

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

氧化鋁/氧化鈮/氧化鋯複合材料與液態鈦金屬之

介面反應

Reactive Phenomenon between Molten Ti and

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Composites

研究生：陳柏錡

指導教授：林健正 博士

中華民國 一 百 年 七 月

氧化鋁/氧化鈮/氧化鋯複合材料與液態鈦金屬之  
介面反應

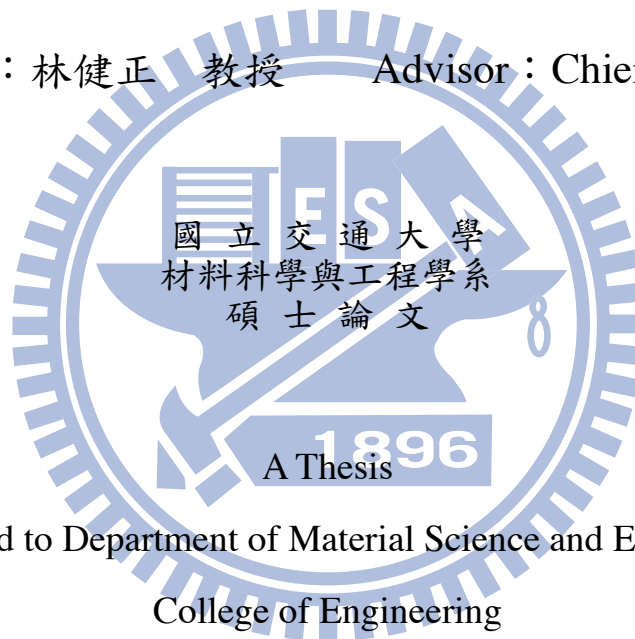
Reactive Phenomenon between Molten Ti and  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Composites

研究生：陳柏錡

Student : Po-Chi Chen

指導教授：林健正 教授

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 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

# 氧化鋁/氧化鈮/氧化鋯複合材料與液態鈦金屬之介面反應

研究生：陳柏錡

指導教授：林健正

國立交通大學材料科學與工程學系

## 摘要

以燒結法製備不同組成之  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷試片，與鈦金屬在 1 atm 氬(Ar)氣氛下，進行  $1700^\circ\text{C}$  與 2 小時之高溫擴散反應，探討在此參數下，陶瓷材料與鈦金屬高溫擴散介面反應之影響。本實驗用 X 光繞射儀(x-ray diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)，以及穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)，分析擴散後介面反應微觀結構。

各組陶瓷試片與鈦金屬經熔融擴散反應後，在鈦側處會產生鈦鋁合金，隨著氧化鋁比例上升而反應變劇烈，鈦側看到 Ti、Zr 置換後的  $\text{Ti}_2\text{ZrAl}$ ；而陶瓷深處則會產生許多化合物，其中包含： $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)、 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}$ ...等。其中當氧化鋁比例含量超過 percolation threshold，便會在陶瓷裡形成內通路，鈦便可在內通路進行擴散至陶瓷深處，因此整體抑制鈦擴散的效果非常差，造成微觀結構與其他組成差異非常大。

在其中 4 組與鈦熔融擴散反應後，發現 YAG 在擴散反應過程有著重要的角色，故將 YAG 特別討論，單獨跟 Ti 做高溫熔融擴散反應。

Reactive Phenomenon between Molten Ti and  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Composites

Student : Po-Chi Chen

Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao Tung University

**Abstract**

Various  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  as sintering sample was reacted with titanium at  $1700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ hr}$  in argon. Analyzing the microstructure of the reaction interface was characterized with XRD, SEM/EDS, and TEM/EDS after reaction.

There were forming TiAl Alloys on Ti side after diffusion reaction, and the reactions were more violent with the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content increase, so the phase transited to  $\text{Ti}_2\text{ZrAl}$  by Zr took Ti place. So many compounds be observed, including  $\text{ZrO}_2$ , TiAl,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG),  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , etc. When  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content exceed the percolation threshold, the interconnecting network would be formed. Due to Ti diffused into the ceramics deeply by this network, the microstructure different from the other specimens.

In four groups with the titanium melt diffusion reaction, the reaction in the diffusion process that YAG has an important role, it will be specifically discussed YAG and Ti melt diffusion reaction with the same temperature and time.

## 致謝

碩士生涯即將結束，很榮幸能隻身前來到交通大學就讀碩士班，在這繁忙的生活，仍不忘著打好自己的人脈，在實驗遇到不如意的挫折、失落，皆是我成長中的墊腳石，是我人生中重要的資產。

感謝家人對我的支持，包容我這幾年的任性、叛逆，常替我感到傷心、難過，您們在背後默默的付出，我看在眼裡、刻在心裡；在此我對家人的感激寫入致謝，哪怕是微不足道，仍成為歷史的流傳。

感謝林健正老師，工作態度認真，使我站在巨人的肩上觀望更遼闊的視野，謝謝老師時常在忙碌時抽空與我討論，除了那對學術的堅持，也從老師身上學到了管理自我的方法。

感謝實驗室的成員們，在實驗的協助、探討，使我更深入了解我的論文；以及學長們的磨練，提早讓我知道社會的殘酷。感謝張耀文學長，在忙碌中也不忘指導我實驗的方向；感謝劉承維、郭柏良，你們是好同學、好戰友，很高興認識你們；感謝廠商莊姓業務與廖姓工程師，很有耐心的嘗試完我眾多的實驗參數。

學生生涯暫時告一段落，立了人生重要的里程碑，謝謝大家。

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 前言.....	1
第二章 原理與文獻回顧.....	4
2.1 鈦與鈦合金.....	4
2.2 氧化鋯.....	5
2.2.1 純氧化鋯.....	5
2.2.2 部分安定氧化鋯.....	6
2.2.3 全安定化氧化鋯.....	6
2.3 氧化鈮.....	7
2.4 氧化鋁.....	7
2.5 YAG.....	8
2.6 鈦與氧化鋯之反應.....	8
第三章 實驗步驟.....	11
3.1 粉體混合製備.....	11

3.2	陶瓷試片製備.....	12
3.3	密度量測.....	12
3.4	熔融擴散反應實驗.....	13
3.5	試片製作.....	14
3.6	分析儀器.....	15
3.6.1	X-ray 繞射分析.....	15
3.6.2	掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS).....	15
3.6.3	穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS).....	16
第四章	結果與討論.....	17
4.1	未與鈦反應之純陶瓷 XRD 分析.....	17
4.2	陶瓷與鈦反應後之全景微觀結構.....	19
4.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 對 Ti 側反應層的影響.....	23
4.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 對 Ti 側反應層的影響.....	29
4.4.1	反應層 II.....	29
4.4.2	反應層 III.....	33
4.5	陶瓷側.....	36
4.6	純 YAG 與鈦高溫熔融擴散反應.....	36
第五章	結論.....	40
	參考文獻.....	42

## 表目錄

<b>Table 1</b>	各組試片組成相關資料.....	47
<b>Table 2</b>	經 1700°C/2 hr 擴散反應後，各組試片介面反應結果.....	48





## 圖目錄

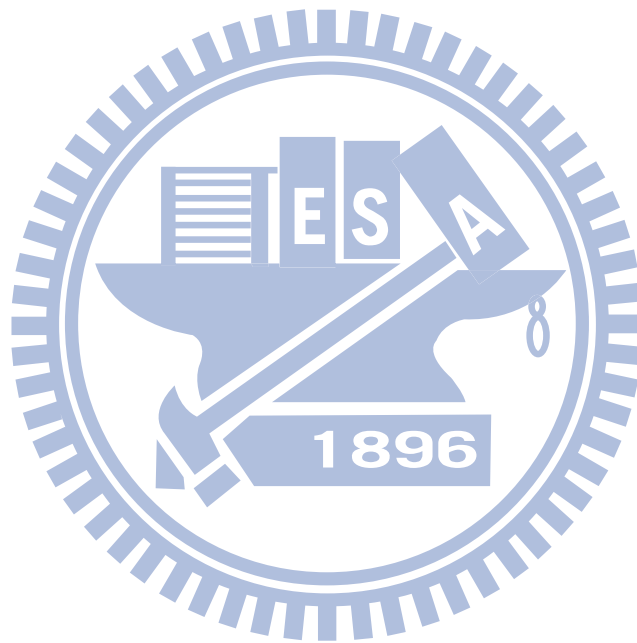
<b>Fig. 2-1</b>	純鈦之同素晶體結構圖.....	49
<b>Fig. 2-2</b>	鈦由 $\beta$ 相轉變至 $\alpha$ 相之晶體結構圖.....	49
<b>Fig. 2-3</b>	添加不同 $\alpha$ 相穩定元素之相圖.....	50
<b>Fig. 2-4</b>	添加不同 $\beta$ 相穩定元素之相圖.....	50
<b>Fig. 2-5</b>	氧化鋯之相變化過程.....	51
<b>Fig. 3-1</b>	Murray, 1987 所提出的 Ti-Y 相圖 $Y_2O_3$ ; A = $Al_2O_3$ ; YAG = $Y_3Al_5O_{12}$ ; T = tetragonal $ZrO_2$ .....	52
<b>Fig. 3-2</b>	熔融擴散反應實驗流程圖.....	53
<b>Fig. 3-3</b>	鈦與陶瓷試片擴散示意圖.....	44
<b>Fig. 4-1</b>	未與鈦擴散反應前各組試片之 X-ray 繞射結果.....	55
<b>Fig. 4-2</b>	(a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ、(d)40A/60YZ 未擴散反應，經 thermal etching (1300°C/2 hr) 陶瓷試片之 微觀結構(BEI) .....	56
<b>Fig. 4-3</b>	Ti 與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ (e)YAG，經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，介面之微觀結構 圖(BEI) .....	57

<b>Fig. 4-4</b>	Ti 與 10A/90YZ 經(a)1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，介面之 微觀結構放大圖(BEI)；(b)至(f)依序為 Ti、Y、O、Al 與 Zr 元素之 X-ray mapping.....	58
<b>Fig. 4-9</b>	Murray, 1987 所提出的 Ti-Y 相圖.....	59
<b>Fig. 4-6</b>	Ti 與(a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ、(d)40A/60YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 I 之微觀結構圖 (BEI) .....	60
<b>Fig. 4-7</b>	Ti 與(a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ、(d)40A/60YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 I 之生成機構示意 結構圖.....	61
<b>Fig. 4-8</b>	10A/90YZ, (a)TEM bright-field image shows $Ti_3Al$ and $ZrO_2$ at the interface after annealing at 1700°C/2 hr, (b) the SADP of c- $ZrO_2$ , (c) the SADP of h- $Ti_3Al$ , (d) EDX spectrum of $ZrO_2$ .....	62
<b>Fig. 4-9</b>	Murray, 1987 所提出的 Ti-Al 相圖.....	63
<b>Fig. 4-10</b>	30A/70YZ, (a) TEM bright-field image shows $Ti_3Al$ and $Ti_2ZrAl$ at the reaction layer I after annealing at 1700°C/2 hr, (b) the SADP of $Ti_2ZrAl$ , (c) the SADP of $Ti_3Al$ , (d) EDX spectrum of $Ti_2ZrAl$ .....	64
<b>Fig. 4-11</b>	Ti 與 30A/70YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後(a)反應層 I 之間微觀結構圖(BEI)；(b)至(f)依序為 Ti、Y、O、Al 與 Zr 元素之 X-ray mapping.....	65

- Fig. 4-12** Ti 與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 II 之微觀結構圖 (BEI) .....66
- Fig. 4-13** Ti 與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 II 之生成機構示意結構圖.....67
- Fig. 4-14** Ti 與 10A/90YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後(a)反應層 II 之間微觀結構圖(BEI)；(b)至(f)依序為 Ti、Y、O、Al 與 Zr 元素之 X-ray mapping.....68
- Fig. 4-15** Ti 與(a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 III 之微觀結構圖(BEI) .....69
- Fig. 4-16** Ti 與(a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 III 之生成示意結構圖.....70
- Fig. 4-17** Ti 與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，陶瓷側之微觀結構圖 (BEI) .....71
- Fig. 4-18** Ti 與 YAG 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後(a)介面處微觀結構圖(BEI)；(c)至(f)依序為 Ti、Y、O 與 Al 元素之 X-ray mapping.....72
- Fig. 4-19** Ti 與 YAG 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，(a)反應層 I、(b)反應層 II、(c)反應層 III、(d)反應層 IV 之微觀結構圖

(BEI).....73

**Fig. 4-20** Ti 與 YAG 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後(a)反應層 II、III 之間微觀結構圖(BEI)；(c)至(f)依序為 Ti、Y、O 與 Al 元素之 X-ray mapping.....74



## 第一章 前言

鈦(Titanium, Ti)，是地表含蘊量排名第四的金屬，在地殼中含量約 0.6%<sup>[1]</sup>，僅次於鋁、鐵、鎂，其在自然界中多以氧化物(TiO<sub>2</sub>)的形式存在。鈦具有低密度和高熔點特性，耐蝕性好、比重輕，藉由其他元素添加，可以大幅提升強度，其應用範圍廣泛，用途如航太工業渦輪引擎壓縮段葉片，飛機結構以鈦合金來取代，可大幅減輕重量；汽車工業的零件組，例如：齒輪、軸承；化學工業之耐酸裝置用耐蝕材料；以生醫工業領域來看，鈦為無磁性、無毒性，與生物相容性高，在人體內不析出離子，是醫療植體、製藥理想材料<sup>[2]</sup>。

鈦元素為週期表上第四週期IV-A族，原子序排列22之過渡金屬，原子量為49.7，密度(4.51 g/cm<sup>3</sup>)約為銅(8.96 g/cm<sup>3</sup>)鎳(8.9 g/cm<sup>3</sup>)的1/2，大約介於鋁(2.7 g/cm<sup>3</sup>)與鐵(7.8 g/cm<sup>3</sup>)之間，熔點為(1668°C)，沸點(3206°C)，熱傳導率(0.041 cal/cm<sup>2</sup>/sec/°C/cm)，熱膨脹係數(8.4×10<sup>-6</sup> cm/cm/°C, 0~100°C)。鈦有α(六方晶體)及β(體心晶體)兩種晶體結構，在883°C以上時，就會從六方最密堆積(Hexagonal Close Packed, HCP)的α相轉變成體心立方堆積結構(Body Center Cubic, BCC)的β相。

鈦在液態是一種活性極強的金屬，其特性對鑄造時金屬的流動性及陶模的抗蝕性影響很大；由於熔融鈦可以將一般陶模坩堝溶解，鈦

合金在高溫熔融態直接與坩堝接觸易在介面發生劇烈反應，故無法以感應溶解法(Vacuum Induction Melting, VIM)溶解鈦合金。一般鈦合金精密鑄造是採用電弧熔融法(vacuum arc melting, VAR)，以水冷式銅坩堝盛裝鈦溶液，在坩堝壁上產生凝固層，以保護銅坩堝。

鈦合金在高溫與氧的親和力很大，鈦中氧含量伴隨反應發生而大幅上升，上述提到液態鈦活性高，以鈦合金鑄造來看，其易與陶模材料發生化學反應，反應層在鑄造表面會殘留針孔、氣孔等缺陷。Saha and Jacob 指出<sup>[3]</sup>，鈦金屬與陶瓷氧化物介面處會發生氧化還原反應，在鈦鑄件與模具接觸的表面會形成一硬化層( $\alpha$ -case)，此為鈦鑄件表面富含氧的影響區，其延性、硬度、微觀結構皆異於內部組織。Welscht and Bunkd 指出<sup>[4]</sup>，氧原子會占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係數，降低延性而使材料變脆。因此，一般在鑄件完成後會以化學溶液洗蝕或噴砂法除去  $\alpha$ -case，如此不僅增加成本，且影響本身之精密度。

尋找穩定的陶模材料以抵擋高溫熔融態之鈦金屬的侵蝕，並有效控制鈦與陶模間介面反應，成為長期以來研究主題。陶模材料用  $ZrO_2$  及  $Y_2O_3$  為主流之一，以 100% $ZrO_2$  材料組成的陶模，經濟性最佳但安定性差，會造成鑄件表面形成  $\alpha$ -case 硬化層；以 100% $Y_2O_3$  材料組

成的陶瓷材料，性質穩定但價格遠高於氧化鋯陶模。Chang and Lin 提到<sup>[5]</sup>，17 mol%  $Y_2O_3 - ZrO_2$ (30 vol%  $Y_2O_3 - ZrO_2$ )陶瓷材料與鈦金屬在 1700°C/10min 熔融擴散反應後，發現其組成可以有效阻擋 Ti、Zr、O 相互擴散，同時達到安定性佳和經濟性好的局面。

本實驗以 30 vol%  $Y_2O_3 - ZrO_2$  為基準，也就是氧化釔與氧化鋯體積組成固定在 3 比 7，再添加不同比例  $Al_2O_3$  形成不同的陶瓷材料，其目的是使經濟性做個更好的呈現。實驗製備方法為將三種粉末均勻混為一體後，再將其燒結，並非先製作 17 mol%  $Y_2O_3 - ZrO_2$ (30 vol%  $Y_2O_3 - ZrO_2$ )陶瓷材料，再將此陶瓷材料用氧化鋁滲透進入。完成後觀察以  $Al_2O_3$  的含量對  $Al_2O_3 / Y_2O_3 / ZrO_2$  系陶瓷材料與鈦金屬高溫熔融擴散介面反應之影響，是此研究想要探討的。

## 第二章 原理與文獻回顧

### 2.1 鈦與鈦合金

鈦有兩種同素異形體，分別是 $\alpha$ 相與 $\beta$ 相，在 $883^{\circ}\text{C}$ 時，就會從六方最密堆積之 $\alpha$ 相轉變成體心立方堆積之 $\beta$ 相，此時的相變化溫度稱為 $\beta$ -transus，如 Fig. 2-1<sup>[6]</sup>所示；晶體結構上的轉變如 Fig. 2-2 所示。

商業純淨級的鈦金屬(CP-Ti)，雖然強度較差，但是抗蝕性強，比重輕，在工業上若添加了不同合金元素，依據不同需求其與物理與機械性質亦不盡相同。Fig. 2-3<sup>[7]</sup>所示，添加 Al、Ga、Ge、Gd 等元素， $\beta$ 相發生共析反應，稱為 $\beta$ -偏晶型( $\beta$ -peritectoid)；另一類加入 N、O、C 等非金屬元素，會形成偏晶(peritectic)。此兩類的元素加入後會提高 $\beta$ -transus，使 $\alpha$ 相之區域變大，為穩定 $\alpha$ 相，此稱為 $\alpha$ 相型鈦合金，此種合金不易鍛造且無法用熱處理強化，但擁有良好的抗高溫潛變性及焊接性。

反之，添加的元素可使 $\beta$ 相區域變大，為穩定 $\beta$ 相，此稱為 $\beta$ 相型鈦合金，加入 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt 等元素，在低溫下 $\beta$ 發生共析反應，稱為 $\beta$ -共析型( $\beta$ -eutectoid)；添加 V、Zr、Mo、Zr、Ta 等元素後，稱為 $\beta$ -同晶型( $\beta$ -isomorphous)，如 Fig. 2-4<sup>[8]</sup>所示，此兩類的元素加入後會降低 $\beta$ -transus，使 $\beta$ 相之區域變大，為穩定 $\beta$ 相。



此合金鍛造性佳，但是密度較高且韌性及抗潛變性差。

此外，若添加了  $\alpha$  相及  $\beta$  相穩定元素，如 Ti-6Al-4V，性質近似於 316 不鏽鋼之特性：抗蝕性好、高溫強度佳，可在嚴苛環境下使用；Ti-6Al-4V 此類合金可經由固溶時效處理來增加強度，稱為  $\alpha+\beta$  相型鈦合金，由於強度好，高溫操作性質佳，疲勞強度及抗潛變強度良好，被廣泛採用，但是此類型合金在變態點以下會急冷時會脆化，造成焊接困難。

## 2.2 氧化鋯<sup>[8][9]</sup>

### 2.2.1 純氧化鋯( $ZrO_2$ )

氧化鋯的兩個主要來源為自然界的鋯英砂和斜鋯石，產量豐富，早期應用是做為耐火磚。氧化鋯有三種同素異形體，在室溫時結構為單斜晶相(monoclinic)，當溫度升高至  $1170^{\circ}C$ ，結構會轉變為正方晶相(tetragonal)，再升至  $2370^{\circ}C$  時，會由正方晶相變為立方晶相(cubic)，於  $2680^{\circ}C$  轉變為液相，結構之轉變如 Fig. 2-5 所示。

Wolten<sup>[10]</sup>指出，冷卻時，由正方晶相轉變為單斜晶相是一種麻田散鐵型(Martensitic transformation)相變化，過程中會引起 3%至 5%異方向性體積變化，且伴隨著整體材料之破裂，較無利用價值，無法利

用退火方式消除相變化後產生的應變能<sup>[11]</sup>。若添加能使氧化鋯形成螢石結構(Fluorite)，例如氧化鈮、氧化鋯、氧化鈾等作為安定劑(stabilizer)，可使氧化鋯從室溫到融熔都維持立方結構，這種將劇烈相變化消除而使立方晶像在低溫下穩定的材料，稱為立方穩定氧化鋯(CSZ)，其原理是把相變化的轉換溫度移到較低的溫度，調整安定劑在氧化鋯之含量，會有不同之性質，分別為全安定化氧化鋯、部份安定氧化鋯。

### 2.2.2 部分安定氧化鋯(partially stabilized zirconia)

添加少量安定劑，始只能在高溫下才能產生安定之氧化鋯正方晶相，亦能在常溫下安定存在於單斜晶相中。這種形式之 PSZ，當微裂縫在單斜晶相中成長時，一旦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之相變化，此轉換引發體積膨脹，結果卻阻止裂縫繼續成長<sup>[12]</sup>。部分安定氧化鋯具有高強度、高韌性、低熱傳導性和優良化學抵抗性，因此常被使用於結構陶瓷方面。

### 2.2.3 全安定化氧化鋯(full stabilized zirconia, FSZ)

添加足夠的安定劑，使氧化鋯於常溫時全部維持在高溫的立方晶相，由於 FSZ 高氧離子傳導性，故亦常使用在氧氣偵測器及燃料電池工業(做為固態電解質)。

### 2.3 氧化鈮<sup>[13]</sup>

鈮(Yttrium)，原子序 39，氧化鈮(Yttria,  $Y_2O_3$ )應用於螢光材料，日前光電產業發展，由於氧化鈮具有高量子效率、化學穩定性的優點，故用於製造稀土三基色螢光粉，被充分運用在電漿顯示器上；此外，氧化鈮也用作陶瓷材料添加劑之部份安定氧化鋯(Y-PSZ)，Y-PSZ 有較高強度特性，最佳抗折強度在含 3 mol%  $Y_2O_3$ ；氧化鈮亦用在製造高壓水銀燈、鐳射晶體、儲存元件的泡磁區材料，薄膜電容器和特種耐火材料等。

### 2.4 氧化鋁<sup>[14]</sup>

鋁(Aluminium)，原子序 13 號，氧化鋁(Alumina,  $Al_2O_3$ )白色固體，在礦業、製陶業和材料科學上又稱為礬土。應用廣泛，不乏於陶瓷工業至半導體產業；紅藍寶石主成分為氧化鋁，摻入少量 Ti、Fe 為藍寶石，而氧化鋁晶體內有些許的  $Cr^{3+}$  雜質為紅寶石，由於紅藍寶石晶體結構所致，莫氏硬度皆為 9；鋁為電和熱的良導體，而氧化鋁則相反，且氧化鋁的結構相異導致硬度不同，高硬度的適合作研磨材料及切割工具；在近年來，美國 3M 公司開發出用鋁和稀土元素合成製造出強化玻璃；最普遍所見到的應用為拋光粉和半導體產業製程有時會拿氧化鋁當基板。

