

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合金  
(Ti-6Al-4V)之介面反應

Reactive Phenomenon between Molten Titanium  
alloy(Ti-6Al-4V) and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Composites

研究生：李祥宇

指導教授：林健正 博士

中華民國 一百零一年 七月

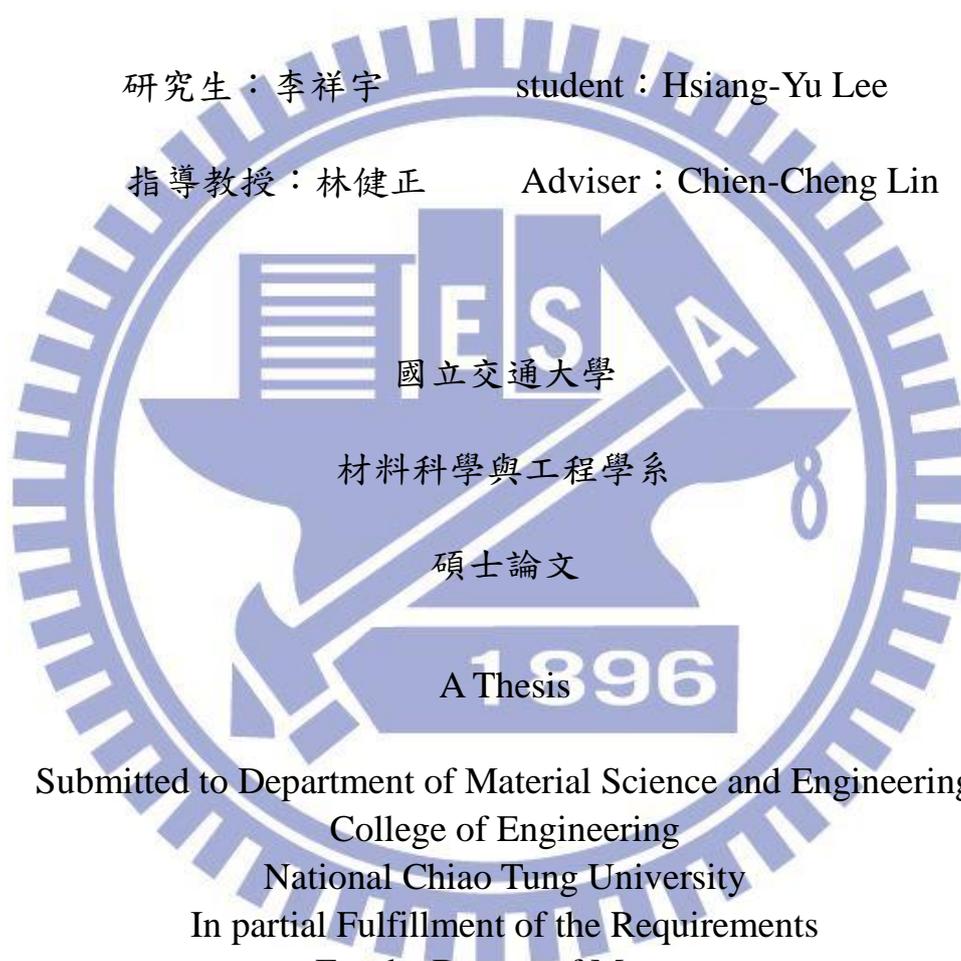
氧化鋁/氧化鈮/氧化鋯複合材料與液態鈦合金(Ti-6Al-4V)之

介面反應

Reactive Phenomenon between Molten Titanium  
alloy(Ti-6Al-4V) and  $Al_2O_3/Y_2O_3/ZrO_2$  Composites

研究生：李祥宇 student：Hsiang-Yu Lee

指導教授：林健正 Adviser：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 2012  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一百零一年 七月

氧化鋁/氧化鈮/氧化鋯複合材料與液態鈦合金(Ti-6Al-4V)之介面反應

研究生：李祥宇 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，與鈦合金 (Ti-6Al-4V) 在 1atm 氬(Ar) 氣氛下，進行  $1700^\circ\text{C}/2\text{h}$  之高溫擴散反應，探討在此製成參數下，陶瓷材料與鈦合金高溫擴散反應介面之影響。本實驗用 X 光繞射儀(x-ray diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡 (SEM/EDS)，分析擴散後的介面反應微觀結構。

各組陶瓷試片與鈦合金(Ti-6Al-4V)經熔融擴散反應後，在鈦側皆會產生  $\alpha\text{-Ti(Al, V, O)}$  及  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ ，而陶瓷側部分則因各試片比例之不同及各相與鈦親和力之不同產生差異極大的反應層，陶瓷側中觀察到的相包含： $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Ti(Al, V, O)}$ 、 $\text{Y-ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{AlZr}_2$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}_2$ 、 $\text{YAlO}_3$ ...等。陶瓷內各相與鈦的反應能力為  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{YAG} > \text{Y-ZrO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

陶瓷複合材料中的 YAG 在熔融擴散反應中扮演著關鍵性的角色，故將 YAG 單獨與鈦合金(Ti-6Al-4V)做高溫熔融擴散反應，特別討論之。

# Reactive Phenomenon between Molten Titanium Alloy(Ti-6Al-4V) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composites

Student : Hsiang-Yu Lee

Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

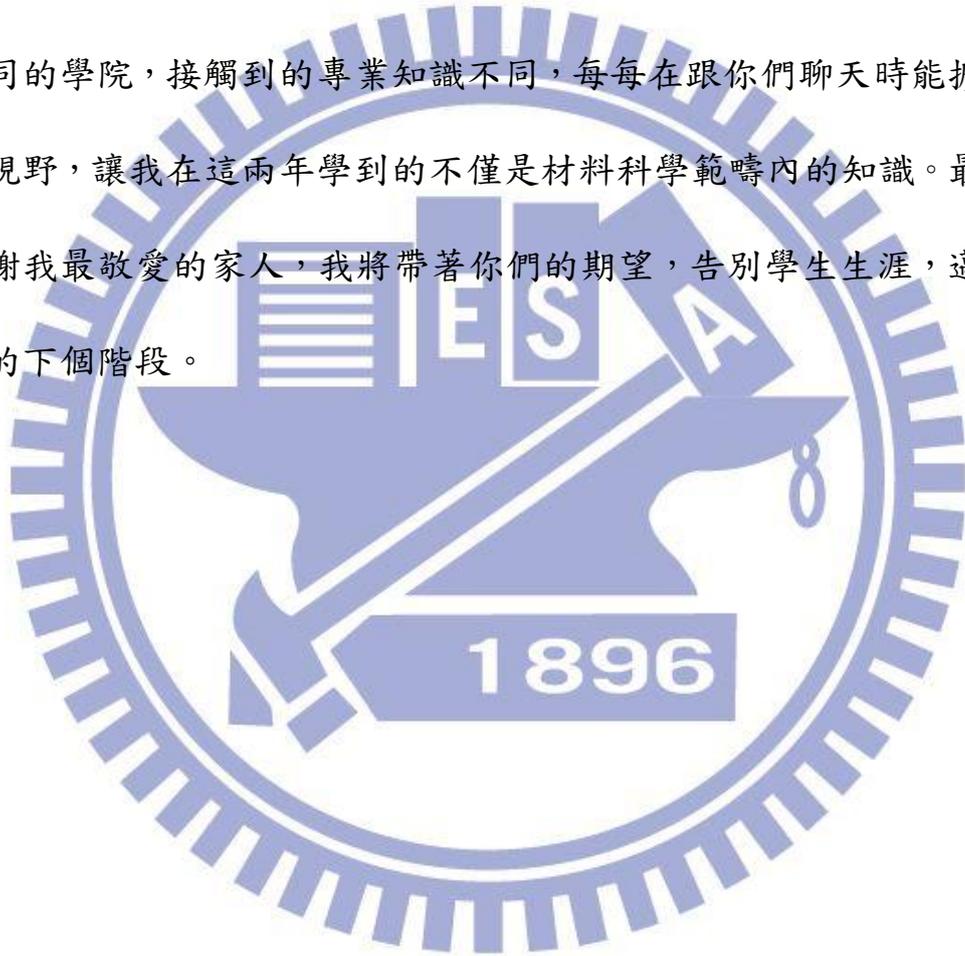
Various  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  as sintering samples were reacted with titanium alloy at  $1700^\circ\text{C}/2\text{h}$ . Analyzing the microstructure of the reaction interface was characterized with XRD and SEM/EDS after reaction.

$\alpha\text{-Ti}(\text{Al} \cdot \text{V} \cdot \text{O})$  and  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  are found in Ti-6Al-4V side after diffusion reaction for all samples. In ceramic side, each sample have found different phases because each phase have diverse affinity with Ti. Some of the compound have been observed, including  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Ti}(\text{Al} \cdot \text{V} \cdot \text{O})$ ,  $\text{Y-ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{AlZr}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}_2$ ,  $\text{YAlO}_3$ , etc. The affinity with Ti of those compound can be fall into rank as  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{YAG} > \text{Y-ZrO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3$ .

YAG has play an important role during diffusion process. It will be necessary to analysis YAG and Ti-6Al-4V diffusion reaction with the same temperature and time.

## 致謝

這篇論文是在很多人幫助下才得以完成，首先，我要感謝指導教授林健正 博士，在老師身上我學到了嚴謹的做學問態度。接著要感謝實驗室的學長、同學、學弟妹等諸位夥伴們，有你們的陪伴讓我這兩年的生活增色不少，同時要感謝我這兩年的室友們，由於大家處在不同的學院，接觸到的專業知識不同，每每在跟你們聊天時能擴大我的視野，讓我在這兩年學到的不僅是材料科學範疇內的知識。最後，感謝我最敬愛的家人，我將帶著你們的期望，告別學生生涯，邁向人生的下個階段。



## 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖表目錄.....	vi
第一章 前言.....	1
第二章 原理及文獻回顧.....	4
2-1 鈦與鈦合金.....	4
2-2 Ti-6Al-4V.....	6
2-3 氧化鋯.....	6
2-4 氧化鈮.....	8
2-5 氧化鋁.....	9
2-6 鈮鋁石榴石(YAG).....	9
2-7 鈦與氧化鋯之反應.....	10
第三章 實驗步驟.....	12
3-1 陶瓷粉末混合製備.....	12
3-2 陶瓷試片燒結製備.....	12
3-3 密度測量.....	13

3-4 熔融擴散反應.....	14
3-5 介面試片製作及分析儀器之分析方法.....	15
第四章 結果與討論.....	17
4-1 未與鈦合金反應之純陶瓷.....	17
4-2 陶瓷與鈦合金反應之微觀結構.....	20
4-2-1 全景圖比較.....	20
4-2-2 鈦側反應層比較.....	22
4-2-3 陶瓷側反應層 I 比較.....	26
4-2-4 陶瓷側反應層 II 比較.....	32
4-2-5 陶瓷側反應層 III 比較.....	37
4-3 陶瓷側.....	39
4-4 純 YAG 與鈦合金(Ti-6Al-4V)的高溫熔融擴散反應.....	42
第五章 結論.....	43
參考文獻.....	45

## 圖表目錄

Table.1 各組試片組成相關資料.....	49
Fig. 2-1 純鈦之同素晶體結構圖.....	50
Fig. 2-2 鈦由 $\beta$ 相轉變至 $\alpha$ 相之晶體結構圖.....	50
Fig. 2-3 添加不同 $\alpha$ 相穩定元素之相圖.....	51
Fig. 2-4 添加不同 $\beta$ 相穩定元素之相圖.....	51
Fig. 2-5 氧化鋯之相變化過程.....	52
Fig. 3-1 擴散反應實驗流程圖.....	53
Fig. 3-2 Ti-6Al-4V 與陶瓷試片熔煉示意圖.....	54
Fig. 4-1 未與 Ti-6Al-4V 擴散反應前各組試片之 X-ray 繞射結果.....	55
Fig. 4-2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系統在 $1450^\circ\text{C}$ 之三元相圖.....	56
Fig. 4-3 (a)20Y/CY (b)80Y /CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 陶瓷燒結塊材，thermal etching( $1400^\circ\text{C}/2\text{hr}$ ) 陶瓷試片之微觀結構(BEI) .....	57
Fig. 4-4 Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA (f)YAG 經 $1700^\circ\text{C}/2\text{hr}$ 熔融擴散 反應後，界面之微觀結構(BEI)圖.....	58
Fig. 4-5 Ti-Y 二元相圖.....	59
Fig. 4-6 Ti-6Al-4V 與 20Y/CY 經 $1700^\circ\text{C}/2\text{hr}$ 熔融擴散反應後 (a) 介面之微觀放大圖：(b)至(f)依序為 Ti、Y、Zr、O	

	、Al 元素之 X-ray mapping.....	60
Fig. 4-7	Ti-6Al-4V 與 80Y/CY 經 1700° C/2hr 熔融擴散反應後 (a)介面之微觀放大圖：(b)至(f)依序為 Ti、Y、Zr、O 、Al 元素之 X-ray mapping.....	61
Fig. 4-8	20Y/CY 鈦側之 X-ray mapping 圖(a)介面之微觀放大圖 (b)至(f)依序為 Ti、Y、Zr、O、Al 元素之 X-ray mapping.....	62
Fig. 4-9	Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA(e)CA/CYA 經 1700° C/2hr 熔融擴散反應後 ，反應層 I 之微觀結構圖(BEI) .....	63
Fig. 4-10	Ti-6Al-4V 與(a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後 ，各反應層擴散示意圖 .....	64
Fig. 4-11	Ti-Al 相圖.....	65
Fig. 4-12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 相圖.....	66
Fig. 4-13	Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA(e)CA/CYA 經 1700° C/2hr 熔融擴散反應 後，反應層 II 之微觀結構圖(BEI) .....	67
Fig. 4-14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 相圖.....	68

Fig. 4-15	Al-Zr 相圖.....	69
Fig. 4-16	Ti-6Al-4V 與 (a) 20A/CYA (b) 40A/CYA (c) CA/CYA 經 1700 °C/2hr 熔融擴散反應後，反應層 II 之微觀結構圖(BEI).....	70
Fig. 4-17	Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 經 1700 °C/2hr 熔融擴散反應後，未反應陶瓷側之微觀結構(BEI).....	71
Fig. 4-18	YAG 鈦側之 X-ray mapping 圖(a)介面之微觀放大圖 (b)至(f)依序為 Ti、Y、V、O、Al 元素之 X-ray mapping.....	72
Fig. 4-19	Ti-6Al-4V 與 YAG 經 1700 °C/2 hr 熔融擴散反應後，各層之微觀結構。(a) Ti 側 (b)反應層 I (c)反應層 II (d)反應層 III.....	73

## 第一章 前言

鈦元素(Titanium, Ti) 為週期表上第四週期 IV 族，原子序排列 22 的過渡金屬，原子量為 47.9，為地表中含量排名第四的金屬，在地殼中的含量約為 0.46 %<sup>[1]</sup>，僅次於鋁、鐵、鎂。其在自然界中多以氧化物的形式存在。

鈦具有許多優異的性質，諸如耐蝕性佳，質地輕盈，堅韌，延性良好易於加工，良好的生物相容性，比強度高於鋼，且可藉由變形處理及添加元素使其成為鈦合金來提高強度，因此應用範圍極廣，為最佳的結構材料之一。

鈦合金在液態時為一種活性極強的金屬，其活潑的化性對鑄造時金屬的流動性、陶瓷模具的抗蝕性及產品的品質影響甚大，而液態鈦對於大多的氧化物耐火材料坩鍋皆有相當高的溶解度，在極短的時間即可將一般坩鍋溶解，故無法以感應溶解法(Vacuum Induction Melting, VIM) 熔解鈦合金。一般鈦合金的精密鑄造係採用電弧溶解法(Vacuum Arc Remelting, VAR)，以強制水冷式銅坩鍋盛裝鈦溶液，避免銅坩鍋壁上產生凝固層，以保護銅坩鍋。

在多種鈦合金鑄造技術中，精密鑄造逐漸發展鈦合金生產技術之主流，對於鈦合金精密鑄造而言，由於液態鈦金屬活性極強，易與陶模材料發生化學反應，造成鑄件表面粗糙，產生反應層殘留有針孔、

氣孔等缺陷。同時，鈦金屬在高溫時與氧的親和力很大，鈦中的氧含量亦隨著反應的發生而大幅增加。Welsch and Bunk<sup>[2]</sup>指出，氧會佔據鈦晶格結構中的間隙位置(interstitial)且改變其變形機制，因固溶強化而提高強度及楊氏模數，降低延性而使材料變脆。表面硬化層常是鑄件在使用期間產生裂縫成長的起始點，會嚴重影響鑄件的機械性質。而 Saha and Jacob<sup>[3]</sup>表示鈦金屬在高溫時與氧親和力高，在鈦金屬表面會產生一富氧層，進而影響了鈦合金的延性、硬度及微觀結構。此富氧層稱為  $\alpha$ -case，此  $\alpha$ -case 因其硬脆的特性，易因外力而破碎。因此，一般在鑄件完成後會以化學溶液洗蝕或噴砂法除去表面硬化層，如此不僅增加成本，亦影響鑄件精密度。

