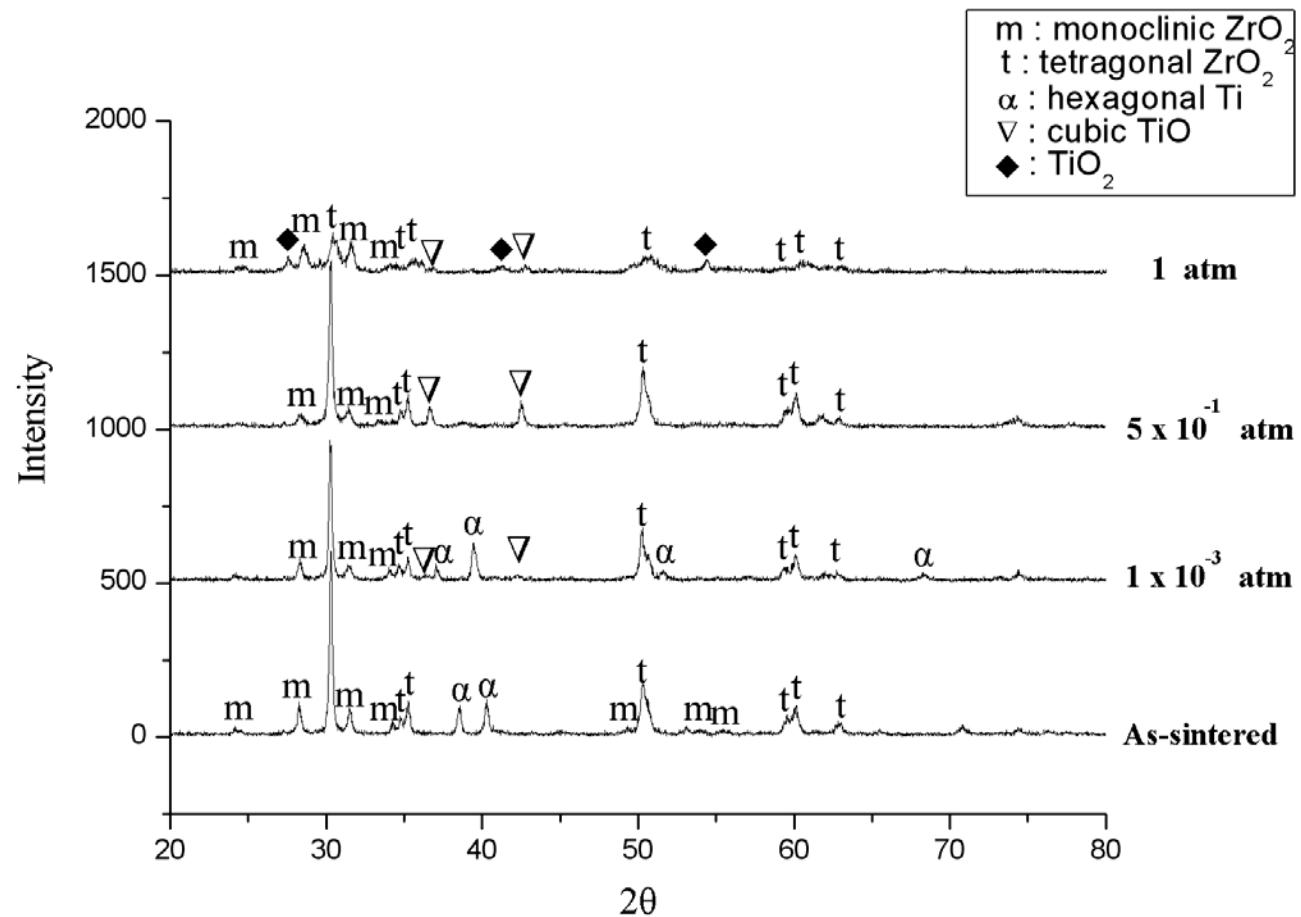


圖 4-12 試片 50T/50Z 在 $1 \times 10^{-3} \text{ atm}$ 、 $5 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 及 1 atm 下，經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 烧結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。

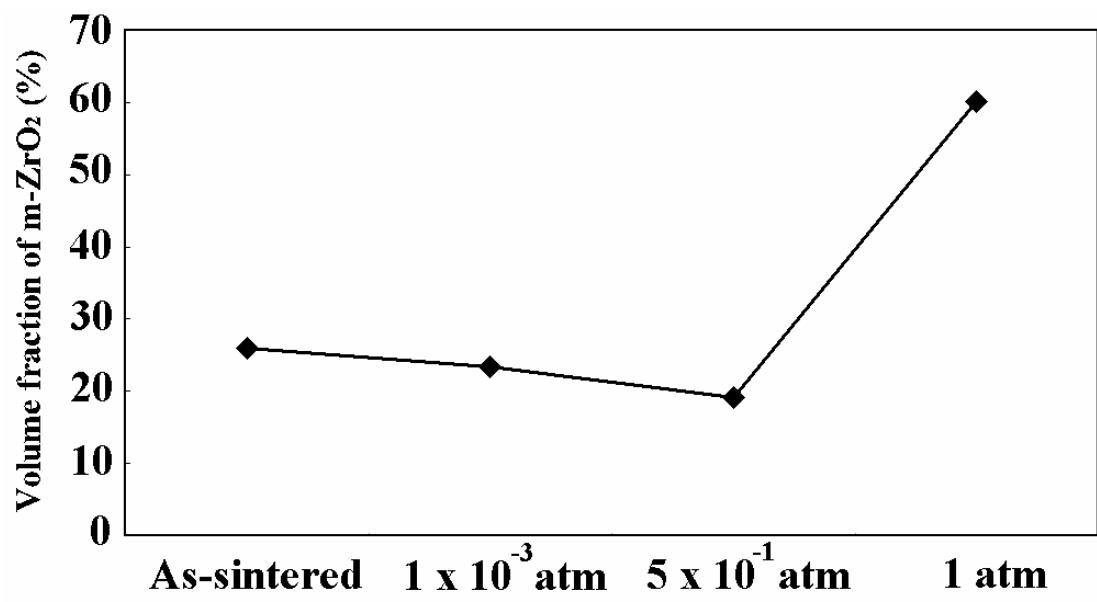


圖 4-13 試片 50T/50Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 烧結後 m-ZrO₂ 的體積比。

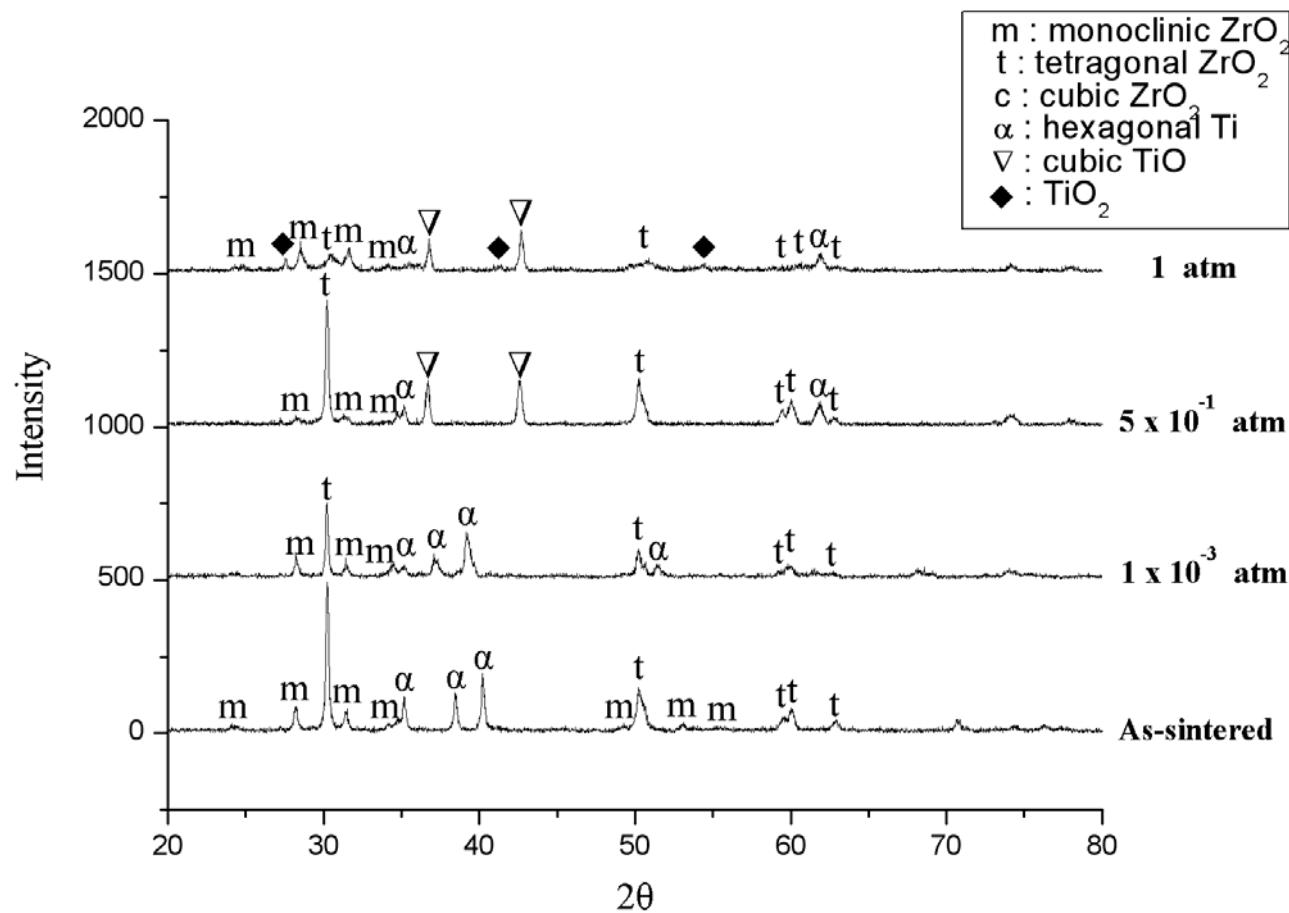


圖 4-14 試片 70T/30Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 烧結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。

