

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以 SIMS 法量測氧在莫來石/氧化鋁複合材料的擴散係數

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-009-021-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人：林健正

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 2 月 16 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以 SIMS 法量測氧在莫來石/氧化鋯複合材料的擴散係數

Determination of Oxygen Diffusion Coefficient in Mullite/ZrO₂ Composites by SIMS

計畫編號：NSC 91-2216-E-009-021

執行期限：91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

主持人：林健正 國立交通大學材料科學與工程學系

一、中文摘要

本研究使用熱壓法製備莫來石/氧化鋯複合材料，並且將之暴露在 ¹⁸O/Ar 氣氛中進行 1000 /5Hr、1200 /3Hr 及 1350 /2Hr 之擴散實驗。研究主要目的是探討氧化鋯含量對此複合材料氧擴散之影響，氧擴散係數的計算是經由 ¹⁶O-¹⁸O 交換反應，並利用二次離子質譜儀(SIMS)測量 ¹⁸O 的縱深分布。研究結果顯示，莫來石/氧化鋯複合材料的氧擴散係數(D_v)及表面交換係數(α)會隨著氧化鋯含量的增加而增加，而擴散活化能則隨著氧化鋯含量增加而減少。低氧化鋯含量之試片(MZY05, MZY15)因有 zircon 相的產生，使其氧擴散係數低於 mullite。

關鍵詞：莫來石、氧化鋯、複合材料、二次離子質譜儀

Abstract

Mullite/Zirconia composites with various zirconia contents, fabricated by hot pressing, were exposed in ¹⁸O/Ar atmosphere at 1000 /5Hr, 1200 /3Hr and 1350 /2Hr. This study aims at the effect of zirconia content on the oxygen diffusion in mullite/zirconia composites. The oxygen diffusion coefficient has been measured by the ¹⁶O/¹⁸O isotope exchange technique using second ion mass spectroscopy (SIMS) depth profiling. The result of this study is as follows: Oxygen diffusivities and surface exchange coefficient of mullite/zirconia composites are increased with increase of zirconia content. The activation energies are decreased with increase of zirconia content. Oxygen diffusivities of low zirconia content

composites (MZY05, MZY15) are less than mullite, duo to the formation of zircon.

Keywords: Mullite, Zirconia, Composites, SIMS

二、前言

陶瓷材料具有良好的高溫特性，化性安定且高溫可維持其強度，因此廣泛用於高溫結構之重要材料。然而結構用陶瓷材料會有質脆的缺點。為了提高陶瓷材料的韌性，常添加一些韌化劑，而以複合材料的型態出現。常用的添加劑包括氧化物和非氧化物兩種不同的系列。

過去的研究顯示[1-2]，部分安定的氧化鋯和碳化矽兩者皆可做為 mullite 的韌化劑。然而，選擇非氧化物如 SiC 做為陶瓷基複合材料的添加劑，固然可以達到提高韌性的目的，但是在高溫的使用環境中，非氧化物添加劑的氧化對複合材料高溫特性的影響，便成為一個值得關切的課題。在加入部分安定的氧化鋯後，由於在裂縫尖端應力所引發的 t-m 相變化而產生顯著的韌化作用，亦早為材料界所熟知的事實。但是氧化鋯是屬於 fluorite 的結構，其擴散的介質主要是氧陰離子，且在溶入二價或三價陽離子後，根據 Kroger-Vink notation 的原理，必然產生氧的空缺 (vacancies)，而大幅提高氧的擴散速率。因此在複合材料中加入氧化鋯，固然可以增加材料的韌性，另一方面亦可能因此而劇烈地改變複合材料的高溫氧化行為。

如上所述，陶瓷基複合材料的添加劑可能會改變複合材料的高溫氧化特性。Lin et al. [3-5]實驗結果顯示，非氧化添加物 SiC 在陶瓷基地內的氧化機構是氧的向內

擴散，且陶瓷基複合材料的高溫氧化受氧內向擴散速率的影響，而呈現截然不同的氧化行為，因此提出兩種基本的氧化模式；Mode I 擁有很小的氧化深度與變化很大之二氧化矽厚度；反之，Mode II 擁有很大的氧化深度與變化很小之二氧化矽厚度；氧在莫來石/氧化鋯基地中擴散速率與氧在碳化矽氧化層內的擴散速率的相對差異導致莫來石/氧化鋯/碳化矽複合材料展現不同的氧化模式，當相對差異值很小時，複合材料將呈現 Mode I 的氧化模式，反之則呈現 Mode II 的氧化模式。