## 2.5 YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ )

YAG(Yttrium aluminum garnet)，結構為正方晶系，有些學者<sup>[15]</sup>觀察到  $Y_5Al_3O_{12}$ ，亦將此稱作 YAG；其較為廣泛應用在螢光雷射和固態激光<sup>[16]</sup>；由於 YAG 高硬度特性，在高電子束下不易使材料破壞，造成磷光性質降低，故會參雜稀土元素如鈾(Ce:YAG)改善；然而參雜釹(Nd:YAG)、鉺(Er:YAG)可增強雷射的發光效率<sup>[17]</sup>。

## 2.6 鈦與氧化鋯之反應

陶瓷有良好高溫強度、硬度，和化學穩定性等優項；相對韌性太低及強度分散等特性，導致分析材料的可靠性和壽命皆不能做正確評估。金屬是一種具有光澤、富有延展性、容易導電、傳熱等性質的物質，其特質都跟晶體內含有自由電子有關；金屬分子之間的連結是金屬鍵，因此隨意更換位置都可再重新建立連結，這也是金屬伸展性良好的原因；故金屬材料的特性幾乎與陶瓷相反，故陶金複合材料的研究則是為使兩種材料相輔相成，而被廣泛的研究。

多數陶模皆富氧，氧原子半徑小，易進入鈦的格隙中，在鈦表面形成表面層。Ruh *et al.*<sup>[18]</sup>指出，Ti 與  $ZrO_2$  界面反應，Ti 在  $ZrO_2$  中飽和溶解度為 4 at.%Ti，而  $ZrO_2$  在 Ti 中飽和溶解度約為 10 at.%  $ZrO_2$ ；Ruh<sup>[19]</sup>指出 Ti 與  $ZrO_2$  界面反應，Ti 與  $\alpha$ -Zr 的晶格大小相距 20%內，

易形成置換型固溶體；氮、氧、氫原子小，；則在鈦中可輕易進入格  
隙位置形成間隙型固溶體，造成鈦的硬度增強，伴隨著鈦晶格常數也  
改變。

Welsch and Bunk<sup>[4]</sup>指出，固溶氧的鈦金屬會改變其變形機制  
(deformation mechanism)，其滑移面由稜柱狀(prismatic)滑移平面轉為  
錐面狀(pyramidal)，而提高其強度及楊氏模數。同時，由於氧原子佔  
據格隙位置而提高  $\alpha \rightarrow \beta$  相變化溫度，使  $\alpha$  相區變大，且氧原子排列  
位置的序化(Ordering)增加硬度。Igator *et al.*<sup>[20]</sup>研究指出在任何溫度下  
氧在  $\alpha$  相的擴散係數小於在  $\beta$  相。

Lin *et al.*<sup>[21]</sup>的論文中指出，高溫熔融鈦中  $ZrO_2$  被大量溶入，反應  
過程會將  $ZrO_2$  還原成  $ZrO_{2-x}$ ，慢速冷卻下雙晶  $\alpha-Zr(O)$  的析出使得  
primary  $ZrO_{2-x}$  轉換為secondary  $ZrO_{2-x}$ 。而  $ZrO_2$  氧化伴隨氧的釋出，  
部分釋出的氧形成氣泡聚集在鎂屬晶界處，部分溶入鈦中形成  
 $\alpha-Ti(O)$  固溶體。冷卻過程中， $\alpha-Ti(O)$  固溶體轉變成有序化結構的次  
鈦化物  $Ti_3O$  (Titanium sub-oxide)。當反應時間變長或是在多孔性陶瓷  
的反應中，鈦會被氧化成  $TiO_2$ 。

Lin *et al.*<sup>[22]</sup>指出在 (5 - 50 mol%)  $Ti/ZrO_2$  系統，氧化鋯二次相

(second phase)在晶界產生，造成晶粒細化，進一步增強機械性質。1200 °C 以上僅有4 wt% Ti溶於ZrO<sub>2</sub>，但Ti卻可溶解超過20 wt% ZrO<sub>2</sub>並形成α-Ti(Zr,O)固溶體，一旦Ti超過此溶解度，(Ti,Zr)<sub>3</sub>O便從α-Ti(Zr,O)固溶體析出；有研究證明Ti加入ZrO<sub>2</sub>可改善ZrO<sub>2</sub>的穩定性和抗熱性(thermal shock)<sup>[23]</sup>。根據Lin and Lin<sup>[24] [25]</sup>研究，Ti與ZrO<sub>2</sub>在1750°C進行擴散反應，熔融鈦固溶氧化鋯而形成α-Ti(Zr,O)，冷卻時Ti<sub>2</sub>ZrO相會在固相α-Ti中析出。

Zalar *et al.*<sup>[26]</sup>的研究顯示，在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti的擴散當中，鈦沿著晶界擴散進入氧化鋁陶瓷，使氧化鋁與鈦產生反應，固溶在鈦中，氧固溶在鈦中且Ti<sub>3</sub>Al的生成是有被觀察到的；由於鈦鋁生成介金屬化合物如Ti<sub>3</sub>Al與TiAl，對於格隙或間隙原子的溶解度會比純α-Ti相對來得少。

本實驗將ZrO<sub>2</sub>/Ti與Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti兩種不同的系統合而為一，並觀察其中的變化，目的如第一章說述：在1980年後研究稀土元素對鈦之反應，結論顯示Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>為極安定材料，缺點是昂貴成本造成應用性質不佳，然而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>亦有安定ZrO<sub>2</sub>效果，且易見易得，成本低廉，藉由這樣的組合而希望找到能使成本整體降低之陶模材料。

### 第三章 實驗步驟

本實驗為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之含量對  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  系陶瓷材料與鈦金屬高溫熔融擴散介面反應影響，實驗採用 5 組不同混合比例陶瓷試片，其組成成分詳列於 Table 1，所列不同體積比例混合，各組試片命名為 10A/90YZ、20A/80YZ、30A/70YZ、40A/60YZ，以及 YAG。

10A/90YZ 為 10 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 90 vol%(30 vol% $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 70 vol% $\text{ZrO}_2$ )所組成，體積比換算成莫耳比後為 10 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 15 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 75 mol%  $\text{ZrO}_2$ ；而 20A/80YZ、30A/70YZ，及 40A/60YZ 之試片命名與相關組成則以此類推；YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )由 62.5 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 47.5 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  所組成。

以 Fig. 3-1 Tuohig and Tien<sup>[27]</sup>所提出 1450°C 之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  三元相圖，5 組成分標示出其在相圖相對位置後，可得知皆位在相同 Gibbs triangle 內(c- $\text{ZrO}_2$ 、YAG， $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成)，其中在相圖所畫的直線為此 triangle 30 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$  的位置。

#### 3.1 粉體混合製備

將氧化鋁、氧化鈮和氧化鋯粉末依 Table 1 所列不同體積比例混合。實驗流程如 Fig. 3-2 所示，以乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )當溶劑再以氫氧化銨

(NH<sub>4</sub>OH)調整溶劑至 pH 值至 11，提供陰陽離子，避免陶瓷粉末顆粒產生團塊(agglomerate)現象。接著使用攪拌器(Brink Homogenizer Polytron PT 3000)充分攪拌 10 分鐘，再以超音波振盪器(Sonicator, 550 W)振盪 10 分鐘，此步驟重複三次，使其成為均勻分散之懸浮液，置於加熱板(Hotplate)上加熱攪拌至溶劑蒸發，終成濃稠狀，接著置入 150°C 烘箱的烘箱烘乾，乾燥完畢後以瑪瑙研鉢及杵將凝結成塊的粉末搗碎，最後以 80 mesh 過篩，便可得到分散好的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ZrO<sub>2</sub> 粉末。

### 3.2 陶瓷試片製備

量取過篩之粉末 25 g，置入 20 mm × 20 mm 模具並施以應力 75 MPa，壓塊時需粉末在模具內平整，避免壓塊後所造成生胚密度分佈不均，製作出厚度 5 mm 之乾壓成型試片；之後將壓塊的生胚放入高溫爐中，以 5°C/min 的升溫速率於 1500°C 燒結 4 小時，再爐冷至室溫，製得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ZrO<sub>2</sub> 燒結試片。

### 3.3 密度測量

燒結試片體密度(bulk density)是以阿基米德原理(Archmid's method)測定。ASTMC 373-72 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，即可使用電子天平量測其乾重(dry mass)。



接著將試片置入去離子水(distilled water)中加以煮沸並持續5小時後，靜置24小時冷卻，接著量測其在水中懸浮重(suspended mass)。懸浮重量測完畢後，取出試片並將表面多餘之水分擦拭，便迅速進行濕重(saturated mass)測量，量濕重時間要短，以免因試片表面水分蒸發，而影響量測之精確度。三項數據皆量測完畢後，依據下列公式，便得試片的體密度。

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

B：乾重、M：濕重、S：水中懸浮重

粉體理論密度是用 Multivolume Pycnometers 量測而得。燒結試片的體密度與理論密度的比值即為相對密度。

### 3.4 熔融擴散反應實驗

高溫熔融擴散反應實驗之溫度和時間參數分別為 1700°C/2 hr，此溫度高於鈦的溶點(1668°C)，使鈦形成液態，侵蝕陶瓷試片中進行介面擴散反應，其實驗流程如下：

1. 示意圖如 Fig. 3-3 所示，將鈦粉填入石墨坩堝中，填到一半位置，再置入 10 mm × 10 mm × 5 mm 之陶瓷，最後再添加鈦粉覆蓋整個陶瓷試片，並稍微施加壓力使鈦粉更加扎實。

2. 將此坩堝放入熔煉爐內(Model No. 4156, Centorr Inc., Nashua, New Hampshire, UK)
3. 把爐內真空度抽至  $10^{-4}$  torr 後，通入氬氣(argon)至一大氣壓。
4. 重覆三次上置步驟，確保腔體內氧氣濃度遠低於大氣，以  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$  之最大輸出功率下，升溫至  $1700^{\circ}\text{C}$ 。
5. 在  $1700^{\circ}\text{C}$  下持溫兩小時後，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  冷卻至  $1000^{\circ}\text{C}$  後，再爐冷至室溫，便完成擴散實驗。

### 3.5 試片製備

利用慢速切割機(Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER)和鑽石刀片切取  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷試片；沿著垂直陶瓷試片與鈦金屬介面方向切取接合試片，分別製作 SEM、XRD、TEM 試片。

1. SEM 試片製備：將  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  複合陶瓷試片切割約為  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ，以製備金相之程序將試片表面用鑽石砂紙研磨拋光處理至  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。
2. XRD 試片製備：切割尺寸略同 SEM 試片，且將試片表面研磨至平坦，以避免 X 光繞射時訊號失真。
3. TEM 試片製備：將試片切割為  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ，使用鑽石砂紙研磨至  $1\text{ }\mu\text{m}$  以下後，以 AB 膠或 G1 膠將試片黏貼於  $2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  之銅環上，再利用離子減薄機(Precision Ion Polishing System)打

至適當的破洞，進而製作薄區。

## 3.6 分析儀器

### 3.6.1 X-ray 繞射分析(XRD)

使用 X-Ray 粉末繞射儀(Model M18XHF, Mac Science, Japan)探討。電壓設定 50 kV，電流 200 mA，以銅靶之  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) 產生之 X 光射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行  $5^\circ - 90^\circ$  之  $\theta/2\theta$  模式掃描，掃描速度  $2^\circ/\text{min}$ ，每  $2\theta = 0.01^\circ$  (Sampling =  $0.01^\circ$ ) 自動記錄 X-ray 強度。對  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  陶瓷試片作繞射分析以鑑定結晶相，將掃描出來的 peak 再與 JCPDs 卡相互比對，以判定相別。

### 3.6.2 掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)

使用熱場發掃描式電子顯微鏡(FESEM, JSM-6500F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)之背向散射電子成像(BEI)與二次電子成像(SEI)，以操作電壓為 20 kV 觀察  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  試片與鈦金屬反應介面微觀組織，並以 EDS 及 X-ray mapping 鑑定試片中各相組成元素和半定量分析。因為接合試片中的陶瓷部分不導電，為了避免在腔體內觀察試片時產生電荷累積放電(charging)，導致試片被破壞，須使用 Ion coater 在試片表面上鍍上一層鉑，電流設定為 20 mA，濺鍍時間 120 秒，真空度為 5 Pa。

### 3.6.3 穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)

以穿透式電子顯微鏡(Philips TECAI 20)分析反應後的試片，以明野像(Bright Field Image, BFI)觀察介面組織；擇區繞射圖形(Selected Area Diffraction Pattern, SADP)作為辨定相別的依據，並觀察是否有方位關係；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。



## 第四章 結果與討論

本研究以擷取背向散射電子影像分析介面反應微觀結構，影像較亮的為原子序較大的元素，並使用 TEM/EDS 做進一步分析。10A/90YZ、20A/80YZ 及 30A/70YZ 之熔融擴散反應明顯不同於 40A/60YZ，四組相同之處為 YAG 在擴散反應所扮演的角色；因此也將探討 YAG 單獨與 Ti 做熔融擴散反應，反應後觀察其介面微觀結構；各組的生成機構所造成不同形貌將在下文探討其原因。

### 4.1 未與鈦反應之純陶瓷 XRD 分析

Fig. 4-1 為各種不同成分的燒結試片(10A/90YZ、20A/80YZ、30A/70YZ、40A/60YZ)，在尚未與鈦高溫擴散反應前的 X 光繞射圖形，顯示訊號最高的三個峰值為  $2\theta$  為 30.6、50.7、60.5 位置，以 JCPDs 卡顯示符合 c-ZrO<sub>2</sub>；YAG 為 cubic 結構；而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為 rhombohedral 結構( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

四組試片所分析出的峰值位置相差無異，差別最大只是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰值的多寡，從三元相圖顯示[Fig. 3-2]，吾人將 40A/60YZ 這成分標示為第 4 點，經由計算氧化鋁含量為 40 vol%，為四組之最，故 XRD 測出的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰值數量相對較多；反之在 10A/90YZ 下，氧化鋁只有 10 vol%，所以得到相對少量峰值。

四組成分(10A/90YZ – 40A/60YZ)在  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  三元相圖內位在同一個 Gibbs triangle，由相圖得知為 c- $ZrO_2$ 、YAG、 $Al_2O_3$  組成，並從 XRD 繞射圖顯示四組試片皆有此三相，故繞射圖形峰值位置相同；由文獻回顧氧化鋯之相變化過程[Fig. 2-5]得知， $ZrO_2$  在高溫為 cubic 結構，冷卻至常溫應會相變化成 monoclinic 結構，但在繞射圖形的 peaks 卻在 c- $ZrO_2$  出現，顯示這四組試片有安定化的效果。

Fig. 4-2 為未與 Ti 擴散反應前，10A/90YZ、20A/80YZ、30A/70YZ、40A/60YZ 燒結陶瓷試片經 thermal etching(1300°C/2 hr)之背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。亮色區域經 SEM/EDS 定量分析可得知  $Y_2O_3$  固溶在  $ZrO_2$  的比例(O: 62 at%、Al: 2 at%、Y: 10 at%、Zr: 26 at%)，已經達到全安定氧化鋯的範疇，再配合上述之 XRD 分析此為 cubic  $ZrO_2$ ；而暗區經 SEM/EDS 定量分析(O: 60 at%、Al: 33 at%、Y: 1 at%、Zr: 6 at%)，再配合 XRD 的結果比對，可判斷為  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ；灰區經 SEM/EDS 定量分析(O: 62 at%、Al: 23 at%、Y: 13 at%、Zr: 2 at%)與 XRD 的結果顯示，可斷定為 YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ )。

用 XRD 及 SEM/EDS 的分析後，根據相圖顯示及 Fig. 4-2，由相圖得知 YAG 的成分比例經由 level rule 計算結果，在 10A/90YZ 為 9 mol%、在 20A/80YZ 為 10 mol%、在 30A/70YZ 為 11 mol%，而在

40A/60YZ 為 11.5 mol%，四組 YAG 比例差異最多只有 2.5 mol%，差異是非常小的。

10A/90YZ 在相圖上可看到的為氧化鋯(85 mol%)，氧化鋁只會有少量(6 mol%)，以 Fig. 4-2(a)可觀測到暗區( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )只有少量，符合相圖的初估；由 Fig. 4-2(b)SEM/BEI 來觀察 20A/80YZ 之熱腐蝕試片，可以發現其亮區面積跟 10A/90YZ 來比較，相對較少，反之暗區部分比 10A/90YZ 所看到的還多，從三元相圖顯示，用 level rule 計算相成分的比例為  $\text{ZrO}_2$  76 mol%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14 mol%，能說明 Fig. 4-2(b)暗區量比例增加原故。

然而 30A/70YZ，亦用 level rule 計算結果，結果顯示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為 26 mol%，含量多於前述兩成分，反之  $\text{ZrO}_2$  為 63 mol%，對照 Fig. 4-2(c)的結果，預測到暗色區量增加是吻合的；最後 40A/60YZ 在相圖上，從 level rule 得知氧化鋯為 50.5 mol%，氧化鋁的比例為與前述三組比較，含量為 38 mol%，為四組之最，再由 Fig. 4-2(d)來觀察其暗區量亦是多於其他三組，實驗結果符合相圖之預測。

## 4.2 陶瓷與鈦反應後之全景微觀結構

熔融擴散反應所採用的參數，溫度與持溫時間分別為  $1700^\circ\text{C}$  及 2 hr，反應溫度非常高，足以將固態  $\alpha\text{-Ti}$  ( $T_m = 1668^\circ\text{C}$ ) 熔化，當液態鈦

獲得足夠能量侵蝕各組陶瓷試片，且反應時間長，因此由 Fig. 4-3 可觀察到反應層厚度皆有 500  $\mu\text{m}$  以上，其中以 10A/90YZ[Fig. 4-3(a)] 與 YAG[Fig. 4-3(e)]在高溫熔融擴散的反應層厚度略低，其為原因為抑制鈦擴散效果成效相對較好；反之 40A/60YZ[Fig. 4-3(d)]由於氧化鋁的含量已變很高，故在高溫時反應較為劇烈，沒有抑制鈦的效果，故反應層厚度就大。

Fig. 4-3(a)為 Ti 與 10A/90YZ 介面擴散反應，背向散射電子影像微觀結構圖。由低倍率相的形貌來分辨，鈦側至陶瓷側共分為 3 層，反應層 I 靠近鈦側，而鈦側區域為整個暗區，金屬側遠離介面處仍有觀察到  $\alpha\text{-Ti}$ ，與 Chang and Lin<sup>[5]</sup> 文獻比較，並沒有觀察到針狀  $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  等生成物，而是整個形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金；反應層 II 在低倍率下看到許多橢圓形的形貌，並且有些內部還有些反應，基材部分可以看到暗區形貌產生；反應層 III 所觀察到的與反應層 II 差異只在於沒看到前述暗區形貌之微小析出物；原始介面在反應 I 的位置，詳細的形貌與生成機構將會在之後討論。

Fig. 4-3 (b)為 Ti 與 20A/80YZ 介面擴散反應背向散射電子影像微觀結構圖。由低倍率相的形貌來分辨，鈦側至陶瓷側共亦分為 3 層，在鈦側區形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金，反應層 I 靠近鈦側，有  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{ZrAl}$



生成物產生，金屬側遠離介面處仍有觀察到  $\alpha$ -Ti，且原始介面亦在此區域，用箭頭標示之；反應層 II、III 與 Fig. 4-4 (a)雷同，相異僅是在靠近陶瓷側區域，較劇烈於 10A/90YZ。

Fig. 4-3 (c)為 Ti 與 30A/70YZ 介面擴散反應背向散射電子影像微觀結構圖。由 BEI 圖相的形貌分析後亦分為 3 層，在介面處暗區處仍為  $Ti_3Al$  合金，金屬側遠離介面處有觀察到  $\alpha$ -Ti，在原始介面所在的反應層 I 靠近鈦側，觀察到  $Ti_3Al$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ti_2ZrAl$  生成物；反應層 II、III 雖在低倍率下觀察到與前述兩組相近，但進一步卻發現不盡然相同，橢圓形內部反應現象形之貌已經較少被觀察到，相對穩定擴散反應在此成分已經達到臨界值。

Fig. 4-3 (d)為 Ti 與 40A/60YZ 介面擴散反應，背向散射電子影像微觀結構圖。由左側至右側反應層依序為 I、II，反應層 I 靠近鈦側，反應層 II 接近陶瓷側，在介面處鈦側的位置量測到的為  $TiAl$ ，金屬側遠離介面處仍有觀察到  $\alpha$ -Ti，原始介面在反應層 I 的位置，如箭頭所示。

Fig. 4-3(a) - (d)是根據氧化鋁成分多寡而排列，氧化鋁成分越多則反應越劇烈，其中以 Ti 與 40A/60YZ 反應為最嚴重，整個反應層的形貌已經不同於其他三組，是因為液態鈦擴散到非常內部導致；然

而 10A/90YZ 至 30A/70YZ，基本的微觀結構圖差異不大，主要差異為介面處反應層，從三元相圖[Fig. 3-1]來看 point 1 - 5 分別為其未與鈦反應前的成分，而在此 Gibbs triangle 裡所畫的那條線為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30 vol%位置，此大約為 percolation threshold 位置，關於 percolation 理論由下列所敘述。

依據 percolation theory<sup>[28]</sup>，此理論述說：當性質非常極端的兩個物質 A 和 B，當 AB 均勻混合後，若 A 內參入 B 的成分為 30 vol%以上時，所呈現的特性為接近純 B 的性質；若 A 內參入 B 的成分未達到 30 vol%時，呈現的性質仍是以 A 的為主。其原因為 B 比例在 30 vol%以上時，已經跨過 percolation threshold，並且會在 A 內部形成內通路，使得導電或擴散等，會隨著此內通路進行，故所呈現的性質皆近純 B；B 比例未達 30 vol%便無法形成內通路，故性質傳遞受到阻擋，所呈現出的性質仍是以 A 的為主。此理論適用於導電性、擴散性，甚至是化學反應特性。

依據 percolation theory，來看待 40A/60YZ 對 Ti 的反應，氧化鋁的含量已超過 percolation threshold，便會在陶瓷裡形成內通路，且鈦對氧化鋁的反應劇烈，故鈦便可在此內通路進行擴散至陶瓷深處，因此整體抑制鈦擴散的效果非常差；在 10A/90YZ 至 30A/70YZ，由於

氧化鋁的量無法形成內通路，鈦無法沿此通路擴散進入陶瓷裡，因此 10A/90YZ 至 30A/70YZ 對鈦的擴散反應仍然有抑制效果，使得微觀結構差異不遠。

Fig. 4-3 (e) 為 Ti 與 YAG 介面擴散反應，背向散射電子影像微觀結構圖。反應層共分為 4 層，最左側暗區處為  $\alpha$ -Ti(Al, O)，層與層之間的分界明顯，在 BEI 下可觀察到條狀結構，反應層 I、II 原子序最大，越往陶瓷側原子序越小(較暗)，原因為靠近鈦側的 YAG 反應劇烈，鈦會與陶瓷內的氧反應，當氧含量被反應至一定時，隨之鋁也會與鈦進行反應，然而  $Y_2O_3$  在熔融擴散反應相對穩定，故在介面處可觀察到此相殘留，而液態鈦進入陶瓷裡的反應程度，隨著深入陶瓷內後逐漸平緩；原始介面在反應層 I 的位置，如箭頭所示。