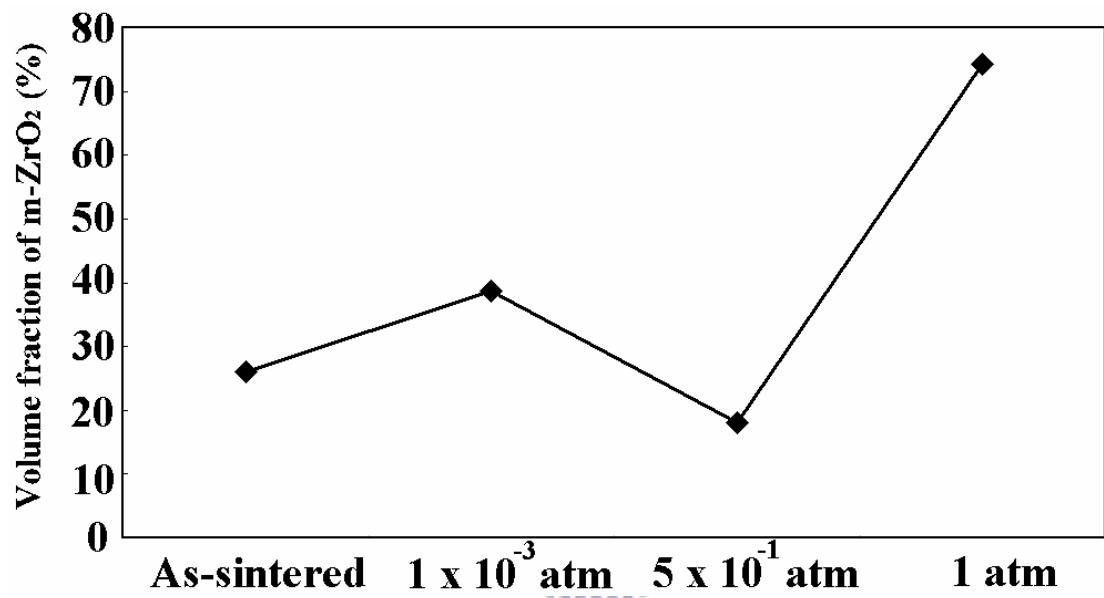


圖 4-15 試片 70T/30Z 在 as-sintered、 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下經過 1500°C/1h 燒結後 m-ZrO₂ 的體積比。

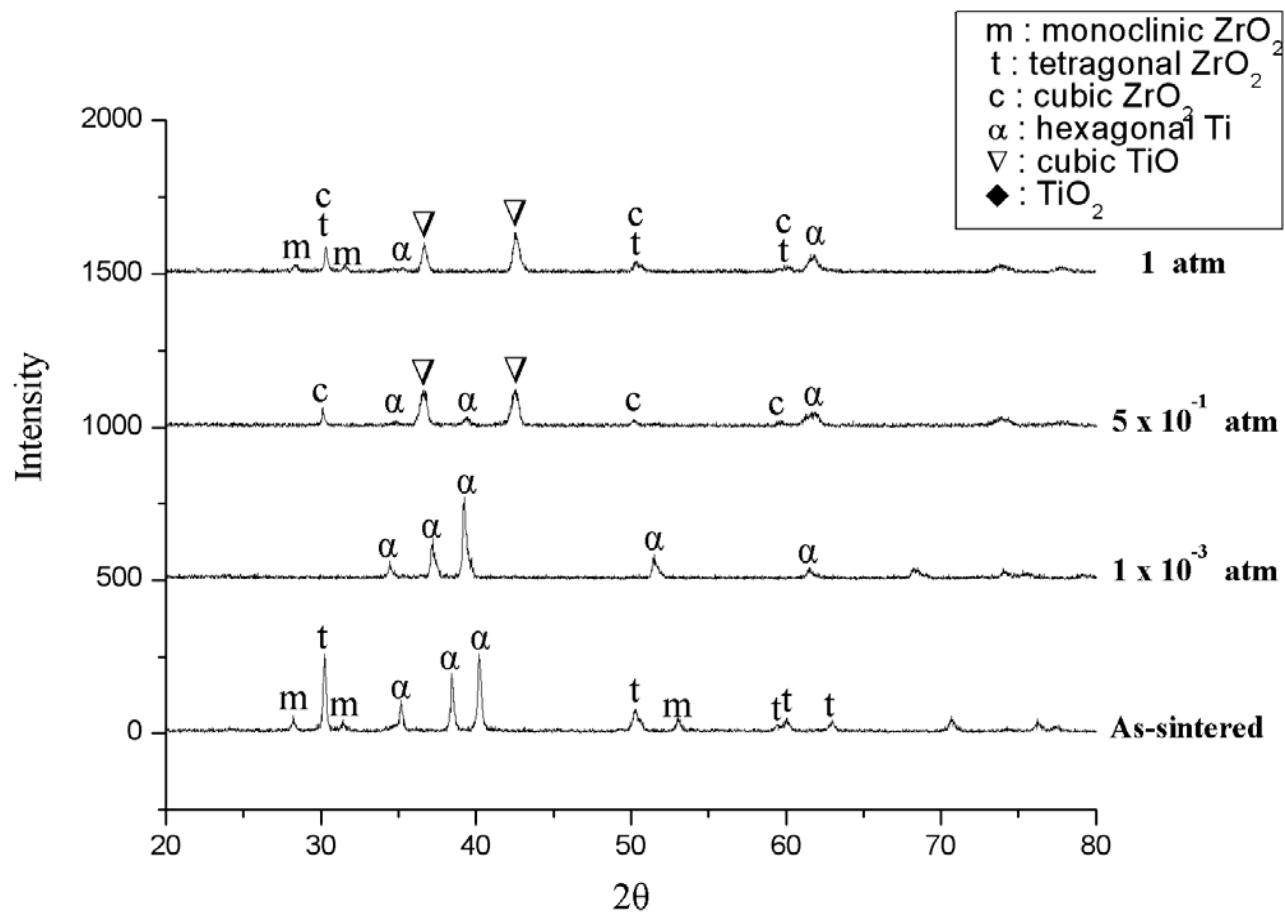


圖 4-16 試片 90T/10Z 在 1×10^{-3} atm、 5×10^{-1} atm 及 1 atm 下，經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 烧結後以及燒結前(As-sintered)之 X-ray 繞射圖。

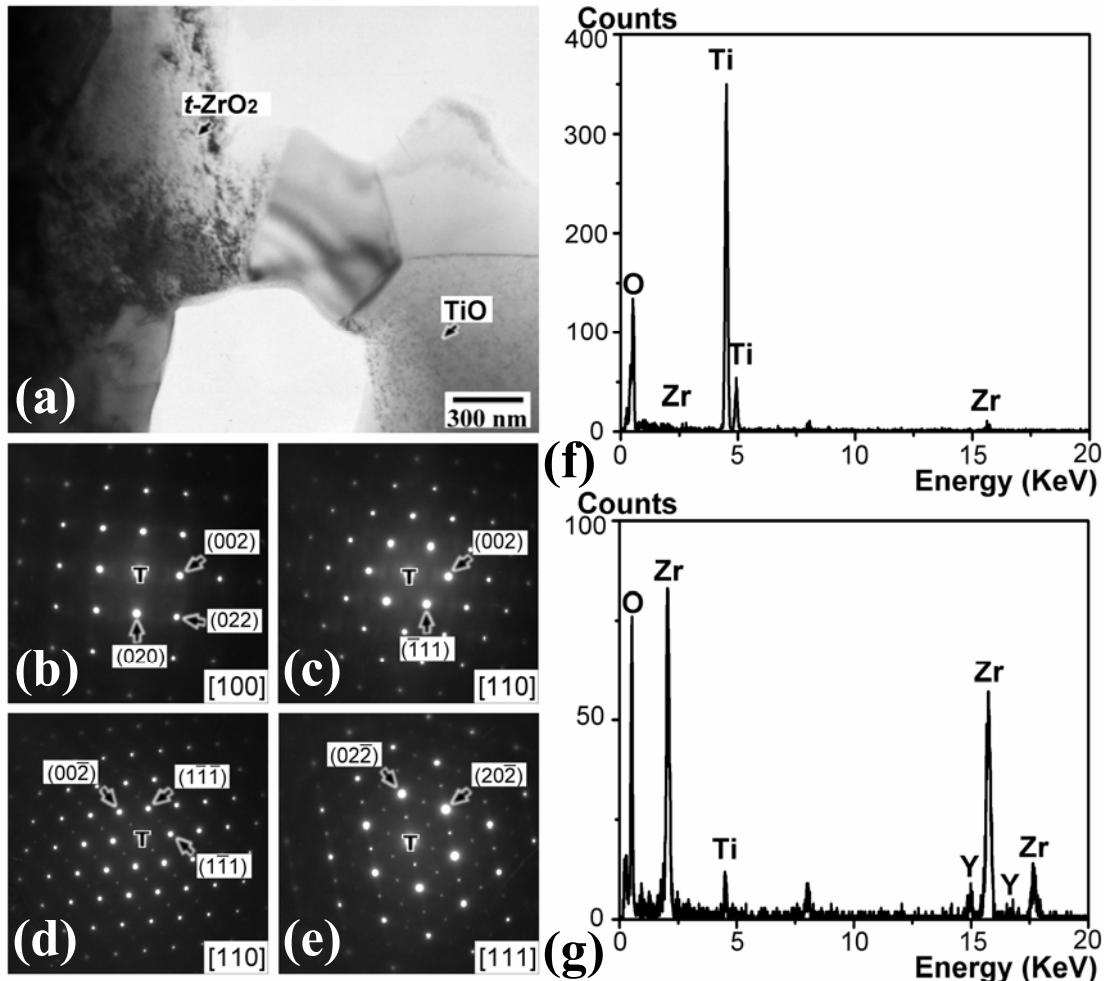


圖 4-17(a)試片 10T/90Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 热處理後 $t\text{-ZrO}_2$ 和 TiO 的明視野像;(b) TiO 之 SADP, Z.A.=[100];(c) TiO 之 SADP , Z.A.=[110] ; (d) $t\text{-ZrO}_2$ 之 SADP , Z.A.=[110] ; (e) $t\text{-ZrO}_2$ 之 SADP , Z.A.=[111] ; (f) TiO 之 EDS 分析光譜 ;(g) $t\text{-ZrO}_2$ 之 EDS 分析光譜 。

