



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 氧化鈮含量對氧化鈮/氧化鋯複合材料與鈦介面反應的影響

計畫編號：NSC 90-2216-E-009-027

執行期限：民國 90 年 08 月 01 日至 91 年 07 月 31 日

主持人：林健正 國立交通大學材料科學與工程所

計畫參與人員：林明勳 彭逸軒

### 摘要

本實驗以熱壓法製備不同組成的  $ZrO_2/Y_2O_3$  複合材料，使之與鈦金屬在  $1700^\circ C$  進行界面反應，並利用 SEM、XRD 分析界面之微觀結構，結果顯示，陶瓷側反應層之厚度隨  $ZrO_2$  含量的增加而增加， $ZrO_2$  體積含量高於 30% 的試片與 Ti 的反應急速加劇，而 Ti 金屬側之  $\alpha$  相隨界面反應的程度而增加。

### Abstract

Hot pressed composites with various ratios of  $ZrO_2$  and  $Y_2O_3$  were reacted with the Ti melt at  $1700^\circ C/10min$  in argon.  $Y_2O_3$  had a best resistance to the titanium, while the thickness of reaction layer in the ceramic side increased with the content of  $ZrO_2$ . When the content of  $ZrO_2$  is greater than 30%, the reaction between Ti and  $ZrO_2/Y_2O_3$  composites become more seriously. The interfacial reaction also enhanced the  $\alpha$  phase in the Ti side.

### 一、前言

對鈦合金的精密鑄造而言，由於熔融鈦合金的活性很高，易與陶模材料發生化學反應，造成鑄件表面粗糙，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，氧含量亦伴隨著反應的發生而大幅增加，在鑄件與模具接觸的表面會形成一硬化層，此硬化層為鈦件表面富含氧的影響區，其延性、硬度和微觀組織皆異於內部組織。根據 Welscht 指出[1]，因 O 佔據鈦晶格結構中的間隙位置(interstitial)會改變其變形機制，進而提高強度和楊氏係數，但會降低其延性，使材料變脆。

長久以來研究人員一直努力尋找穩定的陶模材料，以抵抗高溫熔融鈦金屬的侵蝕，有效地控制鈦金屬與陶模的界面反應。Schuyler et al.[2]與 Feagin et al.[3]曾比較各種陶瓷材料與鈦合金的介面反應，兩者皆顯示  $ZrO_2$  與  $Y_2O_3$  的抗鈦合金界面反應性最佳。Lassow et al.[4]從不同陶模特性比較，亦認為  $ZrO_2$  與  $Y_2O_3$  是抗鈦合金界面

反應之精密鑄造比較合適的材料。

本研究將探討組成成分介於 100%的氧化鈮及 100%的氧化鋯之間的陶瓷試片，與高溫熔融鈦金屬進行界面反應，以掃描式電子顯微鏡 (SEM)、能量分散儀(EDS)、X-ray 繞射儀等分析界面反應的微觀結構。

## 二、實驗步驟

### (一) 界面反應實驗

鈦金屬與陶瓷模壁之界面反應，本研究採用六種不同  $Y_2O_3/ZrO_2$  比例試片，試片原料成份列於 Table 1，成分組成為 10 volume%  $Y_2O_3$  + 90 volume%  $ZrO_2$  的試片命名為簡稱 10Y90Z，其餘類推。六組陶瓷試片分別以靜態熔融方式在  $1700^\circ C$  的高溫爐中進行，在這個溫度高於鈦的溶解溫度，此時陶瓷板浸於熔融的鈦液中，並與鈦液產生界面反應。熔融實驗的步驟如下：首先將熱壓試片置入 3mol% 氧化鈮部份安定氧化鋯的坩堝中，再將海綿 Ti 塊填入，隨後把坩堝置於鎢網加熱式真空電阻爐 (Model 4156, Centorr Inc., Nashua, New Hampshire) 內。接著將爐室抽真空至  $10^{-4}$  torr，再充入 (purge) 氬氣至一大氣壓，重複此步驟三次後，以每小時  $800^\circ C$  升溫速率快速加熱至  $1700^\circ C$ ，停留 10-60 分鐘後爐冷。