尋求穩定的陶模材料以達到溶解鈦合金的需求，並有效控制鈦合金與陶瓷模具間之介面反應，所使用的坩鍋材料必須滿足以下要求。

- (一) 足夠的熱震抵抗性，使陶模不會在加熱過程中脆裂。
- (二) 對液態鈦有足夠的安定性，不會因與陶模反應而影響其性質。
- (三) 有相當的透磁度可使用真空誘導熔煉技術。
- (四) 常溫下不會吸附水氣。
- (五) 陶模材料符合經濟性。
- (六) 可重複使用。

尋找穩定的陶模材料以抵抗熔融態之鈦金屬的侵蝕，並有效控制鈦與陶模間的介面反應，成為長期以來研究的課題。在陶模的選擇上， $ZrO_2$  及  $Y_2O_3$  皆主流之材料，然而若以部分安定之  $ZrO_2$  所形成之陶模，儘管成本較低，然而安定性卻不佳，鑄件表面仍會形成  $\alpha$ -case 硬化層；若以純  $Y_2O_3$  製成陶模，性質穩定但價格較高。Chang and Lin 提到<sup>[4]</sup>，17 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ (30 vol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ )陶瓷材料與鈦金屬在  $1700^\circ C/10\text{ min}$  融熔擴散反應後可以有效阻擋鈦、鋁、氧相互擴散，同時達到安定性佳及經濟性好的局面。

本實驗探討在  $ZrO_2$  及  $Y_2O_3$  中再加入經濟性更好的  $Al_2O_3$ ，探討此複合陶瓷材料與廣用的鈦合金 Ti-6Al-4V 進行高溫融熔擴散反應時，能否有效抑制鈦的擴散，並探討介面的反應機構。

## 第二章 原理與文獻回顧

### 2.1 鈦與鈦合金

金屬元素鈦(Titanium, Ti)密度  $4.54 \text{ g/cm}^3$ ，介於鋁( $2.7 \text{ g/cm}^3$ )、鐵( $7.8 \text{ g/cm}^3$ )之間，熔點  $1668^\circ\text{C}$ ，沸點更達  $3260^\circ\text{C}$ ，可耐高溫，並具有良好的可塑性，優良的耐久性，不易疲勞，抗熱性高，純鈦之熱擴張變形率低，約為鋼鐵的 75 %。

鈦在高溫下易與其他元素反應，其性質和純度、溫度、反應的元素有著密切的關係。其化合物價數有+2、+3、+4 三種，如其氧化物  $\text{TiO} (+2)$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3 (+3)$ 、 $\text{TiO}_2 (+4)$ 。鈦具有抗腐蝕性，在室溫時，鈦不易和氯氣，稀硫酸，稀鹽酸和硝酸作用，抗海水腐蝕性強。另外鈦具有良好的人體親和力，對皮膚不過敏且與人體肌肉骨骼不發生反應，因此常應用在人工器官上。

鈦金屬有兩種同素異構物，其結晶結構有  $\alpha$  相及  $\beta$  相兩種，純鈦的  $\alpha \rightarrow \beta$  相變化溫度為  $883^\circ\text{C}$ ，而  $\alpha$  相轉變成  $\beta$  相之轉換溫度稱為  $\beta$ -transus，如 Fig. 2-1 所示<sup>[5]</sup>，當溫度高於  $883^\circ\text{C}$  時為體心立方晶結構(body-center cubic)之  $\beta$  相，而溫度低於  $883^\circ\text{C}$  為六方最密堆積結構(hexagonal close packed)，晶體結構上轉變如 Fig. 2-2 所示。

在鈦金屬中添加不同合金元素，會造成其物理與機械性質各有不同，主要原因為不同的結晶結構所致，鈦合金大致可分為四類<sup>[6]</sup>：

- (1) 化學純淨(CP)級：純鈦的抗蝕性強、比重輕，但強度較差。
- (2)  $\alpha$ 相型鈦合金：分成兩類：加入 Al、Ga、Ge、Gd 等金屬後， $\beta$ 相發生偏析反應，稱為  $\beta$ -偏析型( $\beta$ -peritectoid)，如 Fig. 2.3 所示，另一類加入 N、O、C 等非金屬的元素後，會形成偏晶(peritectic)。此兩類的元素加入後，會提高  $\beta$ -transus，使  $\alpha$ 相區域變大，有穩定  $\alpha$ 相之功能。此種鈦合金一般無法用熱處理來強化，可以利用退火及再結晶去除殘留應力；而  $\alpha$ 相型鈦合金有良好的焊接性及高溫時抗潛變等。
- (3)  $\beta$ 相型鈦合金：可分成兩類：加入 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt 等元素後，在低溫下  $\beta$ 相發生共析反應，稱為  $\beta$ -共析型( $\beta$ -eutectoid)，另一類加入 V、Zr、Mo、Ta 等元素後，稱為  $\beta$ -同晶型( $\beta$ -isomorphous)。如 Fig. 2.4 所示，此兩類元素加入後，會降低  $\beta$ -transus，使  $\beta$ 相區域變大，有穩定  $\beta$ 相之功能。而此鈦合金的延展性佳。
- (4)  $\alpha+\beta$ 相型鈦合金：此類合金含有  $\alpha$ 相穩定元素及  $\beta$ 相穩定元素，如 Ti-6Al-4V。 $\alpha+\beta$ 鈦合金通常利用固溶處理及時效硬化來增加強度，有良好成形性，但焊接性不佳。

## 2.2 Ti-6Al-4V

Ti-6Al-4V 亦被稱作 Ti6Al4V 或 Ti 6-4，為最廣用之鈦合金，其化學組成為 6 wt% 鋁、4 wt% 鈦、0.25 wt% 鐵(最多)、0.2 wt% 氧(最多)。與商用級純鈦相比，Ti-6Al-4V 在維持著相同的剛性及熱性質中卻有著更強的韌性、可加工性、抗蝕性，因此被廣泛運用在航太空業、海洋工業、生醫科技。在鈦合金的工業應用上就獨占了 50 % 左右的總產量。

## 2.3 氧化鋯<sup>[7-11]</sup>

鋯(Zirconium, 化學符號/原子序: Zr/40)是一種有色金屬元素。氧化鋯(Zirconia,  $ZrO_2$ )的兩個主要來源為自然界的鋯英砂(Zircon,  $ZrSiO_4$ )及斜鋯礦(baddeleyite)，其中全世界 80 % 的鋯英砂主要產地集中在澳洲、南非及美國；斜鋯礦主要產地則在南非、巴西及蘇聯。

氧化鋯為同素異構物，在室溫時結構為單斜晶(monoclinic)，當溫度升高至 1170°C 時，由單斜晶相轉變為正方晶相(tetragonal)，當升溫至 2370°C 時，再由正方晶相轉變為立方晶相(cubic)，於 2680°C 轉變為液相，結構之轉變如 Fig. 2-5.所示。

根據 Wolten 指出當由正方晶轉變為單斜晶相是一種麻田散鐵型(Martensitic transformation)的相變化，而這種相變化過程會引起 3~5

%異方性體積變化，產生不可避免的微裂縫(microcrack)或破裂，因此無使用價值。並無法利用退火熱處理方式消除相變化時所產生的應變能。若添加一些立方相穩定氧化物，如氧化鈣(CaO)、氧化釷( $Y_2O_3$ )、氧化鎂(MgO)等作為安定劑(stabilizer)，可以抑制相變化並避免破壞性的體積膨脹。依照在氧化鋯中添加安定劑的量多寡，氧化鋯之性質可分為：

(一)純氧化鋯 ( $ZrO_2$ )

完全不添加任何安定劑，具有較高的熔點及較低的熱傳導性，於其他氧化物耐火材料上，常被當作添加劑使增加其性質。

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

添加較少量的安定劑，只能在高溫下才能產生安定之氧化鋯正方晶相及立方晶相，亦能在常溫下安定存在。這種形式的部分安定氧化鋯，當微裂縫在成長時，一但裂縫尖端到達正方晶相( $t-ZrO_2$ )處，即發生應力誘發相變化(stress-induced phase transformation)造成正方晶相轉變為單斜晶相的麻田散型相變化，由於此種相變化伴隨體積膨脹，對裂縫產生抑制的作用力，阻止裂縫繼續成長。部分安定氧化鋯具有高強度、高韌性、低熱傳導性和優良的化學抵抗力，因此常被使用於結構陶瓷方面，

如射出件、刀具、光纖陶瓷套圈(ferrule)。

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

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

## 2.4 氧化釔<sup>[12]</sup>

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

加入氧化釔作為安定劑的部分安定氧化鋯 (Y-PSZ) 比起添加其他安定劑的 PSZ 材料具有較高的強度。此外 Y-PSZ 還具有離子導電、低電子導電率、高熱穩定性、高化學安定性及低氣體透過率等特性，因此被大量應用於電化學領域。

## 2.5 氧化鋁<sup>[13]</sup>

鋁 (Aluminum)，原子序 13，氧化鋁 (Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 白色固體，在材料科學上又稱為礬土，其應用廣泛，不乏運用於陶瓷工業及半導體產業。紅藍寶石的主要成分皆為單晶氧化鋁，當摻入少量 Ti、Fe 即為藍寶石；若摻入些許的鉻則為紅寶石。金屬鋁為電和熱的良導體，而氧化鋁則相反，且氧化鋁會因結構的不同導致硬度亦不相同；高硬度的常做為研磨材料及切割工具，普遍應用於拋光粉，半導體業亦常見將氧化鋁做為基板的製程。

## 2.6 鈮鋁石榴石(YAG)<sup>[14-16]</sup>

YAG(Yttrium aluminum garnet)，結構為正立方晶系；其廣泛應用在螢光雷射，YAG 做為螢光粉搭配藍光 LED 晶片，是目前業界公認效率最高的螢光粉。YAG 螢光粉是一種陶瓷粉末，螢光物質受光刺激，其內電子受激到高能階的激發狀態後，回到原有的低能階狀態時，能量以光的形式輻射出來，就是所謂的「光致發光」，由於 YAG 的高硬度特性，在高電子束下不易使材料破壞，造成磷光性質降低，故會摻雜稀土元素鈰(Ce:YAG)來改善；然而摻雜釹(Nd:YAG)、鉕(Er:YAG)可增強雷射的發光效率。

## 2.7 鈦與氧化鋯之反應

以傳統的複合材料(composite materials)應用而言，陶瓷材料具有較佳之高溫強度、硬度、化學穩定性及抗腐蝕性等優點。但是，陶瓷材料的韌性太低及強度分散等特徵，導致在分析預估此材料的可靠性及材料壽命上，不能作正確的評估。相對的，金屬材料具有良好的延性、韌性及高的再現性，但其缺點為較低的高溫強度。為了結合上述兩種材料的優點，金屬/陶瓷複合材料被廣泛的研究。

Ruh *et al*<sup>[17]</sup>觀察 Ti 與 ZrO<sub>2</sub> 界面反應，發現 Ti 與 Zr 的晶格大小差距小於 20%，易形成置換形固溶體；氮、氫、氧因原子半徑小，在鈦中易進入格隙位置形成間隙形固溶體，造成鈦的晶格常數改變以及硬度增加。Ruh *et al.*<sup>[18]</sup>在另一研究中指出，在 Ti 與 ZrO<sub>2</sub> 的界面反應中，ZrO<sub>2</sub> 最多可溶解 4 at% Ti 形成置換型固溶體，而 Ti 最多可固溶 10 mol% ZrO<sub>2</sub>，而氧易於固溶進鈦中形成間隙型固溶體。

Welscht and Bunk<sup>[19]</sup>指出，Ti-6Al-4V 合金中的變形機制與氧元素的濃度有關，在氧的影響下，鈦合金變形時的滑動(slip)平面由稜柱狀(prismatic)滑移平面轉變成錐面狀(pyramidal)滑移平面，進而提高其強度及楊氏係數。同時，由於氧佔據了間隙位置(interstitial site)而提高其  $\beta$ -transus 的相轉換溫度，使得  $\alpha$  相區域變大，且氧原子排列位置的序化使其硬度增加。

Lin and Lin<sup>[20]</sup>的論文中指出， $ZrO_2$  可被大量溶入高溫融熔鈦中，反應過程會將  $ZrO_2$  還原成  $ZrO_{2-x}$ ，在慢速冷卻的過程中雙晶  $\alpha-Zr$  的析出使得 primary  $ZrO_{2-x}$  轉換為 secondary  $ZrO_{2-x}$ 。 $ZrO_2$  被還原並伴隨氧的釋出，部分釋出的氧形成氣泡聚集在鈦金屬晶界處，部分溶入鈦中形成  $\alpha-Ti(O)$  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)。當反應時間加長或是在多孔性陶瓷的反應中，鈦會被氧化成  $TiO_2$ 。

Zalar et al.<sup>[21]</sup>的研究指出，在  $Al_2O_3/Ti$  的擴散反應中，鈦沿著晶界擴散進入氧化鋁陶瓷，使鈦與氧化鋁產生反應，因此鈦中固溶氧的相及鈦鋁相如  $Ti_3Al$  及  $TiAl$  皆有被觀察到，這些鈦鋁生成的介金屬化合物對於格隙或間隙原子(例如氧)的溶解度會比純  $\alpha-Ti$  相對來的少。

本實驗將  $ZrO_2/Ti$ 、 $Al_2O_3/Ti$ 、 $Y_2O_3/Ti$  此三個系統整合並研究彼此的相互關係，目的如第一章所述，過往的研究顯示， $Y_2O_3$  有安定  $ZrO_2$  的效果，且能有效抑制鈦的擴散，缺點為其成本昂貴造成其應用性不佳，然而  $Al_2O_3$  亦有安定  $ZrO_2$  的效果且成本低廉；藉由這樣的組合希望能找到使整體成本降低之陶模材料。

### 第三章 實驗步驟

本研究為模擬融熔之液態鈦合金(Ti-6Al-4V)在精密鑄造過程中與陶瓷模壁之介面反應，採用六組不同混合比例之  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  試片，其組成成分詳列於 Table 1，各組試片命名為 20Y/CY、80Y/CY、20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 以及 YAG。實驗流程如 Fig. 3-1 所示，以下說明  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  粉末之製備、粉末燒結、Ti-6Al-4V 與陶瓷試片之熔煉及顯微結構分析儀器。

#### 3.1 陶瓷粉末混合製備

本實驗將氧化鋯、氧化鈮、氧化鋁，三元粉末依 Table 1 所列之不同莫耳比例混合，以乙醇當溶劑，再以  $\text{NH}_4\text{OH}$  調整溶劑之 PH 值為 11，使粉末表面產生擴散電偶層，產生等效電荷排斥現象，避免陶瓷粉末凝聚成團塊(agglomerate)，以超音波震盪機(Sonicator, 550w)震盪 10 分鐘，再用攪拌器攪拌 10 分鐘，上述動作重複三次，使溶液成為均勻分散之懸浮液，最後置於加熱板(hot plate)上加熱攪拌至黏稠狀後，放入烘箱以  $150^\circ\text{C}$  烘乾，於粉體完全烘乾龜裂後取出，以瓷製研鉢及杵將凝結成塊之粉末搗碎後，用 80 mesh 之篩網過篩，將粉末收集起來，即完成粉末的製備工作。

#### 3.2 陶瓷試片燒結製備

依比例量取過篩粉末 25 g，將其置於半徑 20 mm 模具內，並施

以應力 75 MPa，壓塊時需使模具內的粉末平整，以避免壓塊後的生胚密度不均，待製作出厚度 5 mm 之乾壓試片後，將試片放入高溫爐中，以 5°C/min 的升溫速率於 1500°C 燒結 4 小時，接著爐冷至室溫，燒結後的試片及製作完成。

### 3.3 密度測量

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

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

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

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

式中  $W_i$  表粉末重量； $D_i$  表粉末理論密度。熱壓試片的體密度與理論密度(常為用 pycnometer 所量測的密度)的比值即為相對密度。

### 3.4 熔融擴散反應

熔融擴散反應實驗在  $1700^{\circ}\text{C}$  的高溫爐中進行，此設定溫度高於鈦的溶解溫度 ( $1668^{\circ}\text{C}$ )，此時塊狀陶瓷試片浸於熔融的液態鈦中，並與液態鈦產生介面反應。熔融擴散反應實驗步驟如下：

- (1) 將燒結後之陶瓷試片置入石墨坩鍋中，填入 Ti-6Al-4V 粉末覆蓋之，並施加壓力使 Ti-6Al-4V 粉末填入的更紮實。
- (2) 把坩鍋置於鎢網加熱式真空電阻爐 (Model 4156, Centorr Inc, Nashua, New Hampshire, UK)。
- (3) 將爐室抽真空至  $10^{-4}$  torr，再充入 (purge) 氬氣至一大氣壓。
- (4) 重複步驟 (3) 三次後，以每分鐘  $80^{\circ}\text{C}$  之升溫速率快速加熱至  $1700^{\circ}\text{C}$ 。
- (5) 在  $1700^{\circ}\text{C}$  持溫兩小時後，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  冷卻至  $1000^{\circ}\text{C}$  後將其爐冷至室溫，擴散實驗即完成。