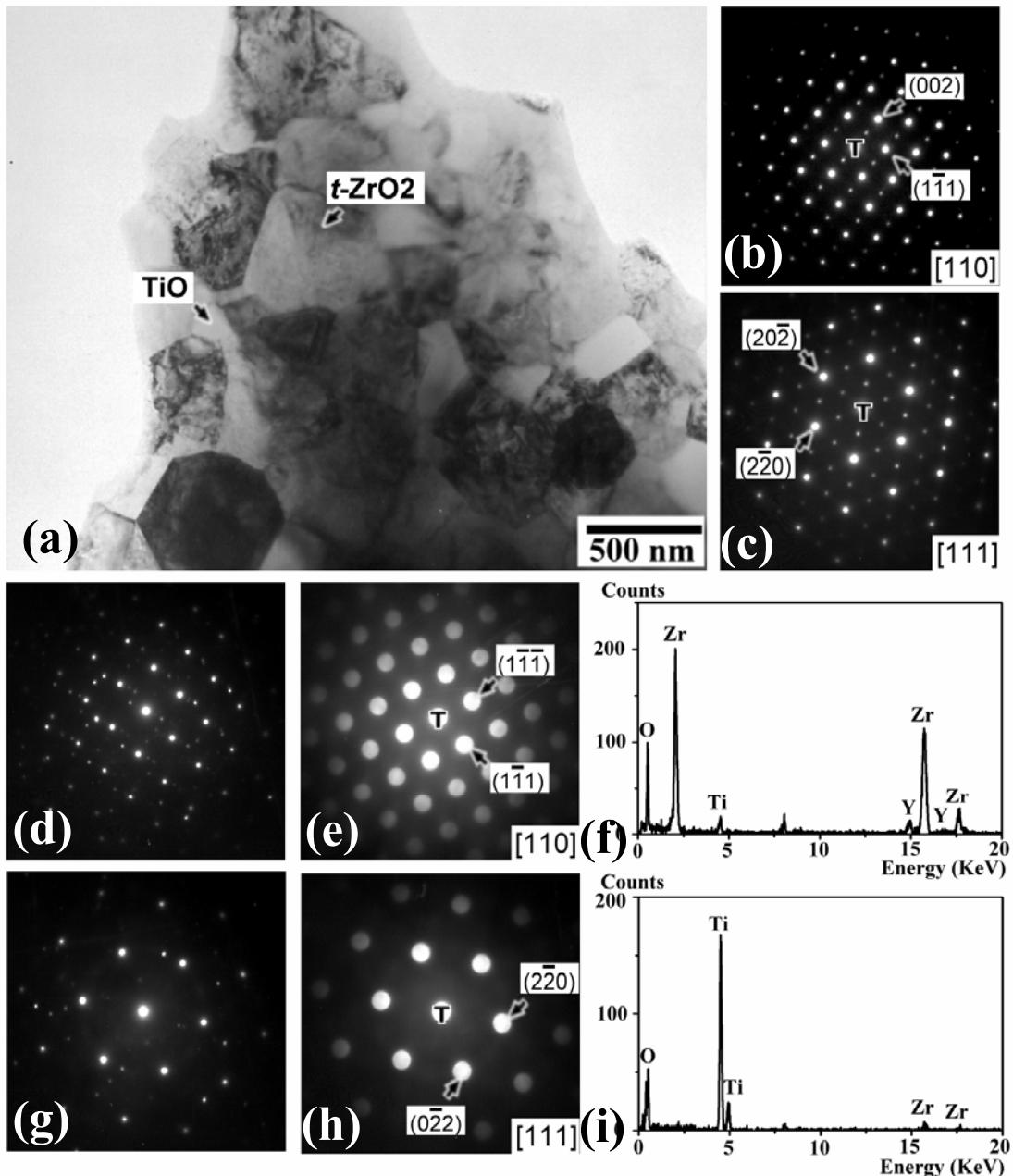


圖 4-18(a)試片 30T/70Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 t-ZrO_2 和 TiO 的明視野像；(b) t-ZrO_2 之 SADP，Z.A.=[110]；(c) t-ZrO_2 之 SADP，Z.A.=[111]；(d) TiO 之 SADP，Z.A.=[110]；(e) TiO 之 micro-diffraction pattern，Z.A.=[110]；(f) t-ZrO_2 之 EDS 分析光譜；(g) TiO 之 SADP，Z.A.=[111]；(h) TiO 之 micro-diffraction pattern，Z.A.=[111]；(i) TiO 的 EDS 分析光譜。

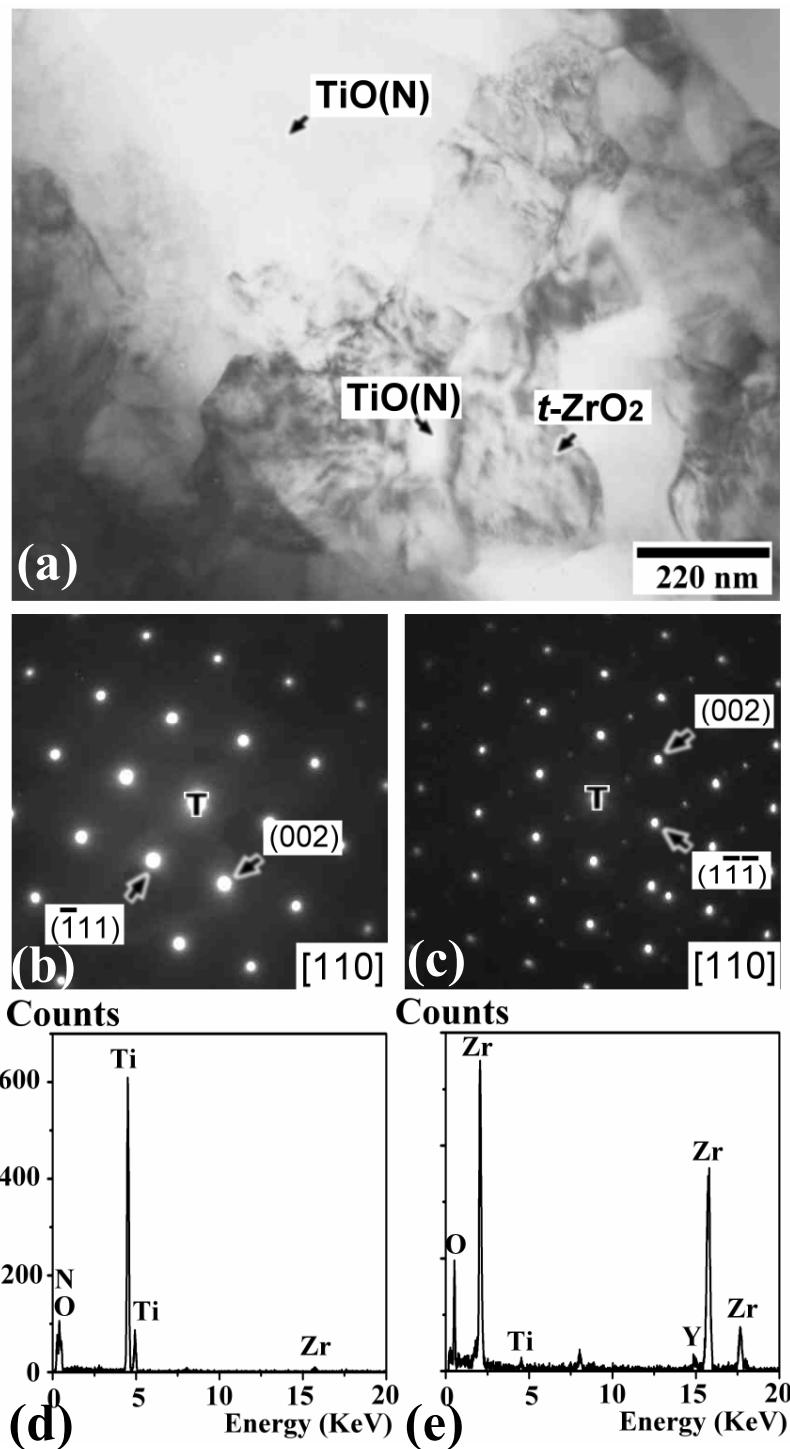


圖 4-19(a) 試片 30T/70Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 $t\text{-}\text{ZrO}_2$ 和 $\text{TiO}(\text{N})$ 的明視野像；(b) $\text{TiO}(\text{N})$ 之 SADP，Z.A.=[110]；(c) $t\text{-}\text{ZrO}_2$ 之 SADP，Z.A.=[110]；(d) $\text{TiO}(\text{N})$ 之 EDS 分析光譜；(e) $t\text{-}\text{ZrO}_2$ 之 EDS 分析光譜。

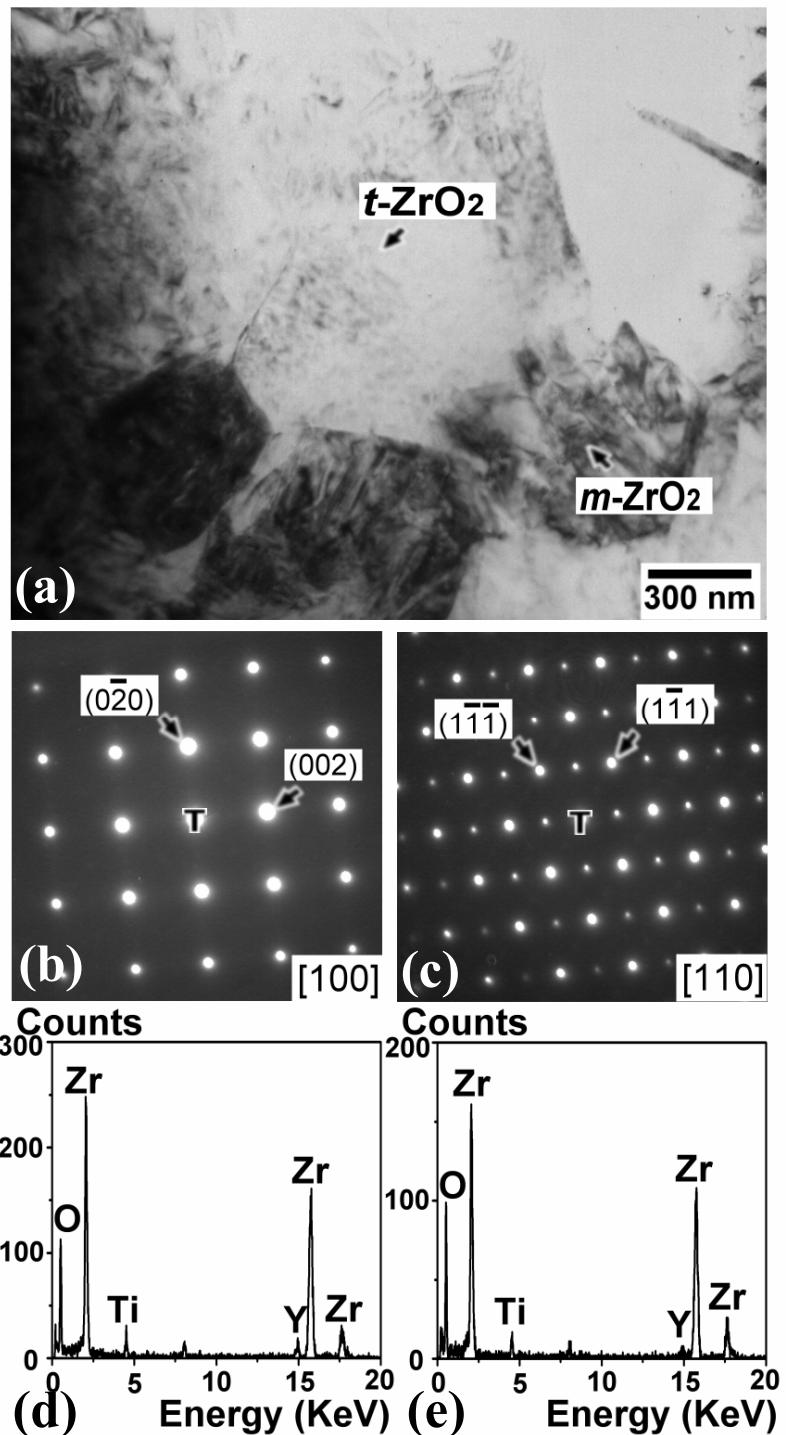


圖 4-20(a) 試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 的明視野像；(b) $t\text{-ZrO}_2$ 之 SADP，Z.A.=[100]；(c) $t\text{-ZrO}_2$ 之 SADP, Z.A.=[110]；(d) $t\text{-ZrO}_2$ 之 EDS 分析光譜；(e) $m\text{-ZrO}_2$ 之 EDS 分析光譜。