### (二) 界面試片製備

以砂輪切割機及慢速切割機沿著垂直於陶瓷/鈦金屬界面的方向切取試片，並以 Acrylic powder 和 Acrylic liquid 冷鑲埋之，然後以備製金相試片的標準程序加以研磨拋光。最後並以

Kroll reagent (成分為 10ml HF+30ml  $HNO_3$ +60ml  $H_2O$ ) 腐蝕金相試片。本實驗所用的腐蝕時間為 10-35sec。

### (三) 掃描式電子顯微鏡 (SEM) & 能散分析儀 (EDS)

利用掃描式電子顯微鏡 (Hitach S-2500) 之二次電子成像，觀察陶瓷/鈦金屬的界面的微觀組織並以 EDS 鑑定各個相的組成元素，以 line scan 或 mapping 模式進行成分半定性分析。

### (四) X-射線繞射分析

利用 X-射線繞射儀 (Siemens Modes 5000)，對陶瓷試片表面作繞射分析，以鑑定結晶相之相別。掃描出來的圖形再與 JCPDS 卡相互比對，以判定相別。

## 三、結果與討論

$ZrO_2$  -  $Y_2O_3$  複合材料與 Ti 金屬界面反應：

### 1. $1700^\circ C$ / 10 分鐘界面反應

Fig. 1(a) 為熱壓試片 50Y50Z 與熔融 Ti 金屬經  $1700^\circ C$  / 10min / 1 atm Ar 界面反應後，研磨拋光未以 Kroll reagent 腐蝕所留下之界面微觀組織，其中圖左側為 Ti 金屬右側為熱壓試片。Fig. 1(b) 為上述金相試片經 Kroll reagent 腐蝕後之界面微觀結構，顯示在未腐蝕前陶瓷側反應層的 Ti 金屬被腐蝕後留下許多的空孔，在此反應層的右側屬於未受界面反應影響的區域，其微觀結構與熱壓試片的微觀結構並沒有顯著的差異，在 Ti 金屬側則故溶入 O 而呈現條狀的  $\alpha$ -Ti 結構。

Fig. 2 為各種陶瓷熱壓試片與熔

融 Ti 金屬經 1700°C/10min/1 atm Ar 界面反應之微觀結構，所有試片皆經 Kroll reagent 腐蝕，圖左側為 Ti 金屬，右側為陶瓷試片。Fig. 2(a)為 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Ti 之界面組織，顯示 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Ti 金屬的型態未受反應所影響。Fig. 2(b)為 90Y10Z 與 Ti 之界面微觀結構，其顯示陶瓷與 Ti 金屬側受反應之影響亦不大。Fig. 2(c)為 70Y30Z 與 Ti 之界面微觀結構，顯示在界面兩側出現受反應影響之區域滲入陶瓷側的 Ti 金屬被腐蝕後留下比未受影響區多的空孔，由此可清楚地判斷受反應影響區的大小，在 Ti 金屬側則只有少許受影響之  $\alpha$ -Ti 組織。Fig. 2(d)為 50Y50Z 與 Ti 之界面微觀結構，清楚地顯示於陶瓷側的反應層，經 Kroll reagent 腐蝕後呈現網狀結構，於 Ti 金屬側出現深度比前述試片深的板狀之  $\alpha$  組織。Fig. 2(e)為 30Y70Z 與 Ti 之界面微觀結構，顯示陶瓷側除反應層厚度增加外亦出現許多孤立之球狀結構，如箭頭所示，此種組織於 Fig. 2(a)、(b)、(c)及(d)中未曾發現，在界面 Ti 金屬側則出現板狀之  $\alpha$  組織。Fig. 2(f)為 10Y90Z 與 Ti 之界面微觀結構，此組成之型態與前述 Fig. 2(a)至(e)有顯著不同，陶瓷側之反應層深達試片內部(超出圖片所顯示的範圍)，而在 Ti 金屬側則出現一層厚度約 80  $\mu$ m 之密集板狀  $\alpha$  組織，且於陶瓷與金屬之界面處出現許多空孔。Fig. 2(a)-(f)顯示陶瓷側的反應層厚度會隨 ZrO<sub>2</sub> 含量的增加而增加，且在 ZrO<sub>2</sub> 含量小於 30 volume %時，反應層較不易界定。