### 4.3 $Al_2O_3$ 對 Ti 側反應層的影響

鈦側的反應之探討與反應層 I 形成相關，Fig. 4-4 為 Ti 與 10A/90YZ 經(a)1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，介面微觀結構放大圖 (BEI)，可觀察到介面處為不規則鋸齒狀形貌，亮區為  $ZrO_2$ 、暗區部分為  $Ti_3Al$ ；Fig. 4-4(b) - (f) 分別為 Ti、Y、O、Al、Zr 元素之 X-ray mapping，Ti 微量擴散進入陶瓷區域，由於 Ti 與  $Al_2O_3$  所作用，大量的 Al 外向擴散進入鈦側，在介面處形成鈦鋁合金  $Ti_3Al$  相，這個作

用抑制 Zr 所外向擴散，Zr 幾乎不與鈦進行擴散反應，而 Zr 與 Y 訊號點皆在氧化鋯區，根據 Fig. 4-5 Murray 提出之 Ti-Y 相圖，得知鈦在鈦的固容量微乎其微，故鈦的分佈可做為判斷鈦與陶瓷原始界面的位置，如箭頭所示，其他三組(20A/80YZ、30A/70YZ，及 40A/60YZ)所得到的數據與此有著相同的結果，故吾人將只用 10A/90YZ 這組當作代表來斷定原始界面在何處。

根據 Lin and Lin<sup>[25]</sup>研究 Ti 與 ZrO<sub>2</sub> 擴散偶以熱壓法經 1550°C 熱處理，發現接近界面處鈦側固溶大量的 Zr 元素(約 25-30.7 at%Zr)，冷卻後並未轉變為  $\alpha$ -Ti，而是完全轉變 orthorhombic 結構的  $\beta'$ -Ti(Zr, O)；Lin and Lin<sup>[29]</sup>研究 Ti 與 ZrO<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -Ti(Zr, O)，針狀  $\alpha$ -Ti 常發現於  $\alpha$ + $\beta$  鈦合金系統中，如 Ti-6Al-4V 或 Ti-Cr 系統中。但從 Fig. 4-4 中，並沒有觀察到鈦側固溶大量的 Zr 元素，界面處亦沒發現針狀  $\alpha$ -Ti 析出相，此為本實驗與前人文獻最主要的差異。

Fig. 4-6 為 Ti 與(a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ、(d)40A/60YZ 經 1700°C/2 hr，熔融擴散反應後，反應層 I 微觀結構圖(BEI)。4 組成分所觀察到的亮區皆為 ZrO<sub>2</sub>；10A/90YZ、20A/80YZ、及 30A/70YZ 所觀察到的暗區為 Ti<sub>3</sub>Al，而 40A/60YZ 暗區為 TiAl；

灰區之微觀結構只有在 20A/80YZ 及 30A/70YZ 產生，以 TEM/EDS 分析結果為  $Ti_2ZrAl$ 。

以 Fig. 4-7(a)10A/90YZ 反應層 I 生成機構示意圖顯示，反應層 I 在高溫時，當熔融鈦進入陶瓷時，氧化鋁容易與鈦產生反應，且 O 與 Ti 之親和力大且 O 在  $\alpha$ -Ti 中的擴散係數遠大於在  $ZrO_2$  中<sup>[30]</sup>，因此氧很容易擴散至鈦側。

$Al_2O_3$  為劑量比化合物(Stoichiometric compound)，當有 3 個氧跟鈦作用時，隨之會有 2 個鋁原子被釋放出，根據文獻指出<sup>[31-33]</sup>，在溫度 800K，鋁在鈦的擴散係數比氧在鈦的擴散係數大兩個數量級；但在高溫 1400K 時，鋁在鈦的擴散係數比氧在鈦的擴散係數，仍然多了一個數量級。鋁固溶在鈦中到達一定比例，在高溫冷卻時便會形成鈦鋁合金，近原始介面 Al 大量擴散至 Ti 側形成  $Ti_3Al$ ；且根據前述文獻提到<sup>[31-33]</sup>，可以解釋為什麼氧外向擴散的量較鋁少。經由 SEM/EDS 分析發現暗區成分(O：5 at%、Al：30 at%、Ti：61 at%、Zr：4 at%)為  $Ti_3Al$ ；亮區部分經 SEM/EDS 分析(O：63 at%、Al：1 at%、Ti：2 at%、Y：10 at%、Zr：24 at%)為  $ZrO_2$ 。

Fig. 4-7(b)(c)為 20A/80YZ、30A/70YZ 反應層 I 生成機構示意圖顯示，形成的機制與前面敘述差異不遠，根據 Ravi *et al.*的研究指出<sup>[36]</sup>，

在  $Ti_3Al$  特定晶格排列時，Zr 會與 Ti 產生置換型而形成  $Ti_2ZrAl$ 。隨著氧化鋁的比例增加，反應會更加劇烈，由於 Zr 和 Ti 會產生置換型固溶體，推論靠近介面處的  $ZrO_2$  有些鋯原子會置換進入  $TiAl_3$ ，產生  $(Ti_{1-x}Zr_x)_3Al$ <sup>[34]</sup>。經由 SEM/EDS 分析發現亮區成分(O：60 at%、Y：12 at%、Zr：28 at%)、及(O：62 at%、Y：11 at%、Zr：27 at%)皆為 c- $ZrO_2$ ；暗區皆為  $Ti_3Al$ ；而灰色區域為  $(Ti_{1-x}Zr_x)_3Al$  經過進一步鑑定後，由 TEM/EDS 以及 SADP 分析，可以確定產生生成物  $Ti_2ZrAl$ 。

Fig. 4-7(d)反應層 I 生成機構示意圖顯示，由於在 40A/60YZ 的  $Al_2O_3$  比例已經超過 30 vol%，當 Ti 擴散進入陶瓷時，反應比預期中還要劇烈，Ti 整個侵蝕至陶瓷深處，大量  $Al_2O_3$  與 Ti 反應而在陶瓷內部形成擴散內通道，更多 Al 原子擴散至介面處形成 TiAl。經由 SEM/EDS 分析測量到亮區為  $ZrO_2$ (O：62 at%、Al：2 at%、Ti：3 at%、Y：11 at%、Zr：22 at%)、暗區為 TiAl(O：6 at%、Al：48 at%、Ti：38 at%、Zr：8 at%)，Ti 在陶瓷側所反應及內向擴散較快，故形成了 TiAl 而非  $Ti_3Al$ (鈦的含量較低)，且 Ti 可藉由內通路向陶瓷側入侵，因此 Ti 在介面處的累積量較少。

為深入了解鈦與氧化鋯之反應層，Fig. 4-8 為 Ti 與 10A/90YZ 經 (a)1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，介面微觀結構放大圖(BFI)，可以明

顯看到介面處，分別有兩個相，Fig. 4-8(b)經由 SADP 鑑定  $ZrO_2$  結構為 cubic，經由計算之晶格常數為  $5.09 \text{ \AA}$ ，zone axis： $[111]$ ，且由 Fig. 4-8(d)TEM/EDS 定量分析結果為 O：62.01 at%、Ti：12.02 at%、Zr：25.97 at%，得知  $Y_2O_3$  的固容量已達到全安定氧化鋯的範圍，故可更加確定是 c- $ZrO_2$ 。

Fig. 4-8 (c)經由擇區繞射(SADP)鑑定  $Ti_3Al$  結構為 hexagonal，計算出之晶格常數為  $a = 5.775 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.638 \text{ \AA}$ ，c 比 a 值為 0.803 小於 1.633，故為寬扁之 hcp，zone axis： $[\bar{1}102]$ ；從 Murray 提出 Ti-Al 相圖[Fig. 4-9]顯示，得知  $Ti_3Al$  固溶範圍為 20 – 50 at% Al，由 Fig. 4-8(e)TEM/EDS spectrum 及定量分析結果為 Al：32.29 at%、Ti：61.32 at%、Zr：6.40 at%，座落在  $Ti_3Al$  固溶範圍內，故更加明確介面處為反應物  $Ti_3Al$  晶出而不僅是 Al 固溶在 Ti 裡。

根據之前文獻<sup>[25]</sup>， $ZrO_2$  會與 Ti 產生反應，高溫時大量的 Zr 與 O 固溶在於 primary  $\alpha$ -Ti，形成介穩定(metastable)過飽和的  $\alpha$ -Ti(Zr,O)固溶體，在冷卻的過程中， $\alpha$ -Ti 固溶的 Zr 和 O 量逐漸降低， $Ti_2ZrO$  會經由共析(eutectoid)反應從過飽和  $\alpha$ -Ti 中析出。但是本實驗看不到此現象，主要的原因如下：雖然  $ZrO_2$  會跟 Ti 會反應，但是 Ti 會先跟 Al 反應而形成  $Ti_3Al$  或  $TiAl$ ，對氧的溶解度相對減少，造成  $ZrO_2$  只

會有輕微缺氧，氧空孔不會到達過飽和狀態，因此不足讓  $\alpha$ -Zr 析出。

Fig. 4-11 為 Ti 與 30A/70YZ 經(a)1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 I 微觀結構放大圖(BFI)，分析圖中右邊兩相，Fig. 4-11(b)經由 SADP 鑑定  $Ti_2ZrAl$  結構為 hexagonal，經計算晶格常數為  $a = 5.961 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.793 \text{ \AA}$ ，其  $c$  比  $a$  值為 0.804 小於 1.633，故此 hcp 結構較寬扁， $c/a$  值與  $Ti_3Al$  非常接近，zone axis：[0001]；且由(d)TEM/EDS 定量分析結果為 O：4.70 at%、Al：23.21 at%、Ti：40.56 at%、Zr：31.53 at%，仔細觀察(Ti + Zr)：Al 的成分接近 3：1，符合 Spring Handbook<sup>[34]</sup> 所提出的  $(Ti_{1-x}Zr_x)_3Al$ ，且  $Y-ZrO_2 + Ti$  會有  $\alpha$ -Zr 產生，但本研究並沒看到此結果，Zr 溶入  $Ti_3Al$  取代 Ti，最後變成了  $Ti_2ZrAl$ 。分析的結論皆可用文獻<sup>[35]</sup>來解釋之，且此化合物旁邊必定有  $Ti_3Al$ ，鈦與氧化鋁內鋁置換後，便可生成  $Ti_2ZrAl$ ，因此斷定此結果。

4-11(c)經由擇區繞射(SADP)鑑定  $Ti_3Al$  結構為 hexagonal，經計算後晶格常數為  $a = 5.793 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.639 \text{ \AA}$ ，其  $c$  比  $a$  值為 0.800 小於理想值 1.633，zone axis： $[\bar{1}103]$ ；從 Ti-Al 相圖，可得知  $Ti_3Al$  固溶範圍為 20 - 50 at% Al，由 Fig. 4-11(e)TEM/EDS spectrum 及定量分析結果為 O：5.73 at%、Al：36.56 at%、Ti：46.88 at%、Zr：10.83 at%，Al 占(Al + Ti)比例為 43 at%，座落在  $Ti_3Al$  區域內。



Fig. 4-11 Ti 與 30A/70YZ 經(a)1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 I 微觀結構放大圖(BEI)，亮區為  $ZrO_2$ 、灰色區域為  $Ti_2ZrAl$ 、而暗區部分為  $Ti_3Al$ ，可以觀察到  $Ti_2ZrAl$  必定鄰著  $Ti_3Al$  與  $ZrO_2$ ；Fig. 4-11(b) - (f)分別為 Ti、Y、O、Al、Zr 元素之 X-ray mapping，元素 Y 的訊號皆在圖(a)亮區處，而 Ti 擴散進入反應層 I 之訊號點可在暗區及灰區觀察到，Al 元素訊號亦在暗區及灰區出現，比較值得注意的是 Zr 訊號不只在亮區處，在暗區及灰區亦可觀察到少量的訊號點，Mapping 結果與 EDS 相符合，且由 Zr 的元素訊號點印証了當氧化鋁含量上升使反應變劇烈，即使是全安定氧化鋯亦會參與反應。

#### 4.4 $Al_2O_3$ 對陶瓷反應層的影響

##### 4.4.1 反應層 II

Fig. 4-12 Ti 與 (a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ、(d)40A/60Y 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 II 之微觀結構圖(BEI)。Fig 4-12(a)試片 10A/90YZ 可觀察到亮區為  $ZrO_2$ ；暗區條狀部分為  $TiAl$ ，灰色區域  $Al_3Zr$  為條狀形貌，並會伴隨在  $TiAl$  旁；而暗區橢圓形貌為 YAG，橢圓形貌裡還有看到反應，以鈮、鋁、氧元素所組成的橢圓形形貌，吾人稱之 Y-Al-O compounds(YAG, YAP, YAM 等)，此形貌可以觀測到不同厚度、不同的過渡相，表示此未達平衡反應，10A/90YZ 試片內的 Y-Al-O compounds 裡，最中間亮區的為

$Y_2O_3$ 、次之灰色區域的為 YAP( $YAlO_3$ )、而最外層暗區部分則是 YAG。

Fig 4-12(b)試片 20A/80YZ 所觀察到的相，亮區仍是  $ZrO_2$ ；暗區與灰區條狀部分分別為  $TiAl$ 、 $Al_3Zr$ ， $Al_3Zr$  形貌不同於 10A/90YZ 試片，除了少數條狀外，大多看到為蟲狀形貌；而暗區橢圓形貌為 YAG，以及橢圓 YAG 內有反應的 Y-Al-O compounds。

Fig 4-12(c)試片 30A/70YZ 所觀察到的相，看到的主要不同於前兩者的是，其 YAG 結構不只為橢圓狀，還可以看到蟲形條狀的部分；而 Y-Al-O compounds 在此成分下，被觀察到的部分便漸漸的減少。Fig 4-12(d)為試片 40A/60YZ 反應層 II，所觀察到的亮區為  $ZrO_2$ ，暗區部分為鋁含量較多的  $TiAl$  鈦鋁合金；橢圓形暗區部分為 YAG，有反應的 YAG，也就是 Y-Al-O compounds 在 40A/60YZ 成分下，看到的機率微乎其微。

以 Fig. 4-13(a)為 10A/90YZ 反應層 II 生成機構示意圖顯示，當 Ti 擴散進入反應層 II 時，隨著氧化鋁中的氧與鈦反應後，前述提到  $Al_2O_3$  為劑量比化合物，當有 3 個氧跟鈦作用時，隨之會有 2 個鋁原子被釋放出，被釋放出的鋁原子會固溶於擴散進入的鈦中，由於鋁的含量相對多於反應層 I，在實驗溫度  $1700^\circ C$  時形成熔融液態，隨著溫度冷卻而晶出  $TiAl$ 。

然而有些釋放出的鋁在 1700°C 為液態，且會與  $ZrO_2$  產生反應，Leverkoehne *et al.* 指出<sup>[36]</sup>，當做氧化鋁與氧化鋯燒結實驗，加入金屬鋁可促進緻密性，此文獻提到 Al 和  $ZrO_2$  會產生  $Zr_xAl_y$ ，添加 Al 含量較少時，所得到的燒結試片，可以看到  $Al_3Zr$  及  $Al_2Zr$  的形成。在本實驗反應層 II，經由 SEM/EDS 分析後，可觀察到鋁鋯的化合物  $Al_3Zr$ (O : 5 at%、Al : 69 at%、Zr : 24 at%)，根據上述文獻的敘述，可以解釋此生成物之形成。

10A/90YZ 的  $Al_2O_3$  只有 10 vol%，當反應層的氧化鋁與鈦反應至一定程度時，鈦會與 YAG 進行化學反應，在之後(4.6 節)提到 YAG 與 Ti 高溫熔融擴散反應，Ti 與 YAG 的氧化鋁作用後，可觀察到相對穩定的  $Y_2O_3$  留下，故當看到純  $Y_2O_3$  產生時，代表 YAG 與 Ti 反應；而 YAP( $YAlO_3$ )所占的體積比，便可得知反應狀況，有些厚度比較厚的就偏向反應時間較久的過渡相，在這裡雖然 YAG 參與反應，但在 10A/90YZ 主要抑制鈦擴散仍是受  $Y_2O_3$  含量的影響。

Ti 與 10A/90YZ 在 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後下，發現 YAG 與 Ti 反應後，有生成物  $Y_2O_3$  產生的機率較高；並且隨著  $Al_2O_3$  的比例增加，便有足夠的氧化鋁與 Ti 做熔融擴散反應，若氧化鋁足量與鈦作用，則相對的 YAG 便較少與鈦產生反應，故 Y-Al-O compounds

比較不易被觀察到；而基材主要是未產生反應的 c-ZrO<sub>2</sub>。

Fig. 4-13(b)為 20A/80YZ 反應層 II 生成機構示意圖顯示，基本生成機構形成反應皆與前述差異不大，皆是鋁擴散所主導著整個變化，隨著 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加，雖然反應層 I 形成 Ti<sub>3</sub>Al，但根據 TEM/EDS 分析(O：5.73 at%、Al：36.56 at%、Ti：46.88 at%、Zr：10.83 at%) 鈦鋁含量已接近 TiAl，故推論 Al 的擴散漸漸有了限制；隨著 Ti 擴散進入反應層 II 的範圍時，雖然 Al 的增加，但並未發現 TiAl 也跟著變多的情況。

雖然 Ti 會侵蝕進入陶瓷側，但陶瓷複合材料仍是有抑制鈦進入的效果，使得 Ti 當作限量反應，控制 TiAl 的形成，隨著 Al 的增加，導致 Al<sub>3</sub>Zr 也陸續變多；在此成分下，找到未反應的純 YAG 的機率上升，也直接證明方才所提出的假設之正確性，基材部分仍是穩定的 cubic ZrO<sub>2</sub>。

Fig. 4-13(c)為 30A/70YZ 反應層 II 生成機構示意圖顯示，30A/70YZ 在氧化鋁成分上已經達到一個穩定的臨界值，此時 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量更多，與 20A/80YZ 反應層 II 相同的為 TiAl 的量也沒有增加，Al<sub>3</sub>Zr 之含量根據 SEM 的 BEI 圖可發現已經與基材 c-ZrO<sub>2</sub> 同多了，YAG 大多為未參與反應，Y-Al-O compounds 很少被觀察到，然而在

30A/70YZ 成分下比較獨有的是純 YAG 的 morphology 除了橢圓形外，另一種形貌為蟲形條狀。

Fig. 4-13(d) 為 40A/60YZ 反應層 II 生成機構示意圖顯示，在此成分下發現陶瓷已經完全沒有抑制鈦的效果，當大量 Ti 沿著內通道擴散進入反應層 II 時，由於 40A/60YZ 的氧化鋁充足，會與 Ti 產生劇烈反應而形成 TiAl，反應層為相當厚的一層，且幾乎看不到會產生 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成物的 Y-Al-O compounds，由於大量的氧化鋁與液態鈦的反應，使得 YAG 在此成分下為相對穩定，導致 YAG 會抑制鈦熔融擴散的假象，基材的部分根據 SEM/EDS 分析仍是 cubic Zirconia。

Fig. 4-14 為 10A/90YZ 反應層 II 之 X-ray mapping，Fig. 4-14(b) 可觀測到 Y-Al-O compounds 及 YAG 的區域不含有鈦的訊號點，造成 YAG 對鈦為相對安定的假像；Fig. 4-14(b)(c) 顯示 Y-Al-O compounds，越往橢圓形內部 Y 的訊號越高，越外層則是氧化鋁比例高，所觀察到的 Al 訊號也較多；由 Fig. 4-14(f) 元素 Zr 不會固溶在 YAG、Y-Al-O compounds，而是均勻散布在基材中。

#### 4.4.2 反應層 III

Fig. 4-15 顯示 Ti 分別與 10A/90YZ、20A/80YZ、30A/70YZ、40A/60YZ 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 III 之微觀結構圖

(BEI)。Fig. 4-15(a)為試片 10A/90YZ 所觀察到的相，可以看到亮區為  $ZrO_2$ ，灰色區域  $Al_3Zr$  為蟲狀形貌， $ZrO_2$  與  $Al_3Zr$  均勻散布在整個反應層 III 中；而暗區橢圓形貌為 YAG，橢圓形貌裡還有看到反應，為 Y-Al-O compounds。然而以 10A/90YZ 之反應層 II、III 以較，差異為鈦擴散不到反應層 III，故沒有 TiAl 產生； $Al_3Zr$  形貌在反應層 II 為條狀，到了反應層 III 是蟲狀形貌，其餘化合物產生皆相同。

Fig. 4-15(b)為試片 20A/80YZ 反應層 III 所觀察到的相，可看到亮區為  $ZrO_2$ ，灰色區域  $Al_3Zr$  為蟲狀形貌，暗區橢圓形貌為 YAG，以及橢圓形貌裡還有反應的 Y-Al-O compounds，這些化合物皆與 10A/90YZ 之反應層 III 相同。Fig. 4-15(c)為試片 30A/70YZ 反應層 III 所觀察到的相，所觀察到的結果與試片 10A/90YZ、20A/80YZ 之反應層 III 大致相同，皆為亮區為  $ZrO_2$ ，灰色區域  $Al_3Zr$  為蟲狀形貌，暗區橢圓形貌為 YAG；但是在 30A/70YZ 反應層 III 中 Y-Al-O compounds 已經幾乎看不到了，另一個與不同處為在此反應層仍然可以看到 TiAl 產生(10A/90YZ、20A/80YZ 反應層 III 則無)，表示在此成分 Ti 在陶瓷內能擴散較深處。

Fig. 4-16(a)為 10A/90YZ 反應層 III 生成機構示意圖顯示，解釋 SEM/BEI [Fig. 4-15(a)]觀察到的生成物，以 10A/90YZ 反應層 III 觀察，

由於 Ti 從介面處一直往陶瓷深處擴散，不斷的被抑制，而反應層 III 又接近於陶瓷側區，到此區域時 Ti 已經幾乎不再前進，故不會看到 Ti 與 Al 的化合物。10A/90YZ 反應層 III 所呈現的與反應層 II 比較，差異只在反應層 III 沒觀測到 TiAl 的部分。

雖然鈦沒擴散進入反應層 III，但是 Ti 與 Al、O 具有很高的親和力，在 1700°C 高溫下， $\text{Al}_2\text{O}_3$  仍有足夠的能量能往反應層 II、反應層 I 向外擴散與 Ti 作用。前述提到  $\text{ZrO}_2$  會與 Al 反應而形成  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ，表示氧化鋯會與鋁反應，而使部分的鋁不往介面處擴散移動，鋁受到兩種相反方向作用力下，在反應層 III 形成  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ；YAG 會中的氧化鋁向外擴散與鈦產生反應後，含有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  殘存的產生，推論該區域的反應層 III 之氧化鋁反應至一定程度後才會導致 YAG 與 Ti 反應。

Fig. 4-16(b) 為 20A/80YZ 反應層 III 生成機構示意圖顯示，解釋 SEM/BEI [Fig. 4-15(b)] 觀察到的生成物，其觀察到的現象與 10A/90YZ 在反應層 III 一樣，亦是沒觀察到 Ti 的進入而產生 TiAl，由於沒看到此種化合物，可以將之當作是鈦擴散至陶瓷試片深度，判斷鈦擴散距離長短的另一種依據，20A/80YZ 亦有生成  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ，其生成之因素與上述相同；而對 Y-Al-O compounds 而言，YAP 所占的體積分率大多比 10A/90YZ 的小得多。