陶瓷基複合材料的高溫氧化行為與氧在陶瓷基地中的擴散行為息息相關，故欲瞭解陶瓷基複合材料的高溫氧化行為，實有必要進一步深入瞭解氧在基地內的擴散行為。至今幾乎所有的文獻都是針對單體的陶瓷(monolithic ceramics)內氧擴散所做的報導，曾有文獻[6-7]提到過氧在氧化鋯的擴散，氧在 mullite 內的擴散僅有少數幾篇的報導[8-9]，而氧在陶瓷複合材料的擴散行為探討至今依然未有文獻出刊，故此實驗量測氧在 mullite/ZrO₂ 複合材料中的擴散係數，以瞭解氧在陶瓷基複合材料內的擴散行為。

三、實驗步驟

陶瓷粉末原料為工業級 mullite (KM-mullite, Kyoritsu Ceramic Material Co., Nagoya, Japan), 3mol% Y₂O₃ partially stabilized zirconia(3Y-PSZ)粉體 (TZ-3Y, Toyo Soda Mfg., Co., Tokyo, Japan)；首先將 mullite、ZrO₂ 兩種粉末分別以不同成分比例稱重並加以混合，各種粉末的編號和成分表如 Table I 所示。將混合製備完成的粉末倒入直徑為 64mm 的石墨模具中，為了避免熱壓後黏模之情形發生，在粉末與石墨間或粉末與粉末皆以 graphite foil 隔離，將石墨模具放入熱壓爐 (Model HP50-HTG-7010, Thermal Technol. Inc., USA)。在 1atm 氬氣氣氛、1600 °C 下以 30MPa 之壓力持續 45 分鐘作熱壓。熱壓完成之試片以自動研磨機 (Automet 2/Ecomet 3, Buchler Ltd., IL) 研磨平整，並利用鑽石膏拋光至 1 μm，最後以線切割方

式切割成 10×6×3mm 之試片。

本研究量測氧擴散的方法為同位素交換法(isotope-exchange method)，使用穩定放射性同位素 ¹⁸O 做為 tracer，經由測量 ¹⁶O₂-¹⁸O₂ 交換反應可了解 O₂ 在材料試片中的擴散情形。將試片置於丙酮中，以超音波震盪洗淨表面。洗淨烘乾後，放入管型爐，進行擴散實驗：抽真空，升溫至設定溫度後，通入 Ar：¹⁸O₂ = 4：1 之混合氣體至 1atm，進行氣體交換反應數小時再降至室溫取出試片。而擴散實驗條件設定為 1000 °C/5hr, 1200 °C/3hr 及 1350°C/2hr。

利用 x-ray 繞射儀(Model MXP18, Mac Science, Japan)對熱壓試片進行繞射分析，以鑑定試片之相別。以掃描式電子顯微鏡 (Model S-4700, Hitachi, Japan) 之二次電子成像，觀察氧化後試片的表面和截面顯微結構。使用二次離子質譜儀(SIMS, PHI Quad 6600)量測 ¹⁸O₂ 在試片中的濃度縱深分佈情形，以 Cs 離子為入射離子，質量分析使用四級質譜儀 (quadrupole mass spectrometer) 分析，SIMS 分析條件列於 Table II。

四、結果與討論

Fig. 1 為複合材料之 SEM 微觀結構圖，其中白色部分為 ZrO₂，其餘部分為 mullite。在圖中可觀察到純 mullite 之試片，其晶粒有粗化(coarsening)的現象產生，晶粒大小約為 0.5 ~ 2 μm。原本 ZrO₂ 尖角的形狀隨著 ZrO₂ 含量的增加而轉變為平滑，在低氧化鋯含量(MZY05、MZY15)的試片，其氧化鋯呈現微小隔離(isolate)的形態，而在 MZY30 試片中的 ZrO₂ 已逐漸開始相互聯結，形成 interconnected channel，此可提供介質做快速擴散的路徑。在 MZY80 試片中可觀測到其 ZrO₂ 晶粒，其晶粒尺寸約為 0.1 ~ 0.4 μm。