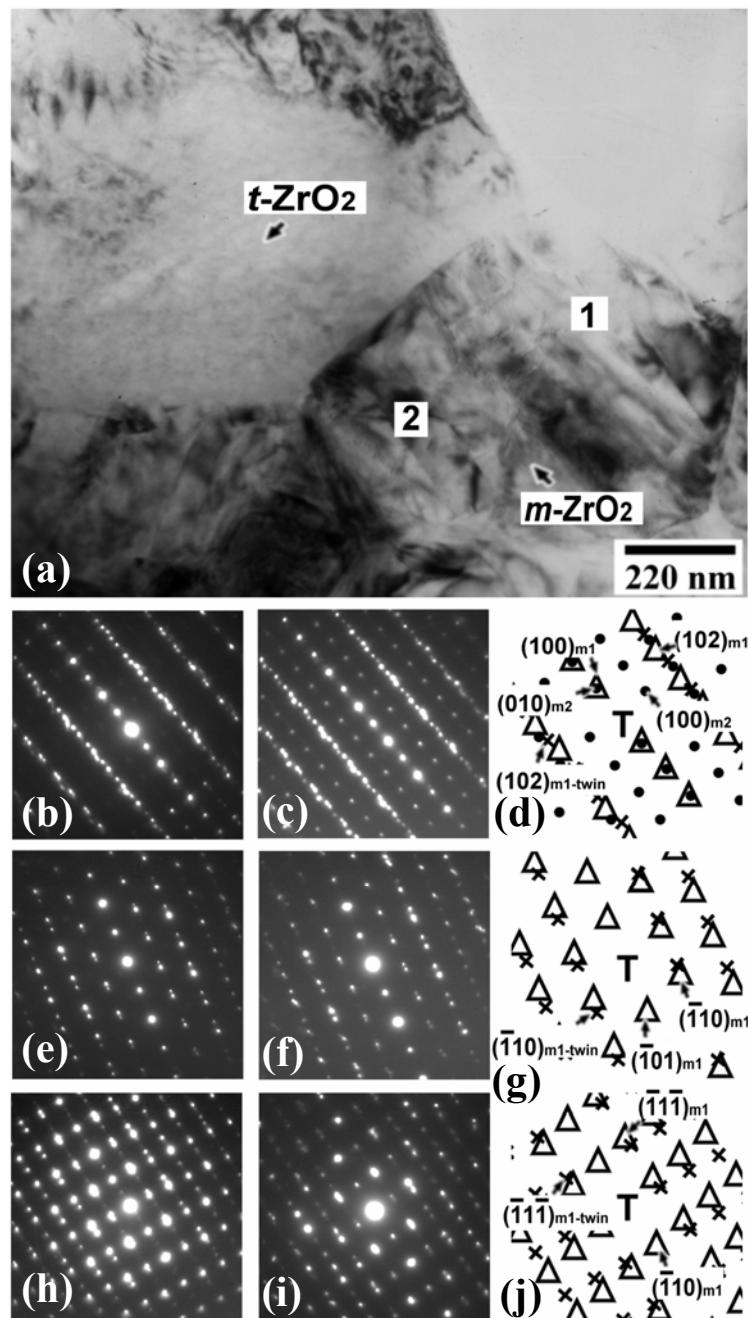


圖 4-21(a)試片 10T/90Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 的明視野像；(b) $m\text{-ZrO}_2$ (區域“1”)之 SADP，Z.A.=[010]；(c) $m\text{-ZrO}_2$ (區域“2”)之 SADP，Z.A.=[010]m//[001]m；(d) 繪製 4-21(c)之 SADP，Z.A.=[010]m // [001]m；(e) $m\text{-ZrO}_2$ (區域“1”)之 SADP，Z.A.=[111]；(f) $m\text{-ZrO}_2$ (區域“2”)之 SADP，Z.A.=[111]；(g) 繪製 4-21(e)之 SADP, Z.A.=[111]; (h) $m\text{-ZrO}_2$ (區域“1”)之 SADP, Z.A.=[110]；(i) $m\text{-ZrO}_2$ (區域“2”)之 SADP，Z.A.=[110]；(j) 繪製 4-21(i)之 SADP，Z.A.=[110]。

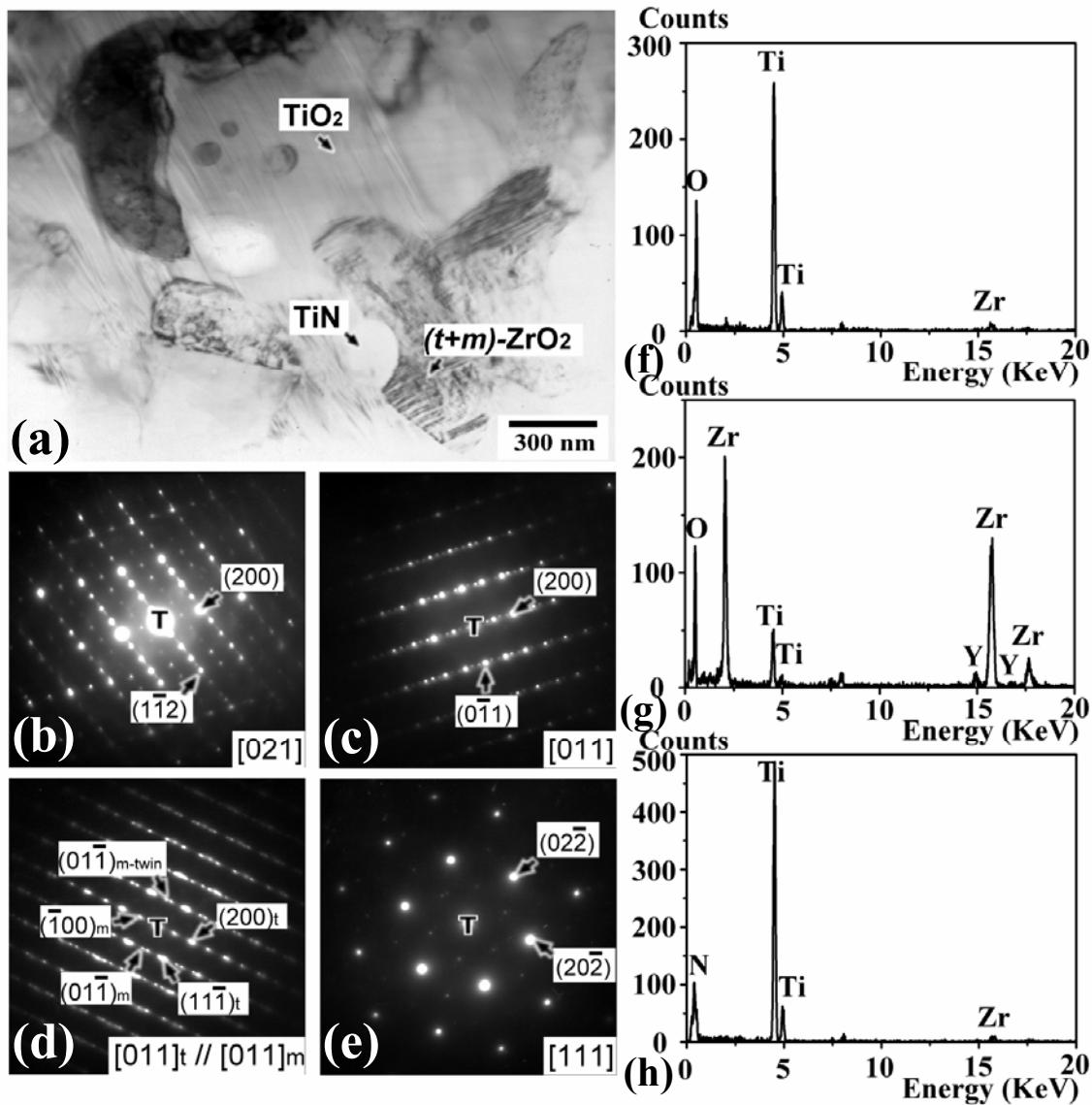


圖 4-22(a) 試片 30T/70Z 在真空度 1 atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 $(t+m)\text{-ZrO}_2$ 、 TiO_2 和 TiN 的明視野像；(b) TiO_2 之 SADP, Z.A.=[021]；(c) TiO_2 之 SADP, Z.A.=[011]；(d) $(t+m)\text{-ZrO}_2$ 之 SADP, Z.A.=[011] $_t // [011]_m$ ；(e) TiN 之 SADP, Z.A.=[011]；(f) TiO_2 之 EDS 分析光譜；(g) $t\text{-ZrO}_2$ 之 EDS 分析光譜；(h) TiN 之 EDS 分析光譜。