Fig. 4-16(c)為 30A/70YZ 反應層 III 生成機構示意圖顯示，解釋 SEM/BEI [Fig. 4-15(c)]觀察到的生成物，30A/70YZ 反應層 III 觀察，其所呈現的與相同成分之反應層 II 比較，相同點為皆觀測到 TiAl 的存在，為什麼只在 30A/70YZ 的反應層 III 有觀察到?是因為此成分的陶瓷試片  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比例已經達到一個臨界值，陶瓷與鈦之間的反應已經到達較劇烈的地步，但是大致仍是可以抑制大多數的 Ti 進入，已進入陶瓷的 Ti 已經可以擴散至反應層 III 的地方，故可觀測到 TiAl 的產生；對 YAG 形貌而言，與反應層 II 為最大不同的是反應層 III 只觀測的到橢圓形狀的 YAG，看不到蟲狀條紋的  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

由以上幾種生成物的反應，可以發現自由的氧化鋁與鈦反應最劇烈；當氧化鋁反應至一定程度後，YAG 中的氧化鋁才會進行化學反應；而隨著氧化鋁比例增加，觀察到在 20A/80YZ、30A/70YZ 的反應層 I 之  $\text{ZrO}_2$  會與  $\text{Ti}_3\text{Al}$  做置換產生  $\text{Ti}_2\text{ZrAl}$ 。根據以上結論推論各種氧化物與鈦的反應容易程度： $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{YAG} > \text{ZrO}_2(\text{FSZ}) > \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

#### 4.5 陶瓷側

Fig. 4-17 Ti 與(a)10A/90YZ、(b)20A/80YZ、(c)30A/70YZ、(d)40A/60YZ 經  $1700^\circ\text{C}/2 \text{ hr}$  熔融擴散反應後，陶瓷側之微觀結構圖(BEI)。根據 SEM/EDS 的分析顯示，陶瓷側區在與鈦熔融擴散介面反應後的



殘留相，與擴散反應前之 thermal etching 純陶瓷試片打出來的結論相同，皆為亮區為  $ZrO_2$ 、灰色區域為 YAG、深色區域為  $Al_2O_3$ 。

#### 4.6 純 YAG 與鈦高溫熔融擴散反應

吾人研究探討主要以 Ti 與 10A/90YZ、20A/80YZ、30A/70YZ 以及 40A/60YZ 與鈦做高溫熔融擴散反應，反應結論發現 YAG 在擴散反應過程有著重要的角色，故將 YAG 特別討論，單獨跟 Ti 做高溫熔融擴散反應。

YAG/Ti 高溫熔融擴散反應全景圖[Fig 4-3(e)]，其共分為 4 層，最左側暗區處為  $\alpha$ -Ti(Al, O)，層與層之間的分界明顯，在 BEI 下可觀察到條狀結構，反應層 I、II 為亮區原子序相對較大，氧化鋁參與反應，使得  $Y_2O_3$  的濃度增加；而越往陶瓷側為反應層 III、IV， $Y_2O_3 \rightarrow Y_5Al_3O_{12} \rightarrow YAlO_3$  氧化鋁的消耗量遞減，故影像的亮度降低。

Fig. 4-18 為 Ti 與 YAG 經(a)1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，介面微觀結構放大圖(BEI)，可觀察到介面處為不規則的鋸齒狀形貌，亮區為  $Y_2O_3$ 、暗區部分為  $\alpha$ -Ti；Fig. 4-19(b) - (f)分別為 Ti、Y、O、Al 元素之 X-ray mapping，結果顯示 Al、O 擴散至鈦側，Ti 則明顯擴散進入陶瓷反應層，由 Y 的 mapping 之結果，根據 Ti-Y 相圖得知 Y 固溶在 Ti 含量非常少，元素 Y 訊號點集中在右側處，由此特性便可判

斷原始介面在何處，如箭頭所示。此與前述 10A/90YZ 與鈦高溫熔融擴散反應後，判斷原始介面有著一至性。

Fig. 4-19(a) - (d)分別為反應層 I 至反應層 IV 之背向散射電子 (BEI)微觀結構圖，反應層 I 亮區為  $Y_2O_3$ 、暗區為  $\alpha-Ti(Al_3O)$ ，在此層液態 Ti 侵蝕進入陶瓷，由於靠近原始介面處反應劇烈，鈦會與 YAG 內的氧反應，氧化鋁被粹取出來， $Y_2O_3$  在熔融擴散反應後不固溶於鈦中，故在介面處可觀察到此相穩定殘留；Zalar *et al.*指出<sup>[26]</sup>， $Al_2O_3$  跟 Ti 進行化學反應後會產生 Al 和 O 固溶在鈦中，根據 SEM/EDS 定量分析顯示(O：21 at%、Al：12 at%、Ti：67 at%)，鋁和氧會固溶 Ti 中而形成為  $\alpha-Ti(Al_3O)$ 。

Fig. 4-19(b)反應層 II 亮區亦為  $Y_2O_3$ 、暗區則為  $Ti_3Al$ ，因為此層在陶瓷側偏介面處，當 Ti 擴散至陶瓷複合材料來到反應層 II 時， $Al_2O_3$  亦會跟 Ti 反應，但是 Al 可擴散的距離跟反應層 I 來說相對有限，Al 累積在陶瓷側裡，由於含量太多，超出了在 Ti 中固溶的範圍，SEM/EDS 分析結果為  $Ti_3Al$ (O：18 at%、Al：20 at%、Ti：62 at%)。

Fig. 4-19(c)反應層 III 亮區根據 SEM/EDS 分析為  $Y_5Al_3O_{12}$ <sup>[15]</sup>(O：60 at%、Al：15 at%、Ti：1 at%、Y：24 at%)，暗區為  $Ti_3Al$ ；Fig. 4-19(d)反應層 IV 亮區為 YAP( $YAlO_3$ ，O：57 at%、Al：19 at%、Ti：4 at%，

Y : 20 at%)、暗區亦為  $Ti_3Al$ ，越往陶瓷側的反應越不劇烈，跟鈦原子親合的氧原子變少，故在反應層 III、IV 亦會觀察到含有氧化鋁比例之化合物，如： $Y_5Al_3O_{12}$  或  $YAlO_3$ ，YAG 經由鈦擴散進入陶瓷形成其他 Y-Al-O 的化合物，結果顯示，越往陶瓷側，氧化鋁的比例越大，表示陶瓷越不與鈦反應。

Fig. 4-20 Ti 與 YAG 經  $1700^\circ C/2\text{ hr}$  熔融擴散反應後(a)為反應層 II、III 間之微觀結構放大圖(BEI)，亮、灰區以兩相區方式共存；Al 在灰區以  $Y_5Al_3O_{12}$  方式呈現，且無法固溶在亮區  $Y_2O_3$ ，在暗區以  $Ti_3Al$  方式析出；Ti 可以擴散至反應層 III 處；而 Y 的訊號分佈在亮區、灰區；由元素 Y 左側(近亮區處)訊號點多於右側(灰區)，且 Al 訊號無法在亮區發現，便可判斷反應層 II、III 交界。

Ti 與 YAG 經  $1700^\circ C/2\text{ hr}$  熔融擴散反應後，根據上列描述做個結論，當發現生成物  $Y_2O_3$ ，代表 YAG 內的  $Al_2O_3$  已經完全與鈦反應，YAG 對 Ti 而言並不是非常穩定的化合物，YAG 必須轉變成不同反應層來對熔融鈦做抑制，但相對氧化鋁、部份安定氧化鋇陶瓷而言相，還是有穩定的效果，在此可以再做進一步的後續研究：氧化鋇內添加不同比例的 YAG 對 Ti 擴散反應之影響。各組陶瓷試片與鈦高溫擴散反應所產生的反應層標示在 Table 2。

## 第五章 結論

1. 10A/90YZ(15 mol%  $Y_2O_3$  - 10 mol%  $Al_2O_3$  - 75 mol%  $ZrO_2$ ) 複合材料與液態鈦在  $1700^\circ C/2$  hr 熔融擴散反應，全安定氧化鋁抑制鈦擴散進入陶瓷試片，但是安定氧化鋁作用的氧化鋁，與鈦反應仍是非常劇烈，導致鋁、氧擴散至鈦側，少量鈦擴散進入陶瓷裡；近原始介面鈦側為  $Ti_3Al$ ，反應層裡保留著過渡反應之 Y-Al-O compounds，鈦與鋁在高溫產生液相，冷卻時析出  $TiAl$ ；Al 與  $ZrO_2$  生成  $Al_3Zr$ ，c- $ZrO_2$  為穩定相。
2. 20A/80YZ(14 mol%  $Y_2O_3$  - 19 mol%  $Al_2O_3$  - 67 mol%  $ZrO_2$ ) 複合材料與液態鈦在  $1700^\circ C/2$  hr 熔融擴散反應，反應隨氧化鋁含量上升而增加，不僅在介面處 Ti 側產生  $Ti_3Al$ ，反應層 I 觀察到  $ZrO_2$  與  $Ti_3Al$  反應，生成  $Ti_2ZrAl$ ，鈦擴散進入陶瓷裡的反應機構與 10A/90YZ 類似，故亦觀測到 Y-Al-O compounds、 $TiAl$ 、 $Al_3Zr$ ，以及 c- $ZrO_2$ 。
3. 30A/70YZ(12 mol%  $Y_2O_3$  - 29 mol%  $Al_2O_3$  - 59 mol%  $ZrO_2$ ) 複合材料與液態鈦在  $1700^\circ C/2$  hr 熔融擴散反應，此成分以達到相對穩定的臨界值，熔融鈦擴散至陶瓷裡的距離，已可在反應層 III 看到  $TiAl$  析出，整體反應機構雷同，在 10A/90YZ、20A/80Y 的生成

物皆可在 30A/70YZ 看到。

4. 40A/60YZ(10 mol%  $Y_2O_3$  - 40 mol%  $Al_2O_3$  - 50 mol%  $ZrO_2$ ) 複合材料與液態鈦在  $1700^\circ C/2$  hr 熔融擴散反應，反應劇烈程度接近純粹鈦與氧化鋁熔融反應，大量的鈦擴散進入陶模，相對的大量的鋁擴散至鈦側，故在介面處 Ti 側產生 TiAl，反應層 I、II 皆產生 TiAl 與 FSZ，且反應層 II 幾乎看不到 Y-Al-O compounds，只有看到未反應的純 YAG。

5. YAG(37.5 mol%  $Y_2O_3$  - 62.5 mol%  $Al_2O_3$ ) 複合材料與液態鈦在  $1700^\circ C/2$  hr 熔融擴散反應，鈦擴散進入陶瓷，有明顯擴散反應層，鈦側為  $\alpha$ -Ti(Al,O)，陶瓷側 YAG 隨著 Ti 擴散情況分解成不同的相，由介面至陶瓷裡分別為： $Y_2O_3$ 、 $Y_5Al_3O_{12}$ 、 $YAlO_3$ ，及未反應的 YAG，其中 YAG 中的氧化鋁會向外擴散與液態鈦形成  $Ti_3Al$ 。

## 參考文獻

1. 倪國裕， “鈦與鈦合金之熔煉” 鑄造月刊，一一七期，民國 88 年 6 月。
2. 侯貫智， “2009 非金屬特輯 鈦金屬篇” ，財團法人金屬工業研究發展中心，民國 98 年 9 月。
3. R. L. Saha and K. T. Jacob (1986). “Casting of Titanium and It's Alloy.” *Def. Sci.*, **36**(2): 121-141.
4. Welsch, G. and W. Bunk (1982). "Deformation Modes of the Alpha-Phase of Ti-6al-4v as a Function of Oxygen Concentration and Aging Temperature." *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **13**(5): 889-899.
5. Lin, C. C., Y. W. Chang, et al. (2008). "Effect of yttria on interfacial reactions between titanium melt and hot-pressed yttria/zirconia composites at 1700 °C." *Journal of the American Ceramic Society* **91**(7): 2321-2327.
6. Eugene P. Lautenschlager, Peter Monaghan, “Titanium And Titanium Alloy as Dental Materials,” *International Dental Journal*, [43]245-531, (1993).
7. Molchanova. E. K, “Phase Diagrams of Titanium Alloy,” [Transl. Of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov], Israel Program for Scientific Translations. (1965).
8. 周振嘉， “氧化鋁陶瓷中的麻田散鐵相變化與韌化”十三卷一期，

民國 83 年 1 月。

9. 李源弘、張文固，“氧化鋯至製備與應用”化工技術，一卷六期，民國 82 年 9 月。
10. G. M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia," *J. Am. Ceram. Soc.* 46 [9] 418-422, (1963).
11. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, "Stability of Tetragonal  $ZrO_2$  Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceramic Soc.* 65 [12] 642-650, (1982).
12. R. C. Garvie, R. H. Hannik and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel," *Nature* Vol.258 (1975), p.703.
13. Yong-Nian Xu; Zhong-quan Gu; W. Y. Ching. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria. *Phys. Rev.* 1997, **B56**: 14993–15000.
14. L. Keith Hudson, Chanakya Misra, Anthony J. Perrotta, Karl Wefers, F. S. Williams "Aluminum Oxide" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2002, Wiley-VCH, Weinheim.
15. Omori, M., Isobe, T. and Hirai, T. (2000), Consolidation of Eutectic Powder of  $Al_2O_3$ – $GdAlO_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 83: 2878–2880.
16. M. S. Scholl and J. R. Trimmier, "Luminescence of YAG:(Tm,Tb)," *J. Electrochem. Soc.*, **133** [3] 643–48 (1986).
17. Saiki, T; Imasaki, K; Motokoshi, S; Yamanaka, C; Fujita, H; Nakatsuka, M; Izawa, Y (2006). "Disk-type Nd/Cr:YAG ceramic

- lasers pumped by arc-metal-halide-lamp". *Optics Communications* **268** (1): 155.
- 18.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).
- 19.R. Ruh, "Reaction of Zirconia and Titanium at Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.* 46[7], 301-306, (1976).
- 20.D. V. Igator, M. S. Model, L. F. Sokyriansky, and A. Ya. Shinyaev, "Parameters of Oxygen Diffusion in Alpha and Beta-form of Titanium," *Brit. Ceram. Trans.*, 2536-2544 (1972).
- 21.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).
- 22.C. L. Lin, D. Gan, P. Shen, "Stabilization of zirconia sintered with Titanium," *J. Am. Ceram. Soc.* 71[8], 624-629 (1988).
- 23.B. C. Weber, W. M. Thompson, H. O. Bielstein, M. A. Schwartz, "Ceramic crucible for Melting Titanium," *J. Am. Ceram. Vol.* 40[11], 363-373 (1957).
- 24.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).
- 25.K. L. Lin and C. C. Lin, "Ti<sub>2</sub>ZrO Phases Formed in the Titanium and Zirconia Interface after Reaction at 1550°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [5] 1268-72 (2005).



26. Zalar, A., B. M. M. Baretzky, et al. (1999). "Interfacial reactions in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  bilayers." *Thin Solid Films* 352(1-2): 151-155.
27. W. D. Tuohig and T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [9-10] 595-596 (1980).
28. Kesten, Harry (2006), "What Is ... Percolation?", *Notices of the American Mathematical Society* (Providence, RI: American Mathematical Society) **53** (5): 572–573.
29. K. F. Lin and C. C. Lin, "Interfacial Reaction between Zirconia and Titanium," *Scripta Materialia*, Vol. 39, No. 10, 1333-1338 (1998).
30. 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).
31. Mishin, Y. and C. Herzig (2000). "Diffusion in the Ti-Al system." *Acta Materialia* **48**(3): 589-623.
32. Das, K., P. Choudhury, et al. (2002). "The Al-O-Ti (aluminum-oxygen-titanium) system." *Journal of Phase Equilibria* **23**(6): 525-536.
33. Rosa, C. J. (1970). "Oxygen diffusion in alpha and beta titanium in the temperature range of 932° to 1142°C." *Metallurgical and Materials Transactions B* **1**: 2517-2522.
34. Materials Science International Team MSIT<sup>®</sup>, and Tretyachenko, Ludmila: Al-Ti-Zr (Aluminium - Titanium - Zirconium). Effenberg, G., Ilyenko, S. (ed.). *SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database*.

35. Ravi, C., S. MathiJaya, et al. (2002). "Site preference of Zr in  $Ti_3Al$  and phase stability of  $Ti_2ZrAl$ ." *Physical Review B* 65(15).
36. Leverkoehne, M., R. Janssen, et al. (2002). "Phase development of  $Zr_xAl_y-Al_2O_3$  composites during reaction sintering of  $Al/ZrO_2/Al_2O_3$  powder mixtures." *Journal of Materials Science Letters* 21(2): 179-183.



**Table 1** 各組試片組成相關資料

	試片名稱	體積組成 (vol%)	莫耳組成 (mol%)	燒結條件	相對密度	XRD phase
1	10A/90YZ	<b>10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+90%</b> (30%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +70%ZrO <sub>2</sub> )	10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +75%ZrO <sub>2</sub>	1500°C/4hr	98.2%	c-ZrO <sub>2</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> c-Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
2	20A/80YZ	<b>20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+80%</b> (30%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +70%ZrO <sub>2</sub> )	19%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +14%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +67%ZrO <sub>2</sub>	1500°C/4hr	97.5%	c-ZrO <sub>2</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> c-Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
3	30A/70YZ	<b>30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+70%</b> (30%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +70%ZrO <sub>2</sub> )	29%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +12%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +59%ZrO <sub>2</sub>	1500°C/4hr	96.7%	c-ZrO <sub>2</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> c-Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
4	40A/60YZ	<b>40%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+60%</b> (30%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +70%ZrO <sub>2</sub> )	40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50%ZrO <sub>2</sub>	1500°C/4hr	97.0%	c-ZrO <sub>2</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> c-Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
5	YAG	49%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +51%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +37.5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	none	99.8%	c-Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>

**Table 2** 經1700°C/2 hr擴散反應後，各組試片介面反應結果

	YAG				10A/90YZ				20A/80YZ				30A/70YZ				40A/60YZ		
	I	II	III	IV	Ti side	I	II	III	Ti side	I	II	III	Ti side	I	II	III	Ti side	I	II
$\alpha$ -Ti(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	●	x	x	x	●	x	x	x	●	x	x	x	●	x	x	x	●	x	x
Ti <sub>3</sub> Al	x	●	●	●	●	●	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	x	x	x
TiAl	x	x	x	x	x	x	●	x	x	x	●	x	x	x	x	x	x	●	●
Ti <sub>2</sub> ZrAl	x	x	x	x	x	x	x	x	x	●	x	x	x	●	x	x	x	x	x
ZrO <sub>2</sub>	x	x	x	x	x	●	●	●	x	●	●	●	x	●	●	●	x	●	●
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	x	x	x	●	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	●
YAlO <sub>3</sub>	x	x	x	x	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	x
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	●	●	x	x	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	x
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (worm-like)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	●	x	x	x	x
Al <sub>3</sub> Zr (worm-like)	x	x	x	x	x	x	x	●	x	x	●	●	x	x	●	●	x	x	x
Al <sub>3</sub> Zr	x	x	x	x	x	x	●	x	x	x	●	x	x	x	●	x	x	x	x
Y <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	x	x	●	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

●, observed ; x, none

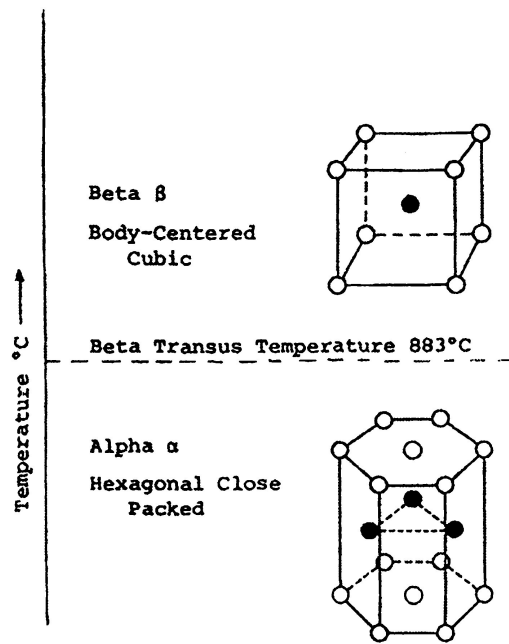


Fig. 2-1 純鈦之同素晶體結構圖

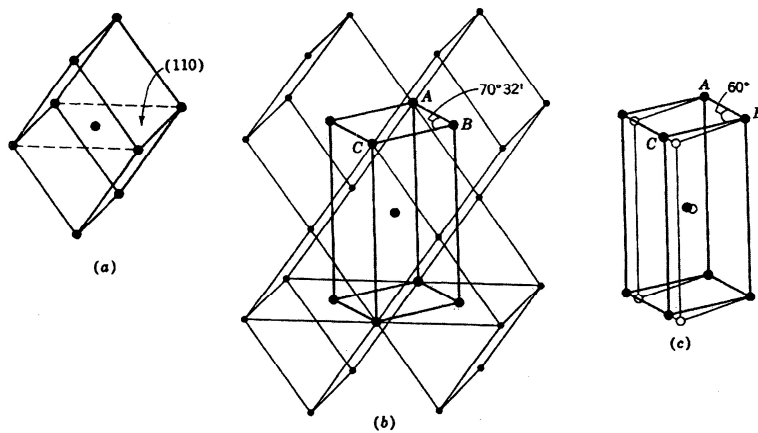
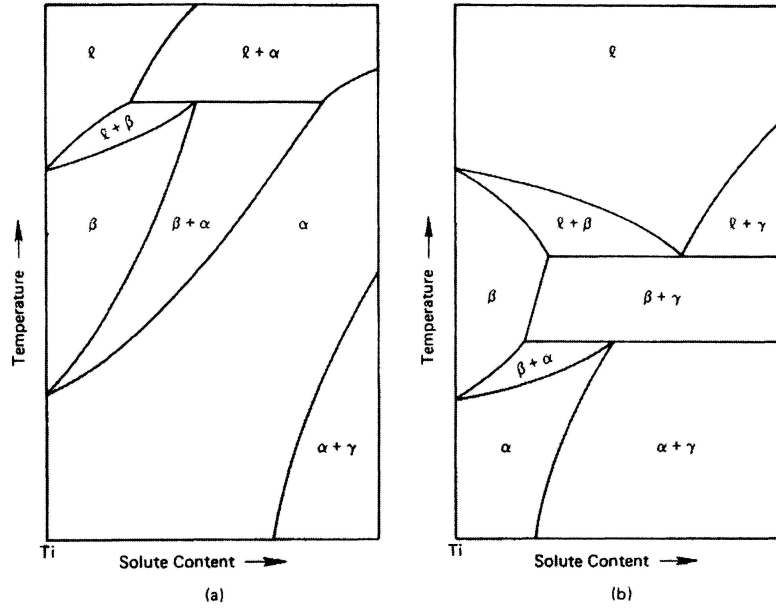


Fig. 2-2 鈦由  $\beta$  相轉變至  $\alpha$  相之晶體結構圖

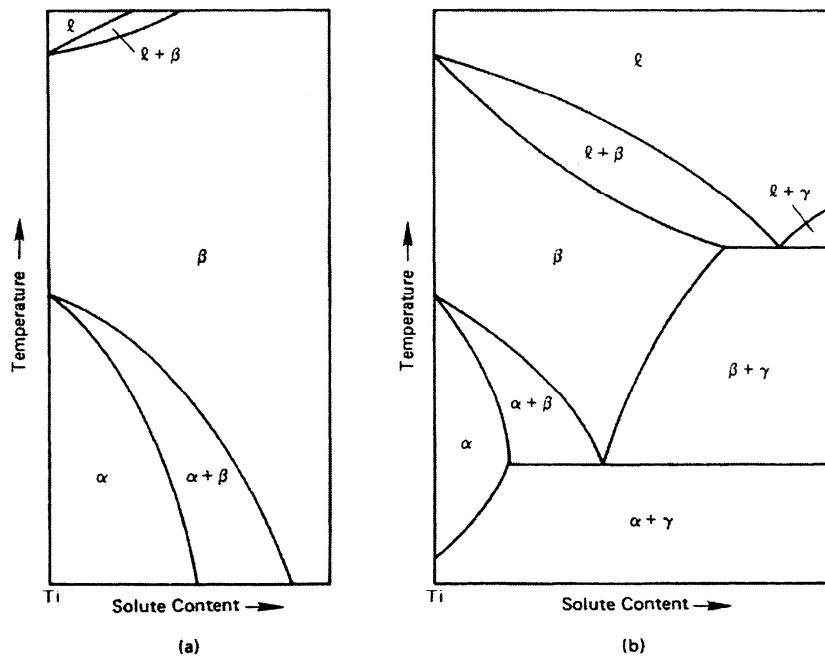
[From Structure and Properties of Engineering Material, 4<sup>th</sup> Ed.,  
by R. Brick, A. W. Pense and R. B. Gordon Copyright. 1997 By  
McGraw-Hill, New York.