## 2. 1700°C/30 分鐘界面反應

Fig. 3 為熱壓試片與 Ti 金屬經

1700°C/30min/1 atm Ar 界面反應後之微觀結構，圖左側為 Ti 金屬，右側為熱壓試片，所有金相試片皆經 Kroll reagent 腐蝕。Fig. 3(a)為 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Ti 之界面微觀結構，顯示 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Ti 金屬側都未受反應所影響，Fig. 3(b)為 90Y10Z 與 Ti 之界面微觀結構，顯示在陶瓷側有反應層出現，Ti 金屬側則有少許受影響之組織，Fig. 3(c)為 70Y30Z 與 Ti 之界面微觀結構，顯示在陶瓷側出現明顯的反應層，在 Ti 金屬側出現受反應影響之  $\alpha$ -Ti 組織，Fig. 3(d)為 50Y50Z 與 Ti 之界面微觀結構，其結構與 Fig. 2(d)相似，Fig. 3(e)為 30Y70Z 與 Ti 之界面微觀結構，顯示結構與 Fig. 2(e)相似，但陶瓷側之反應層厚度加深，Fig. 3(f)為 10Y90Z 與 Ti 之界面微觀結構，與 Fig. 2(f)比較顯示反應較為嚴重，於界面出現許多氣孔，熱壓試片與 Ti 金屬間之界面不易界定，Ti 金屬側之  $\alpha$  組織影響範圍僅約 100  $\mu$ m，較 30Y70Z、50Y50Z 及 70Y30Z 小許多。

## 3. 1700°C/60 分鐘界面反應

Fig. 4 為熱壓試片與 Ti 金屬經 1700°C/60min/1 atm Ar 界面反應後之界面微觀結構，左側為 Ti 金屬，右側為熱壓試片，所有金相試片皆經過 Kroll reagent 腐蝕。Fig. 4(a)為 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Ti 之界面微觀結構，顯示陶瓷側有明顯晶粒成長的現象，Ti 金屬側受界面反應影響不大，Fig. 4(b)為 90Y10Z 與 Ti 之界面微觀結構，顯示陶瓷側有受反應輕微影響的區域，在 Ti 金屬側則存在氣泡，但未見條狀之  $\alpha$  相，Fig. 4(c)為 70Y30Z 與 Ti 之界面微觀結構，顯示陶瓷側有明顯的反應層存在，Ti 金

屬側則出現稀疏的 $\alpha$ 相結構，Fig. 4(d)為50Y50Z與Ti之界面微觀結構，顯示其型態與Fig. 3相似，但是Ti側具有較深的反應層，陶瓷側未受反應影響的區域則因有晶粒成長的現象而空孔隨之變大，Fig. 4(e)為30Y70Z與Ti之界面微觀結構，顯示陶瓷側出現網狀組織之反應層，與Fig. 2(e)1700/10min及Fig. 3(e)1700/30min反應層之孤立球狀組織不同，在Ti金屬側之 $\alpha$ 組織影響範圍也較深，Fig. 4(f)為10Y90Z與Ti之界面微觀結構，顯示陶瓷側之反應層深達試片中心，從微觀結構的特徵可將之分成三個zone；(1)zone 1存在許多大型孔洞且包含板狀之 $\alpha$ 組織，推測此類空孔應為長時間反應，O與Zr擴散進入Ti液的速度大於Ti擴散進熱壓試片的速度，而形成之kirkendall void[7]；(2)zone 2的氧化鋯變成網狀的結構；(3)zone 3為被腐蝕後留下的許多空孔結構。