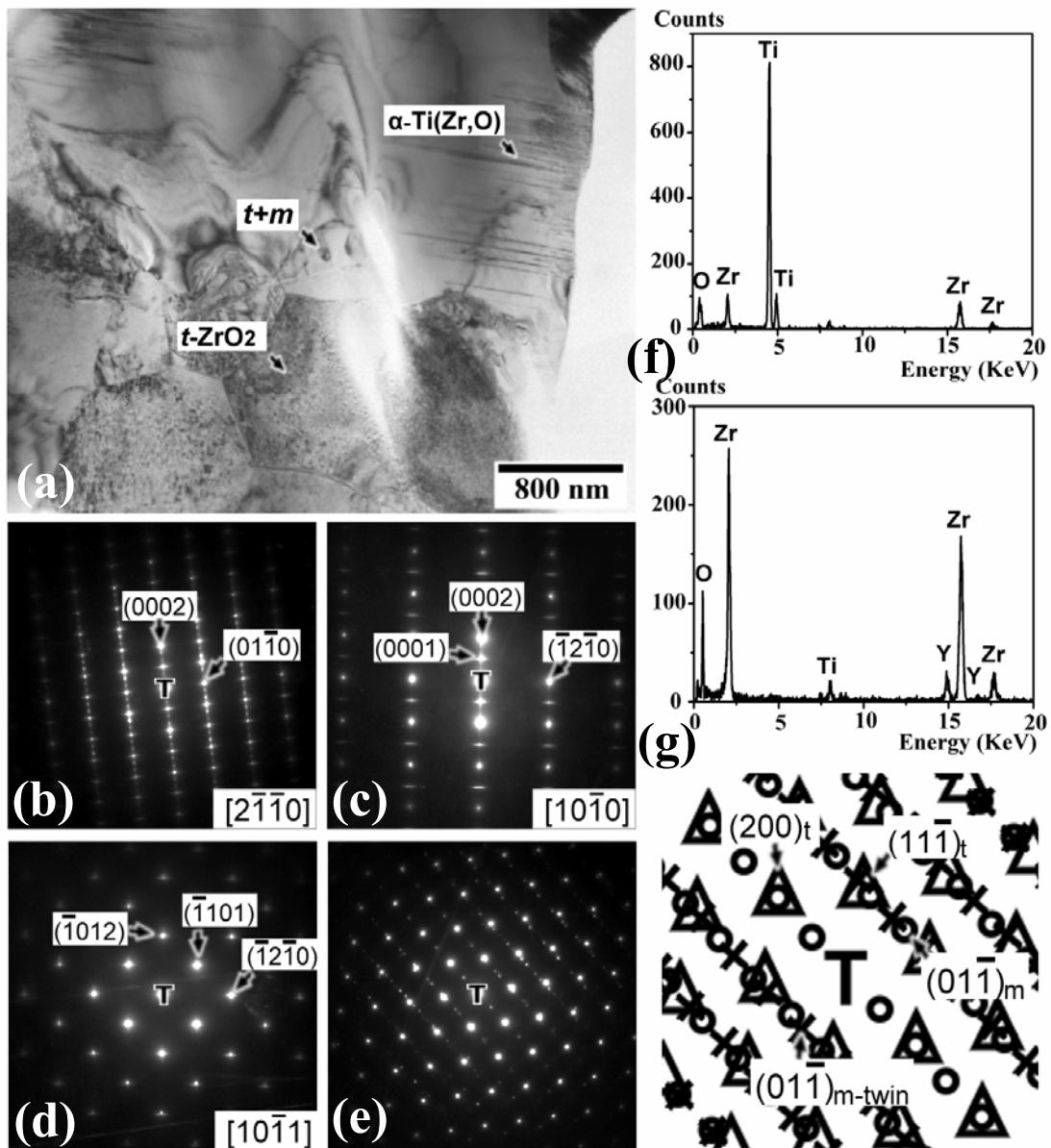


圖 4-23 試片 50T/50Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後(a)t-ZrO₂、α-Ti(Zr,O)和(t+m)-ZrO₂ 的明視野像；(b) α-Ti(Zr,O) 之 SADP, Z.A.=[2 $\bar{1}\bar{1}0$]；(c) α-Ti(Zr,O) 之 SADP, Z.A.=[10 $\bar{1}0$]；(d) α-Ti(Zr,O) 之 SADP, Z.A.=[10 $\bar{1}1$]；(e) (t+m)-ZrO₂ 之 SADP 及繪製 SADP, Z.A.=[011]t // [011]m；(f) α-Ti(Zr,O) 之 EDS 分析光譜；(g) ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。

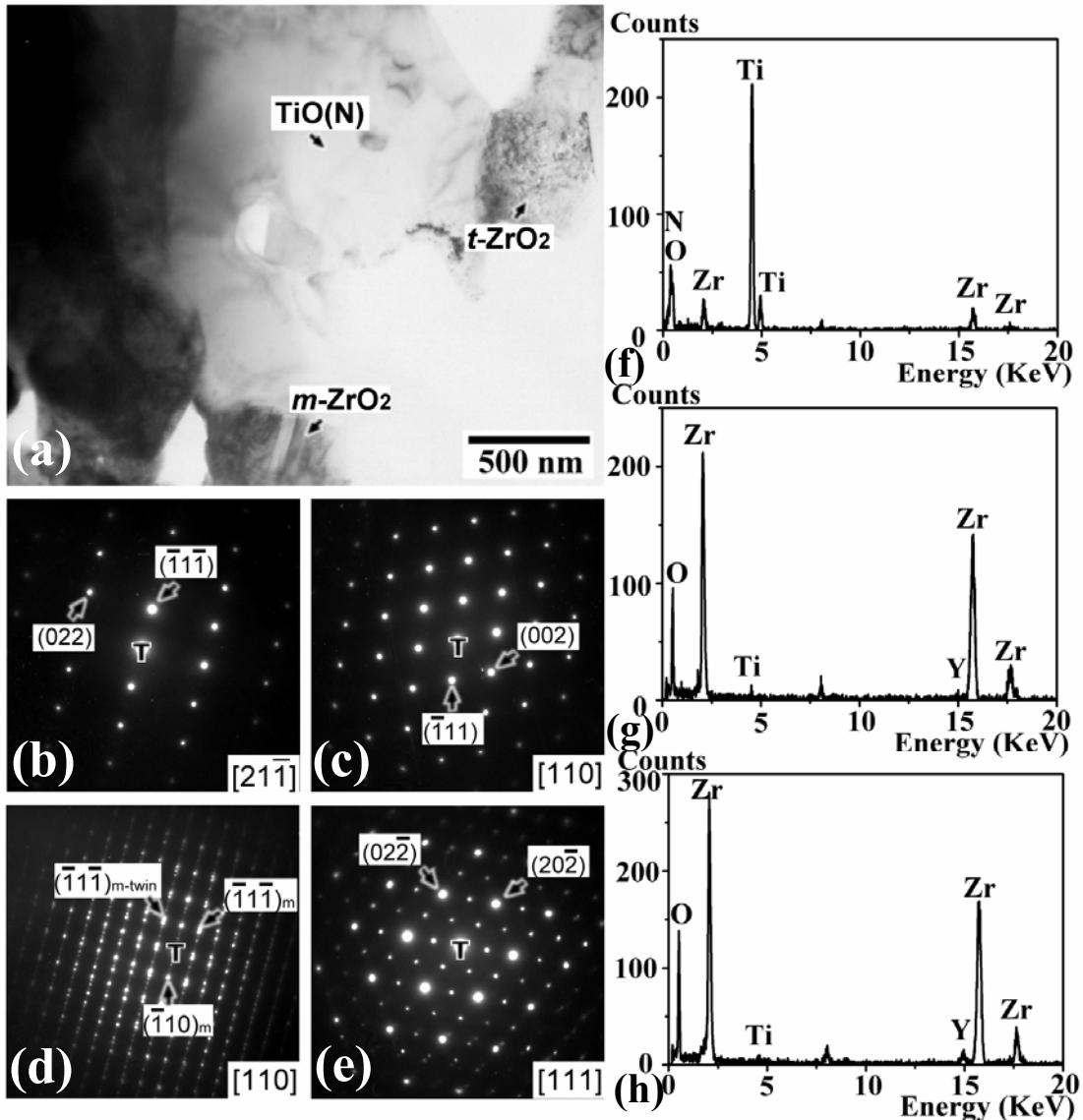


圖 4-24 為試片 50T/50Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後(a)t-ZrO₂、m-ZrO₂ 和 TiO(N)的明視野像；(b) TiO(N)之 SADP，Z.A.=[21 $\bar{1}$]；(c) TiO(N)之 SADP，Z.A.=[110]；(d) m-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.=[110]_m；(e) t-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.=[111]；(f) TiO(N)之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜；(h) m-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。

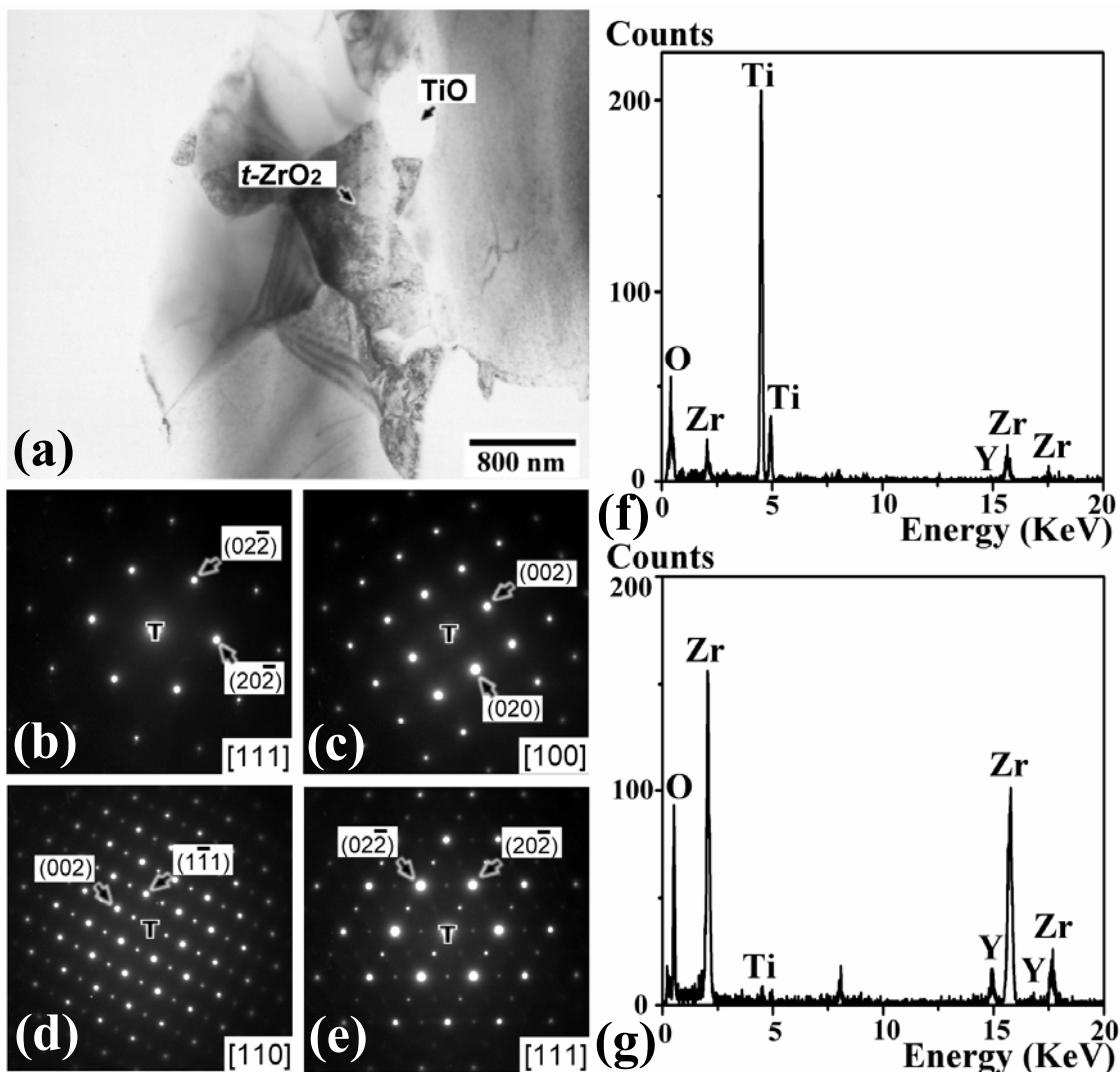


圖 4-25(a) 試片 50T/50Z 在真空中度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 t-ZrO₂ 和 TiO 的明視野像；(b) TiO 之 SADP, Z.A.=[111]；(c) TiO 之 SADP, Z.A.=[100]；(d) t-ZrO₂ 之 SADP, Z.A.=[110]；(e) t-ZrO₂ 之 SADP, Z.A.=[111]；(f) TiO 之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。