### 3.5 介面試片製作及分析儀器之分析方法

利用慢速切割機 (Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER) 沿垂直氧化鋯與鈦介面方向切取試片，分別製作 SEM、X-Ray 之試片。

#### (1) SEM 試片製備及分析方法

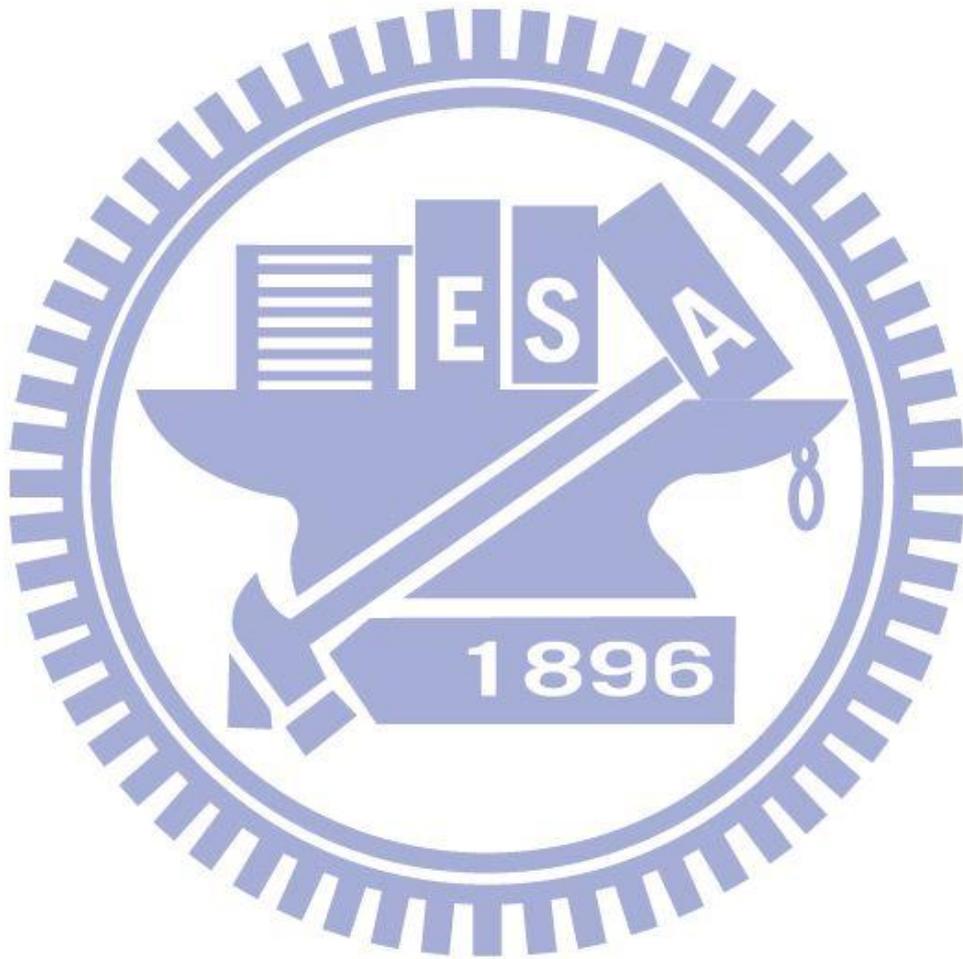
試片製作為將介面試片切成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  後，以製備金相試片的標準程序將試片表面加以研磨 (Grinding) 及拋光 (Polishing) 處理至  $3\text{ }\mu\text{m}$ 。

使用熱場發射掃描式電子顯微鏡 (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)，觀察  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷與鈦合金 (Ti-6Al-4V) 之反應介面微觀組織，並且以 EDS 和 mapping 的方式鑑定試片中各相組成元素及半定量分析，SEM 操作電壓為 20 kV。因陶瓷部分試片不導電，為避免在腔體內觀察試片時產生電荷累積放電 (charging) 現象，需使用 Ion coater 在試片表面度上一層鉑 (Pt)，設定電流為 20 mA，濺鍍時間為 120 秒。

#### (2) X-Ray 試片製備及分析方法

X-Ray 試片之尺寸與 SEM 試片相同。須將試片研磨至表面平坦，避免試片因不平造成 X 光繞射訊號失真。

X-ray 粉末繞射儀 (Model M18XHF, Mac Science, Japan)。設定電壓為 50 kV，電流為 200 mA，以 Cu 靶 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) 產生之 X 射線經 Ni-filter 濾波後，在試片表面進行 10° 至 90° 之掃描，掃描速度為每分鐘 4°，每隔  $2\theta=0.02^\circ$  自動記錄 X-ray 強度。掃描出來的圖形再與 JCPDS 卡相互比對，以判定相別。



## 第四章 結果與討論

本研究以擷取背向散射電子之影像加以分析，影像暗的為原子序較大的元素，反之原子序小的元素影像較暗，並使用 EDS 做進一步分析。實驗中陶瓷試片與鈦合金(Ti-6Al-4V)熔煉後的結果共有六組 20Y/CY、80Y/CY、20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 及 YAG。為使方便比較，將依據相圖中的相區將其分為 20Y/CY 與 80Y/CY 一類，以及 20A/CYA、40A/CYA 與 CA/CYA 一類。其中 YAG 在擴散反映中扮演重要的角色；因此也將單獨探討 YAG 與鈦合金(Ti-6Al-4V)的熔融擴散反應。反應後之介面微觀結構及各反應層的生成機構將在下文進行探討。

### 4.1 未與鈦合金反應之純陶瓷

Fig. 4-1 顯示 20Y/CY、80Y/CY、20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 等不同成分燒結試片在未與鈦合金(Ti-6Al-4V)高溫擴散反應前的 X 光繞射圖形。其中 20Y/CY、80Y/CY 試片存在 c-ZrO<sub>2</sub>、YAG 和少量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 試片存在 c-ZrO<sub>2</sub>、YAG、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和少量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相；其中的 YAG 皆為 cubic 結構；而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皆為 rhombohedral 結構。

Fig. 4-2 Tuohig and Tien<sup>[22]</sup>所提出之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 三元相圖，由此相圖得知 20Y/CY(點 1)、80Y/CY(點 2)，此二組在同一相區內，

由 Table 1 所示，在相平衡時 20Y/CY(點 1)將由 20 mol%的 YAG 和 80 %的 c-ZrO<sub>2</sub> 組成；40Y/CY 將由 80 mol%的 YAG 和 20 mol%的 c-ZrO<sub>2</sub> 組成，再由此二組之 XRD 繞射圖譜判別 80Y/CY 中 YAG 的峰值確實有顯著的強過 20Y/CY，可知此結果與相圖吻合。

相圖所示 20A/CYA(點 3)、40A/CYA(點 4)、CA/CYA(點 5)此三組在同一相區內，當相平衡時 20A/CYA 將由 50 mol%的 YAG、20 mol%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 30mol%的 c-ZrO<sub>2</sub> 組成; 40A/CYA 將由 50 mol%的 YAG、40 mol%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 10 mol%的 c-ZrO<sub>2</sub> 組成，而 CA/CYA 將由 11.5 mol%的 YAG、38 mol%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 50.5 mol%的 c-ZrO<sub>2</sub> 組成。此三組之 XRD 繞射圖譜各成分訊號的強弱亦與相圖所示各成分多寡吻合。

依據相圖及 XRD 繞射圖譜發現 c-ZrO<sub>2</sub>，顯示此五組試片皆有安定氧化鋯的效果。

本實驗五組陶瓷試片皆在 XRD 繞射圖譜上發現極弱的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 訊號，此結果為唯一與相圖不一致之處，推究其原因為試片在 1500°C 持溫時間不夠長，尚未能將所有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反應成 YAG。

Fig. 4-3 為未與鈦擴散反應前，20Y/CY、80Y/CY、20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 此五組陶瓷燒結試片經 thermal etching(1400°C/2

hr)之背向散射電子影像(BEI)微觀結構圖。在同一相區的 20Y/CY 和 80Y/CY 經 EDS 定量分析可得知，亮色區域為固溶  $Y_2O_3$  的 c- $ZrO_2$  相 (以下簡稱為 Y- $ZrO_2$ )，各元素比例為(O: 63 at%、Al: 2 at%、Y: 10 at%、Zr:25 at%)，其中高溫的 cubic  $ZrO_2$  會保存至常溫，可判定其為全安定氧化鋯。灰區經 SEM/EDS 定量分析，各元素比例為(O: 60 at%、Al: 24 at%、Y: 16 at%)，對照相圖及 XRD 結果可判定此相為 YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ )。20Y/CY、80Y/CY 相互對照可知 80Y/CY 的灰區相多於 20Y/CY 許多，代表 80Y/CY 之 YAG 含量大於 20Y/CY，此結論與相圖及 XRD 結果吻合。

在另一相區的三組 20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 經 EDS 定量分析可知亮區亦為 Y- $ZrO_2$  相，而灰區亦為 YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ )相。此三組與前述兩組不同處在於多了暗區的相；此暗區經 EDS 定量分析各元素比例為(O: 61 at%、Al: 39 at%)，對照相圖及 XRD 結果判定此相為  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 。由 Fig. 4-3(c)與(d)對照可知 40A/CYA 的暗區相多於 20A/CYA 許多，代表 40A/CYA 之  $\alpha$ - $Al_2O_3$  含量大於 20A/CYA，此結論與相圖及 XRD 結果吻合。

綜合上述結論，此五組陶瓷試片經由 XRD 繞射圖譜及 SEM/EDS 分析所得到的結果與相圖所示的各相組成吻合。

## 4.2 陶瓷與鈦合金反應之微觀結構

本實驗熔融擴散反應所採用的參數，溫度與持溫時間為  $1700^{\circ}\text{C}$  / 2 hr 在氬氣氛下反應，此反應溫度夠高，足以將固態鈦合金(Ti-6Al-4V) (液相線介於  $1604^{\circ}\text{C}\sim 1660^{\circ}\text{C}$ ) 熔化，由於液態鈦合金化性活潑，且反應時間長，因此在各組皆發現有明顯的擴散反應現象，總反應層厚度皆超過  $300\ \mu\text{m}$ 。

### 4.2.1 全景圖比較

Fig. 4-4(a) 為 Ti-6Al-4V 與 20Y/CY 在  $1700^{\circ}\text{C}$  / 2 hr 擴散反應後，介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構全景圖。左側為鈦反應層，而右側的陶瓷側共有兩個反應層依序為(反應層 I、II)。左側的鈦反應層與 Chang and Lin<sup>[4]</sup> 文獻比較，並無觀察到針狀  $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$  等生成物，而是生成  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  及  $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}、\text{V}、\text{O})$ ，陶瓷側的反應層 I 受鈦的擴散影響最深，形成  $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}、\text{V}、\text{O})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等兩相，反應層 II 形成  $\text{AlZr}_2$ 、 $\text{Al}_3\text{Zr}_2$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  等三相，另外最內側反應層為鈦未參與反應的陶瓷基材，稱之為反應影響區(Reaction affected zone)，此層由 YAG 及  $\text{Y-ZrO}_2$  組成，此結果與純陶瓷的三元相圖符合，但與純陶瓷的微結構差異極大，研究此層得以探討參與鈦擴散反應前後之陶瓷基材經  $1700^{\circ}\text{C}$  / 2 hr 熱處理後的顯微結構變化。

Fig. 4-4(b)為 Ti-6Al-4V 與 80Y/CY 在 1700°C/2 hr 擴散反應後，  
介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構全景圖。左側為鈦反應層，  
而右側的陶瓷側共有兩個反應層依序為(反應層 I、II)。左側的鈦反  
應層亦為  $Ti_xO_y$ 、 $\alpha-Ti(Al、V、O)$ 等  $\alpha-Ti$  衍生相，陶瓷側的反應層 I  
形成  $\alpha-Ti(Al、V、O)$ 、 $Y_2O_3$  等兩相，反應層 II 形成  $Ti_3Al$ 、 $YAlO_3$ 、  
 $Y-ZrO_2$  等三相，最內側為反應影響區，此層由 YAG 及  $Y-ZrO_2$  相組成。

Fig. 4-4(c)為 Ti-6Al-4V 與 20A/CYA 在 1700°C/2 hr 擴散反應後，  
介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構全景圖。左側為鈦反應層，  
而右側的陶瓷側共有三個反應層依序為(反應層 I、II、III)。左側的  
鈦反應層為  $Ti_xO_y$ 、 $\alpha-Ti(Al、V、O)$ 等  $\alpha-Ti$  衍生相，陶瓷側的反應層  
I 形成  $Ti_3Al$ 、 $Y_2O_3$  等兩相，反應層 II 形成  $Ti_3Al$ 、 $Y-ZrO_2$  等二相，  
反應層 III 形成 YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ )、 $Y-ZrO_2$  等兩相，內側為反應影響區，  
此層由 YAG、 $Al_2O_3$  及  $Y-ZrO_2$  相組成。

Fig.4-4(d)為 Ti-6Al-4V 與 40A/CYA 在 1700°C/2 hr 擴散反應後，  
介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構全景圖。左側為鈦反應層，  
而右側的陶瓷側共有三個反應層依序為(反應層 I、II、III)。左側的  
鈦反應層與上述幾組皆相同，陶瓷側的反應層 I 形成  $\alpha-Ti(Al、V、$   
 $O)$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YAlO_3$  等三相，反應層 II 形成  $Ti_3Al$ 、 $YAlO_3$  等兩相，反

應層 III 形成 YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )， $\text{Ti}_3\text{Al}$  等兩相，最右側為反應影響區，此層由 YAG、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Y-ZrO}_2$  相組成。

Fig. 4-4(e) 為 Ti-6Al-4V 與 CA/CYA 在  $1700^\circ\text{C}/2\text{ hr}$  擴散反應後，介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構全景圖。左側有與上述幾組相同之鈦反應層，而右側的陶瓷側共有三個反應層依序為(反應層 I、II、III)。陶瓷側的反應層 I 形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{Y-ZrO}_2$  等兩相，反應層 II 形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{Y-ZrO}_2$  等兩相，反應層 III 形成  $\text{TiAl}$ 、 $\text{Y-ZrO}_2$  等兩相，反應層 IV 為反應影響區，此層由 YAG、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Y-ZrO}_2$  相組成。

Fig. 4-4(f) 為 Ti 與 YAG 在  $1700^\circ\text{C}/2\text{ hr}$  擴散反應後，介面之背向散射電子影像(BEI)微觀結構全景圖。左側為鈦反應層，而右側的陶瓷側共有四個反應層。左側的鈦反應層為  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}、\text{V}、\text{O})$  等兩相，陶瓷側的反應層 I 形成  $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}、\text{V}、\text{O})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等兩相，反應層 II 形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  等兩相，反應層 III 形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{YAlO}_3$  等兩相。

#### 4.2.2 鈦側反應層比較

在定義反應層的鈦側以及陶瓷側之前，需先判定在熔融擴散反應前鈦合金(Ti-6Al-4V)及陶瓷試片的原始接面處為何。

從熔融反應後的試片推斷反應前的原始介面，本實驗是依據 Fig. 4-5 Murray<sup>[23]</sup>所提出之 Ti-Y 相圖，得知鈮與鈦幾乎無化學反應，僅有極微量的固溶現象，故試片在熔融擴散反應後鈮元素的分布即可做為判斷原始介面的有效證據。

Fig. 4-6(a)為 20Y/CY 介面微觀圖，(b)-(f)分別為 20Y/CY 介面處 Ti、Y、Zr、O、Al 元素之 X-ray mapping 圖，其中由 Fig. 4-6(c)鈮元素的 X-ray mapping 結果可明顯看出鈮元素在反應出亮區之後才存在，因此亮區與暗區的接面處即為熔融擴散反應前鈦合金(Ti-6Al-4V)及陶瓷試片的原始接面。Fig. 4-7(a)為 80Y/CY 介面微觀圖，(b)-(f)分別為 80Y/CY 介面處 Ti、Y、Zr、O、Al 元素之 X-ray mapping 圖。80Y/CY 介面 X-ray mapping 結果與 20Y/CY 相同，除了此二組外，20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 的原始介面判定方法與結果與此二組亦相同，故在此只用此二組代表之。各組的原始介面位置標示在 Fig. 4-4 中箭頭所示。

確立了原始介面後，即定義出鈦側及陶瓷側，首先進行鈦側反應層的探討，Fig. 4-8 (a)為 20Y/CY 鈦側微觀圖，(b)-(f)分別為 20Y/CY 鈦側反應層 Ti、Y、Zr、O、Al 元素之 X-ray mapping 圖，鈦側訊號與陶瓷側相比訊號較複雜，代表此處各相的分佈零碎許多，但仍可判