#### 四、結論

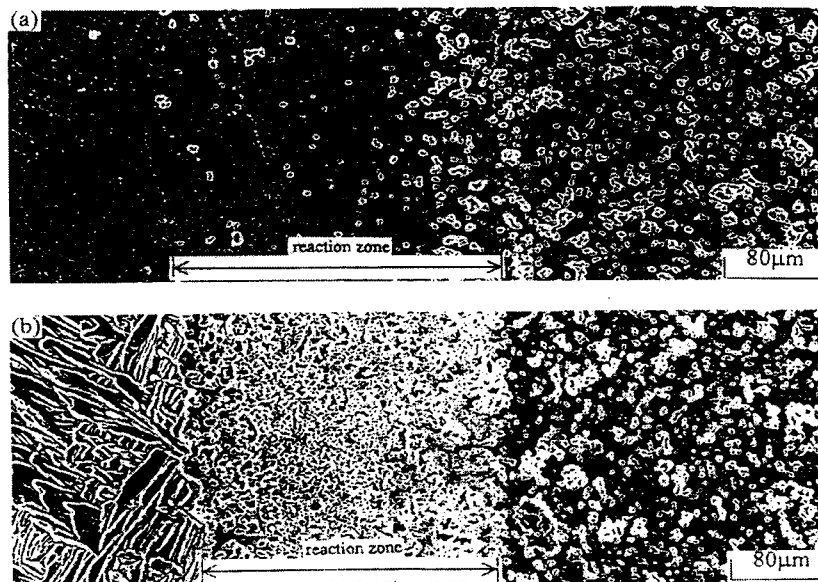
ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合材料與高溫Ti金屬的界面反應，Ti金屬乃藉由擴散機構進入陶瓷側產生界面反應。陶瓷側反應層之厚度隨ZrO<sub>2</sub>含量的增加而增加，在熱壓試片ZrO<sub>2</sub>體積含量高於30%後，厚度開始大幅增加，而Ti金屬側之 $\alpha$ 組織亦在熱壓試片ZrO<sub>2</sub>體積含量高於30%後開始出現，且隨ZrO<sub>2</sub>體積含量愈多組織愈明顯。

#### 參考文獻

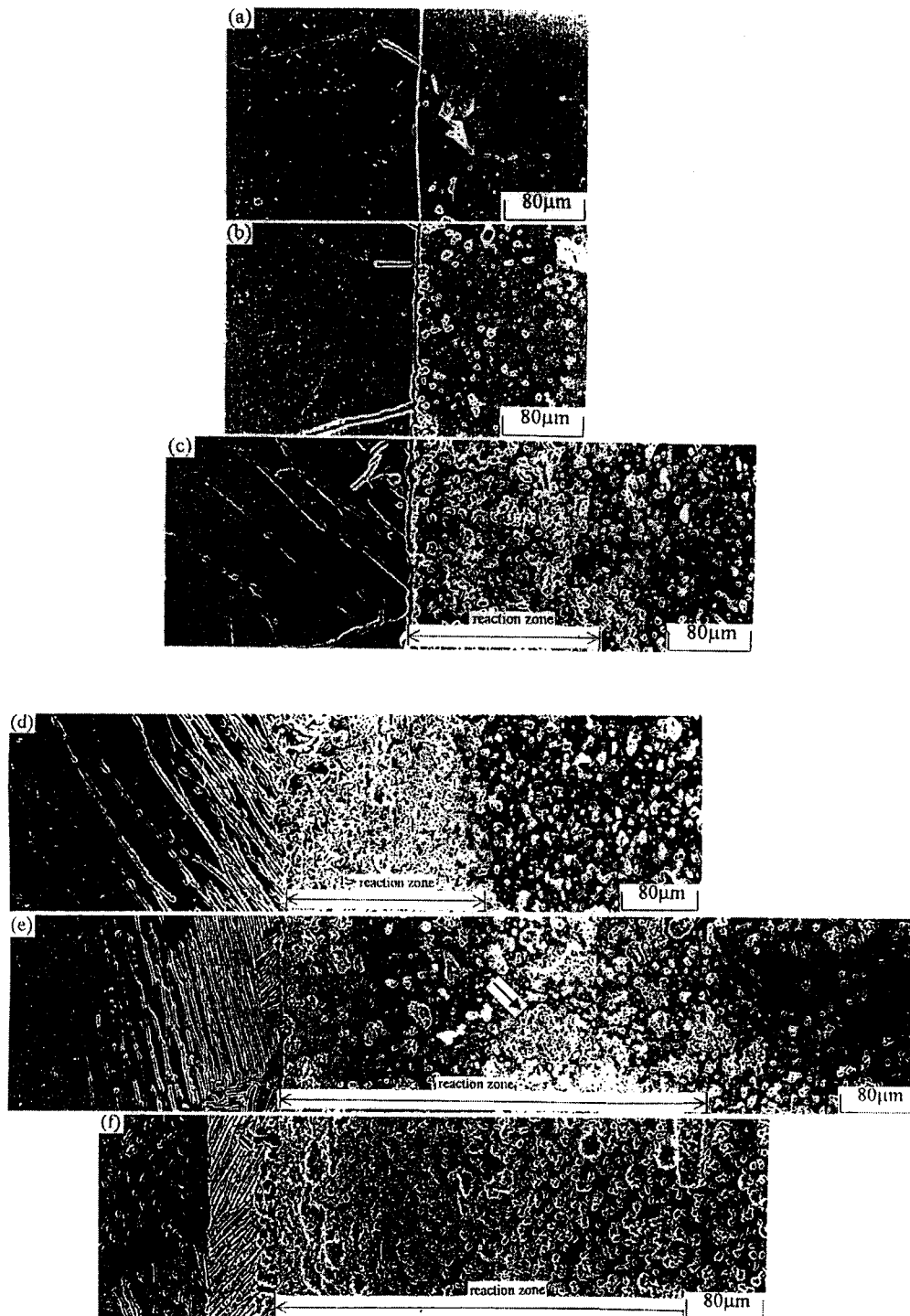
1. G. Welsch and W. Bunk, "Deformation Modes of the Alpha-Phase of Ti-6Al-4V as a Function of Oxygen Concentration and Aging Temperature," *Met. Trans.A.*,13A,889-899(1982).
2. D. A. Schuyler, "Development of Titanium Alloy Casting Technology," AFML-TR-76-80, 1976.
3. R. C. Feagin, "Casting on Reactive Metals into Ceramic Molds," Sixth World conference on investment Cast, 1 1984.
4. E. S. Lassow, P. R. Johnson, S. R. Whitaker, and Hanuel. Jr. Guerra., "Ceramic Shell Mold Face Coat and Core Coating Systems for Investment Casting of Reactive Metals," US Patent No. 4703, 806 1987.
5. J. S. Moya and J. Soria, "Black Color in Partially Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[11] C-479-C-480(1988).
6. Pascual and Duran, "Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.66, No.1, 23-27(1983).
7. C. F. Lin and C. C. Lin, "Microstructural Characterization and Reaction Mechanisms of the Interface between Titanium and Zirconia," Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering, 1999.
8. K. Suzuki and K. Nishikawa, "Stability of Ytria for Titanium Alloy Precision Casting Mold," *Mat. Trans., JIM*, Vol.38, No. 1, 54-62(1997).