Used with the permission of McGraw-Hill Book Company]



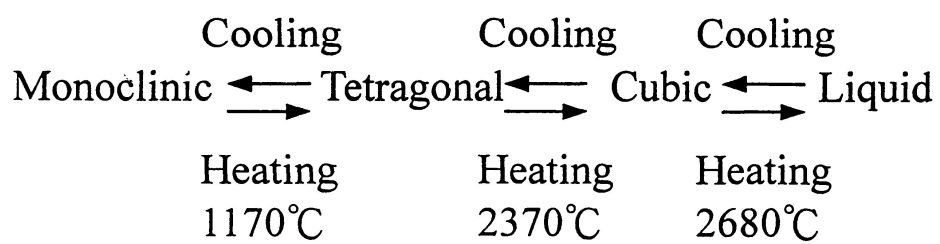
**Fig. 2-3** 添加不同  $\alpha$  相穩定元素之相圖

(a) 偏晶型(peritectic) (b) 偏析型(peritectoid)



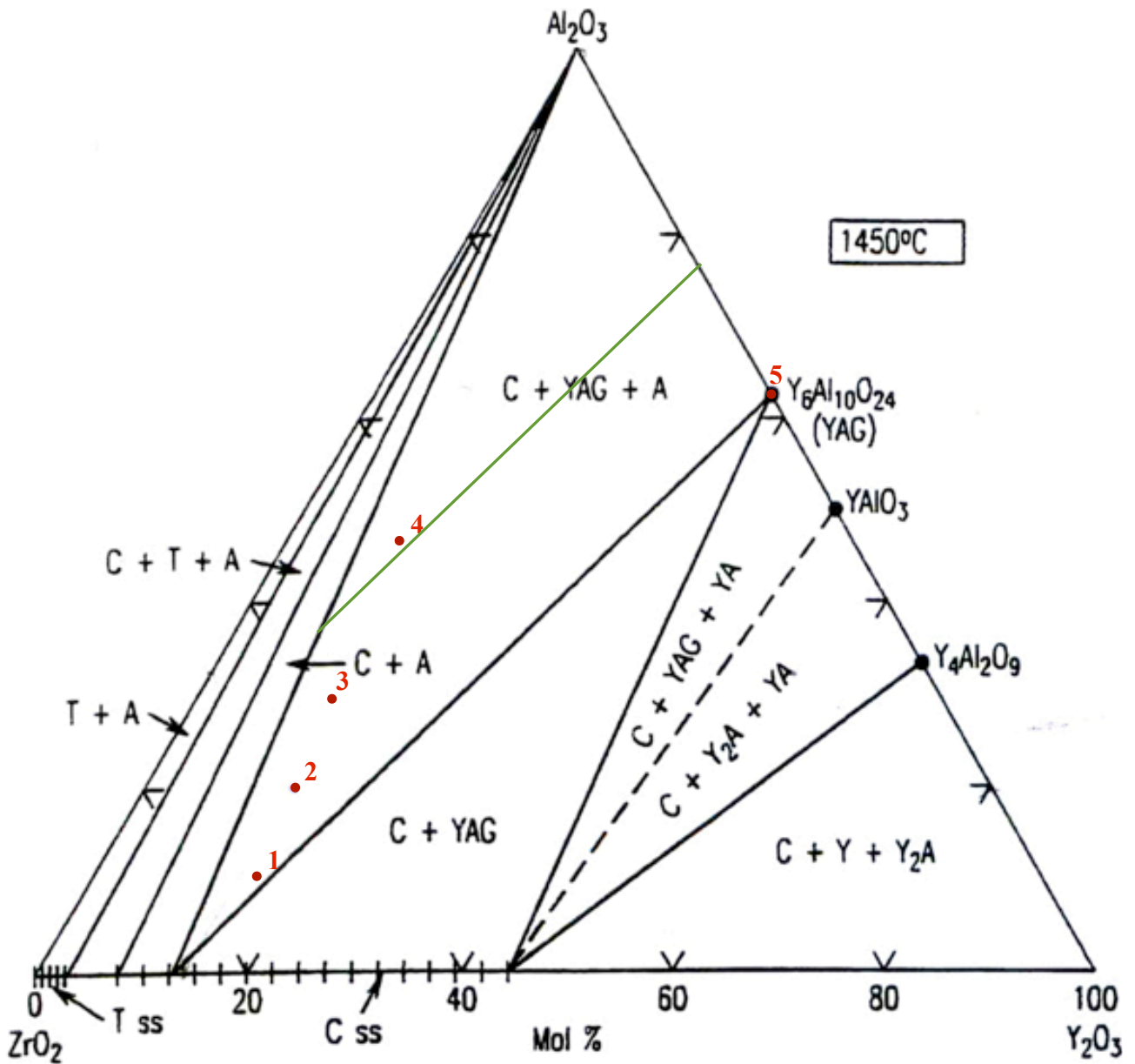
**Fig. 2-4** 添加不同  $\beta$  相穩定元素之相圖

(a) 同晶型(isomorphous) (b) 共析型(eutectoid)



**Fig. 2-5** 氧化鋯之相變化過程





**Fig. 3-1** System  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  at  $1450^\circ\text{C}$ . C = cubic  $\text{ZrO}_2$  solid solution; Y =  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; YAG =  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (point 5); T = tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . [From point 1 to point 4 are 10A/90YZ, 20A/80YZ, 30A/70YZ, and 40A/60YZ respectively. The line is 30 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$  from Gibbs triangle of cubic  $\text{ZrO}_2$ , YAG, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .]



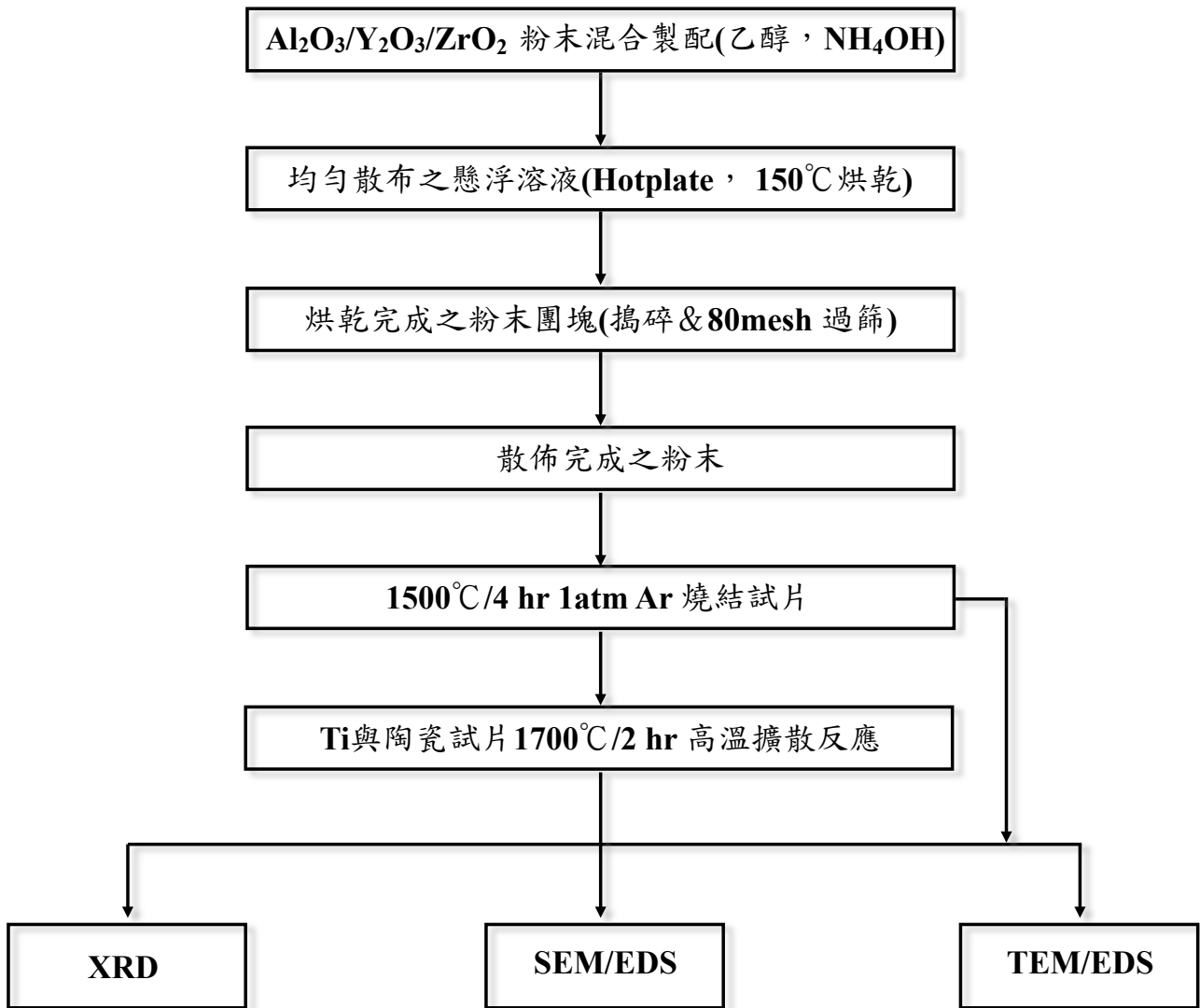
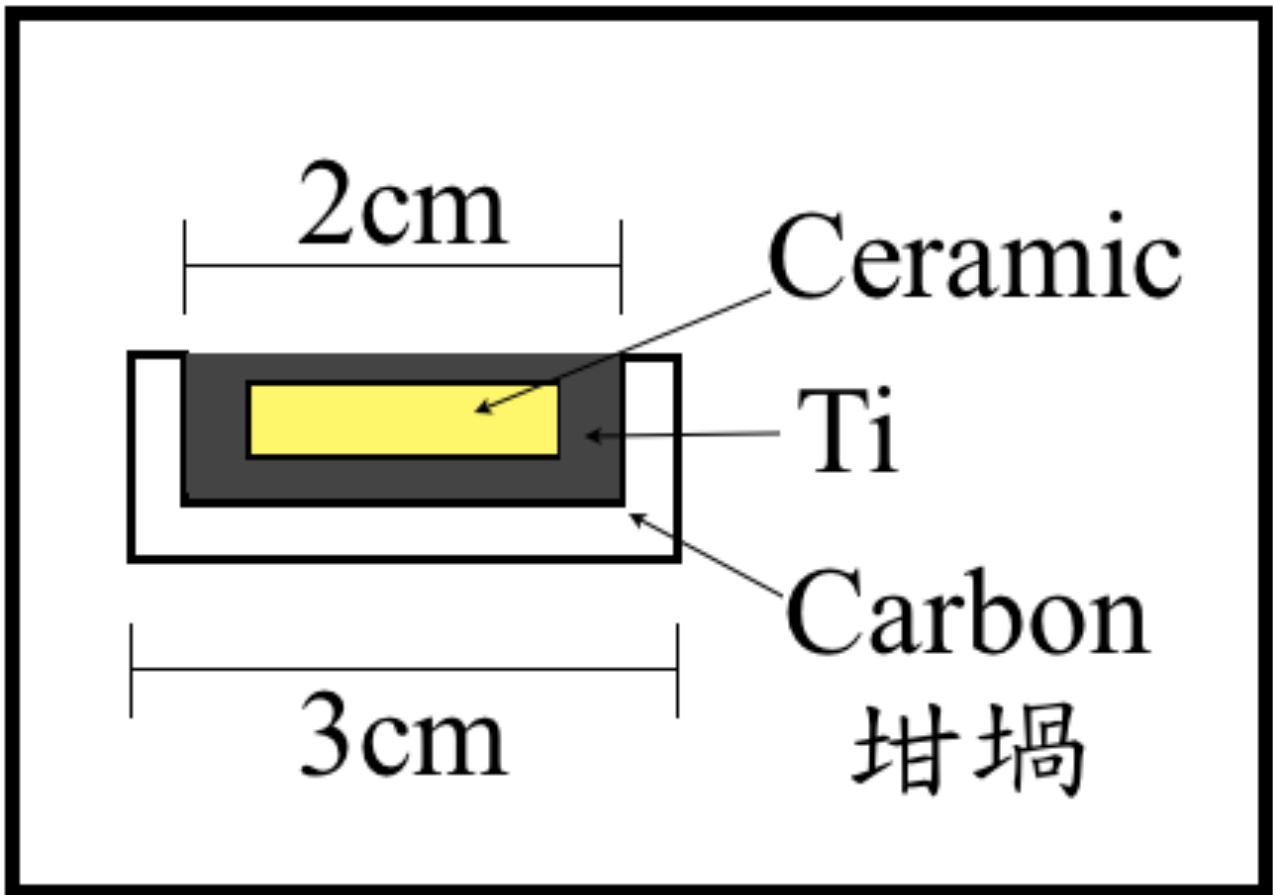


Fig. 3-2 熔融擴散反應實驗流程圖



## 截面圖

Fig. 3-3 鈦與陶瓷試片擴散示意圖

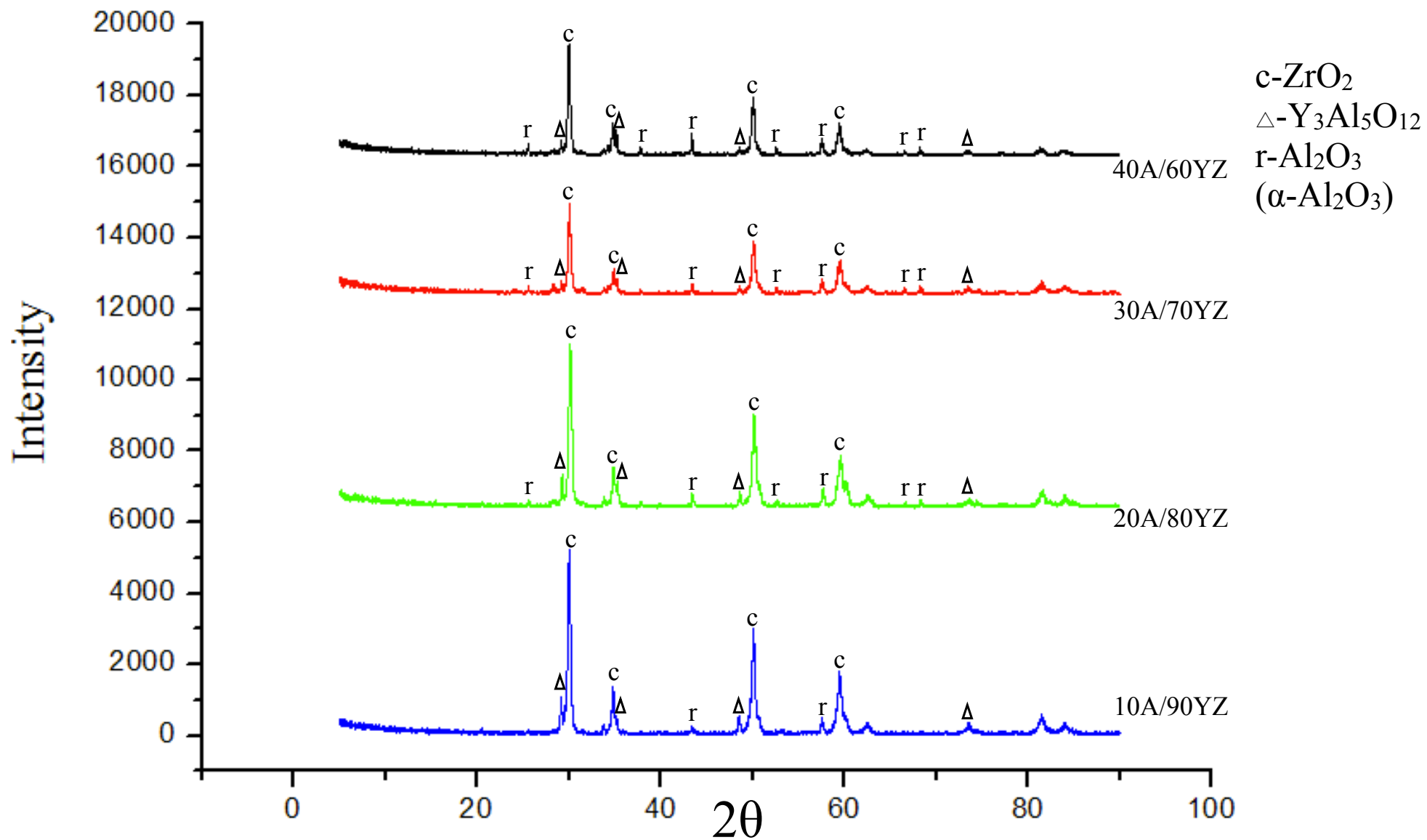
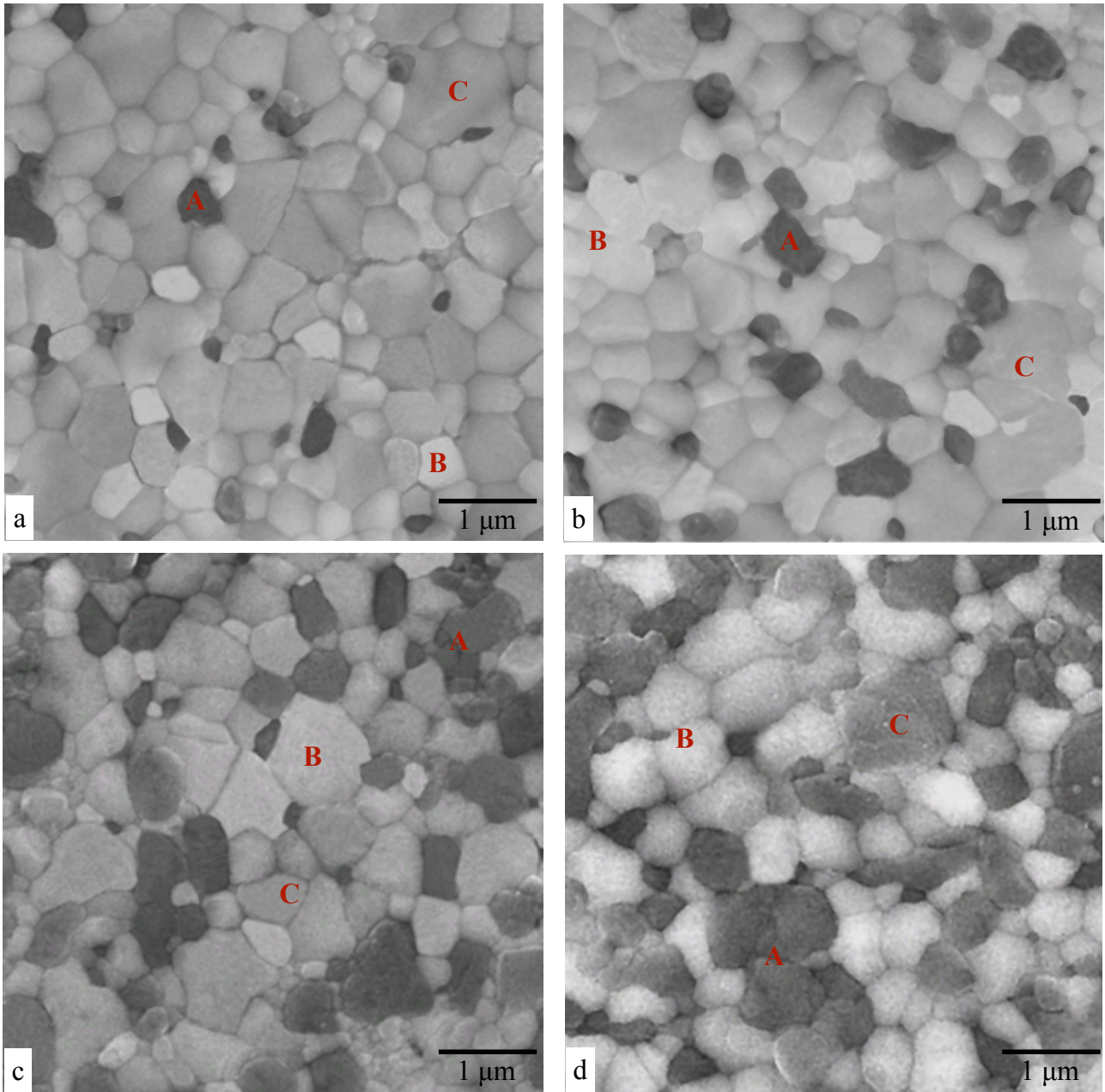
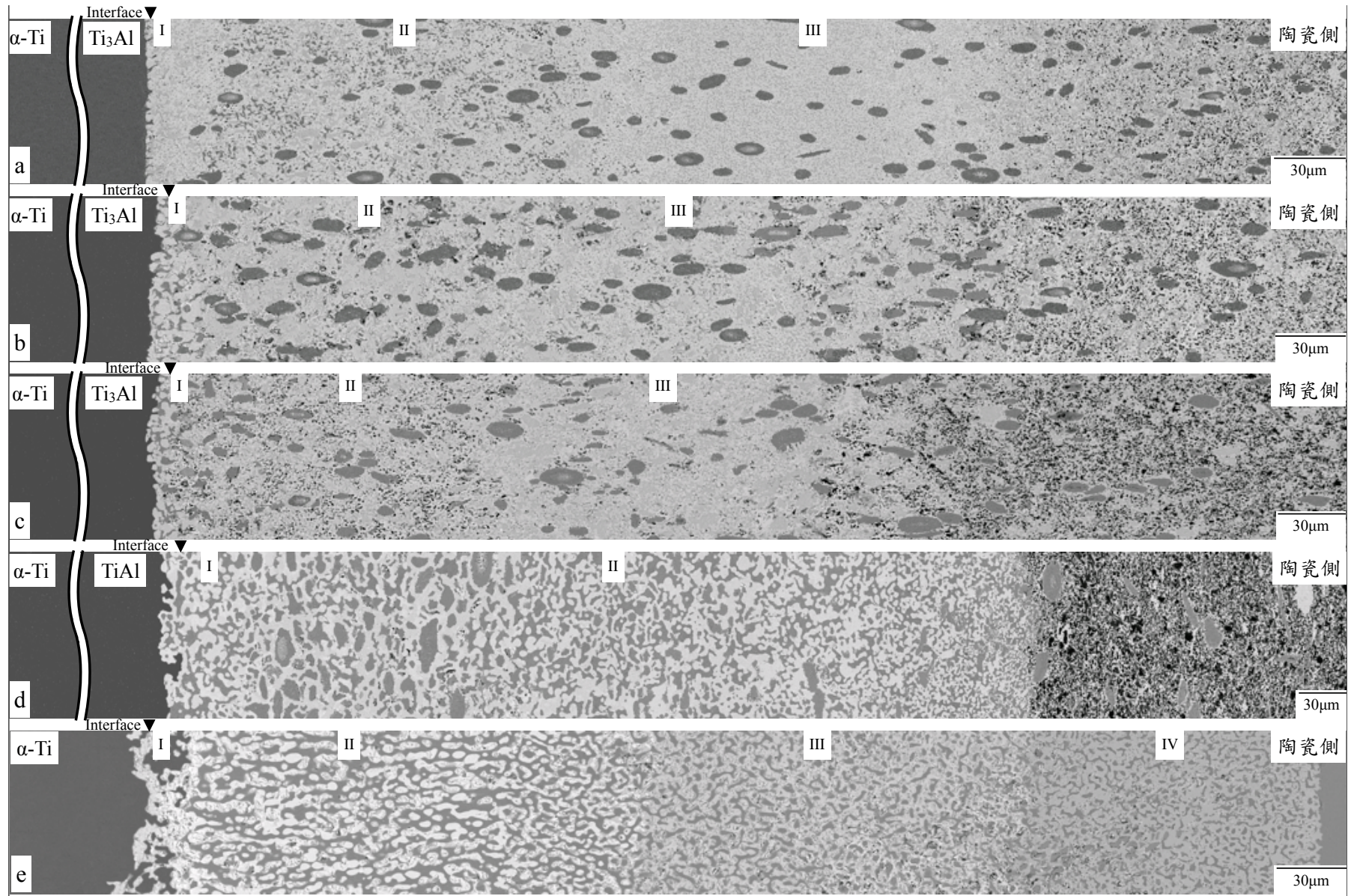