別在鈦側的暗區 Al 元素的訊號較少而 O 元素的訊號較多，且 O 確實有從陶瓷側擴散進入鈦側。

鈦側可明顯判別出兩區，一區為均質相的亮區，另一區為塊狀暗區及亮區所交錯形成之兩相區，經 EDS 分析，單純的亮區為 Ti 中固溶 Al、V、O 之固溶體，各元素比例為(Ti: 80 at%、Al: 15 at%、V: 3 at%、O: 2 at%)，此比例比起反應前的鈦合金(Ti-6Al-4V) 各元素比例為(Ti: 86 at%、Al: 10 at%、V: 4 at%)，Al 含量明顯變多，且多固溶了 O 原子，Al 和 O 皆為  $\alpha$ -Ti 的安定元素，因此不同於 Ti-6Al-4V 在室溫下 Ti 會以  $\alpha+\beta$  的形式出現，此相推估仍為  $\alpha$ -Ti 的固溶體標示為  $\alpha$ -Ti(Al、V、O)。暗區各元素比例為(Ti: 62 at%、O: 38 at%)，氧的比例已大過鈦能固溶氧的極限值，然而此暗區相的晶粒皆小於 2  $\mu\text{m}$ ，EDS 定量分析已不甚準確，因此標示為  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  化合物。

Zalar *et al.*<sup>[24]</sup> 的研究發現 O 與 Ti 之親和力大，且 O 在  $\alpha$ -Ti 中為沿晶擴散，因此擴散的較為快速，在 500°C 即有發現鈦中有固溶些許氧原子，此性質可用於解釋為何氧傾向擴散至鈦側與鈦反應。

此鈦側的結果對照前人文獻，根據 Lin and Lin<sup>[25]</sup> 所指出，隨著溫度升高，大量的 Zr 與 O 固溶於 primary  $\alpha$ -Ti，形成介穩定(metastable)過飽和的  $\alpha$ -Ti(Zr, O)固溶體，在冷卻的過中， $\alpha$ -Ti 固溶 Zr 與 O 量降

低， $Ti_2ZrO$  相會經由共析(eutectoid)反應從過飽和的  $\alpha-Ti$  中析出，形成層狀的  $\alpha-Ti(Zr, O)$  及  $Ti_2ZrO$  兩相共存區。

然而，若將鈦側結果比照上述文獻，最大的不同在於顯微組織，此處並無如上述所說的層狀組織，而是形成一部分的均質  $\alpha-Ti(Al, V, O)$  區和另一部分的  $\alpha-Ti(Al, V, O)$ 、 $Ti_xO_y$  兩相區。

Zalar *et al.* [24] 的另一研究指出， $Ti/Al_2O_3$  在高溫反應初期，因氧原子的擴散較快，鈦側的反應被氧原子所主導，然而隨著溫度升高，鋁原子亦擴散進鈦側，鈦與鋁的親和力更強，會與鈦形成  $Ti_3Al$ ，然而因  $Ti_3Al$  所能固溶的氧比  $\alpha-Ti$  少，此時氧原子被排出。

綜合上述推斷，在低溫時，擴散速度較快的氧原子首先擴散進入鈦側，形成  $\alpha-Ti$  固溶體，然而由於擴散進入鈦側的氧含量高，除了形成  $\alpha-Ti$  固溶體，一部分的氧與鈦反應成  $Ti_xO_y$  化合物；隨著擴散時間及溫度漸增，鋁原子亦擴散進入鈦側固溶進鈦中，使得  $\alpha-Ti$  除固溶鈦及氧外亦固溶鋁原子，標示為  $\alpha-Ti(Al, V, O)$ ，然而  $Ti_xO_y$  對鋁的固容量極低，因此鋁的擴散並不會對  $Ti_xO_y$  造成影響。

與鈦合金(Ti-6Al-4V)進行熔融擴散反應的五組試片中皆含有  $ZrO_2$ ，然而不同於上述文獻，本實驗並無發現 Ti-Zr 相，顯示鋁並無擴散進入鈦側，推究其原因為陶瓷試片中的 YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ )及  $Al_2O_3$  比

起  $ZrO_2$  更易於與鈦反應，因此能夠抑制鋁向金屬側擴散，所有陶瓷內的元素，僅有氧與鋁會擴散至鈦側，與鈦產生反應，這是本實驗與前人文獻在鈦側的最大差異處。

20Y/CY、80Y/CY、20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 此五組試片在經過  $1700^\circ\text{C}/2\text{hr}$  熔融擴散反應後，各組鈦側相互比較後可發現，雖然各組在反應前的純陶瓷部分差異頗大，不僅是 YAG 和 c- $ZrO_2$  比例多寡的差異，20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 此三組甚至多了  $Al_2O_3$  在陶瓷內，但此些改變皆不會影響鈦側的擴散情形，導致結果皆相同，因此僅用 20Y/CY 的鈦側結果代表造成此結果的原因及生成機構。

#### 4.2.3 陶瓷側反應層 I 比較

Fig. 4-9 為 Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY、(b)80Y/CY、(c)20A/CYA、(d)40A/CYA、(e)CA/CYA 經過  $1700^\circ\text{C}/2\text{ hr}$  熔融擴散反應後，反應層 I 之微觀結構 BEI 圖。Fig. 4-9(a) 標示試片 20Y/CY 可觀察到塊狀的亮區為  $Y_2O_3$ ，暗區部分為  $\alpha\text{-Ti(Al、V、O)}$ 。Fig.4-9(b) 標示 80Y/CY 在反應層 I 的情形與 20Y/CY 相同，皆為亮區的  $Y_2O_3$  及暗區的  $\alpha\text{-Ti(Al、V、O)}$ 。Fig.4-9(c) 標示 20A/CYA 所觀察到的相，亮區為  $Y_2O_3$ ，而暗區為  $Ti_3Al$ 。Fig.4-9(d)，40A/CYA 除了亮區與暗區外，還多了灰區的部分，此三相分別為亮區的  $Y_2O_3$ ，暗區的  $\alpha\text{-Ti(Al、V、O)}$  以及灰

區條狀的  $YAlO_3$ 。Fig. 4-9(e)所示 CA/CYA 的結果與前面幾組差異最大，產生的相分別是亮區的  $Y-ZrO_2$  以及暗區的  $\alpha-Ti(Al、V、O)$ 。

Fig. 4-10 為 Ti-6Al-4V 與(a)20Y/CY、(b)80Y/CY、(c)20A/CYA、(d)40A/CYA、(e)CA/CYA 經  $1700^\circ C/2\text{ hr}$  熔融擴散反應後，各反應層原子擴散示意圖，依據各組陶瓷試片在相圖中之相區，將其歸類為(a)20Y/CY、(b)80Y/CY 此二組為第一類，(c)20A/CYA、(d)40A/CYA、(e)CA/CYA 此三組為第二類。

先就第一類比較，Fig. 4-10(a)20Y/CY 的反應層 I 擴散示意圖顯示，當高溫時，熔融鈦擴散進入陶瓷側，因鋁與鈦的親和力較大，鈦容易與 YAG 產生反應，迫使 YAG 內的氧化鋁擴散至鈦中，同時原先在鈦合金(Ti-6Al-4V)內的鈦原子也隨著鈦均勻擴散至陶瓷側，此些反應產生了反應層 I 的暗區相  $\alpha-Ti(Al、V、O)$ ，然而鈦的搶鋁過程會造成 YAG 的分解，產生亮區的  $Y_2O_3$ 。

Fig. 4-10(b)40Y/CY 的反應層 I 擴散示意圖顯示，各原子的擴散與 20Y/CY 差異不大。然而此二組在探究各相生成機構，特別是  $Y_2O_3$  的形成原因時，除了是由 YAG 分解所產生之外，尚有兩種可能，其一：陶瓷試片內固溶於 c- $ZrO_2$  之  $Y_2O_3$  在反應層 I 析出，其二：陶瓷試片在燒結時未全數反應成 YAG 之殘留  $Y_2O_3$  在反應層 I 發現。

然而反應層 I 的  $Y_2O_3$  皆為多孔結構，此結構的生成機構為大量的鋁原子及氧原子從 YAG 擴散至鈦中，造成 YAG 內產生空孔 (vacancy)，當這些空孔數量增加時會開始聚集成孔洞，使得由 YAG 分解殘留的  $Y_2O_3$  為多孔結構，因此若為原先即存在於陶瓷內之  $Y_2O_3$ ，不應為多孔結構；此外  $\alpha$ -Ti(Al、V、O) 中固溶 Al、V、O 的成因亦表示，隨著鈦的侵入造成 YAG 中之氧化鋁擴散進入鈦，使得 YAG 分解成  $Y_2O_3$  仍是最主要的生成機構。

第一類的兩組試片比較可以發現，儘管 20Y/CY、40Y/CY 這兩組試片在未與鈦合金熔融擴散反應前的差異極大，20Y/CY 相的比例為 YAG：20 mol%、c-ZrO<sub>2</sub>：80 mol %。40Y/CY 相的比例為 YAG：80 mol%、c-ZrO<sub>2</sub>：20 mol%，但經高溫擴散反應後反應層 I 的狀況卻相同，代表隨著鈦的擴散進入造成 YAG 分解，此反應非常強烈，導致 c-ZrO<sub>2</sub> 的多寡不會對此支配性的反應在反應層 I 造成影響。

另外，原先在陶瓷試片中的 c-ZrO 並無在反應層 I 觀察到，鈦側中也無固溶鋯原子，此結果表示了鋯原子往反應層 II 擴散。

接著第二類的比較，Fig. 4-10(c) 20A/CYA 的反應層 I 擴散示意圖顯示，高溫時，熔融鈦會擴散進入陶瓷側，與氧化鋁反應，但與第一類的 20Y/CY、80Y/CY 比較，此處的暗區 Al-Ti 相鋁的含量較多，元

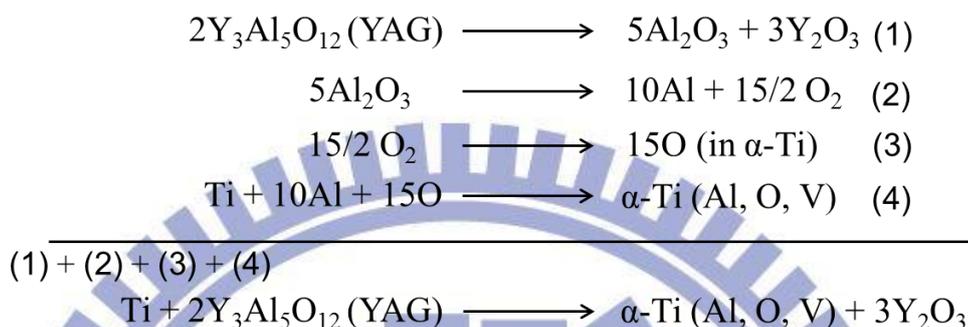
素比例為 Ti: 76 at%、Al: 24 at%，鋁的比例已經大過了鈦中能固溶鋁的範圍，依據 Fig. 4-11 所示之 Ti-Al 相圖判定此相是為化合物  $Ti_3Al$ 。而亮區的  $Y_2O_3$  給了  $Ti_3Al$  中鋁原子的來處一個明確的說明，鋁原子亦從  $Al_2O_3$  或 YAG 分解而來， $Y_2O_3$  的形成即為 YAG 分解的最好證明。

Fig. 4-10(d) 的反應層 I 擴散示意圖顯示，比起 20A/CYA，皆有亮區的  $Y_2O_3$  相，暗區的 Al-Ti 相，但此處鋁的比例仍在固溶範圍中，是為  $\alpha-Ti(Al, V, O)$ ，然而此組最大不同處就是出現了灰區的  $YAlO_3$ ，此項亦是由 YAG 分解而來，Fig. 4-12 顯示，由 Roth 提出的  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  二元相圖中亦有  $YAlO_3$  的生成，因此推測 YAG 中部分之  $Al_2O_3$  與鈦反應，使得 YAG 形成  $YAlO_3$ 。以此反應機構推測此組在熔融擴散反應後，鈦的擴散進入陶瓷側與 YAG 中的氧化鋁反應，造成 YAG 的分解，然而鈦與鋁的反應激烈程度並不如 20A/CYA，並未完全形成  $Y_2O_3$ ，而是形成一部分  $Y_2O_3$  一部分  $YAlO_3$  的情形。

Selverian.<sup>[26]</sup> 及 Zalar *et al.*<sup>[24]</sup> 指出，Ti 與  $Al_2O_3$  反應時會產生 Ti-O 相及 Ti-Al 相，例如  $Ti_3Al$  及  $TiO_2$ ，然而就熱力學來討論，在  $600^\circ C$  時各相的自由能分別為  $Al_2O_3(-1675.1 \text{ kJ mol}^{-1})$ ， $TiO_2(-944.1 \text{ kJ mol}^{-1})$ <sup>[27]</sup>， $Ti_3Al(-27.8 \text{ kJ mol}^{-1})$ <sup>[28]</sup>，顯示了  $Al_2O_3$  該是最安定的相，但若

考慮了氧原子同時亦會固溶進鈦中，在  $\alpha$ -Ti 內  $3/2 \text{ O}_2 \rightarrow 3\text{O}$  ( $-1411.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[29]</sup>，則使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分解的反應自由能為負值，反應會趨向發生。

比照上述文獻，這四組反應層 I 的生成機構，可寫成如下方程式：



此方程式的 Ti-Al 固溶相用  $\alpha\text{-Ti}(\text{Al, V, O})$  來代表之，然而若擴散進入陶瓷的鈦較少時，則會如同 20A/CYA 此組的結果形成  $\text{Ti}_3\text{Al}$ 。

在 20Y/CY、80Y/CY、20A/CYA、40A/CYA 等四組的反應層 I，結果皆相似，鈦傾向與鋁及氧反應使 YAG 分解，然而原先即在陶瓷中的 Y-ZrO<sub>2</sub> 皆無在反應層 I 中觀察到，鋯原子會擴散至反應層 II。探究原因為雖然 c-ZrO<sub>2</sub> 與鈦有親和力，然而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 YAG 與鈦的反應太過強勢，因此在反應層 I 中鈦並不與 c-ZrO<sub>2</sub> 起反應；陶瓷中的鋁及氧原子因為傾向擴散至鈦側之故，內部反應層的鋁及氧含量較少，因此當鈦擴散至更內部的反應層(反應層 II、反應層 III)，此時尚有固溶空間的鈦及傾向與鋯反應，造成鋯原子會往陶瓷內部擴散的現象。

為了釐清 Y-ZrO<sub>2</sub> 相與鈦反應的能力，將另研究與 40A/CYA 相

比，將 YAG 含量減低且 Y-ZrO<sub>2</sub> 含量升高之 CA/CYA 試片，做其與鈦合金(Ti-6Al-4V)的熔融擴散反應，再與 20A/CYA 及 40A/CYA 實驗結果做比較，在 CA/CYA 的粉末比例選擇上是依據 percolation theory<sup>[30]</sup>來做設計，percolation 理論由下列敘述。

此理論的運用範圍極廣，探討的是臨界值的概念，當運用到擴散理論時是敘述：某物在 A 和 B 中擴散速率差異極大，在 A 中的擴散速率遠小於 B，當 A 和 B 混合均勻後，若 B 的成分高於某一臨界值時，某物在 AB 混合物中的擴散速率會趨近於在 B 中的擴散速率；然而若 B 的成分低於某一臨界值時，某物在 AB 混合物內之擴散速率趨近於在 A 中的擴散速率。其原因為當 B 比例跨越了 percolation threshold 時，會在 AB 混合物內形成通路，使得 B 的性質，像導電或擴散等特性會隨此內部通路進行；但若 B 的比例未達於臨界值，則無法形成通路，擴散或物質的傳遞將受阻擋。

文獻<sup>[30]</sup>指出，若各相的微觀結構都為圓形，此時 percolation threshold 會發生在大約 30 vol% 處；因此 CA/CYA 成分設計上在配粉時即以體積比來調配，將 c-ZrO<sub>2</sub> 的體積比設計在足以跨越 percolation threshold 的 30 vol% 以上。此三元粉末的比例分別為 40 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、18 vol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、42 vol% c-ZrO<sub>2</sub>。此比例粉末成分標示

於 Fig. 4-2 之  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  三元相圖內之第五點，各相比例為 YAG : 11.5 mol%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 38 mol%、c- $\text{ZrO}_2$  : 50.5 mol%。

Fig. 4-10(e)CA/CYA 的反應層 I 擴散示意圖顯示，鈦擴散進入陶瓷側與鋁及氧反應，形成  $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}、\text{V}、\text{O})$ ，但同時會有  $\text{Y-ZrO}_2$  在反應層 I 中，這是 20A/CYA、40A/CYA 在反應層 I 所沒有的現象，與原先在陶瓷中的  $\text{Y-ZrO}_2$  相比，固溶更多的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，代表著一部分由 YAG 分解的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  固溶到  $\text{Y-ZrO}_2$  中，此外亦推測 c- $\text{ZrO}_2$  內有一部分的氧固溶進鈦中，造成  $\text{Y-ZrO}_2$  部分缺氧。

此結果顯示，雖然在與鈦的反應能力上，c- $\text{ZrO}_2$  不如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 YAG；然而若增加 c- $\text{ZrO}_2$  含量，可增加與鈦反應的能力，造成原先在陶瓷中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、YAG 和  $\text{Y-ZrO}_2$  皆在反應層 I 與鈦反應。