Fig. 2 為複合材料於 1000 °C/5Hr 條件下作 ¹⁶O-¹⁸O 氣體交換反應，¹⁸O 之濃度分布曲線圖。此圖顯示低 ZrO₂ 含量之試片，其 ¹⁸O 濃度分布曲線較陡峭；反之，高 ZrO₂ 含量試片之 ¹⁸O 的濃度曲線較平緩，且曲線尾部之 ¹⁸O 濃度隨著 ZrO₂ 含量的增加而增加。根據文獻，mullite 的 ¹⁸O 擴散係數

約為 $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 1000) [9]; 氧化鋯的 ^{18}O 擴散係數約為 $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 1000) [6-7], 氧在氧化鋯之擴散係數遠大於 mullite, 故氧化鋯含量多的試片其 ^{18}O 擴散速率較快, 而濃度分布圖亦顯示有此趨勢。

SIMS 縱深濃度數據經下列式子計算後; 可求得不同氧化鋯含量之氧擴散係數 (D_v) 及表面交換係數 (k_p), 其關係圖如 Fig. 3 及 Fig. 4 所示。從圖中可得知氧化鋯愈多, 其擴散係數愈大。在 Fig. 3 中可明顯觀察到 MZY05 及 MZY15 試片, 其擴散係數皆比 mullite 之擴散係數低。此可能因 MZY05、MZY15 之試片有 zircon 相的產生, zircon 之氧擴散係數約為 $10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ (at 1000) [10], 比 mullite 之氧擴散係數小 10^3 左右, 其會阻礙氧經過氧化鋯之快速路徑, 使得複合材料之氧擴散速率下降。從 Fig. 4 可觀測到, 隨著氧化鋯含量的增加, 其表面交換係數亦有逐漸增加之趨勢。表示氧化鋯含量愈多的試片, 其 ^{18}O 氣體在擴散氣氛及試片表面之間的交換速率愈快。

Fig. 5 為不同氧化鋯含量試片之擴散係數對溫度倒數所作 Arrhenius 圖, 直線為對實驗數據所作之線性回歸線。經計算後, 複合材料之擴散活化能範圍為 148 269 kJ/mol。

五、結論

1. 不同氧化鋯含量之 mullite/ ZrO_2 複合材料, 在 1000 /5Hr 條件下, 其氧擴散係數及表面交換係數隨著氧化鋯含量增加而增加; 氧擴散活化能隨著氧化鋯含量增加而減少。
2. 1000 /5Hr 之 MZY05、MZY15 試片, 因有 zircon 相的產生使其氧擴散係數小於 mullite。
3. 複合材料之擴散活化能範圍為 148 269 kJ/mol。

六、參考文獻

1. S. M. Lee, "Internation encyclopedia of composites" Vol. 1, 267-278, VCH Publishers, Inc. New York, 1990.
2. R. Ruh, K. S. Mazdiasni, and M. G. Mendiratta,

- "Mechanical and Microstructural Characterization of Mullite and Mullite-SiC-Whisker and ZrO_2 -Toughened-Mullite-SiC-Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[6], 503-512 (1988).
3. C.Y. Tsai, C.C. Lin, A.K. Li, and A. Zangvil, "Effect of Zirconia Content on the Oxidation Behavior of Silicon Carbide / Zirconia / Mullite Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [9] 2413-20 (1998).
4. C.C. Lin, A. Zangvil, and R. Ruh, "Modes of Oxidation in SiC- Reinforced Mullite/ ZrO_2 Based Composites: Oxidation vs. Depth Behavior," *Acta Mater.*, 47 [6] 1977-86 (1999).
5. C.C. Lin, A. Zangvil, and R. Ruh, "Microscopic Mechanisms of Oxidation in SiC-Whisker-Reinforced Mullite/ ZrO_2 Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10] 2833-40 (1999).
6. U. Brossmann, U. Sodervall, R. Wurschum, and H. E. Schaefer, " ^{18}O Diffusion in Nanocrystalline ZrO_2 ," *NanoStructured Materials*, 12, 871-874 (1999).
7. B. K. Kim, S. J. Park, and H. Hamaguchi, "Raman Spectrometric Determination of the Oxygen Self-Diffusion Coefficient in Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[10] 2648-2652 (1994).
8. Y. Ikuma, E. Shimada, S. Sakano, M. Oishi, M. Yokoyama and Z Nakagawa, "Oxygen Self-Diffusion in Cylindrical Single-Crystal Mullite," *J. Electrochem. Soc.*, 146[12] 4672-4675 (1999)
9. P. Fielitz, G. Borchardt, H. Schneider, M. Schmucker, M. Wiedenbeck, D. Rhede, "Self-Diffusion of Oxygen in Mullite," *J. European Ceram. Soc.*, 21, 2577-2582 (2001).
10. E. B. Watson and D. J. Cherniak, "Oxygen Diffusion in Zircon," *Earth and Planetary Science Letters.*, 148, 527-544 (1997).
11. Y. J. Lin, and L. J. Chen, "Reaction Synthesis of Mullite-Silicon Carbide-Yttria-Stabilized Zirconia Composites," *J. Mater. Res.*, 14 [10] 3949-3956 (1999).