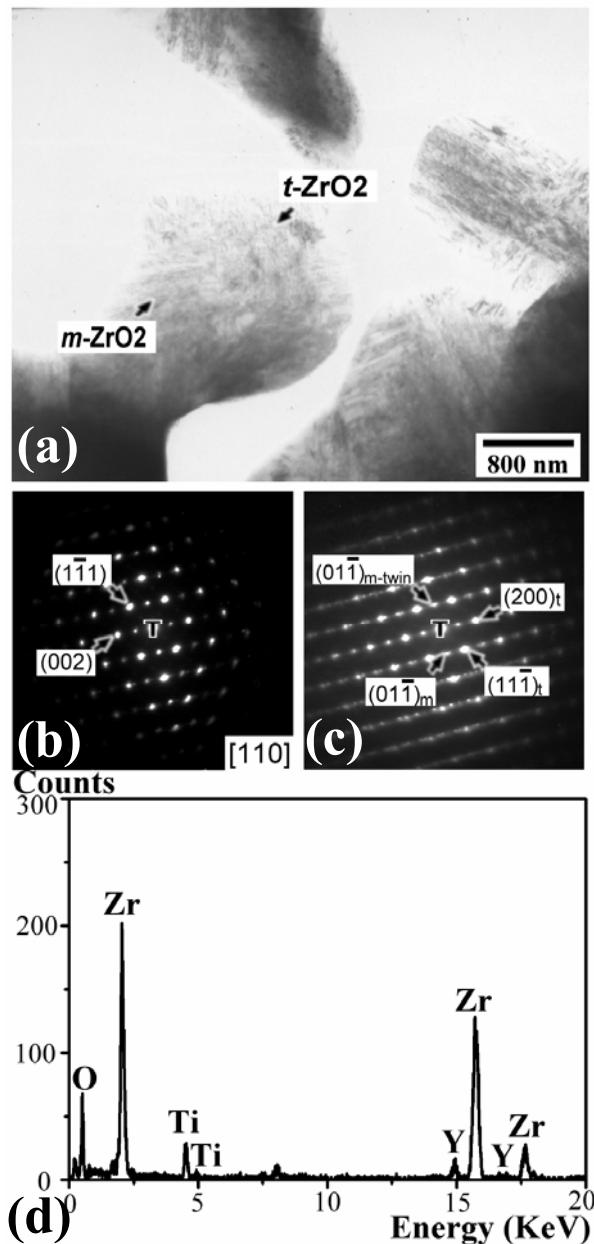


圖 4-26(a) 試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 *t*-ZrO₂ 和 *m*-ZrO₂ 的明視野像；(b) *t*-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.= [110]；(c) (*t*+*m*)-ZrO₂ 之 SADP，Z.A.=[011]_t // [011]_m；(d) *t*-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。

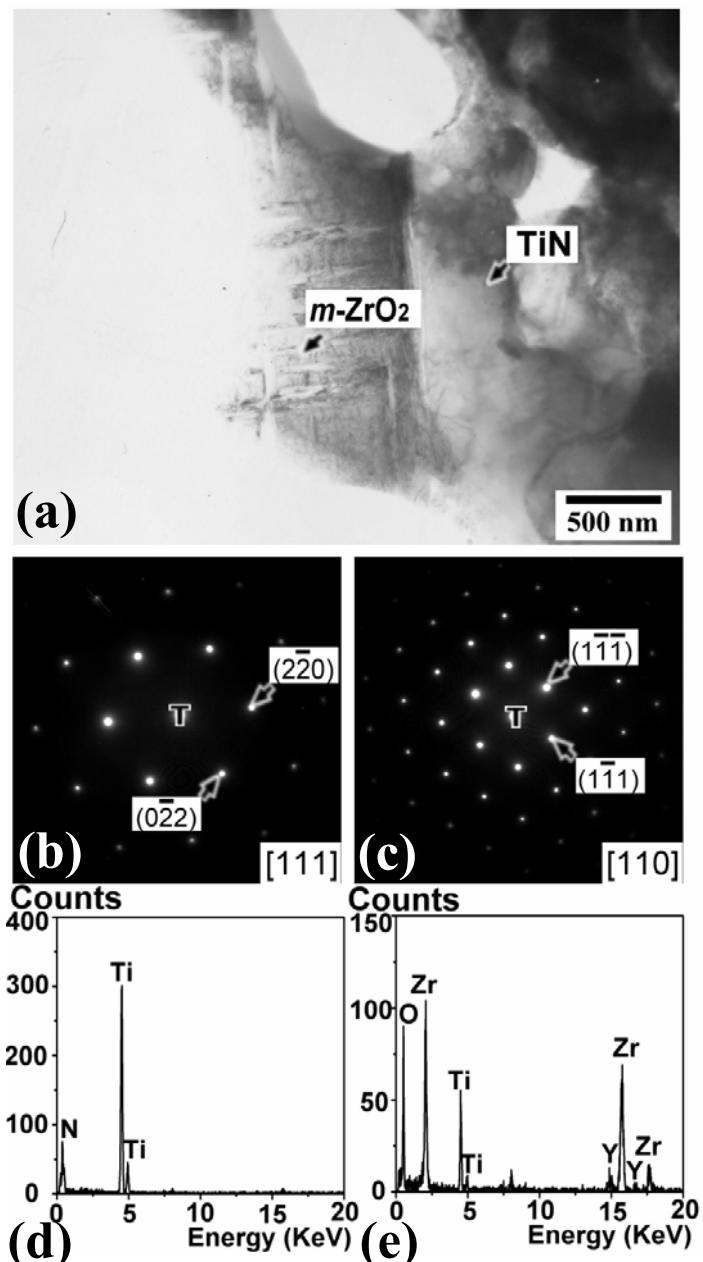


圖 4-27(a) 試片 50T/50Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 TiN 和 m-ZrO₂ 的明視野像；(b)TiN 之 SADP，Z.A.=[111]；(c) TiN 之 SADP，Z.A.=[110]；(d)TiN 之 EDS 分析光譜；(e) m-ZrO₂ 之 EDS 分析光譜。

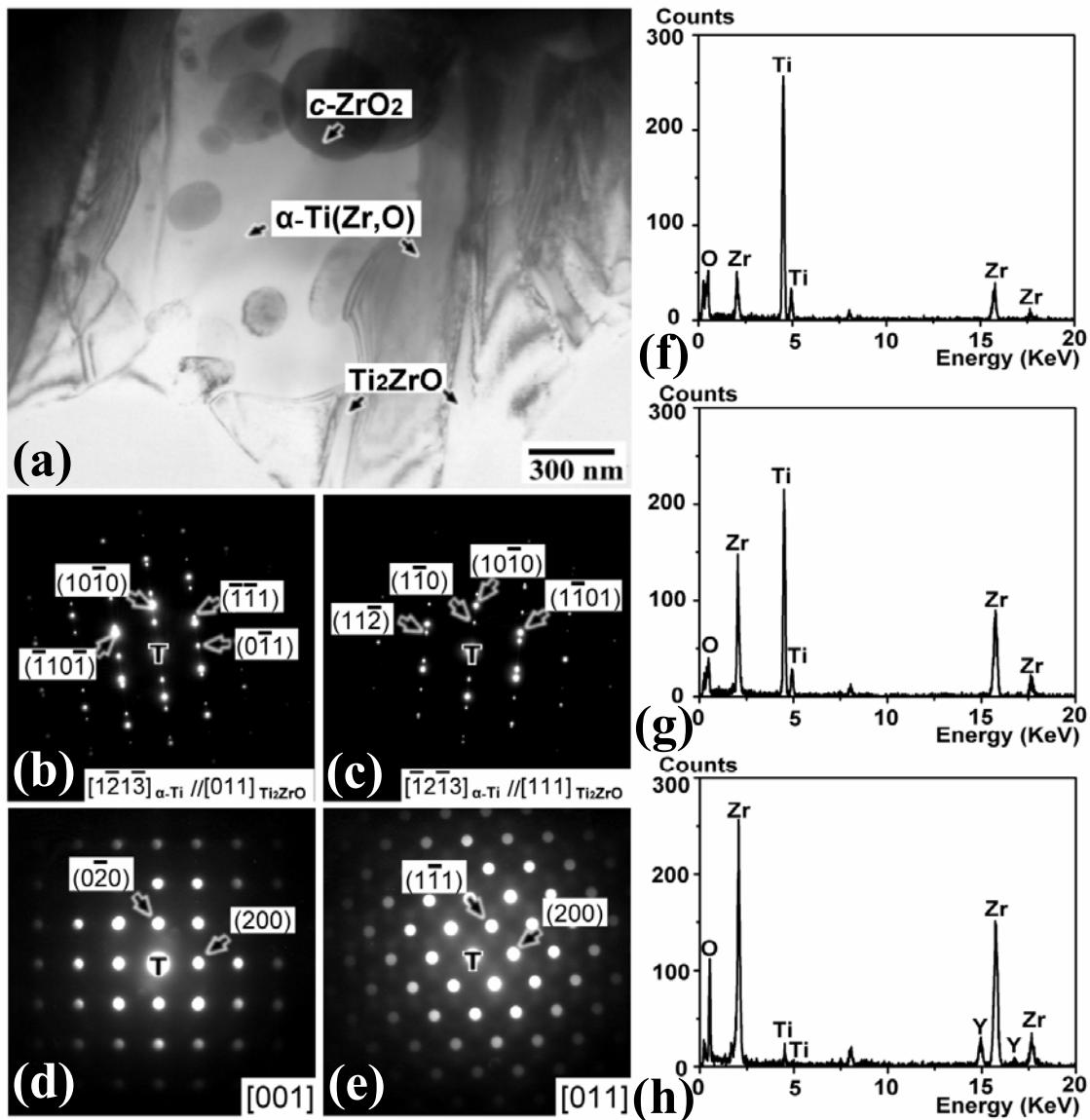


圖 4-28(a) 試片 70T/30Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 c-ZrO_2 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 和 Ti_2ZrO 的明視野像；(b) $\alpha\text{-Ti} // \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之 SADP，Z.A. $=[\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{3}]\alpha\text{-Ti} // [\bar{0}\bar{1}\bar{1}]\text{Ti}_2\text{ZrO}$ ；(c) $\alpha\text{-Ti} // \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之 SADP，Z.A. $=[\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{3}]\alpha\text{-Ti} // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\text{Ti}_2\text{ZrO}$ ；(d) c-ZrO_2 之 micro diffraction pattern，Z.A. $=[\bar{0}\bar{0}\bar{1}]$ ；(e) c-ZrO_2 之 micro diffraction pattern，Z.A. $=[\bar{0}\bar{1}\bar{1}]$ ；(f) $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 之 EDS 分析光譜；(g) Ti_2ZrO 之 EDS 分析光譜；(h) c-ZrO_2 之 EDS 分析光譜。