#### 4.2.4 陶瓷側反應層 II 比較

Fig. 4-13 為 Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY、(b)80Y/CY、(c)20A/CYA、(d)40A/CYA、(e)CA/CYA 經過  $1700^\circ\text{C}/2\text{ hr}$  熔融擴散反應後，反應層 II 之微觀結構 BEI 圖。Fig. 4-13(a)顯示試片 20Y/CY 的顯微組織比較複雜，可觀察到亮區的  $\text{AlZr}_2$ ，包圍在亮區旁的灰區為  $\text{Al}_3\text{Zr}_2$ ，及周

邊的暗區部分  $Y_4Al_2O_9$ 。Fig. 4-13(b)為 80Y/CY 在反應層 II 的情形，其中亮區為  $Y-ZrO_2$ ，周邊條狀的暗區為  $Ti_3Al$ ，基底的灰區為  $YAlO_3$ 。Fig. 4-13(c)為 20A/CYA 的顯微組織，亮區為  $Y-ZrO_2$ ，暗區為  $Ti_3Al$ 。Fig. 4-13 (d)40A/CYA 所觀察到的相，亮區為  $YAlO_3$ ，灰區為  $Ti_3Al$ ，而亮區內部的暗區為 YAG。Fig.4-11(e)顯示 CA/CYA 的結果為亮區的  $Y-ZrO_2$  以及暗區的  $Ti_3Al$ 。

Fig. 4-10(a)的 20Y/CY 反應層 II 擴散示意圖顯示，Al-Zr 相的生成機構可能是由  $Al_2O_3$  和  $ZrO_2$  反應形成，然而就 Fig. 4-14Jerebtsov<sup>[31]</sup> 提出的  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  二元相圖顯示，除了些許的固溶現象外，此二相並無其餘化學反應。Al-Zr 相在 Fig. 4-15 Okamoto<sup>[32]</sup> 所提出的 Al-Zr 二元相圖才有被發現到，因此可以推斷當高溫時，YAG 中一部分的氧化鋁受鈦的影響往鈦側擴散，與從反應層 I 擴散進入反應層 II 的鈦及燒結後形成的  $YZrO_2$  反應，產生兩個 Al-Zr 相，分別為  $AlZr_2$  和  $Al_3Zr_2$ ；陶瓷內  $Y-ZrO_2$  與鋁原子反應時，鈦、鋁、氧相互作用，形成  $Y_4Al_2O_9$ 。

此反應層可觀察到鈦並無擴散到 20Y/CY 反應層 II，照前述討論鈦會傾向與鋁反應，此處雖有含鋁的相，但鈦並無擴散進入，可知 Al-Zr 相較能抑制鈦的擴散。鈦並未在此反應層作用，反倒是愈從反

應層 II 擴散致鈦側的鋁原子在此層產生決定性的反應，對於 Al-Zr 相的形成，由下段說明。

Leverkoehne *et al.* 指出<sup>[33]</sup>鋁會與  $ZrO_2$  反應；在做氧化鋁與氧化鈦燒結實驗時，加入金屬鋁可促進試片的緻密性，此文獻提到 Al 與  $ZrO_2$  作用時會產生  $Zr_xAl_y$  化合物及  $Al_2O_3$ ；其中本研究觀察到  $AlZr_2$  和  $Al_3Zr_2$ 。根據此文獻之敘述，可佐證 Al-Zr 相的生成。方程式表示如下：



其中的  $Al_2O_3$  優先形成，因  $ZrO_2$  為非劑量化合物(nonstoichiometric compound)，因此隨著氧被鋁搶的過程會存在著缺氧氧化鈦，標示為  $ZrO_{2-x}$ ，隨著缺氧狀況較嚴重會生成  $ZrO$ ，若在更嚴重時，純 Zr 會被還原，此時的純 Zr 與 Al 反應生成 Al-Zr 相。

參考上述文獻可解釋本反應層 Al-Zr 相的生成原因，另外  $Y_4Al_2O_9$  的形成機構有兩種，其一為 YAG 內的氧化鋁擴散至鈦側，導致  $Y_4Al_2O_9$  殘留，其二為陶瓷中的 Y-ZrO<sub>2</sub> 與鋁反應，使得固溶在其中的鈮及氧與鋁反應形成  $Y_4Al_2O_9$ ，本反應層的反應方程式如下所示：

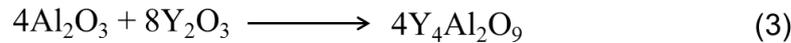


Fig. 4-10(b)80Y/CY 的反應層 II 擴散示意圖顯示，鈦亦擴散至此層，與鋁反應生成  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ，YAG 內的氧化鋁擴散進鈦中殘留  $\text{YAlO}_3$ ，此為與反應層 I 相似的結果，此外  $\text{Y-ZrO}_2$  相推測亦有氧擴散進鈦中，因此有缺氧情形。

同一相區的兩組 20Y/CY 與 80Y/CY 之所以會在反應層 II 有如此大的差異，最大原因在於燒結後陶瓷內氧化鋁含量差別。

由上述文獻提到的 Al 與  $\text{ZrO}_2$  作用時會產生  $\text{Zr}_x\text{Al}_y$  化合物，特別是對 20Y/CY 來說更是如此，因其  $\text{ZrO}_2$  含量高達 80 mol%，Al 有極大的機會與  $\text{ZrO}_2$  反應。然而 80Y/CY 的氧化鋁含量較少，相對也就是 YAG 的含量較多，因此即便已到反應層 II，仍然是鈦及 YAG 的反應主導了整個反應層。

從這兩組試片可得到一個重要結論，YAG 非常容易與鈦反應，因此若要作為一個穩定的陶模材料，以抑制熔融鈦合金的侵蝕，要避免此陶模在高溫時有 YAG 的生成。另外，若為了要得到較佳的機械性質，因而在 c- $\text{ZrO}_2$  陶模內加入金屬鋁，在高溫時鋁原子會與  $\text{ZrO}_2$

反應生成  $Zr_xAl_y$  化合物，此類化合物較能有效阻擋鈦的擴散。

接下來比較第二類的三組試片 20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA。

Fig. 4-10(c) 20A/CYA 的反應層 II 擴散示意圖顯示，鈦亦擴散至此層，與鋁反應生成  $Ti_3Al$ ，此為與反應層 I 相同的結果，鋁一樣從  $Al_2O_3$  及 YAG 而來，與氧化鋁的反應會促成 YAG 的分解，然而此處並無發現 YAG 分解所形成的相，如  $Y_2O_3$ 、 $YAIO_3$  等，反而是 c- $ZrO_2$  固溶  $Y_2O_3$  的相，標示為 Y- $ZrO_2$ ，只是相較燒結後陶瓷試片的 Y- $ZrO_2$  而言，20A/CYA 反應層 II 固溶了更多的  $Y_2O_3$ 。

Fig. 4-10(d) 的 40A/CYA 的反應層 II 擴散示意圖顯示，此反應層亦受到鈦的侵蝕，與反應層 I 的結果相似，形成 Ti-Al 化物  $Ti_3Al$ ，YAG 分解的產物為  $YAIO_3$ ，在  $YAIO_3$  內尚有未分解完的 YAG，代表 YAG 與鈦反應的程度較為輕微。

Fig. 4-10(e) 的 CA/CYA 反應層 II 擴散示意圖顯示，鈦會擴散至此反應層形成  $Ti_3Al$ ，此外與反應層 I 相同，此反應層亦發現 Y- $ZrO_2$ 。

20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 在反應層 II 有幾個值得注意的現象，首先以 20A/CYA 及 40A/CYA 來比較，20A/CYA 的相組成 (YAG : 50 mol%、 $Al_2O_3$  : 20 mol%、c- $ZrO_2$  : 30 mol%)，40A/CYA 的相組成 (YAG : 50 mol%、 $Al_2O_3$  : 40 mol%、c- $ZrO_2$  : 10 mol%)。從這兩組

燒結後陶瓷的各相比例可知其 YAG 含量相同，之所以會有如此大的差異關鍵在 c-ZrO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量。當 c-ZrO<sub>2</sub> 的含量較少時，整個反應仍然以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 YAG 主導，即便到了離鈦側更遠的反應層 II，其結果仍然與反應層 I 相似，不同處僅是 YAG 與鈦的反應程度不一；然而若 c-ZrO<sub>2</sub> 的含量較多，c-ZrO<sub>2</sub> 即會與鈦反應，產生部分缺氧情形。

20A/CYA 反應層 II 不同於 20Y/CY 反應層 II，並沒有 Al-Zr 相生成，原因為鈦擴散到 20A/CYA 反應層 II，所以 c-ZrO<sub>2</sub> 與鋁反應的趨勢並不會呈現，c-ZrO<sub>2</sub> 仍不足以在搶鋁的過程中與鈦做競爭。

#### 4.2.5 陶瓷側反應層 III 比較

第一類的 20Y/CY 與 80Y/CY 兩組試片鈦側與未反應的陶瓷側中間僅有二層反應層；而第二類的 20A/CYA、40A/CYA 與 CA/CYA 等三組試片卻有三個反應層，這結果是在不同相區的兩類陶瓷試片與鈦合金(Ti-6Al-4V)經 1700°C/2 hr 擴散反應後，介面微觀結構的最大差異。

Fig. 4-16 為 Ti-6Al-4V 分別與(a)20A/CYA、(b)40A/CYA、(c)CA/CYA 經過 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，反應層 III 之微觀結構 BEI 圖。Fig. 4-16(a)顯示試片 20A/CYA 的顯微組織，塊狀的亮區

Y-ZrO<sub>2</sub>，暗區為 YAG。Fig. 4-13(b)顯示試片 40A/CYA 的顯微組織，觀察到均質的 Ti<sub>3</sub>Al 和 Ti<sub>3</sub>Al 與 YAG 共存的兩相區相。Fig. 4-13(c)顯示試片 20A/CYA 的顯微組織，觀察到亮區的 Y-ZrO<sub>2</sub> 和暗區的 TiAl。

Fig. 4-10(a)20A/CYA 的反應層 III 擴散示意圖顯示，當高溫時氧化鋁的鋁及氧往鈦側擴散，而鈦原子並無擴散至此反應層。當中出現的 Y-ZrO<sub>2</sub> 與 YAG 皆是原先即在陶瓷內的相，比起未反應的燒結陶瓷基材，此反應層僅少了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相，代表 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比起 Y-ZrO<sub>2</sub> 及 YAG 更易與鈦反應，因此在熔融擴散反應時會往鈦側擴散，導致此最內反應層並無 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相，此結果與先前討論的相同。

Fig. 4-10(b)40A/CYA 的反應層 III 擴散示意圖顯示，與 20A/CYA 最大不同處在於鈦擴進此反應層形成 Ti<sub>3</sub>Al，此組最值得討論處在於鈦擴散進此反應層搶鋁因而形成 Ti<sub>3</sub>Al，然而在此卻僅發現 YAG 而無其他 YAG 反應後的殘留物，因而代表著此處的鋁是從 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而來。

Fig.4-14(c)CA/CYA 的反應層 III 擴散示意圖顯示，此層與反應層 II 的相似，皆為鈦會散至此反應層與鋁反應，只是因離鈦側較遠，擴散進入的鈦含量較少，因而形成 TiAl，此反應層亦發現多孔性的 Y-ZrO<sub>2</sub>，代表 Y-ZrO<sub>2</sub> 中有部分的氧會擴散進鈦中，使得空隙聚集成孔洞，因此推測 Y-ZrO<sub>2</sub> 有部分缺氧。

經由反應層Ⅲ的結果可以得到以下結論，首先，c-ZrO<sub>2</sub> 含量較多的 20A/CYA，鈦並無擴散到反應層Ⅲ，表示 c-ZrO<sub>2</sub> 即便並無形成 Zr<sub>x</sub>Al<sub>y</sub> 化合物仍然有抑制鈦擴散的效果。其次，由 40A/CYA 的結果可知，在與鈦的反應能力上，YAG 與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為競爭關係，但在兩者含量皆足夠時，鈦同時與 YAG 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反應，即便到了最後的反應層，仍有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與鈦反應。

根據以上結論將本實驗中出現的化合物依照與鈦反應的容易程度排列為：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > YAG > Y-ZrO<sub>2</sub> > Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 4.3 陶瓷側

Fig. 4-17 分別為 Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY、(b)80Y/CY、(c)20A/CYA、(d)40A/CYA、(e)CA/CYA 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，未與鈦反應的最內側陶瓷側，稱之為反應影響區之微觀結構(BEI)圖。經過高溫且持溫的過程，氧會趨向往鈦側方向擴散，然而因與鈦側距離較遠，氧的擴散傾向較輕微，因此並無明顯的反應發生，但仍然造成顯微結構與純陶瓷相比有明顯的差異，然而根據 SEM/EDS 的分析，與擴散反應前經 thermal etching 的結論相同，皆為亮區的 Y-ZrO<sub>2</sub>、灰區的 YAG，以及暗區的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### 4.4 純 YAG 與鈦合金(Ti-6Al-4V)的高溫熔融擴散反應

根據前述 20Y/CY、80Y/CY、20A/CYA、40A/CYA、CA/CYA 五組試片與鈦合金(Ti-6Al-4V)經高溫熔融擴散反應的結果，可以知道 YAG 在整個擴散反應裡占很重要的地位，在討論許多反應層中出現的  $Y_2O_3$ 、 $YAlO_3$ ，等相的生成機構，都推論是從 YAG 分解產生，但這些畢竟都屬推測，在探討這些重要相的生成機構時，應該要有更強的證據來佐證，因此獨立探討純 YAG 與鈦合金(Ti-6Al-4V)的高溫熔融擴散反應。

YAG 與鈦合金(Ti-6Al-4V)經  $1700^{\circ}C/2\text{ hr}$  高溫熔融擴散反應後的微觀結構如 Fig.4-4 所示，陶瓷側共有三個反應層，層與層之間的分界明顯，且各層的影子有的明亮度有漸深的現象，此外在鈦側也有看到些許的反應。

在探討各反應層的相分布及生成機構之前需先定義出反應層的鈦側以及陶瓷側，也就是判定在熔融擴散反應前鈦合金(Ti-6Al-4V)及陶瓷試片的原始界面處為何。

從熔融反應後的試片推斷反應前的原始界面，與前述的方式相同，依據 Murray 所提出之 Ti-Y 相圖，得知鈮與鈦幾乎無化學反應，僅有極微量的固溶現象，故試片在熔融擴散反應後鈮元素的分布即可做為

判斷原始界面的有效證據。

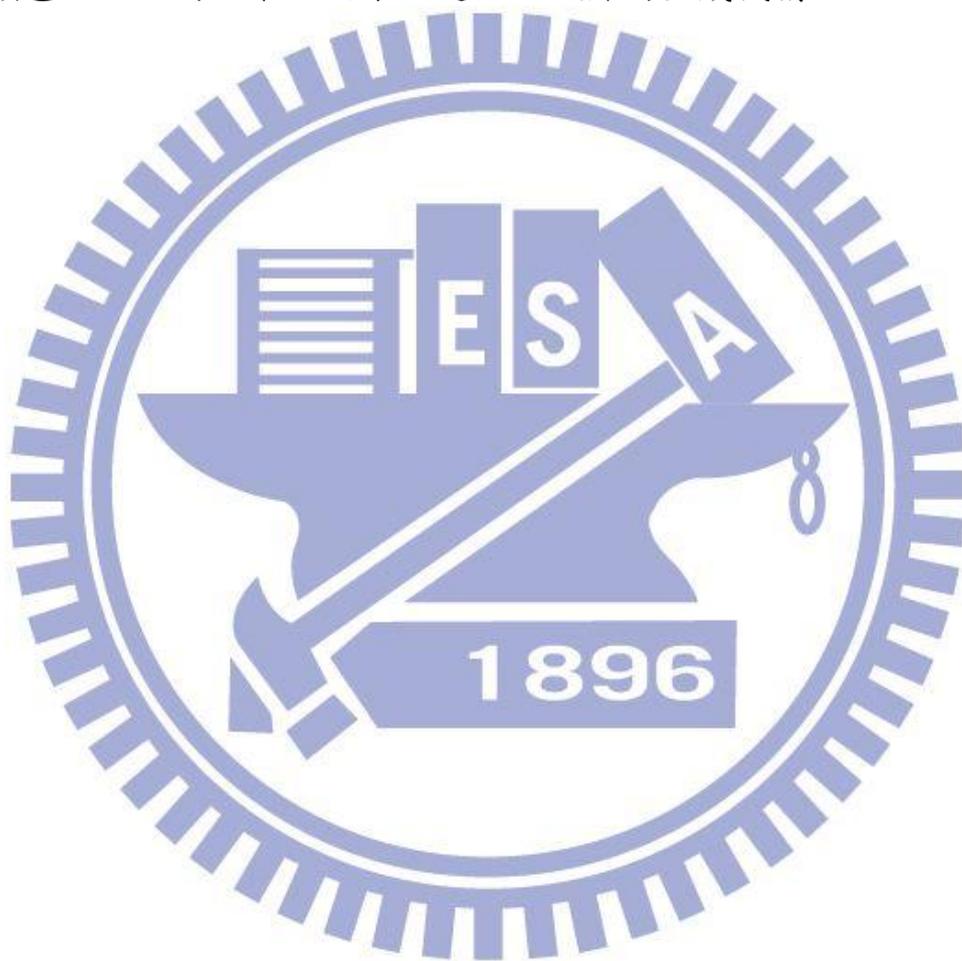
Fig. 4-18(a)為介面微觀結構，(b)-(e)分別為 YAG 介面處 Ti、Y、O、Al 元素之 X-ray mapping 圖，其中由 Fig. 4-16(c)鈮元素的 X-ray mapping 結果可明顯看出鈮元素在反應出亮區之後才存在，而氧元素亦有擴散進入陶瓷側的現象，因此亮區與暗區的接面處即為熔融擴散反應前鈮合金(Ti-6Al-4V)及陶瓷試片的原始接面。