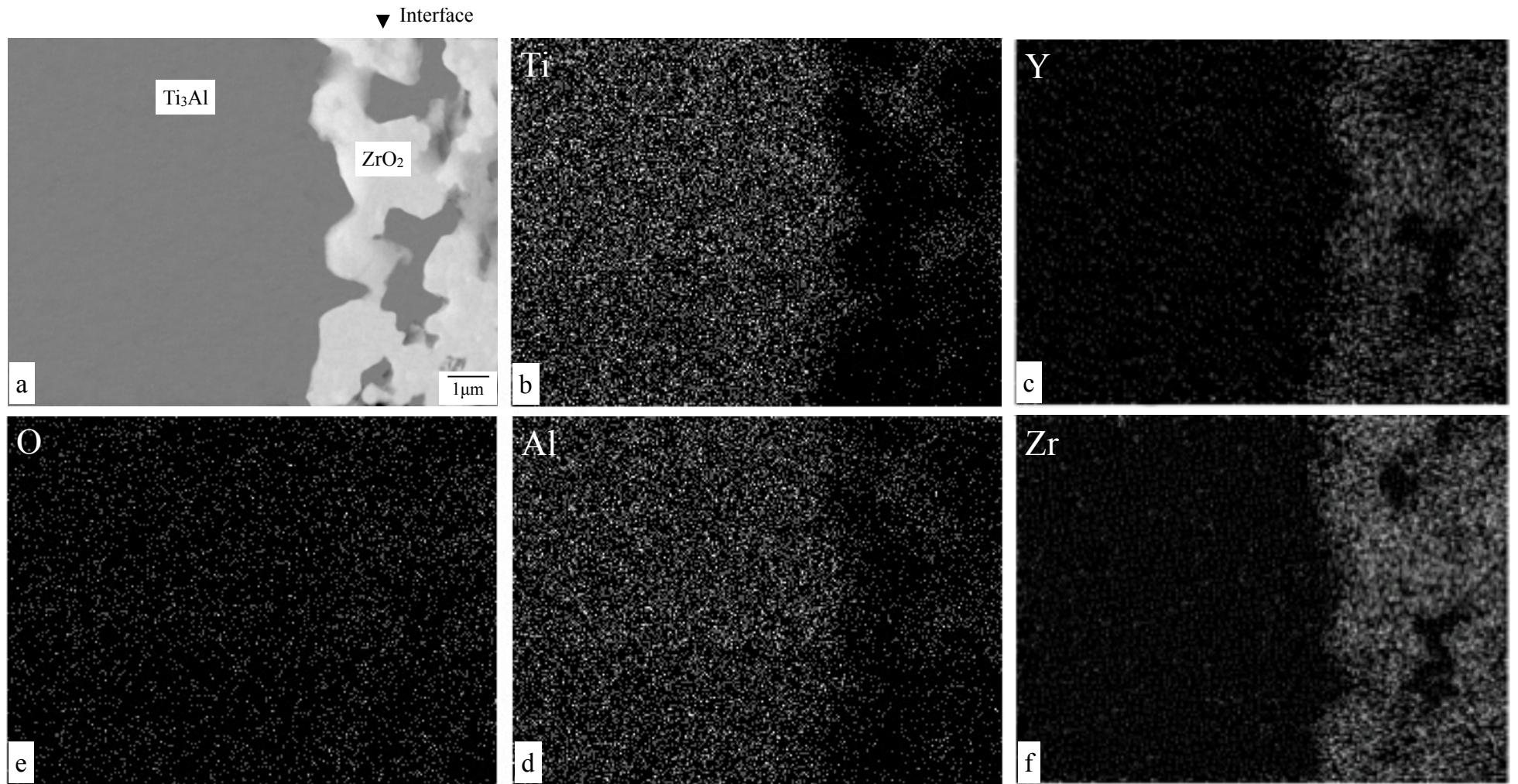
Fig. 4-1 未與鈦擴散反應前各組試片之X-ray繞射結果



**Fig. 4-2** (a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 未擴散反應,經 thermal etching (1300°C/2 hr) 陶瓷試片之微觀結構,其中A為氧化鋁;B為氧化鋯;C為YAG。



**Fig. 4-3** Ti與 (a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ (e)YAG，經1700°C/2hr 熔融擴散反應後，介面之微觀結構圖(BEI)



**Fig. 4-4** Ti與10A/90YZ經(a)1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，介面之微觀結構放大圖(BEI)；(b)至(f)依序為Ti、Y、O、Al 與 Zr元素之X-ray mapping

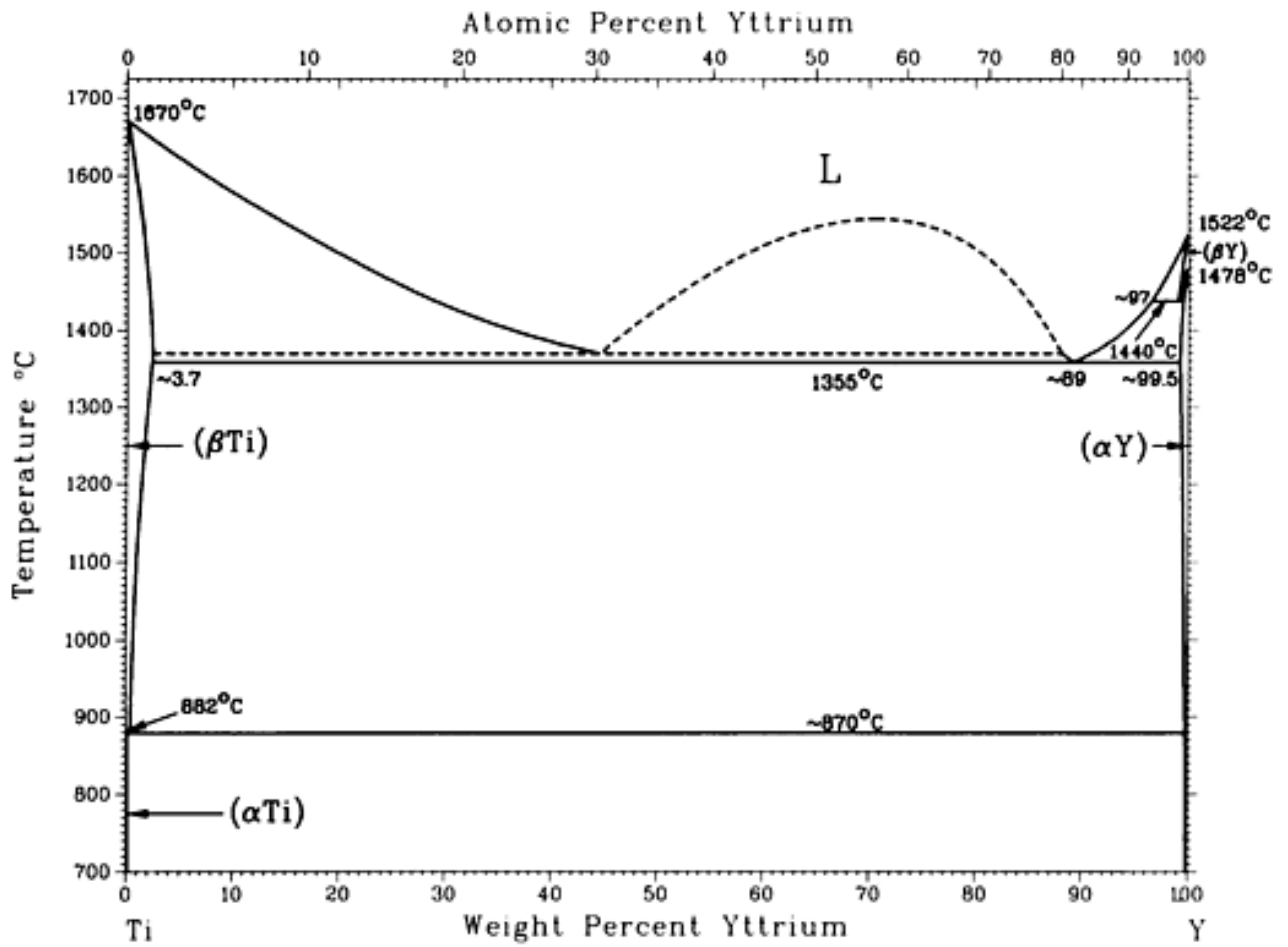
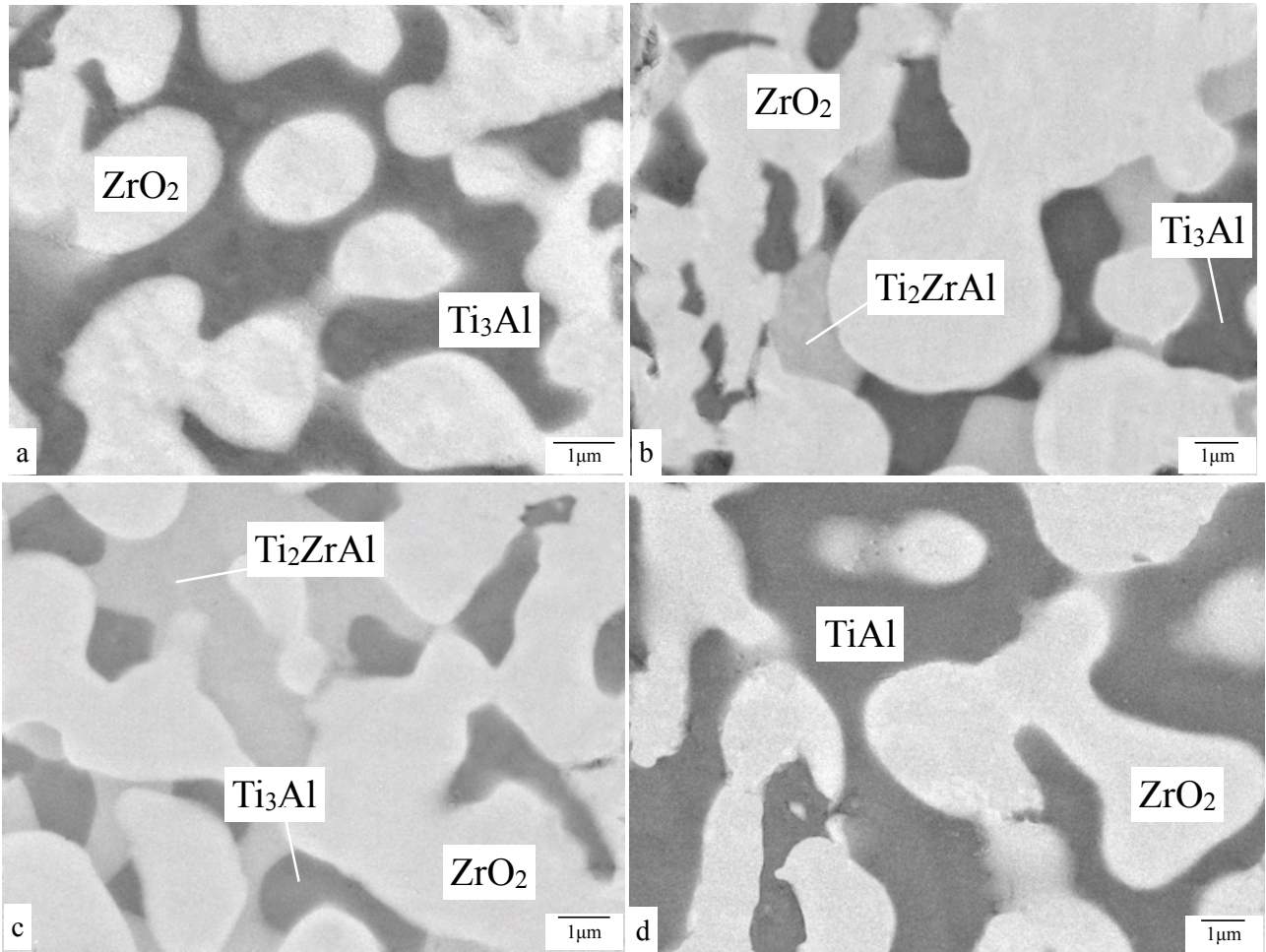
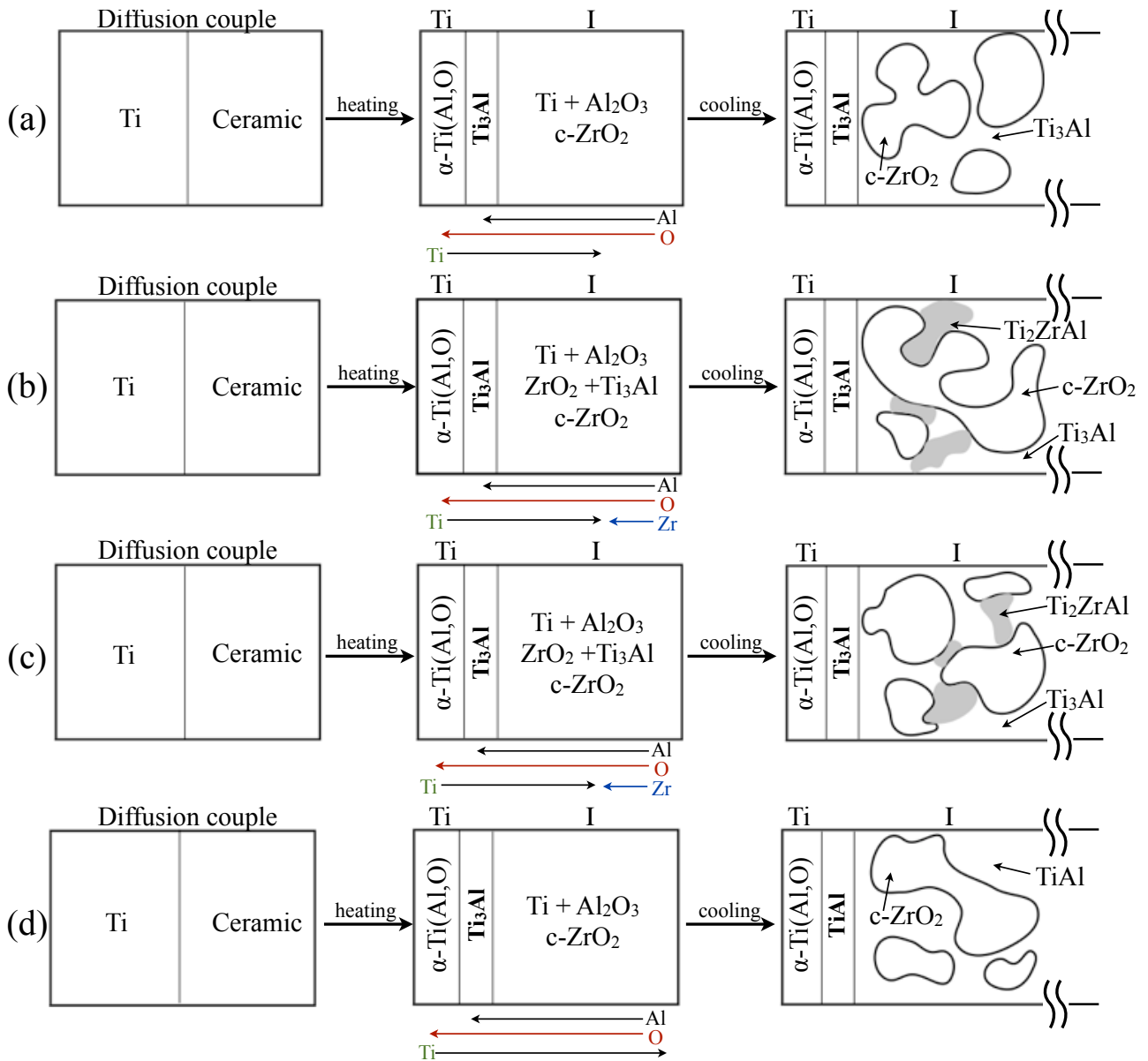


Fig. 4-5 Murray, 1987所提出的Ti-Y相圖

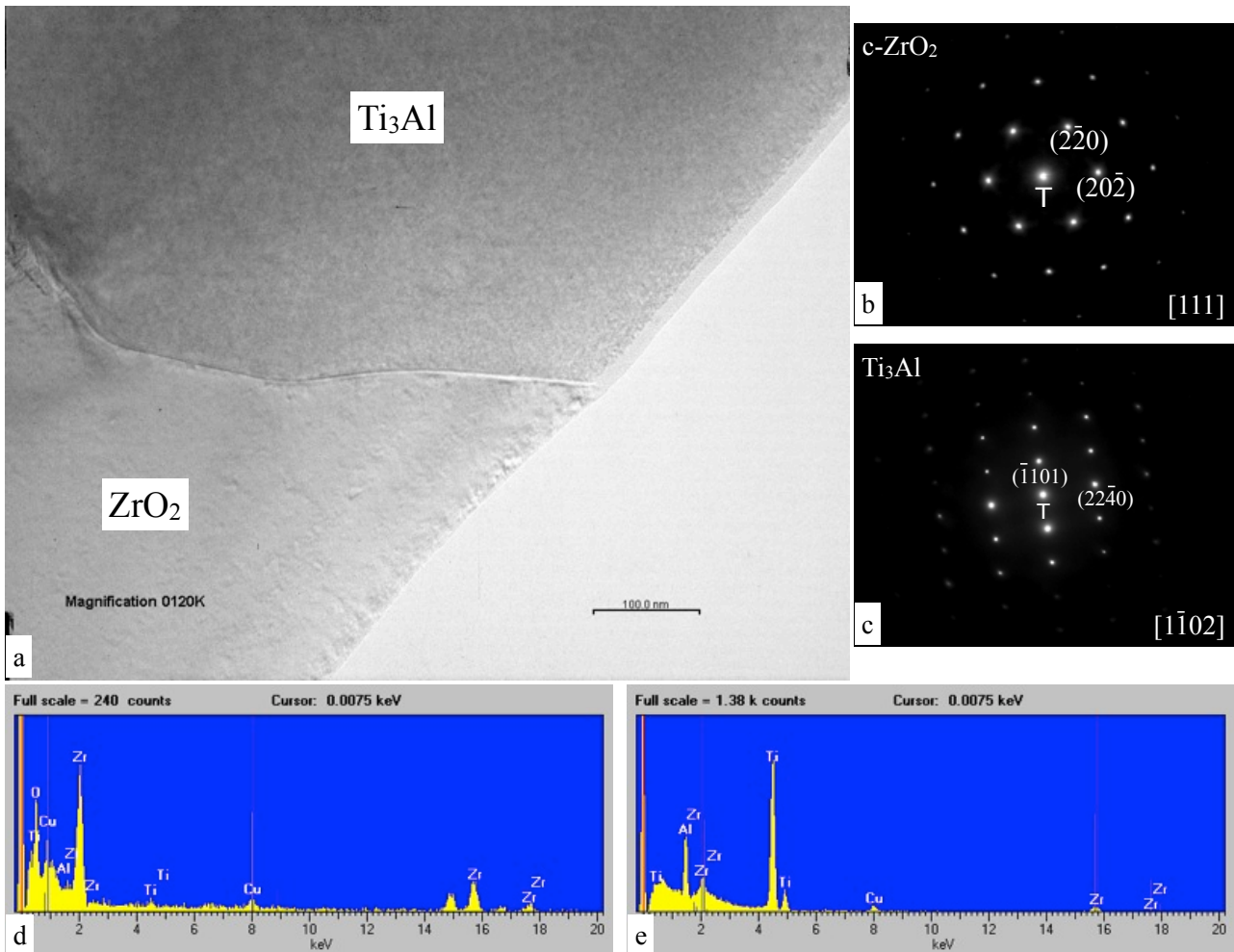


**Fig. 4-6** Ti與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層I之微觀結構圖(BEI)





**Fig. 4-7** Ti與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層I之生成機構示意結構圖



**Fig. 4-8** 10A/90YZ, (a)TEM bright-field image shows  $\text{Ti}_3\text{Al}$  and  $\text{ZrO}_2$  at the interface after annealing at  $1700^\circ\text{C}/2$  hr, (b) the SADP of c- $\text{ZrO}_2$ , (c) the SADP of h- $\text{Ti}_3\text{Al}$ , (d) EDX spectrum of  $\text{ZrO}_2$ , O : 62.01 at % 、 Y : 12.02 at % 、 Zr : 25.97 at %, (e) EDX spectrum of  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , Al : 32.29 at % 、 Ti : 61.32 at % 、 Zr : 6.40 at %