試片名稱	體積組成 (volume %)	莫耳組成 (mole%)	熱壓條件
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1600°C/30min/1 atm Ar
90Y10Z	90%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10%ZrO <sub>2</sub>	81%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +19%ZrO <sub>2</sub>	1600°C/30min/1 atm Ar
70Y30Z	70%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +30%ZrO <sub>2</sub>	52%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +48%ZrO <sub>2</sub>	1550°C/30min/1 atm Ar
50Y50Z	50%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50%ZrO <sub>2</sub>	32%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +68%ZrO <sub>2</sub>	1550°C/30min/1 atm Ar
30Y70Z	30%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +70%ZrO <sub>2</sub>	17%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +83%ZrO <sub>2</sub>	1550°C/30min/1 atm Ar
10Y90Z	10%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +90%ZrO <sub>2</sub>	5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +95%ZrO <sub>2</sub>	1500°C/30min/1 atm Ar

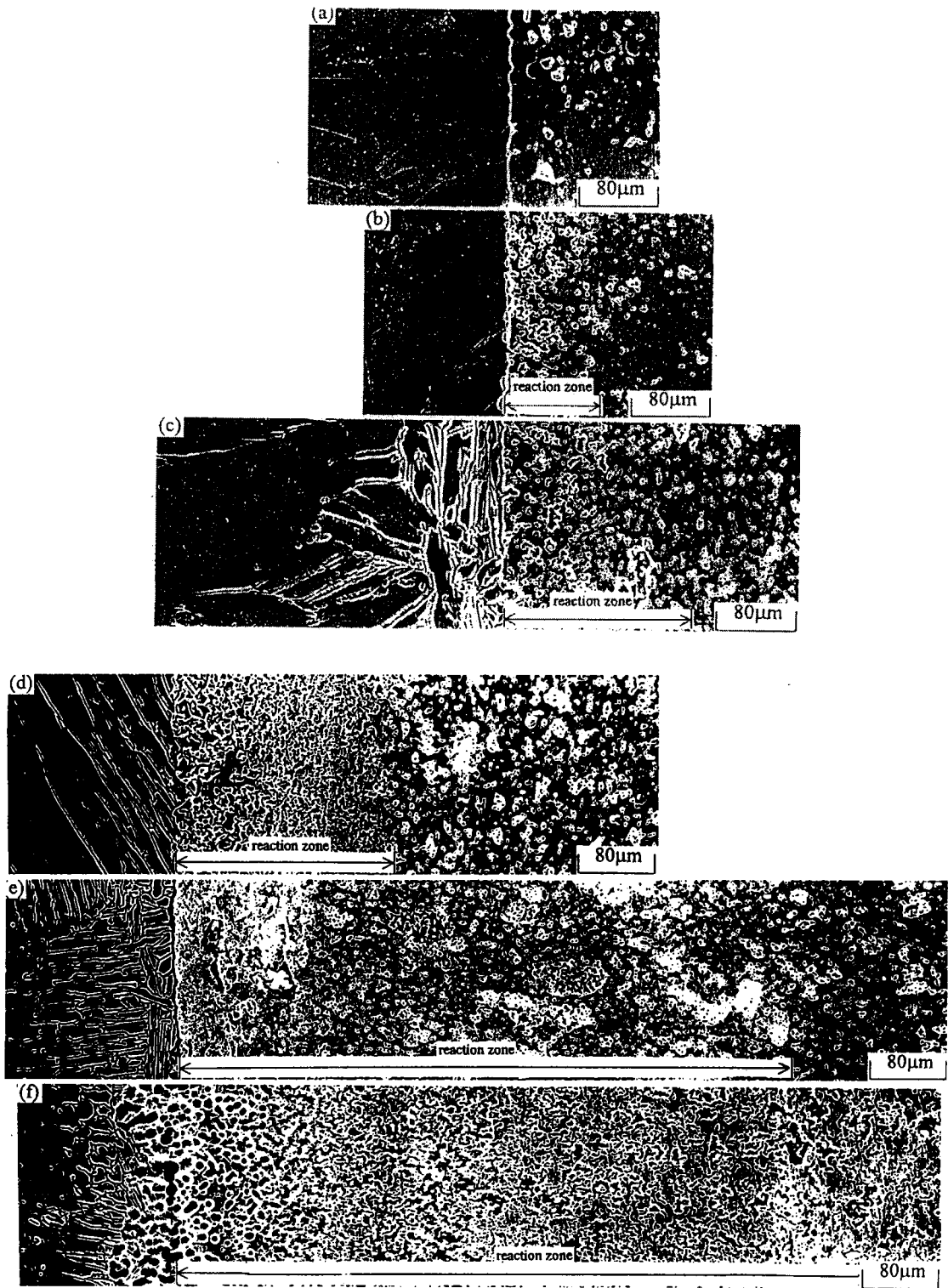
Table 1 試片組成、熱壓條件



圖一 50Y50Z 與 Ti 金屬經 1700°C/10min/1 atm Ar 界面反應後(a)未腐蝕；(b)Kroll reagent 腐蝕處理之微觀結構圖。