Table I 試片編號、成分及熱壓條件

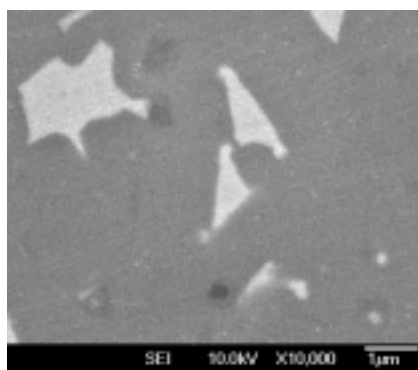
Sample	Composition	HP Condition *	Relative Density (%)	XRD phase
Mullite	100v/o mullite	1600 /45min	97.8	M
MZY05	95v/o mullite + 5v/o 3Y-PSZ	1600 /45min	97.1	M, t-z, m-z, Z
MZY15	85v/o mullite + 15v/o 3Y-PSZ	1600 /45min	95.1	M, t-z, m-z, Z
MZY20	80v/o mullite + 20v/o 3Y-PSZ	1600 /45min	95.4	M, t-z, m-z
MZY30	70v/o mullite + 30v/o 3Y-PSZ	1600 /45min	96.7	M, t-z, m-z
MZY40	60v/o mullite + 40v/o 3Y-PSZ	1600 /45min	97.5	M, t-z, m-z
MZY80	20v/o mullite + 80v/o 3Y-PSZ	1600 /45min	97.7	M, t-z, m-z
TZ3Y	100v/o 3Y-PSZ	1600 /45min	99.9	t-z, m-z

*全部熱壓皆於 30MPa 和 1atm 的氬氣條件下

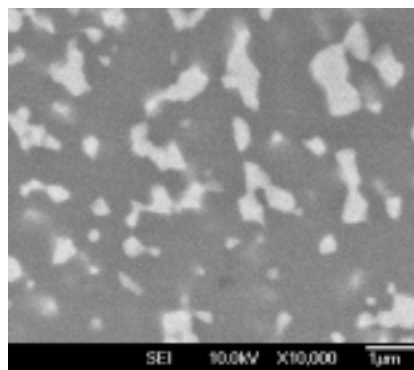
經 annealing(1360 /4Hr)後；M=mullite, t-z = tetragonal-ZrO₂, m-z = monoclinic-ZrO₂, Z = zircon

Table II SIMS Instrumental Condition

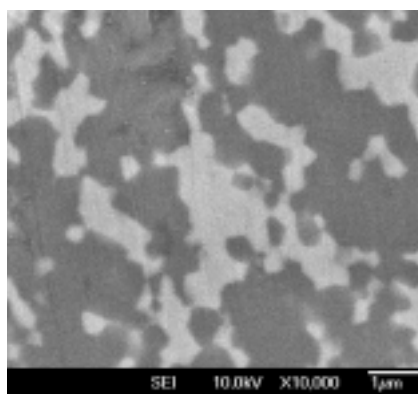
Instrument	PHI Quad 6600
Elements Monitored	¹⁶ O, ¹⁸ O
Primary Ion Beam	Cs ⁺
Primary Ion Energy	5keV
Current	100nA
Rastered Area	300 μ m×300 μ m
Diameter of Analyzed Zone	75 μ m
Incident Angle	60°
E-gun Compensation Rate	2×10 ⁻¹⁰ m/s