Fig. 4-19(a)-(d)分別為鈮側及反應層 I 反應層 II 反應層 III 之背向散射電子(BEI)微觀結構圖。經 SEM/EDS 的分析，鈮側的亮區為  $\alpha$ -Ti(Al、V、O)，暗區的相為化合物  $Ti_3O_2$ 。此結果與前述五組試片的鈮側反應皆相同，皆是氧原子與鋁原子擴散到鈮側所產生之結果。

陶瓷側反應層 I 的亮區為  $Y_2O_3$ ，暗區為  $\alpha$ -Ti(Al、V、O)。反應層 II 亮區為  $Y_4Al_2O_9$ ，暗區為  $Ti_3Al$ 。反應層 III 亮區為  $YAlO_3$ ，暗區為  $Ti_3Al$ 。

此結果與推測的結果相符合，當鈮從鈮側擴散進 YAG，鈮會偏向搶 YAG 內的鋁及氧，此作用會造成 YAG 的分解；在反應層 I 時鈮的擴散較劇烈，因此 YAG 的分解最明顯，此時生成  $Y_2O_3$ 。在反應層 II 時鈮擴散進 YAG 的量減少，YAG 的分解亦趨緩，此時生成  $Y_4Al_2O_9$ 。當鈮擴散到反應層 III，此時 YAG 的分解最和緩，傾向形成  $YAlO_3$ 。

此結果可做為解釋  $Y_2O_3$ 、 $YAlO_3$ ，等相生成機構的有力證據，證明這些相確實是從 YAG 分解而來。全景圖看來各層的颜色有漸深的現象也代表著隨著鈦擴散進入 YAG 的量減少，鈦搶鋁的現象亦趨緩，使得這些 YAG 分解相的鋁含量漸增，平均原子序小即呈現較深的顏色。此組的結果證明了上述五組試片的生成機構。



## 第五章 結論

1. Y-ZrO<sub>2</sub>相含量最多的 20Y/CY，鈦無擴散到反應層 II，即使增加與鈦親和力較強的 YAG(Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)含量，如 20A/CYA 此組，Y-ZrO<sub>2</sub>相仍能有效抑制鈦的擴；然而若增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量，如 CA/CYA，即使此時 Y-ZrO<sub>2</sub>含量亦多仍不足以抑制鈦的擴散，因此陶瓷中各相與鈦合金(Ti-6Al-4V)的反應能力為：



2. 鈦合金(Ti-6Al-4V)與陶瓷複合材料擴散反應時，擴散速度較快的氧原子首先擴散進入鈦側，形成  $\alpha$ -Ti 固溶體，然而由於擴散進入鈦側的氧含量高，除了形成  $\alpha$ -Ti 固溶體，一部分的氧與鈦反應成 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 化合物；隨著擴散時間及溫度漸增，鋁原子亦擴散進入鈦側固溶進鈦中，使得  $\alpha$ -Ti 除固溶鈦及氧外亦固溶鋁原子，標示為  $\alpha$ -Ti(Al、V、O)，然而 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 對鋁的固容量極低，鋁的擴散並不會對 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 造成影響，造成各組鈦側產生的相皆為為  $\alpha$ -Ti(Al、V、O)及 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>。

3. 20Y/CY 反應層 II 中的 Al-Zr 相(AlZr<sub>2</sub> 及 Al<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>)，其生成機構為  $3x \cdot \text{ZrO}_2 + (4x + 3y) \cdot \text{Al} \rightarrow 3 \cdot \text{Zr}_x\text{Al}_y + 2x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，代表由 YAG 擴散出的氧原子及鋁原子不僅會固溶進鈦內，亦會與 ZrO<sub>2</sub> 進行反應，形成 Al-Zr 相。

4. 從鈦合金(Ti-6Al-4V)與 YAG 的熔融擴散反應結果可得知，YAG 內的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  會擴散進入鈦側；然而，隨著反應層離鈦側越遠，鈦擴散進入的量減少使得反應趨緩，此時 YAG 內的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  並未全部與鈦反應，因此會殘留  $\text{YAlO}_3$  或  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  等相。
5. Y-ZrO<sub>2</sub> 相除了在 20Y/CY 反應層 II 形成 Al-Zr 化物外，並無其他主導性的反應；然而卻會在許多反應層被觀察到，特別是在 CA/CYA 此組中。其原因為 ZrO<sub>2</sub> 與鈦亦有親和力，且 ZrO<sub>2</sub> 為非化學劑量化物(nonstoichiometric compound)，可在缺氧的情況下以缺氧的形式 ZrO<sub>2-x</sub> 存在，由 Y-ZrO<sub>2</sub> 相多伴隨在 Ti-Al 相旁可得知，Ti-Al 相固溶的氧原子除了從  $\text{Al}_2\text{O}_3$  來之外，一部分亦從 ZrO<sub>2</sub> 而來。

## 參考文獻

1. 洪國裕, “鈦及鈦合金之熔煉,” 鑄造月刊, 一一七期, 民國 88 年 6 月.
2. 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).
3. R. L. Saha and K. T. Jacob, “Casting of Titanium and Its Alloy,” *Def. Sci. J.*, 36[2], 121-141 (1986).
4. Lin, C. C., Y. W. Chang, *et al.* “Effect of yttria on interfacial reaction between titanium melt and hot-pressed yttria/zirconia composites at 1700°C,” *Journal of the American Ceramic Society* **91**(7) : 2321-2327. (2008).
5. Eugene P. Lautenschlager, Peter Monaghan, “Titanium And Titanium Alloy as Dental Materials,” *International Dental Journal*, [43]245-531, (1993).
6. Molchanova. E. K, “Phase Diagrams of Titanium Alloy,” [Transl. Of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov], Israel Program for Scientific Translations. (1965).
7. 周振嘉, “氧化鋁陶瓷中的麻田散鐵相變化與韌化,” 13 卷 1 期, 民國 83 年 1 月
8. 李源弘. 張文固, “氧化鋁之製備與應用,” 化工技術, 一卷 6 期, 民國 82 年 9 月
9. G. M. Wolten, ” Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia,” *J. Am. Ceram. Soc.* 46 [9] 418-422, (1963).

10. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceramic.Soc.* 65 [12] 642-650, (1982).
11. R. C. Garvie, R. H. Hannik and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel," *Nature* Vol.258 (1975), p.703.
12. Yong-Nian Xu; Zhong-quan Gu; W. Y. Ching. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria. *Phys. Rev.*, B56 : 14993-15000. 1977
13. L. Keith Hudson, Chanakya Misra, Anthony J. Perrotta, Karl Wefers, F. S. Williams "Aluminum Oxide" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH, Weinheim. 2002,
14. Omori, M., Isobe, T. and Hirai, T., Consolidation of Eutectic Powder of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GdAlO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, (2000)83: 2878-2880.
15. M. S. Scholl and J. R. Trimmier, "Luminescence of YAG:(Tm,Tb)," *J. Elec- trochem. Soc.*, **133** [3] 643-48 (1986).
16. Saiki, T; Imasaki, K; Motokoshi, S; Yamanaka, C; Fujita, H; Nakatsuka, M; Izawa, Y "Disk-type Nd/Cr:YAG ceramic lasers pumped by arc-metal-halide-lamp". *Optics Communications* **268** (1): 155. (2006).
17. R.Ruh,"Reaction of Zirconia and Titaniumat Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.* 46[7], 301-306, (1976).
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. 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).
20. 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).
21. Zalar, A., B. M. M. Baretzky, et al. "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. (1999).
22. W. D. Tuohig and T. Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [9-10] 595-596 (1980).
23. Murray J.L.: "Ti-Y (Titanium-Yttrium)", Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., Ed. T.B. Massalski 33497-3499. (1990)
24. Zalar, A., Baretzky, B., Dettenwanger, F., Rühle, M. and Panjan, P., Interdiffusion at the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  interface studied in thin-film structures. *Surf. Interface Anal.*, 26: 861-867. (1998)
25. K. F. Lin and C. C. Lin, "Interfacial Reaction between Zirconia and Titanium," *Scripta Materialia*, Vol. 39, No. 10, 1333-1338 (1998).
26. J. H. Selverian, F. S. Ohuchi, M. Bortz and M. R. Notis Volume 26, Number 23, 6300-6308, (1991)
27. O. Kubaschewski and E. Evans, Metallurgical Thermochemistry

- . Pergamon, London (1956).
28. J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, *Intermetallic Compound , Principles and Practice* , p. 1113. Wiley, Chichester (1995).
29. E. Fromm and E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen* , p. 402. Springer-Verlag, Berlin (1976).
30. Kesten, Harry "What Is ... Percolation?", *Notices of the American Mathematical Society* (Providence, RI: American Mathematical Society) **53** (5): 572–573. (2006),
31. Jerebtsov D.A.; Mikhailov G.G.; Sverdina S.V. *Ceramics International*, Volume 26, Number 8, , pp. 821-823(3) 2000
32. H. Okamoto *J. Phase Equilib.*, 23, pp. 455–456 (2002)
33. Leverkoehne, M., R. Janssen, et al.. "Phase development of  $Zr_xAl_y-Al_2O_3$  composites during reacton sintering of  $Al/ZrO_2/Al_2O_3$  powder mixtures." *Journal of Materials Science Letters* 21(2): 179-183. (2002)

**Table 1** 各組試片組成相關資料

試片名稱	莫耳組成 (mol%)	相組成 (mol%)	燒結條件	相對密度	XRD phases
20Y/CY	11%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +32%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +57%ZrO <sub>2</sub>	20%YAG+80%c-ZrO <sub>2</sub>	1500°C/4hr	97.3%	c-ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
80Y/CY	50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +36%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +14%ZrO <sub>2</sub>	80%YAG+20%c-ZrO <sub>2</sub>	1500°C/4hr	98.1%	c-ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20A/CYA	53%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +23%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +24%ZrO <sub>2</sub>	50%YAG+30%c-ZrO <sub>2</sub> +20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500°C/4hr	96.4%	c-ZrO <sub>2</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
40A/CYA	72%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +8%ZrO <sub>2</sub>	50%YAG+10%c-ZrO <sub>2</sub> +40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500°C/4hr	97.1%	c-ZrO <sub>2</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CA/CYA	40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +50%ZrO <sub>2</sub>	11%YAG+51%c-ZrO <sub>2</sub> +38%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500°C/4hr	97.9%	c-ZrO <sub>2</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\* Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 及 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皆為 cubic 相  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為 rhombohedral 相

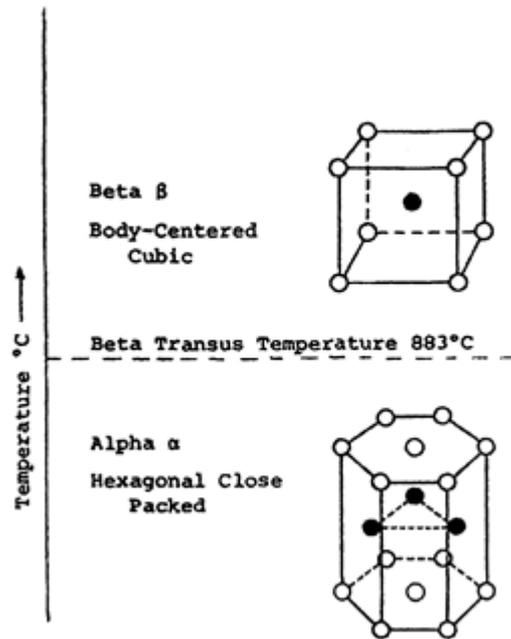


Fig. 2-1. 純鈦之同素晶體結構圖

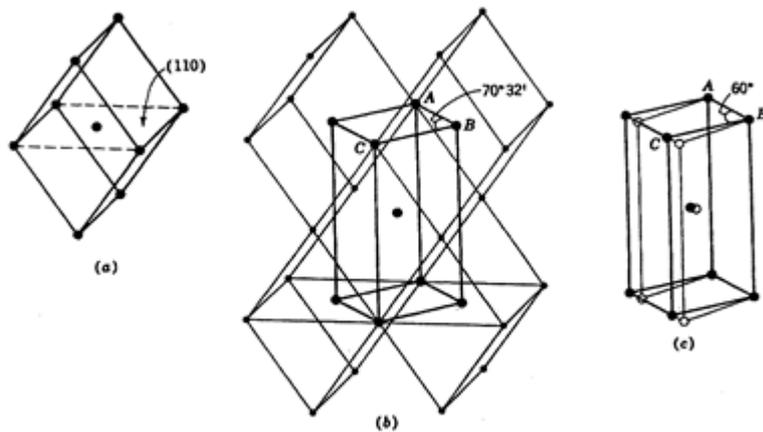


Fig. 2-2. 鈦由  $\beta$  相轉變至  $\alpha$  相之晶體結構圖

[ 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.

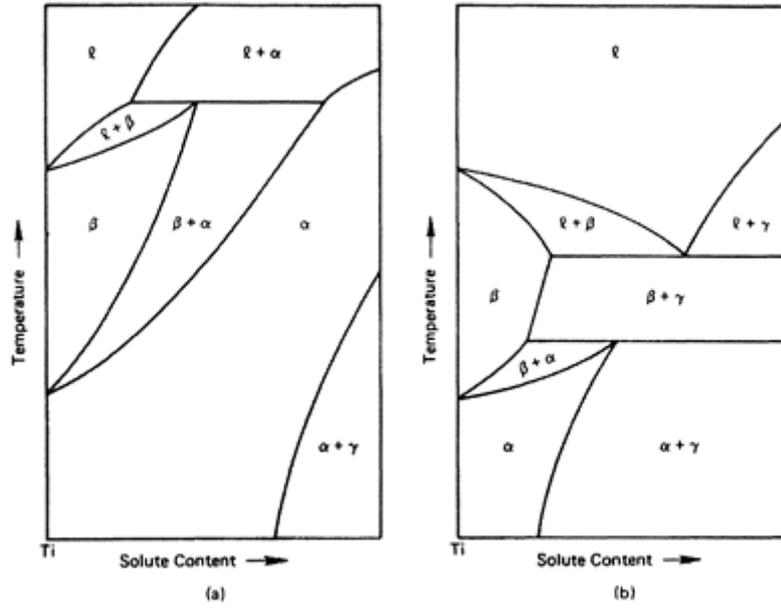


Fig. 2-3. 添加不同  $\alpha$  相穩定元素之相圖

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

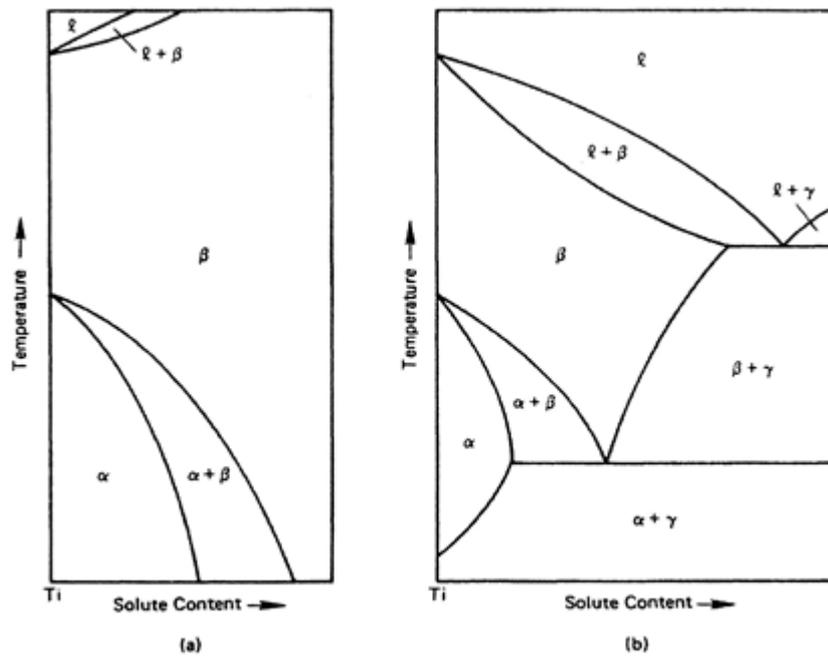
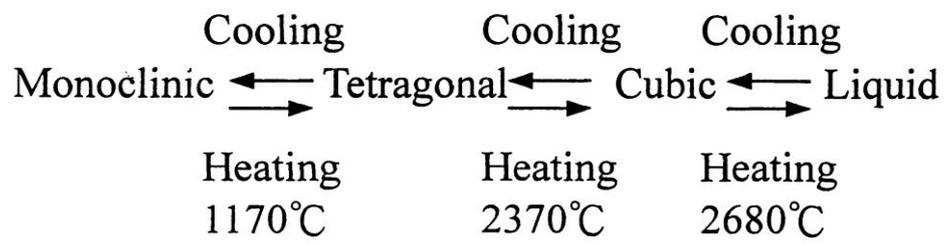