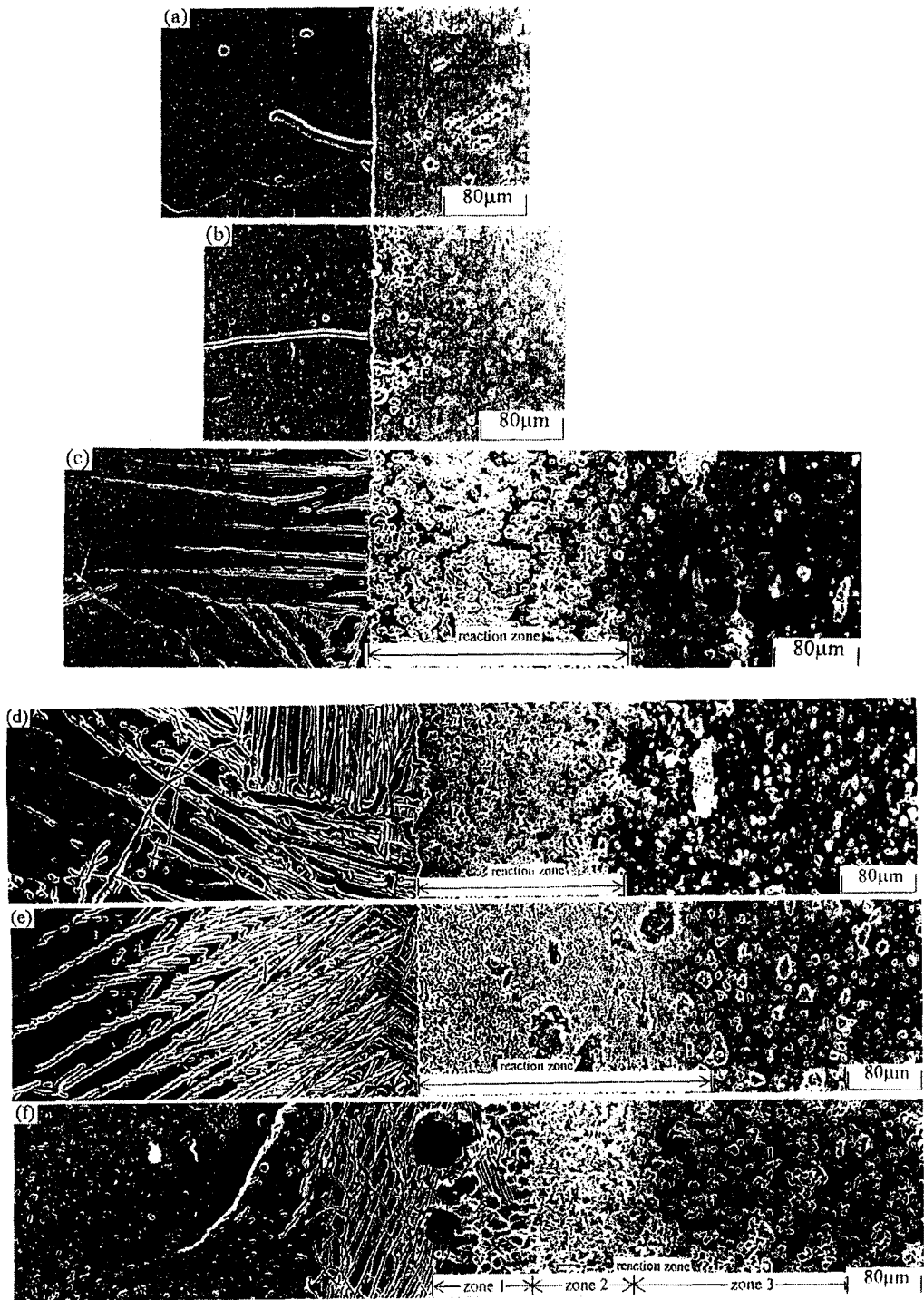


圖二 (a) $Y_2O_3$  ; (b)90Y10Z ; (c)70Y30Z ; (d)50Y50Z ; (e)30Y70Z ; (f)10Y90Z 與 Ti 金屬經  $1700^{\circ}C/10min/1 atm Ar$  反應後之界面微觀結構圖。(金相試片皆經 Kroll reagent 腐蝕處理)



圖三 (a) $Y_2O_3$  ; (b)90Y10Z ; (c)70Y30Z ; (d)50Y50Z ; (e)30Y70Z ; (f)10Y90Z 與 Ti 金屬經  $1700^{\circ}C/30min/1 atm Ar$  反應後之界面微觀結構圖。(金相試片皆經 Kroll reagent 腐蝕處理)





圖四 (a) $Y_2O_3$  ; (b)90Y10Z ; (c)70Y30Z ; (d)50Y50Z ; (e)30Y70Z ; (f)10Y90Z 與 Ti 金屬經  $1700^{\circ}C/60min/1 atm Ar$  反應後之界面微觀結構圖。(金相試片皆經 Kroll reagent 腐蝕處理)