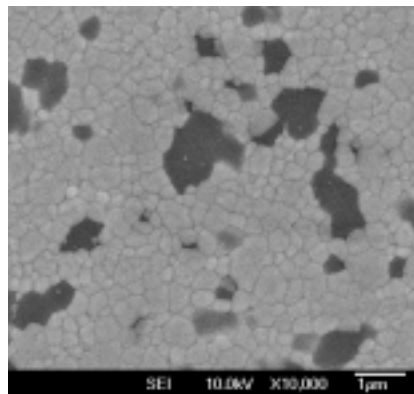
(a)MZY05



(b)MZY15



(c)MZY30



(d)MZY80

Fig. 1 MZY05~MZY80 熱壓試片之 SEM 顯微結構觀察

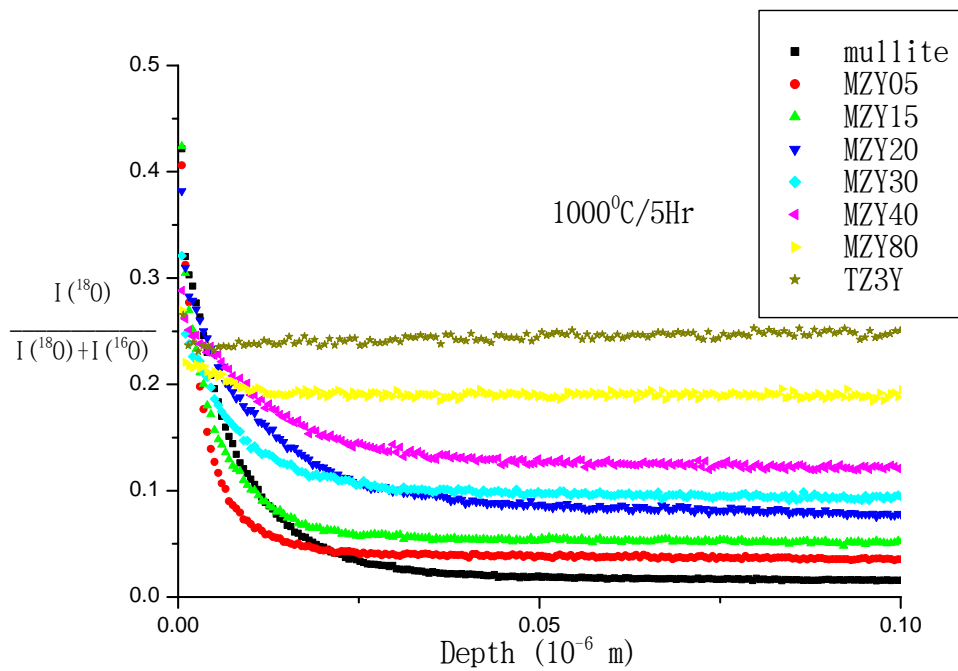


Fig. 2 不同 ZrO_2 含量之試片經 $1000^\circ C/5Hr$ 氣體交換反應後， ^{18}O 之縱深濃度分布圖。

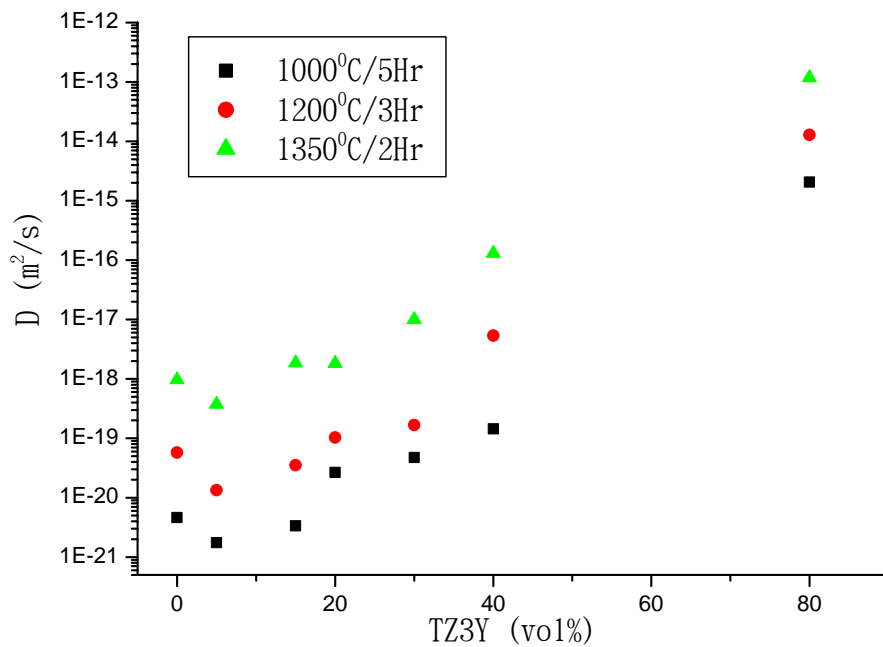


Fig. 3 經 $1000^\circ C/5Hr$ 、 $1200^\circ C/3Hr$ 及 $1350^\circ C/2Hr$ 擴散實驗後，擴散係數與氧化鋯含量之關係圖