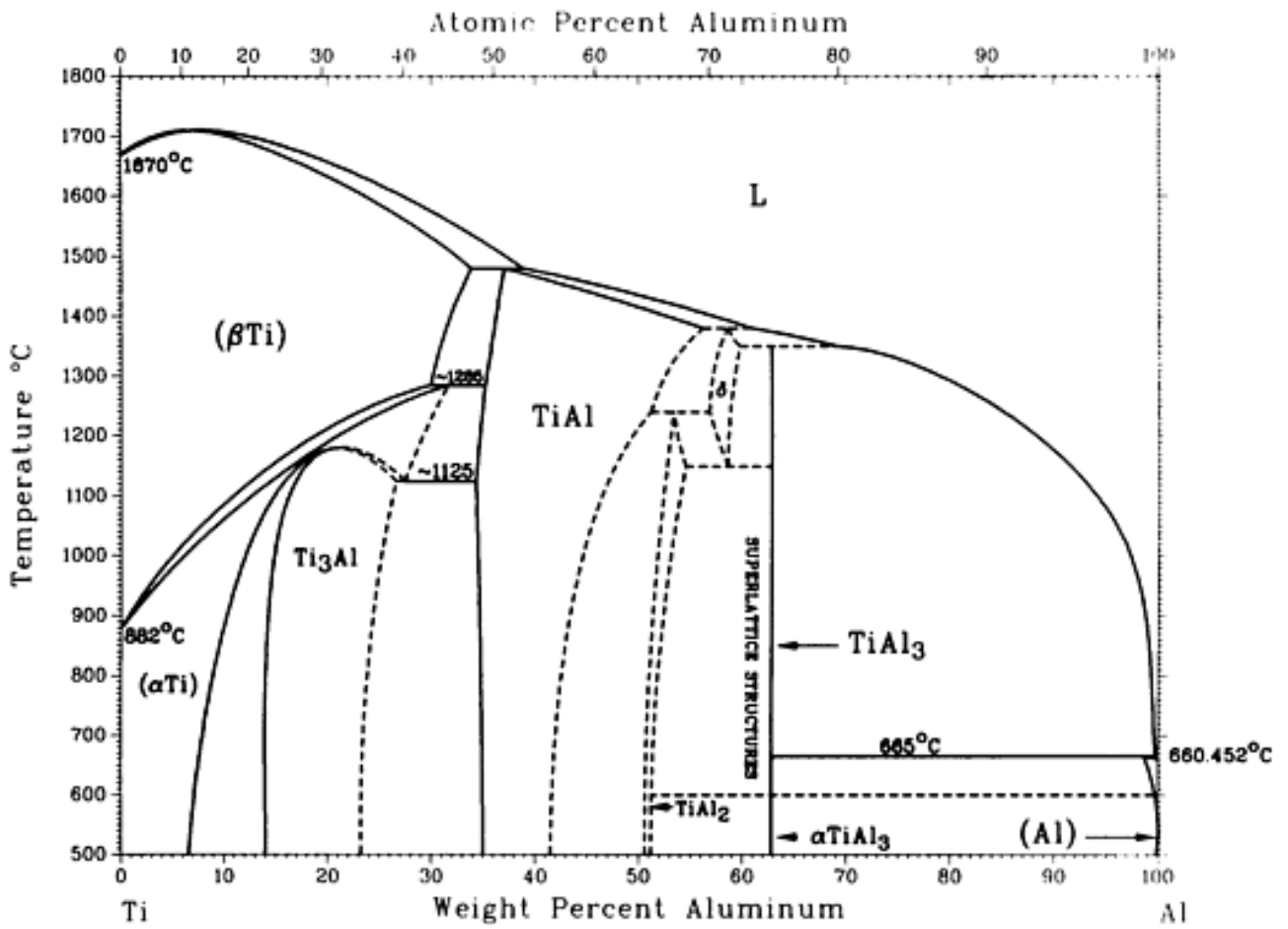
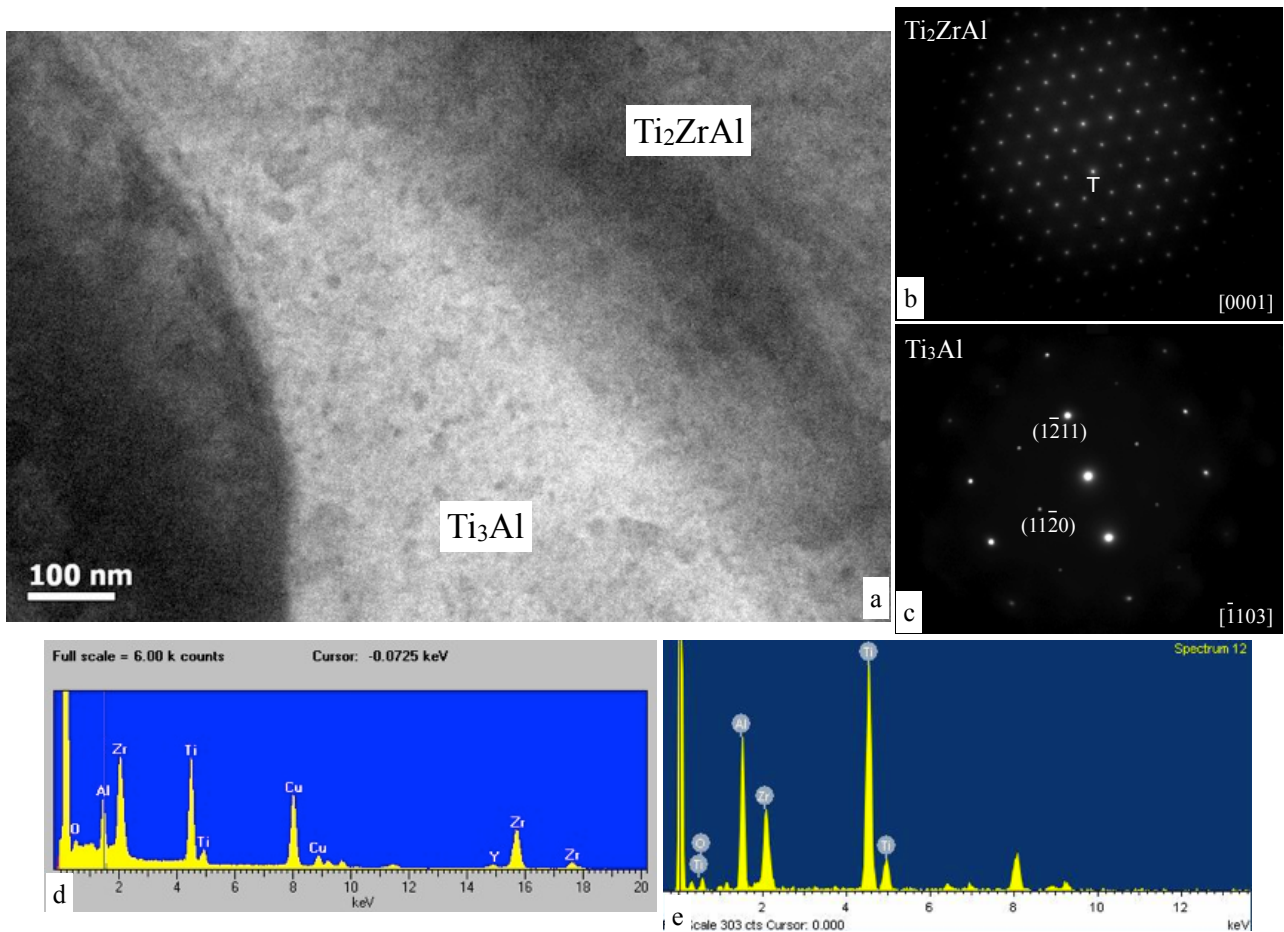
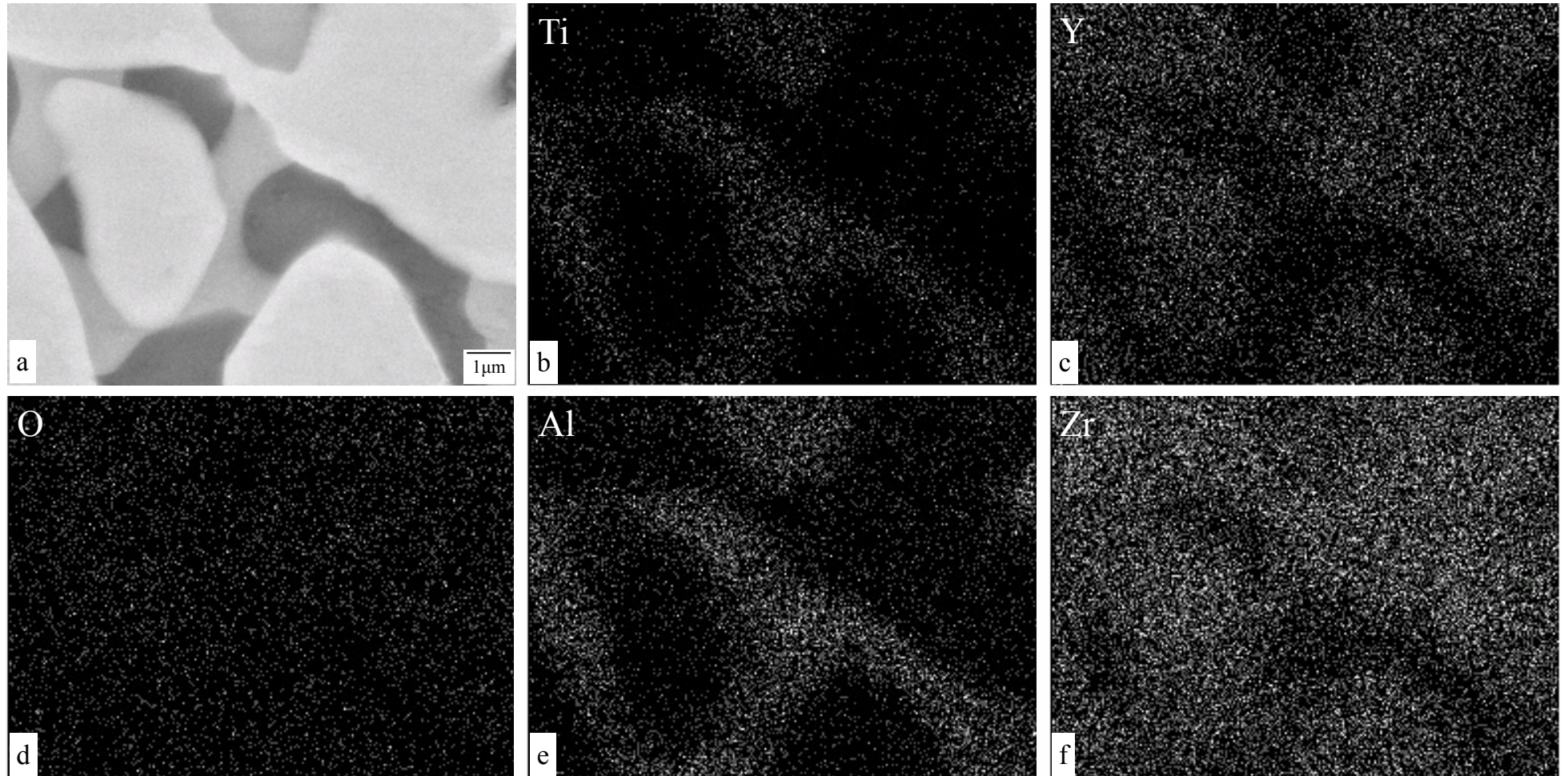


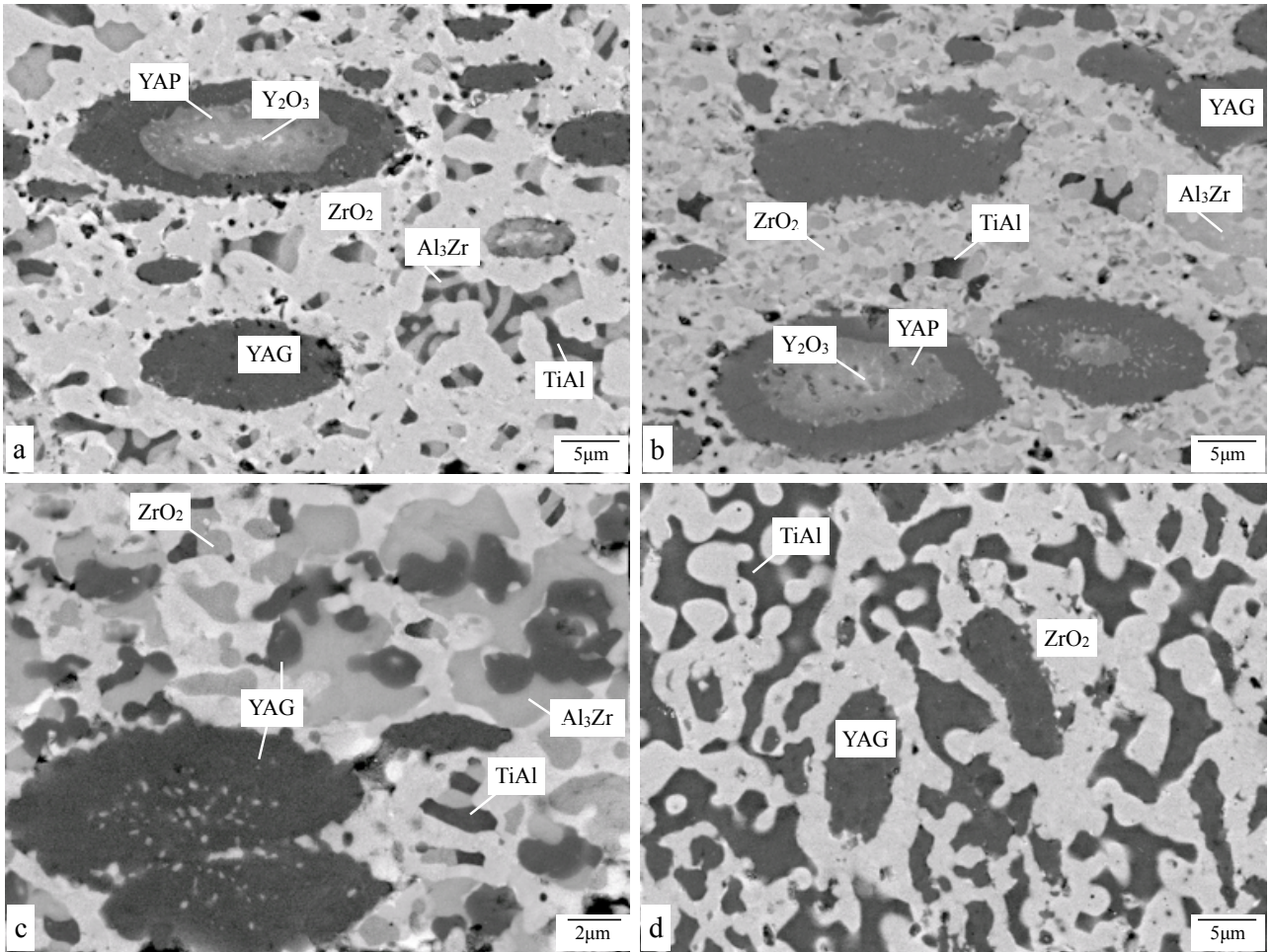
Fig. 4-9 Murray, 1987所提出的Ti-Al相圖



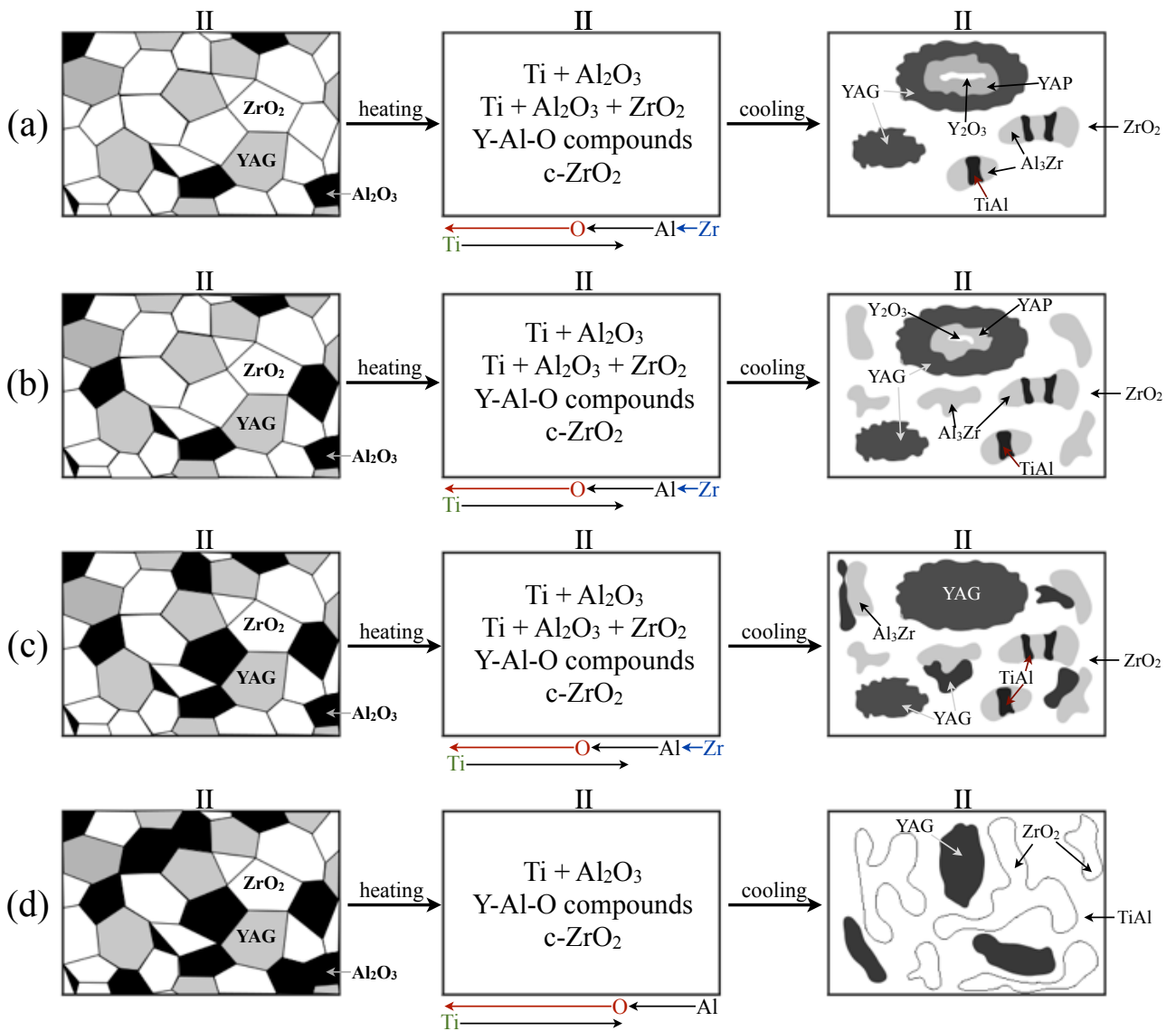
**Fig. 4-10** 30A/70YZ, (a) TEM bright-field image shows  $Ti_3Al$  and  $Ti_2ZrAl$  at the reaction layer I after annealing at  $1700^\circ C/2$  hr, (b) the SADP of  $Ti_2ZrAl$ , (c) the SADP of  $Ti_3Al$ , (d) EDX spectrum of  $Ti_2ZrAl$ , O : 4.70 at %、Al : 23.21 at %、Ti : 40.56 at %、Zr : 31.53 at %, (e) EDX spectrum of  $Ti_3Al$ , O : 5.73 at %、Al : 36.56 at %、Ti : 46.88 at %、Zr : 10.83 at %



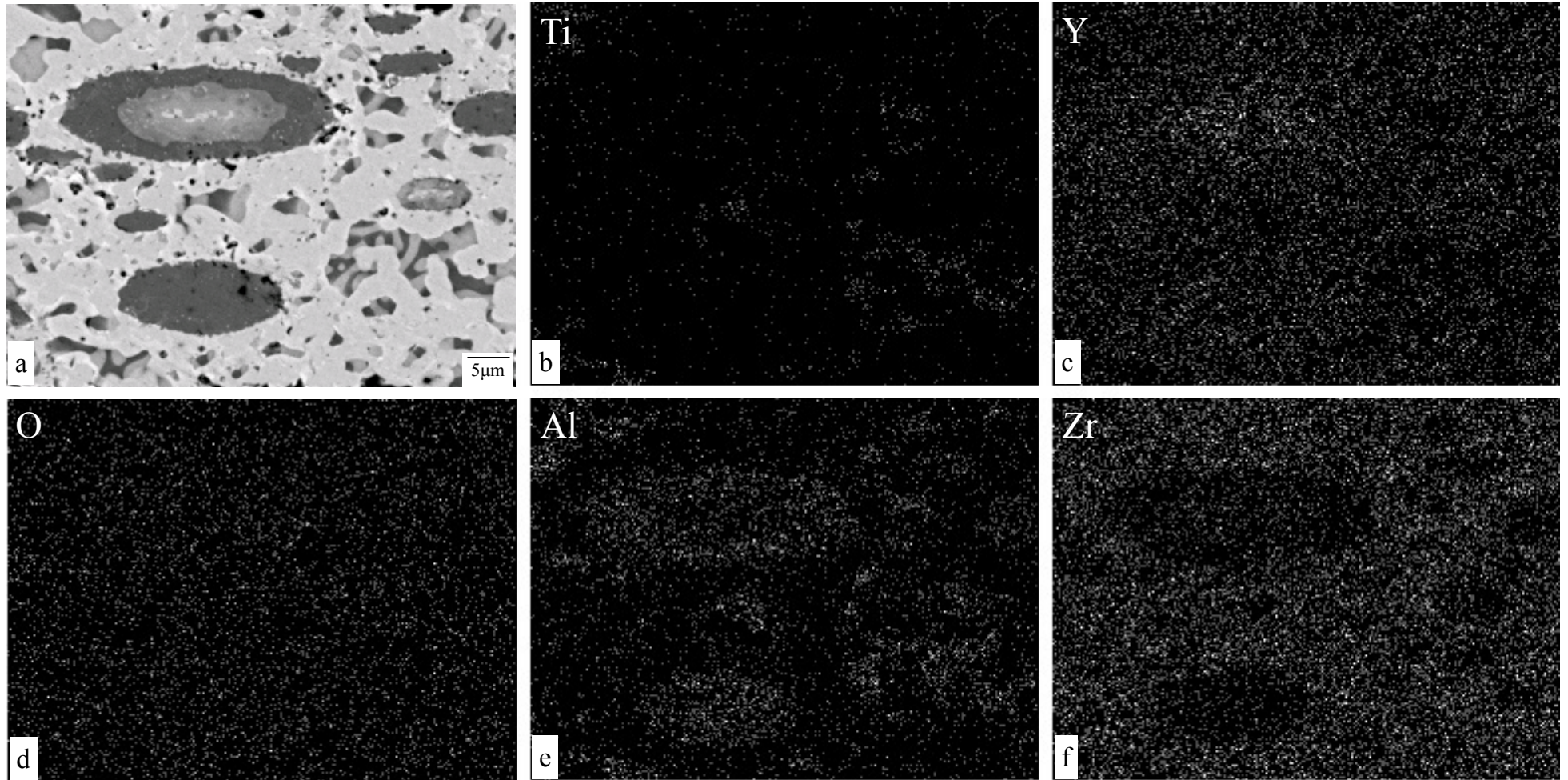
**Fig. 4-11** Ti與30A/70YZ經1700°C/2 hr熔融擴散反應後(a)反應層I之間微觀結構圖(BEI)；(b)至(f)依序為Ti、Y、O、Al與Zr元素之X-ray mapping