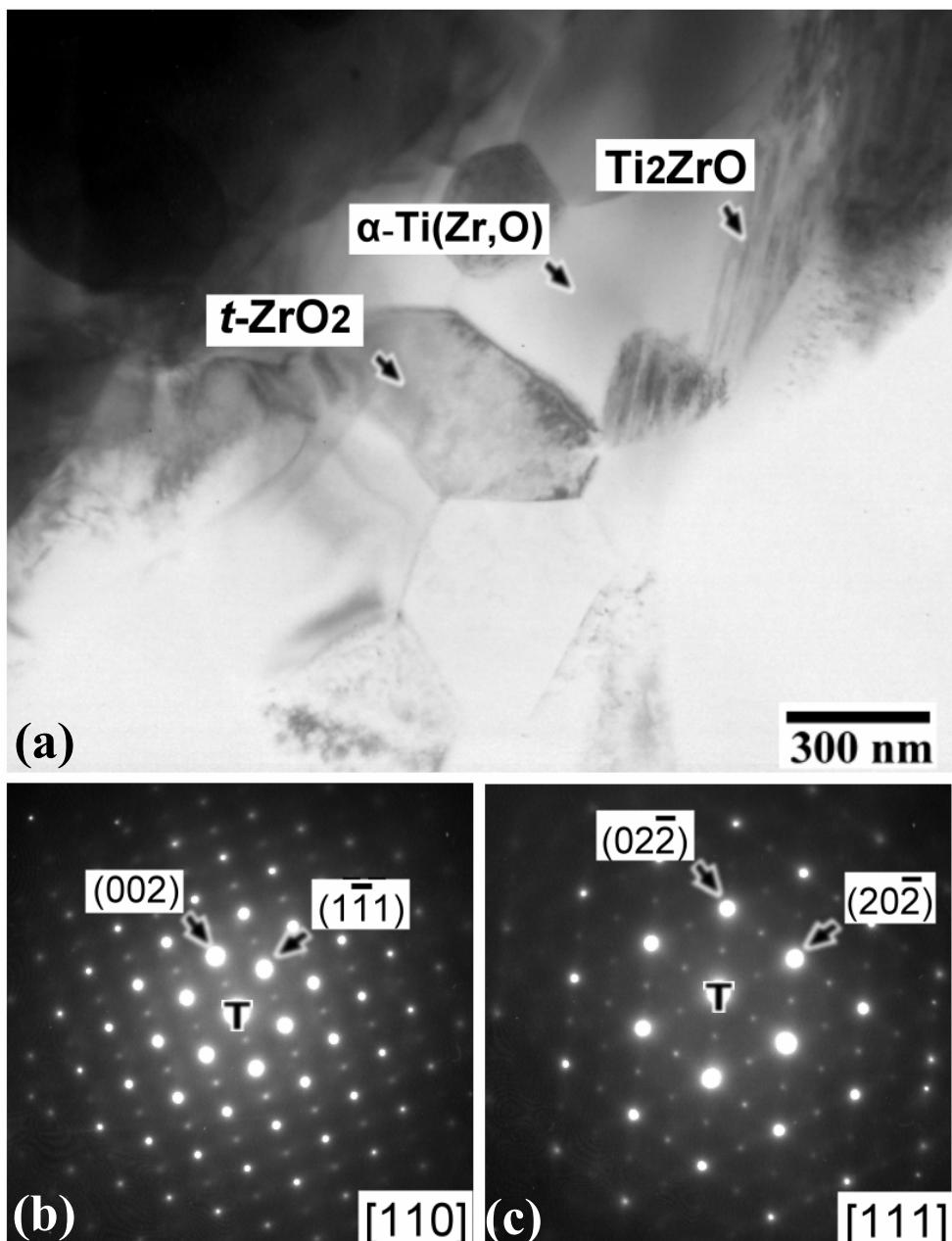


圖 4-29(a) 試片 70T/30Z 在真空間度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 热處理後 $t\text{-ZrO}_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 和 Ti_2ZrO 的明視野像；(b) $t\text{-ZrO}_2$ 之 SADP，Z.A.=[110]；(c) $t\text{-ZrO}_2$ 之 SADP，Z.A.=[111]。

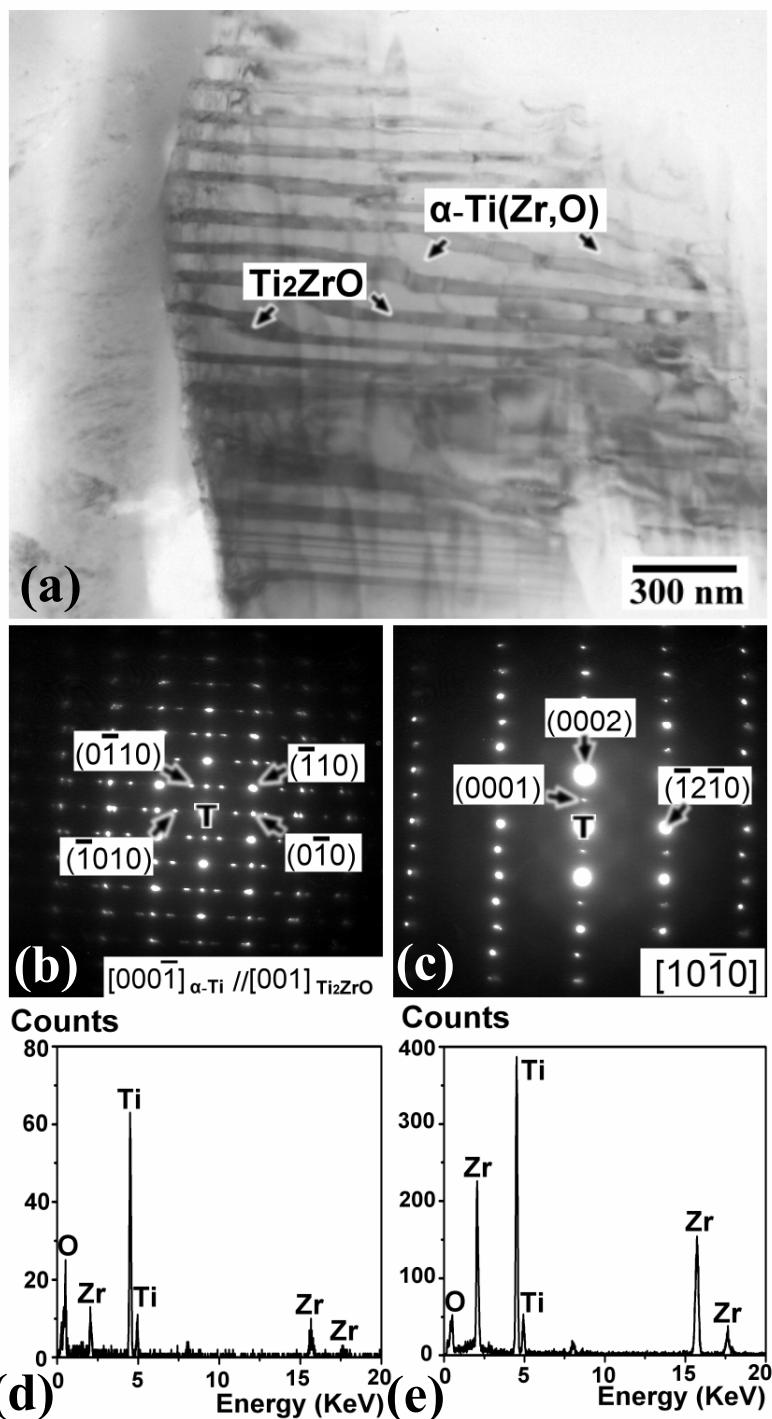


圖 4-30(a) 試片 90T/10Z 在真空中度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 和 Ti_2ZrO 的明視野像；(b) $\alpha\text{-Ti} // \text{Ti}_2\text{ZrO}$ 之 SADP , Z.A.=[$000\bar{1}$] $\alpha\text{-Ti} // [001]\text{Ti}_2\text{ZrO}$ ；(c) $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 之 SADP , Z.A.=[$10\bar{1}0$] $\alpha\text{-Ti}$ ；(d) $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 之 EDS 分析光譜；(e) Ti_2ZrO 之 EDS 分析光譜。

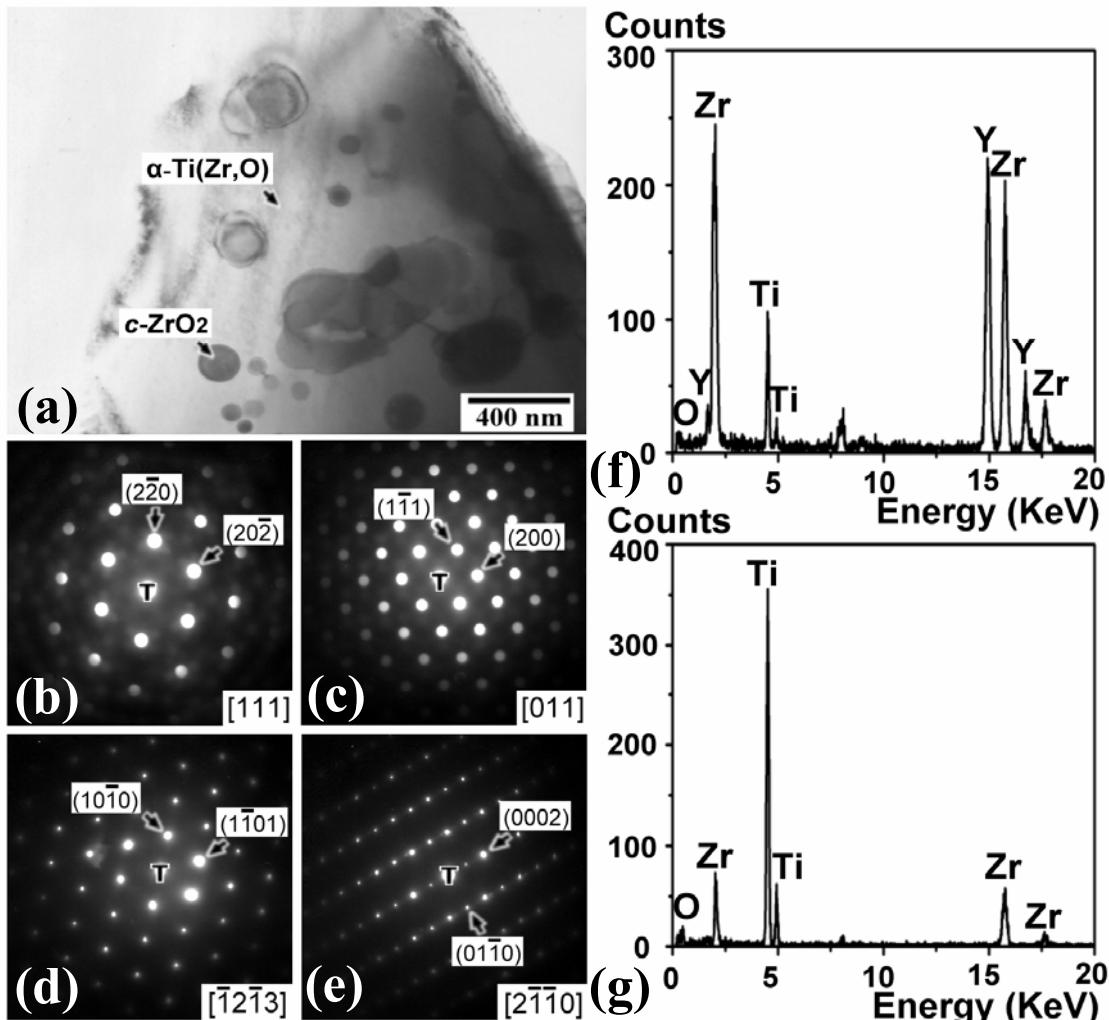


圖 4-31(a) 試片 90T/10Z 在真空度 1×10^{-3} atm 下經過 $1500^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 和 c-TiO_2 的明視野像；(b) c-ZrO_2 之 SADP , Z.A.=[111]；(c) c-ZrO_2 之 SADP , Z.A.=[011]；(d) $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 之 SADP , Z.A.=[$\bar{1}2\bar{1}3$] $\alpha\text{-Ti}$ ；(e) $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 之 SADP , Z.A.=[$2\bar{1}\bar{1}0$] $\alpha\text{-Ti}$ ；(f) c-ZrO_2 之 EDS 分析光譜；(g) $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 之 EDS 分析光譜。