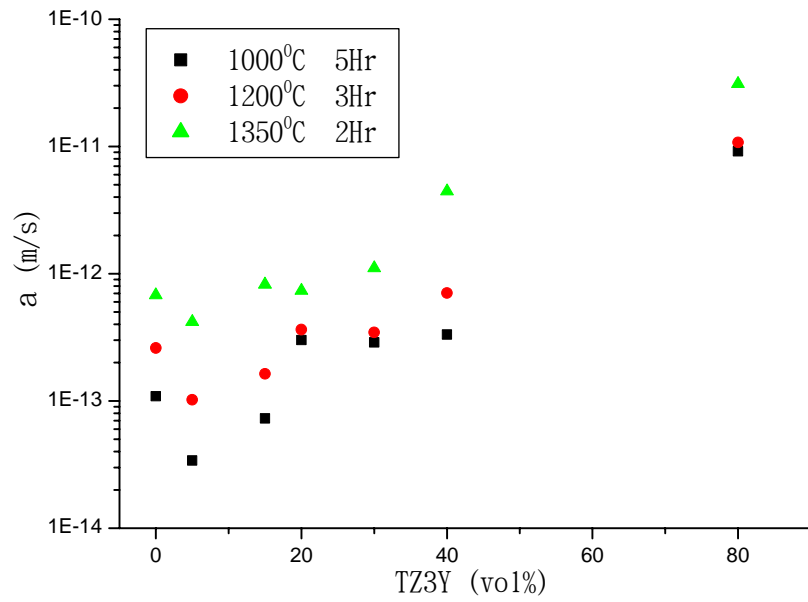


Fig. 4 經 1000 /5Hr、1200 /3Hr 及 1350 /2Hr 擴散實驗後，表面交換係數與氧化鋯含量之關係圖。

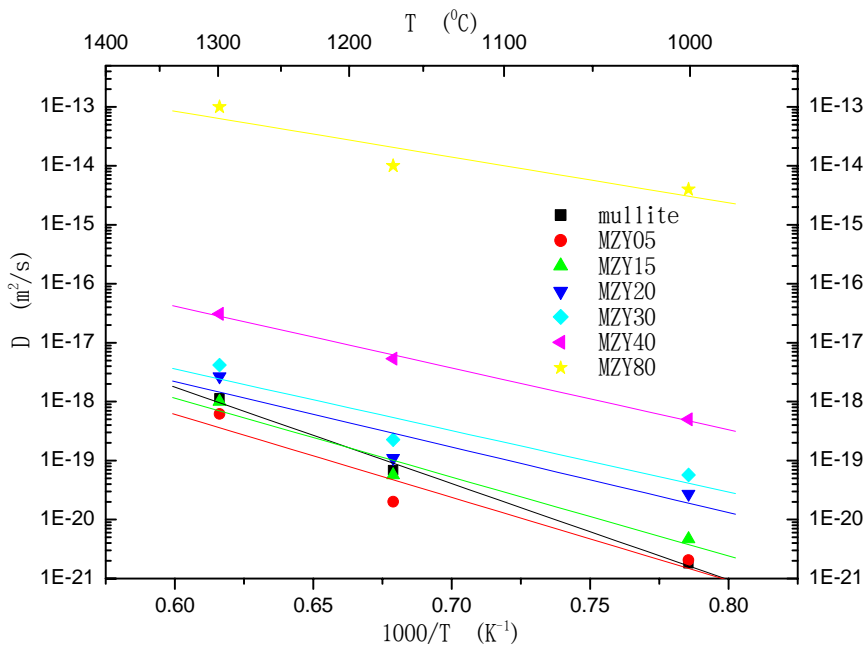


Fig. 5 不同氧化鋯含量試片之擴散係數對溫度倒數之 Arrhenius 圖，直線為對實驗數據所作之線性回歸線。

附件：封面格式

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

以 SIMS 法量測氧在莫來石/氧化鋁複合材料的擴散係數

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2216 - E - 009 - 021

執行期間： 91年8月1日至92年7月31日

計畫主持人：林健正 國立交通大學材料科學與工程學系

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：

中 華 民 國 年 月 日