Fig. 2-4. 添加不同  $\beta$  相穩定元素之相圖

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



**Fig. 2-5.** 氧化鋁之相變化過程



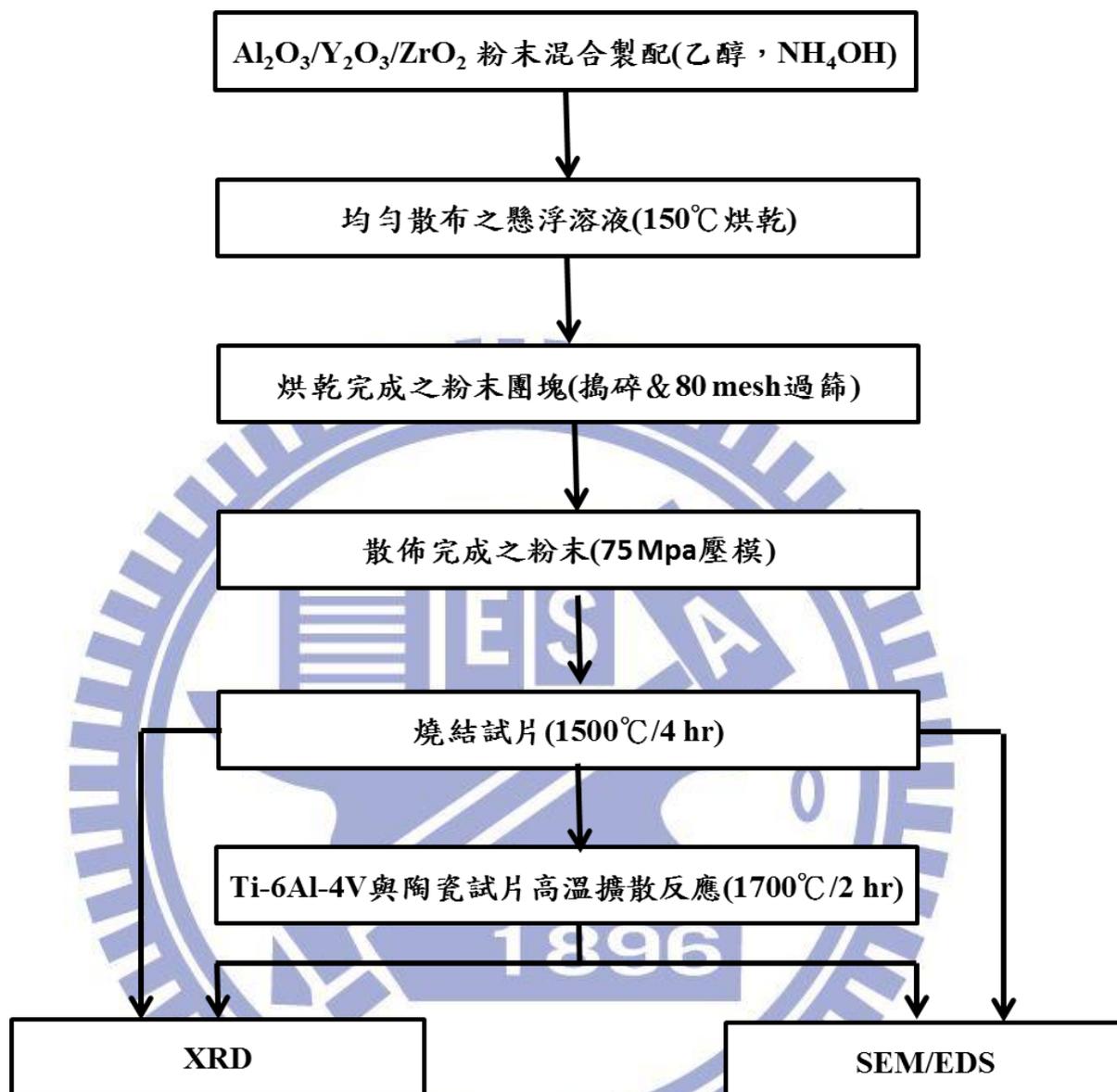
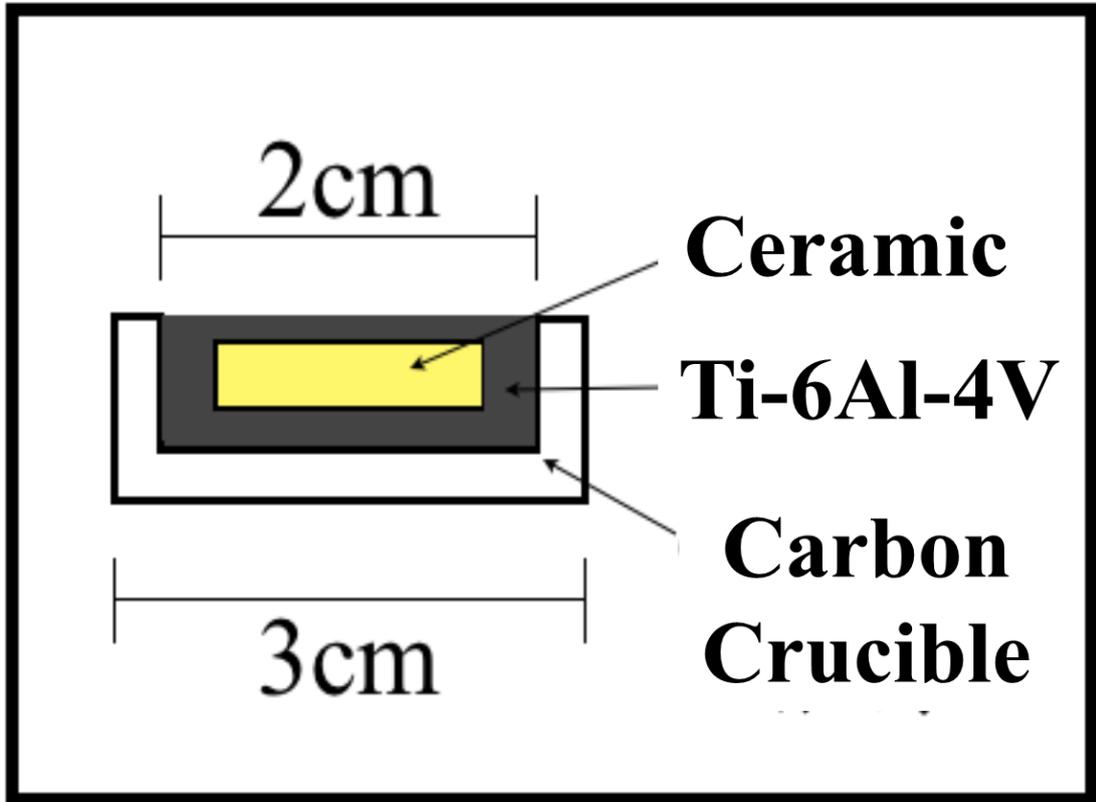


Fig. 3-1 擴散反應實驗流程圖



## 截面圖

Fig. 3-2. Ti-6Al-4V 與陶瓷試片熔煉示意圖

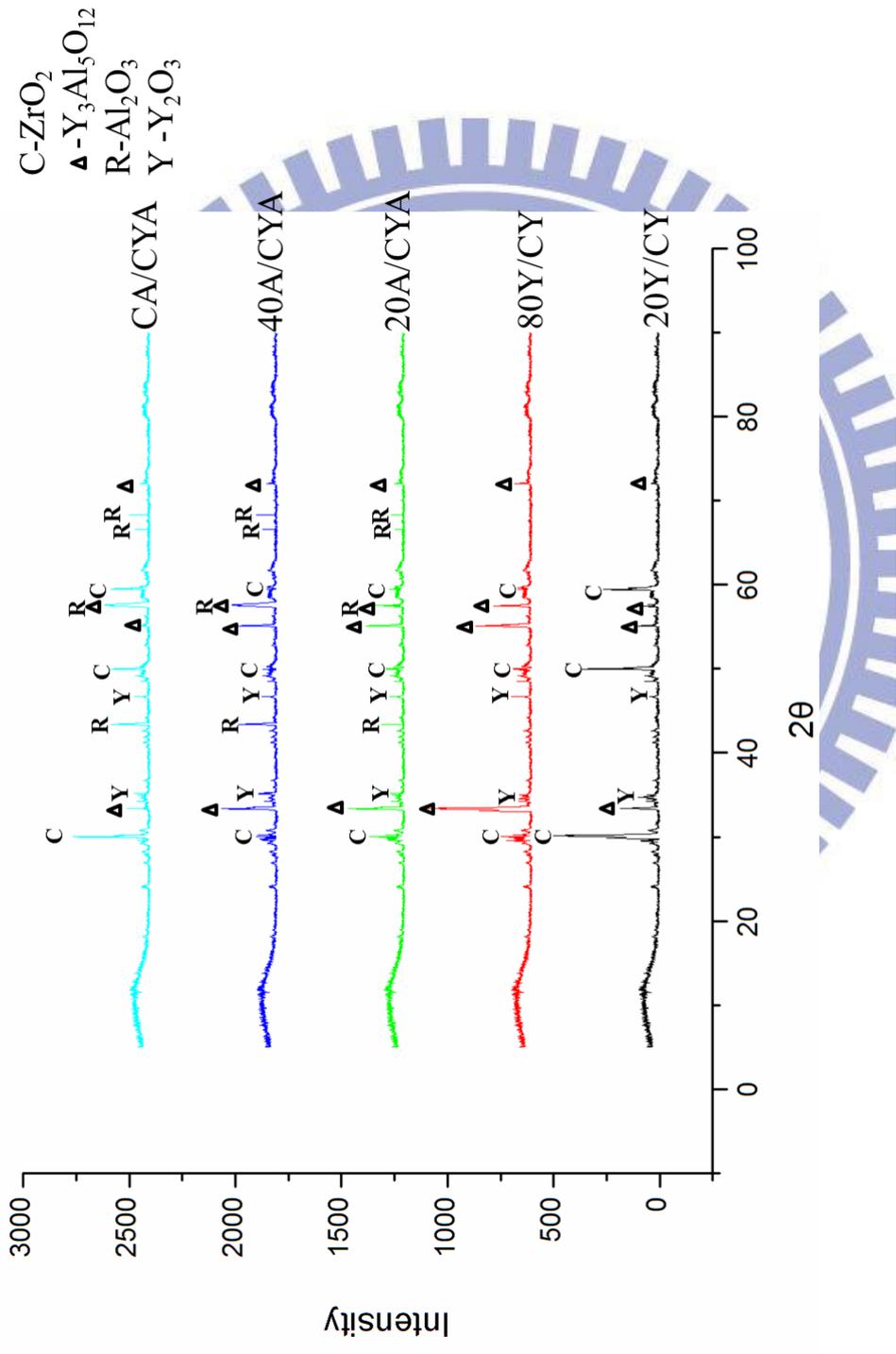
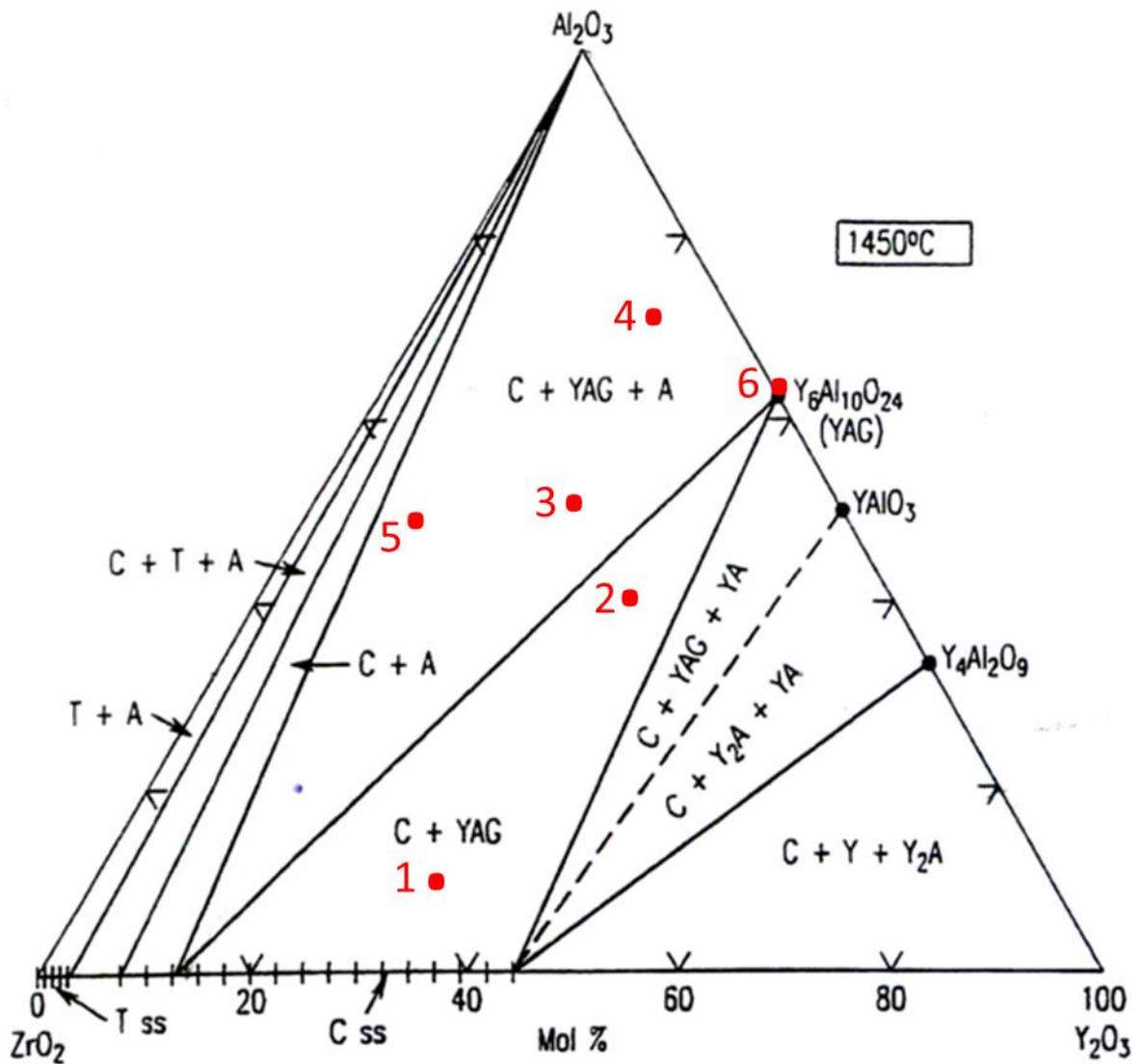
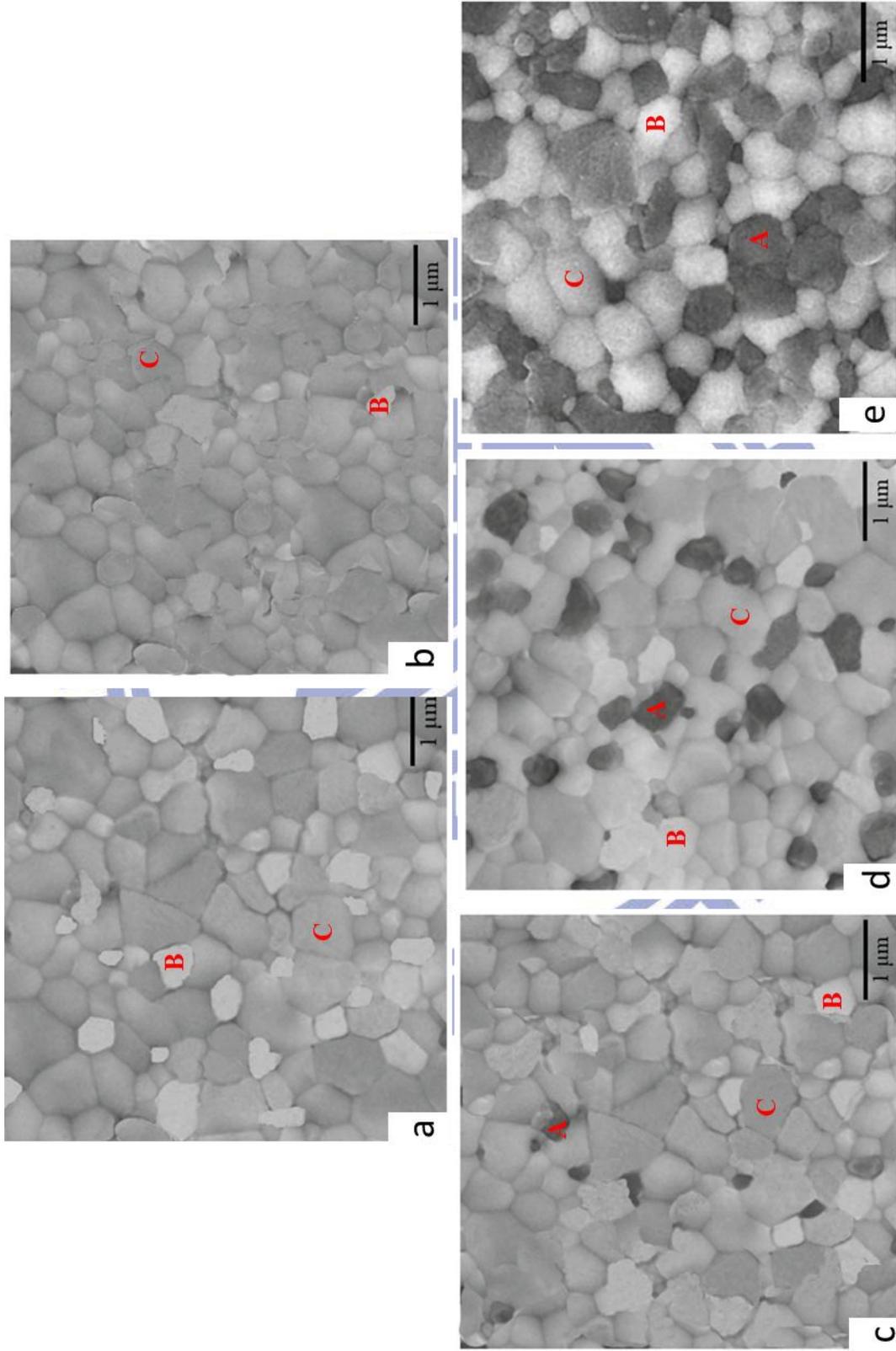