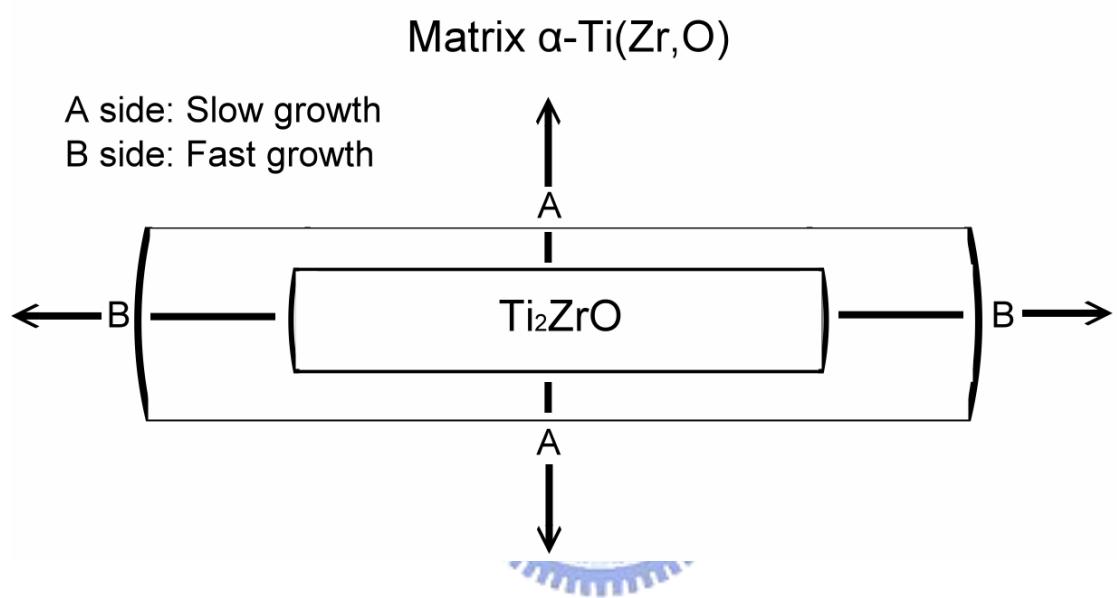


圖 4-32 Ti_2ZrO 在 Matrix $\alpha\text{-Ti}(\text{Zr},\text{O})$ 中不同接合介面之析出成長形狀。A 面：低遷移率之半整合性邊界(Low-mobility semi-coherent interfaces)，B 面：高遷移率之非整合性邊界(High-mobility incoherent interfaces)。

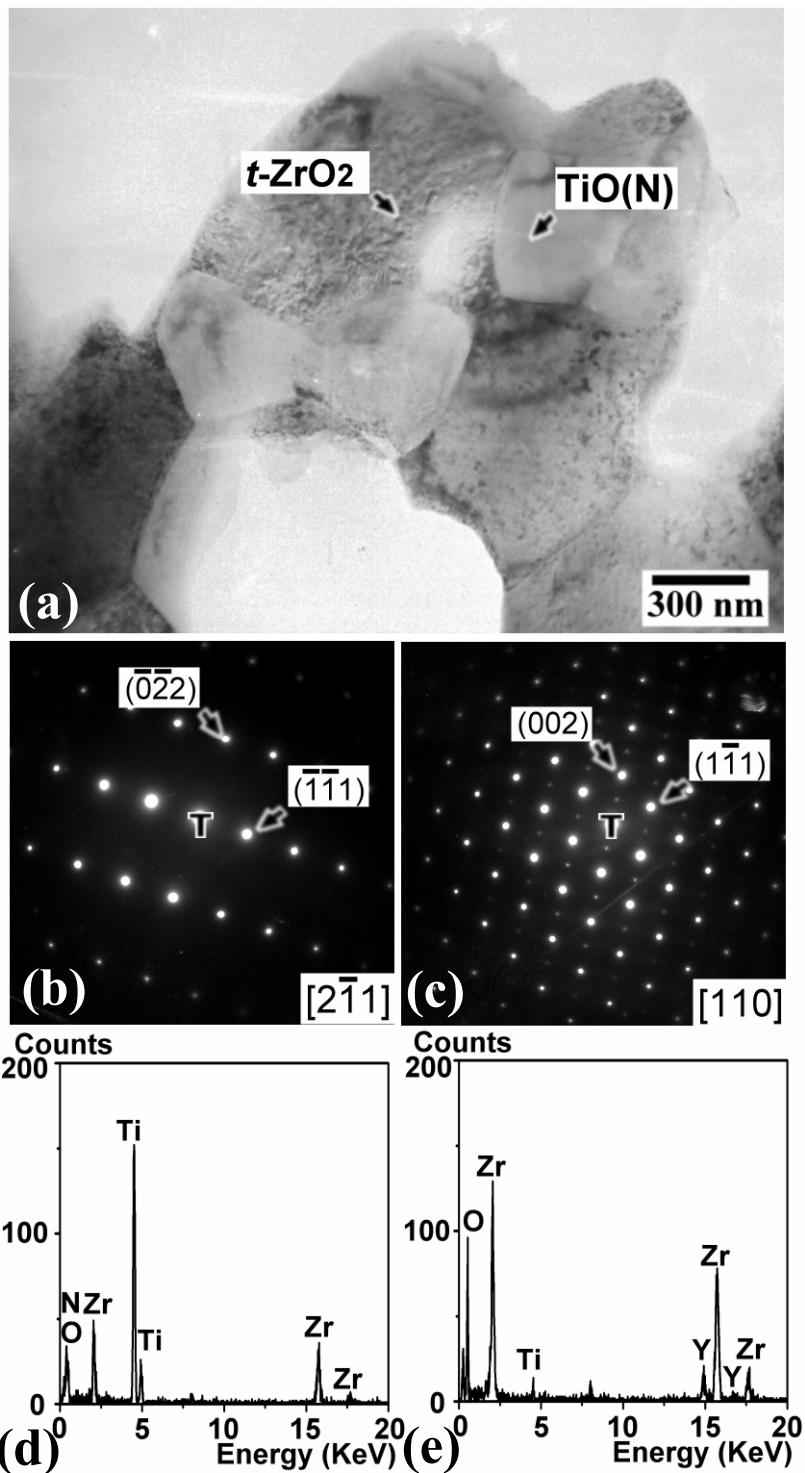


圖 4-33(a) 試片 90T/10Z 在真空度 5×10^{-1} atm 下經過 $1500^\circ\text{C}/1\text{h}$ 热處理後 $\text{TiO}(\text{N})$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 的明視野像；(b) $\text{TiO}(\text{N})$ 之 SADP，Z.A. = $[2\bar{1}1]$ ；(c) $t\text{-ZrO}_2$ 之 SADP，Z.A. = $[110]$ ；(d) $\text{TiO}(\text{N})$ 之 EDS 分析光譜；(e) $t\text{-ZrO}_2$ 的 EDS 分析光譜。

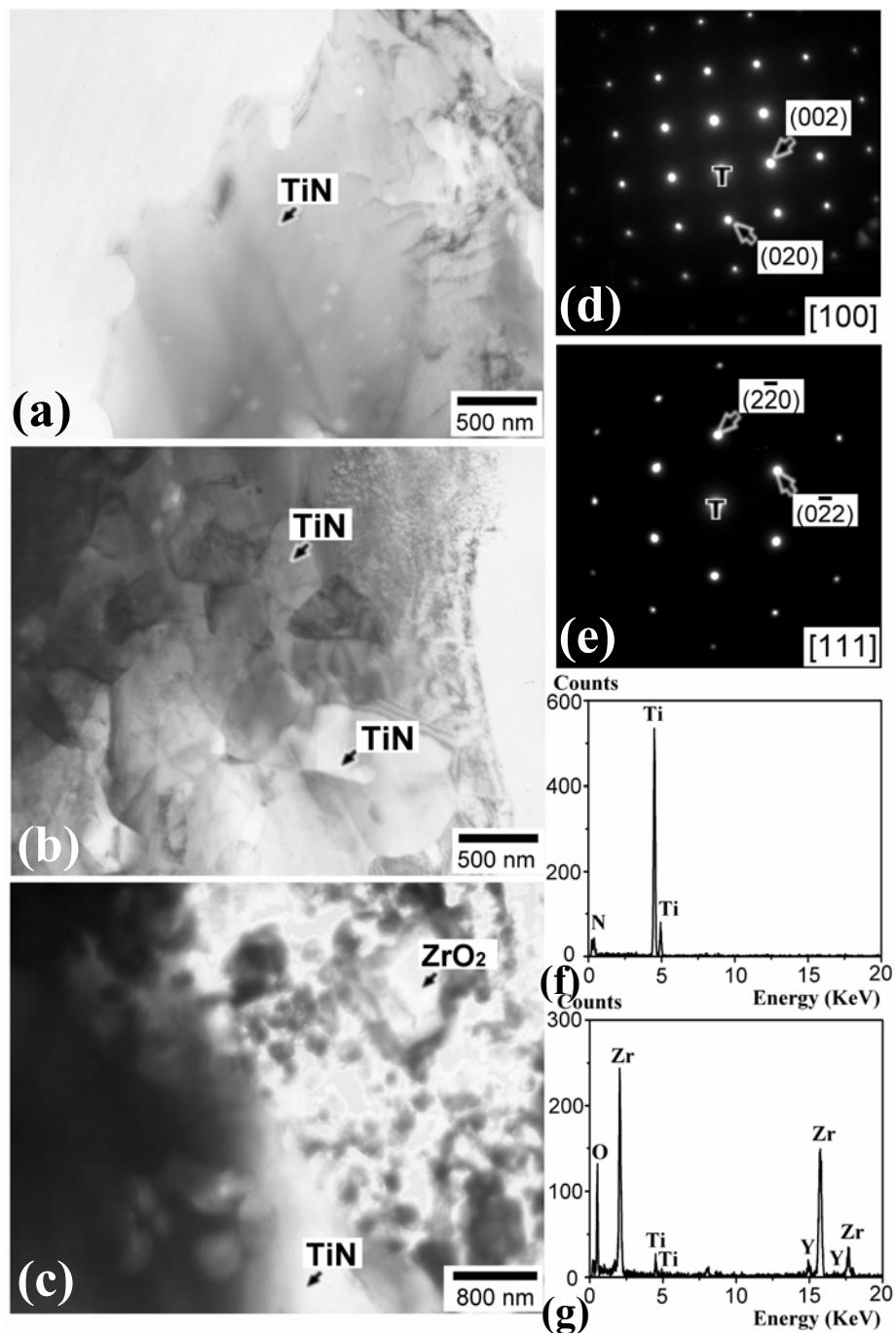


圖 4-34(a)及(b) 試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 TiN 的明視野像；(c)試片 90T/10Z 在真空度 1 atm 下經過 1500°C/1h 热處理後 TiN 和 t-ZrO₂ 的明視野像；(d) TiN 之 SADP，Z.A.=[100]；(e) TiN 之 SADP，Z.A.=[111]；(f) TiN 之 EDS 分析光譜；(g) t-ZrO₂ 的 EDS 分析光譜。