**Fig. 4-12** Ti與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層II之微觀結構圖(BEI)

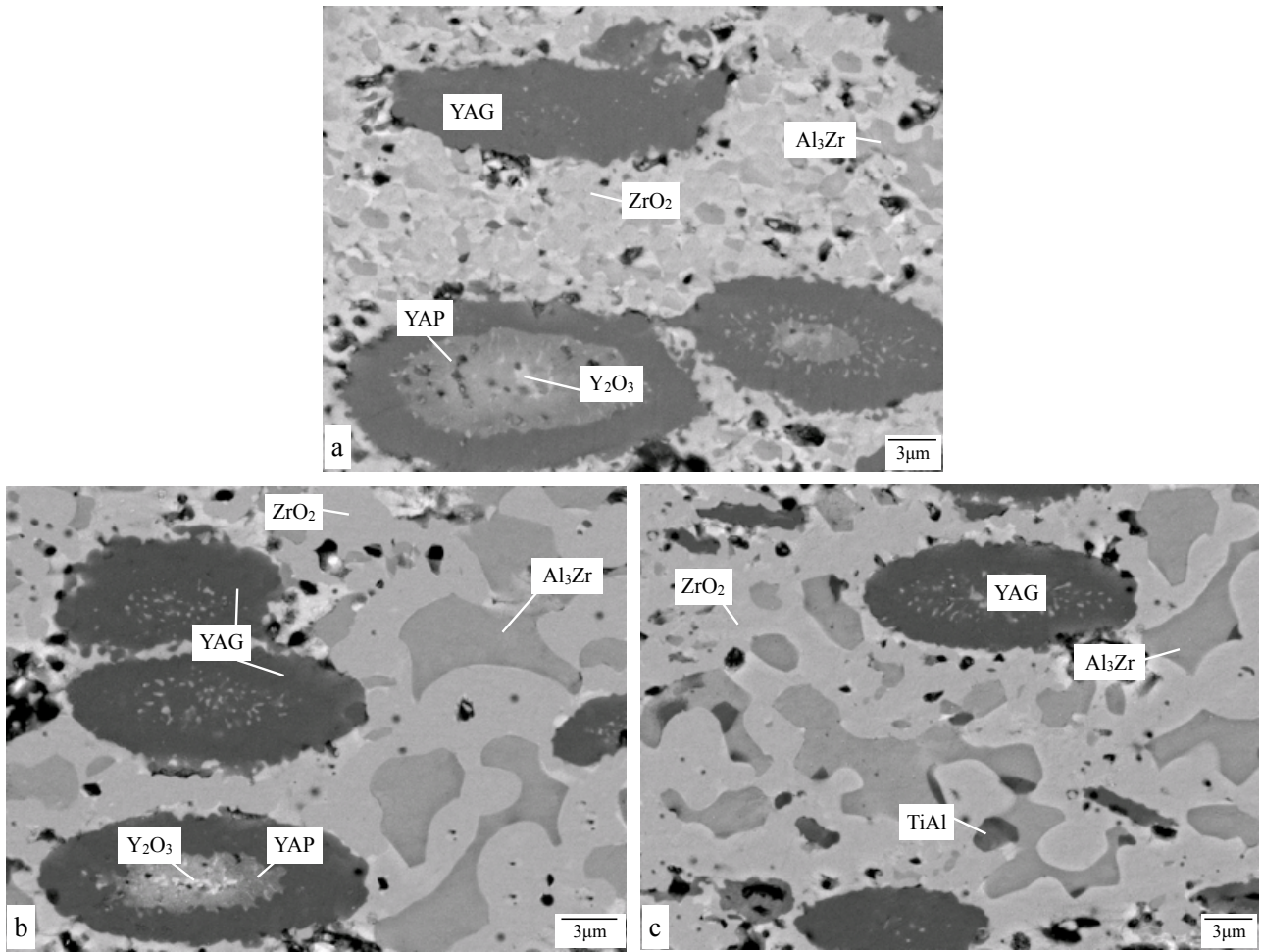


**Fig. 4-13** Ti與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層II之生成機構示意結構圖

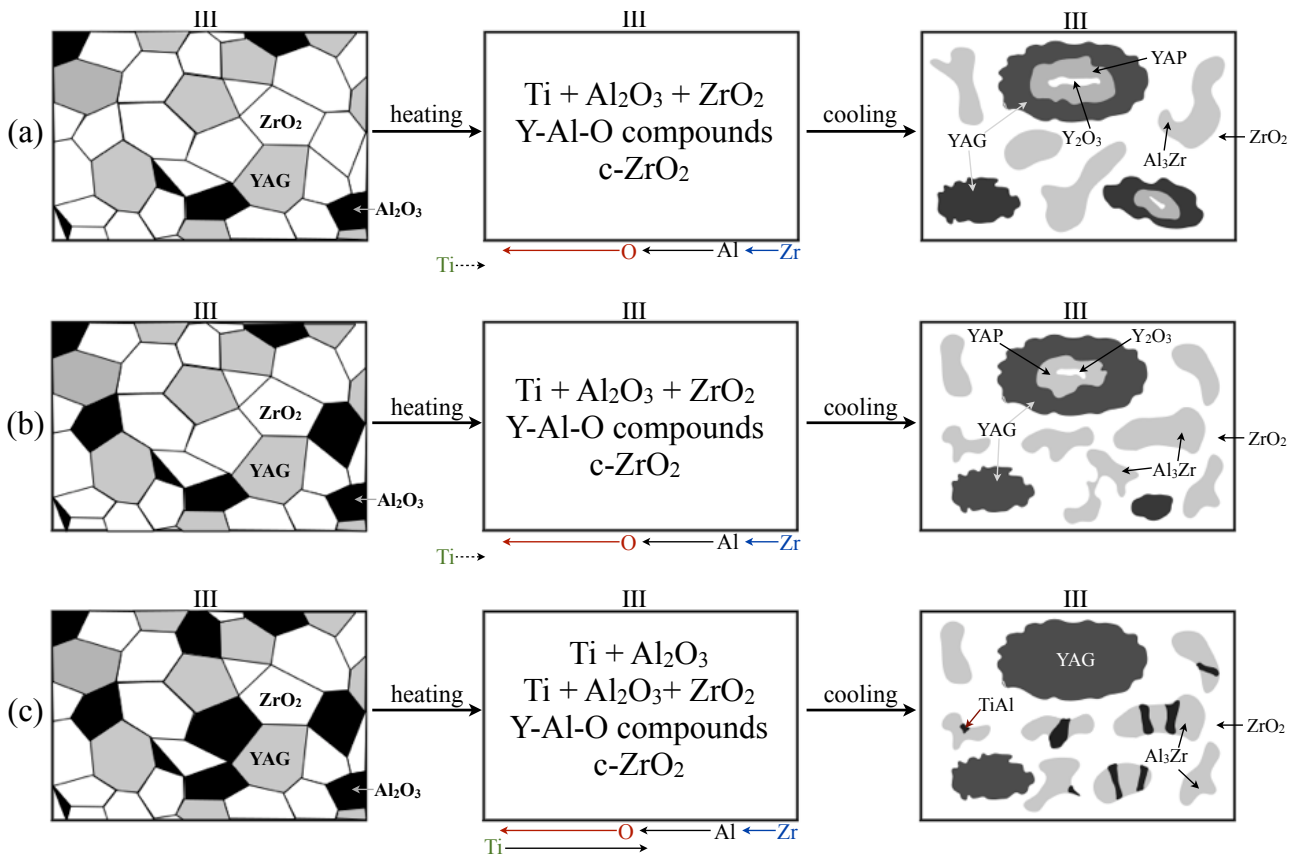


**Fig. 4-14** Ti與10A/90YZ經1700°C/2 hr熔融擴散反應後(a)反應層II之間微觀結構圖(BEI)；(b)至(f)依序為Ti、Y、O、Al與Zr元素之X-ray mapping

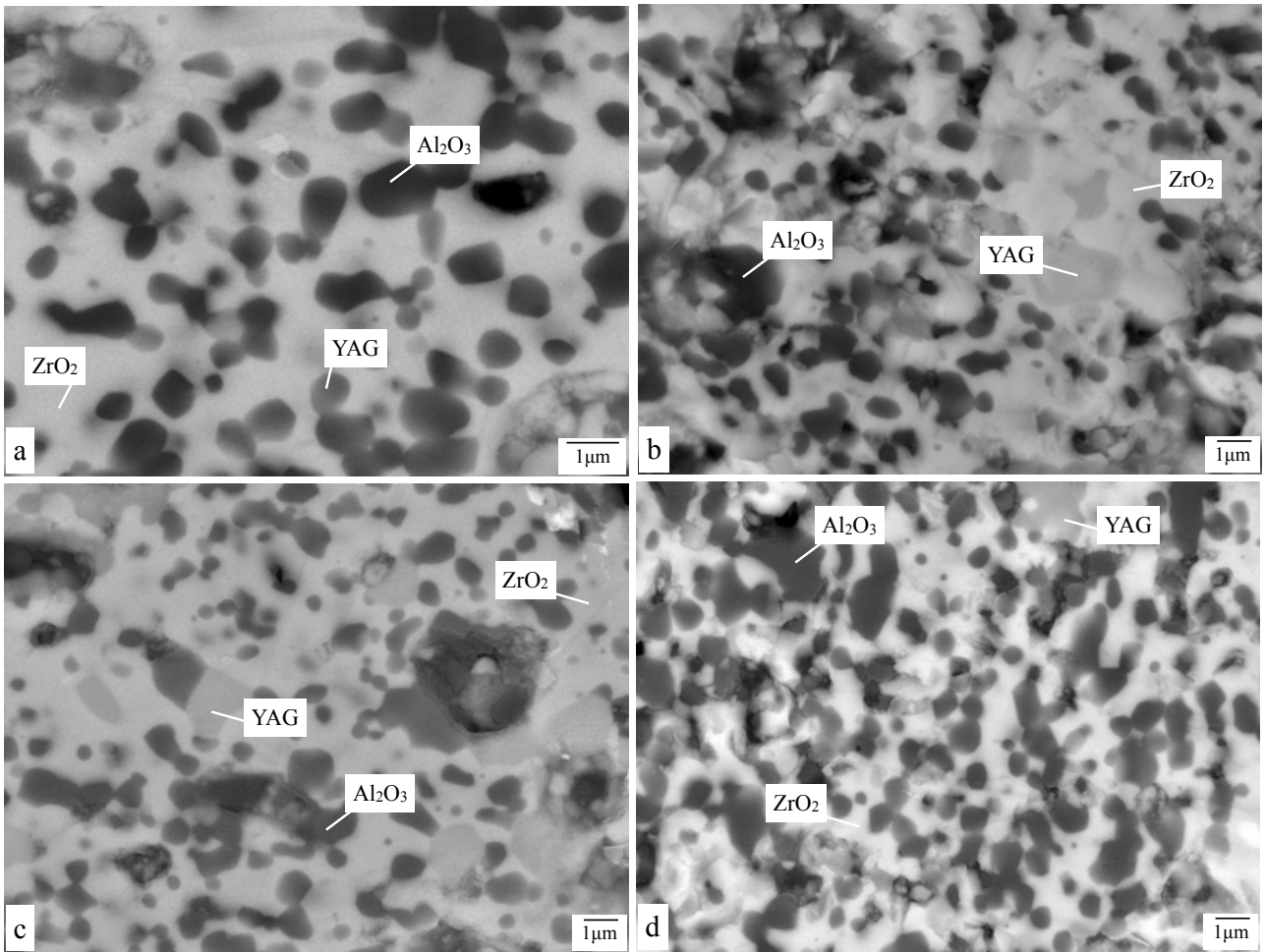




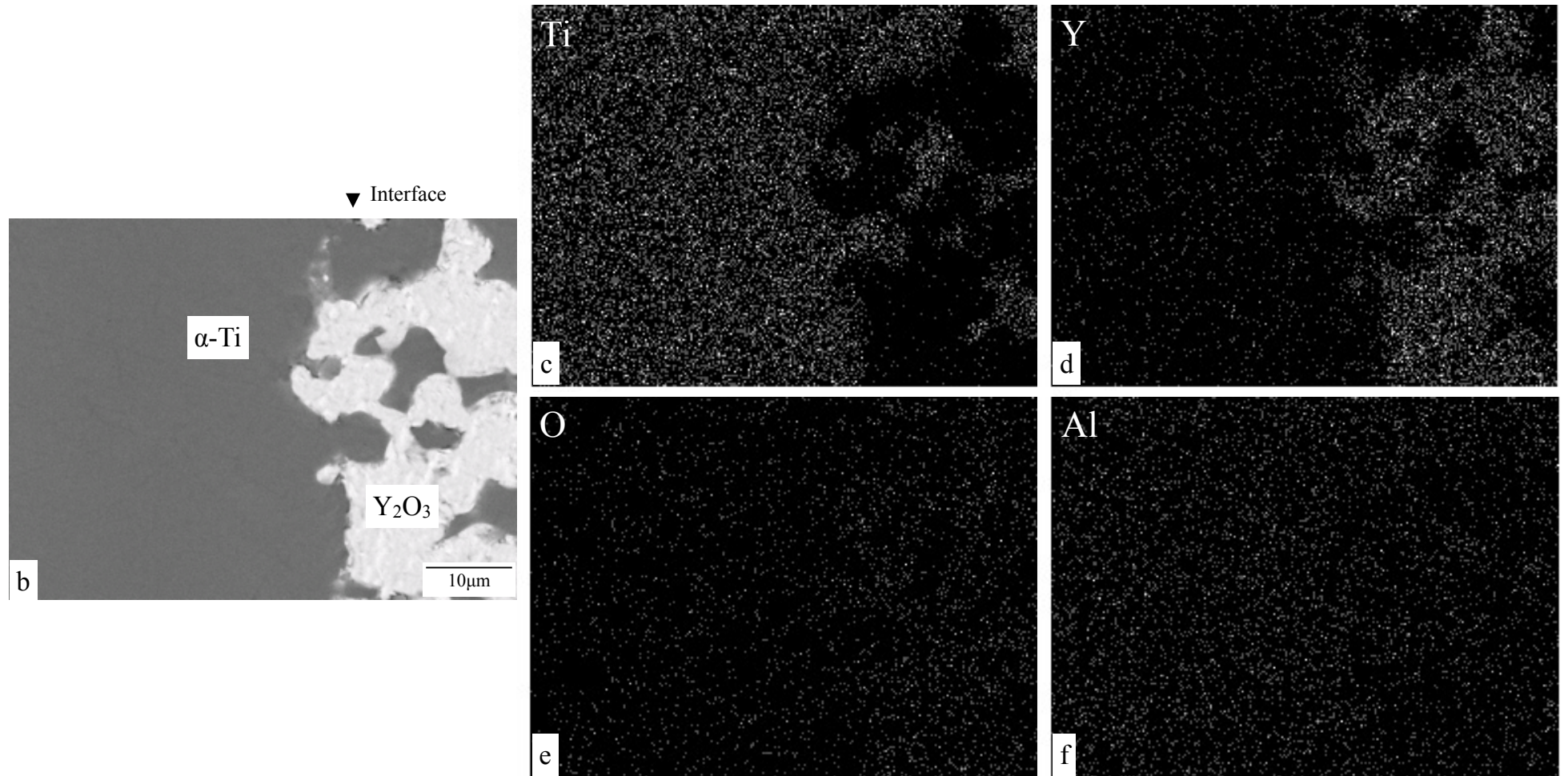
**Fig. 4-15** Ti與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ 經1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層III之微觀結構圖(BEI)



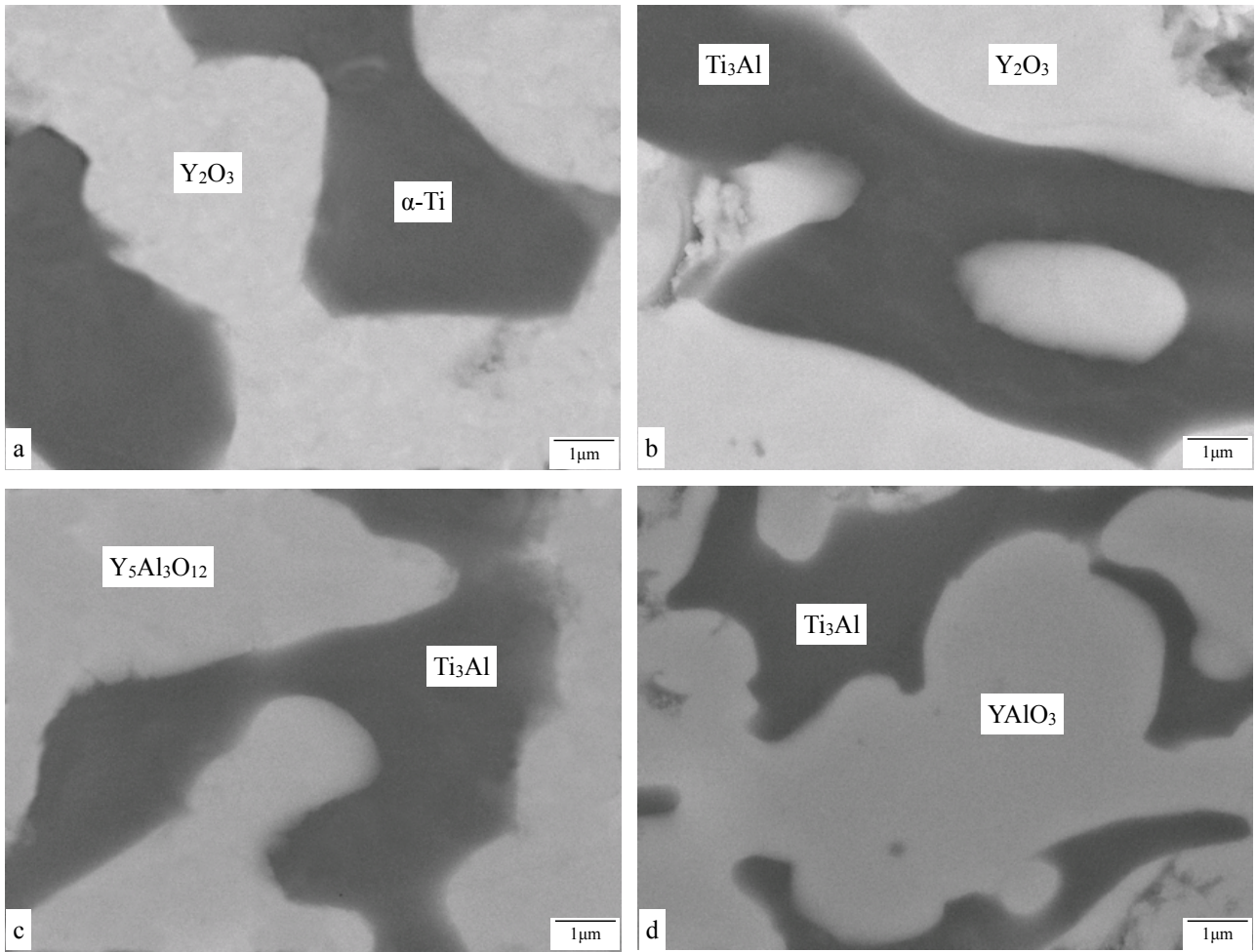
**Fig. 4-16** Ti與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ 經1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層III之生成示意結構圖



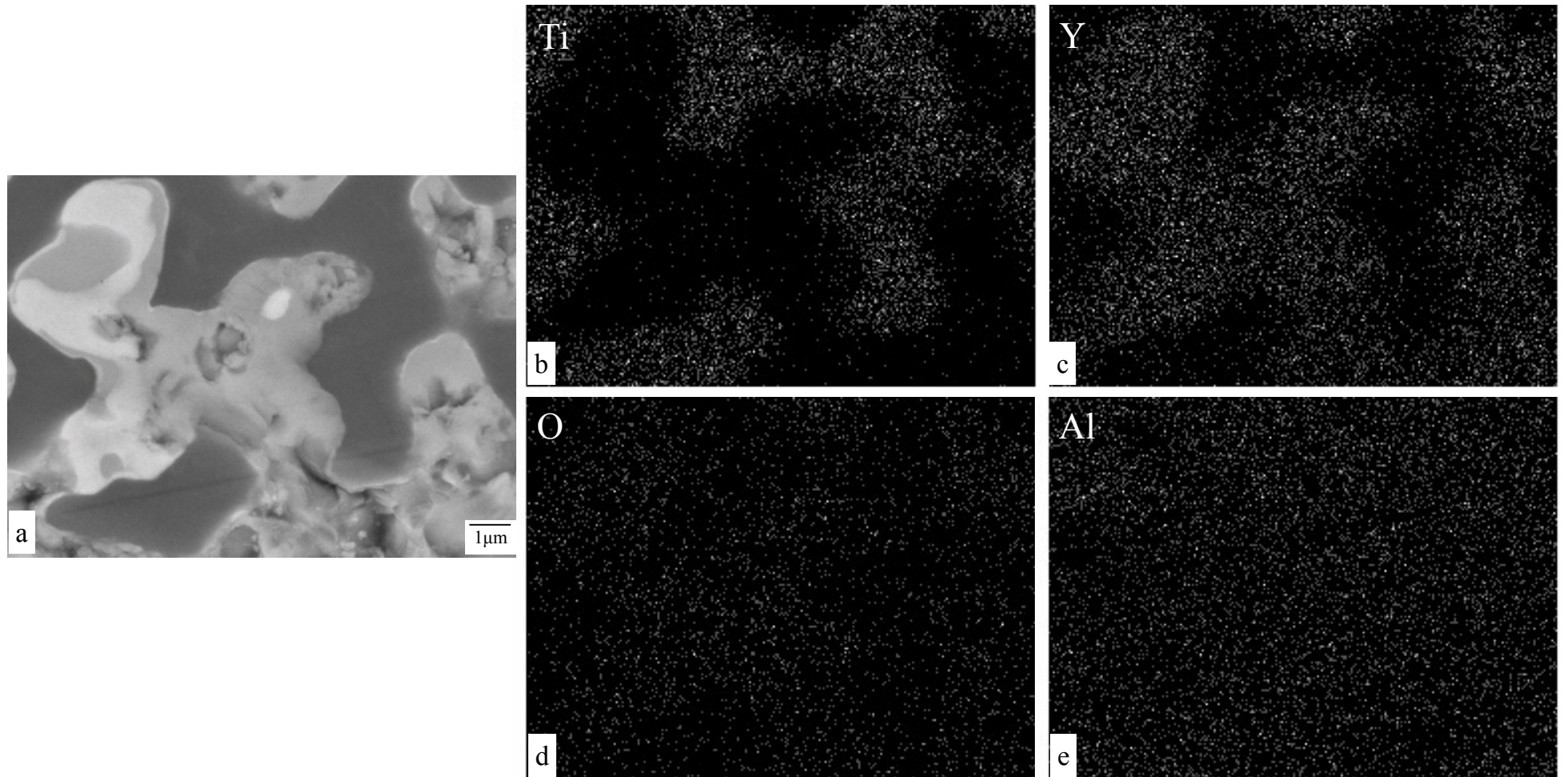
**Fig. 4-17** Ti與(a)10A/90YZ (b)20A/80YZ (c)30A/70YZ (d)40A/60YZ 經1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，陶瓷側之微觀結構圖(BEI)



**Fig. 4-18** Ti與YAG經 $1700^{\circ}C/2\text{ hr}$ 熔融擴散反應後(a)介面處微觀結構圖(BEI)；(c)至(f)依序為Ti、Y、O與Al元素之X-ray mapping



**Fig. 4-19** Ti與YAG經 $1700^{\circ}C/2\text{ hr}$  熔融擴散反應後，(a)反應層I (b)反應層II (c)反應層III (d)反應層IV 之微觀結構圖(BEI)



**Fig. 4-20** Ti與YAG經1700°C/2 hr熔融擴散反應後(a)反應層II、III之間微觀結構圖(BEI)；(c)至(f)依序為Ti、Y、O與Al元素之X-ray mapping