Fig. 4.1 未與 Ti-6Al-4V 擴散反應前各組試片之 X-ray 繞射

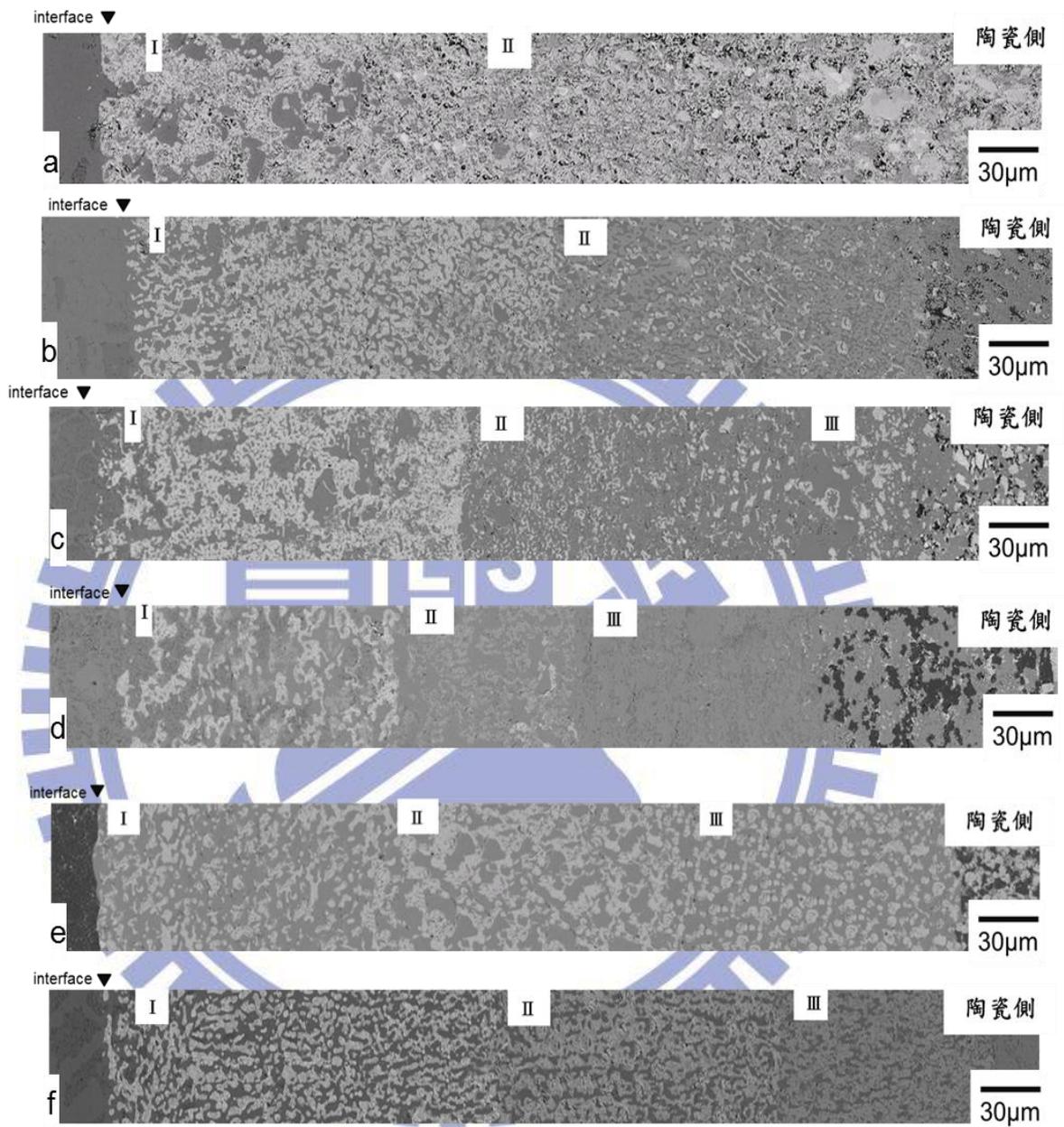


**Fig. 4-2** System  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $1450^\circ\text{C}$ . C = cubic  $\text{ZrO}_2$  solid solution; Y =  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; YAG =  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; T = tetragonal  $\text{ZrO}_2$ .

From point 1 to point 5 are 20Y/CY, 80Y/CY, 20A/CYA, 40A/CYA, CA/CYA.



**Fig. 4.3** (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 陶瓷燒結塊材，經 thermal etching (1400°C/2hr) 陶瓷試片之微觀結構(BEI)，其中 A 為氧化鋁；B 為氧化鈦；C 為 YAG。



**Fig. 4.4** Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA (f)YAG 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，界面之微觀結構圖(BEI)

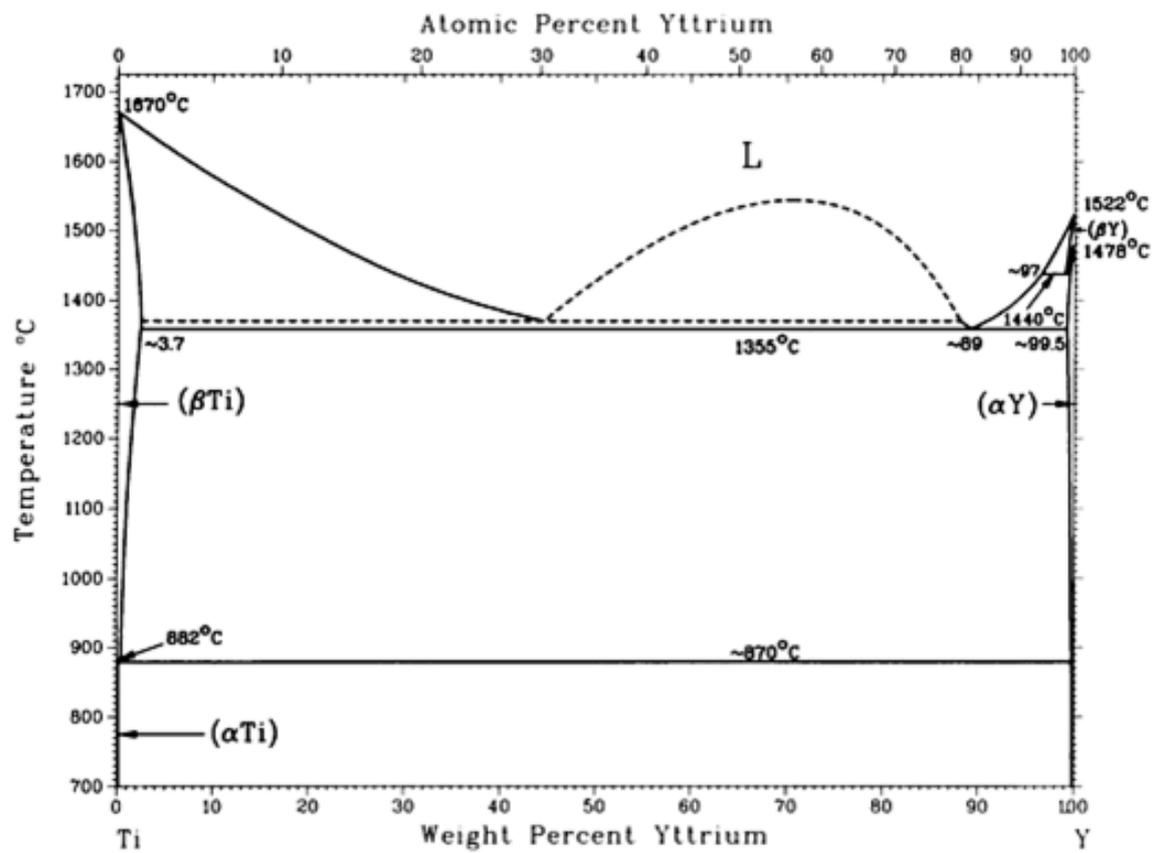
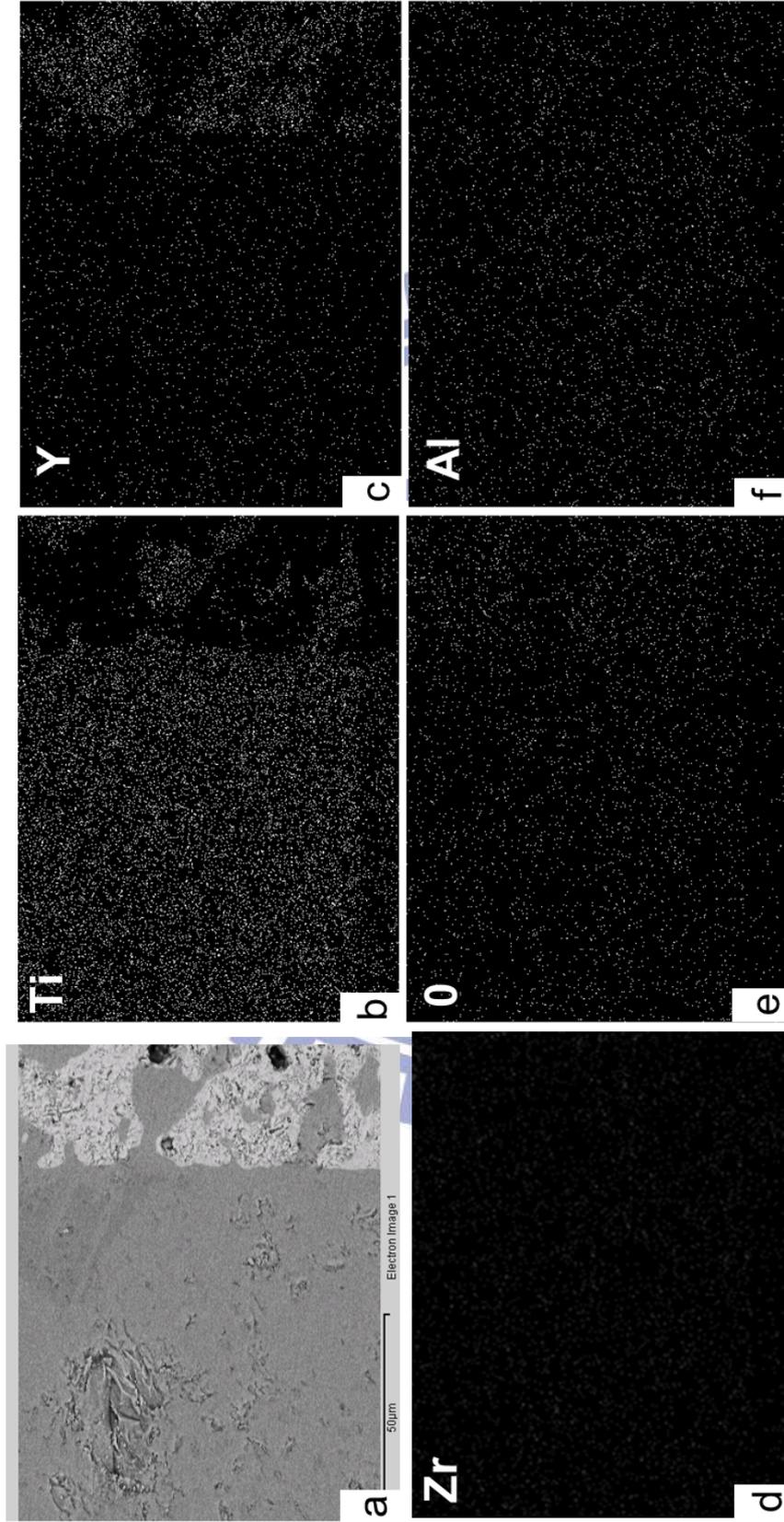
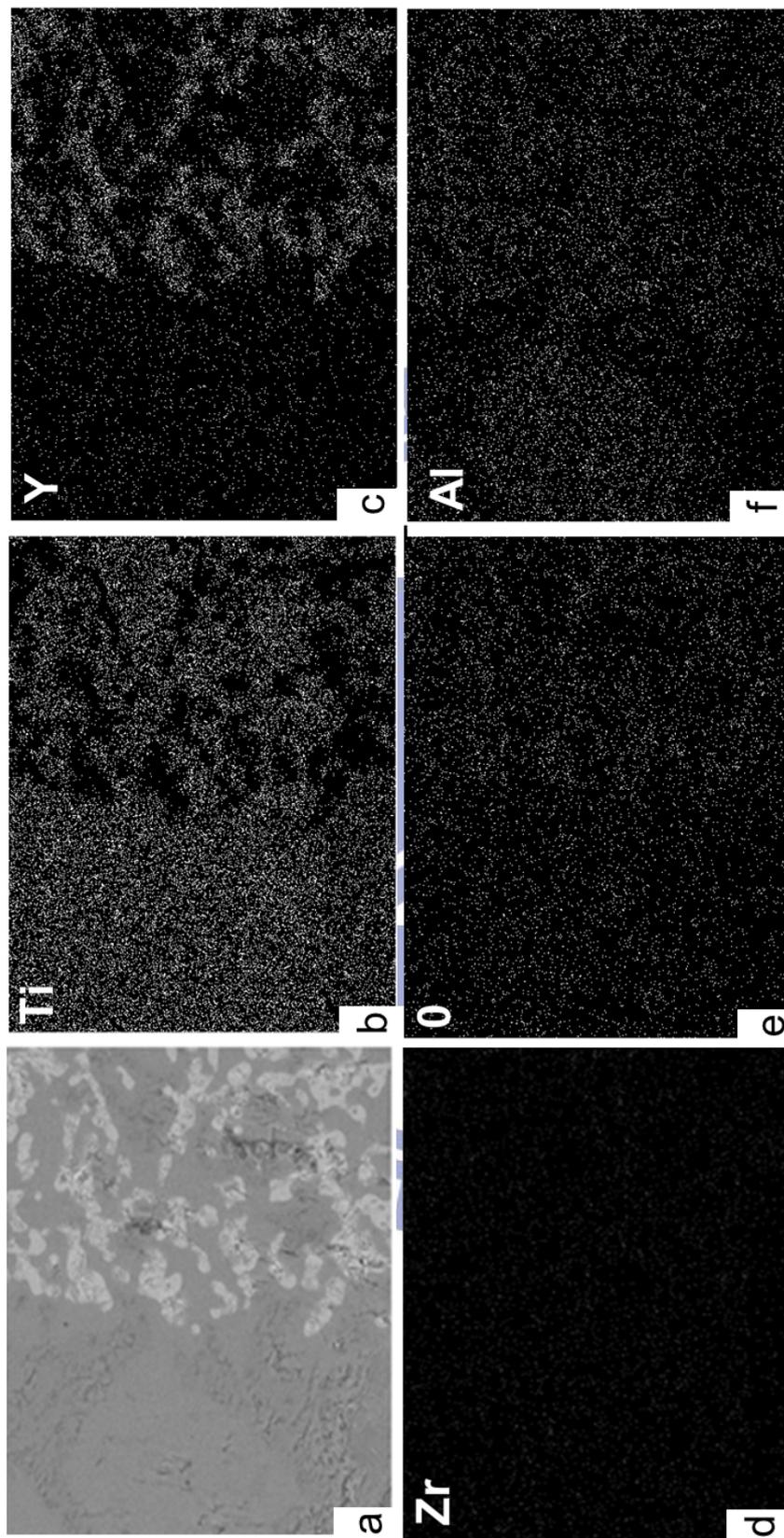


Fig. 4.5 Murray, 1987 所提出之 Ti-Y 相圖

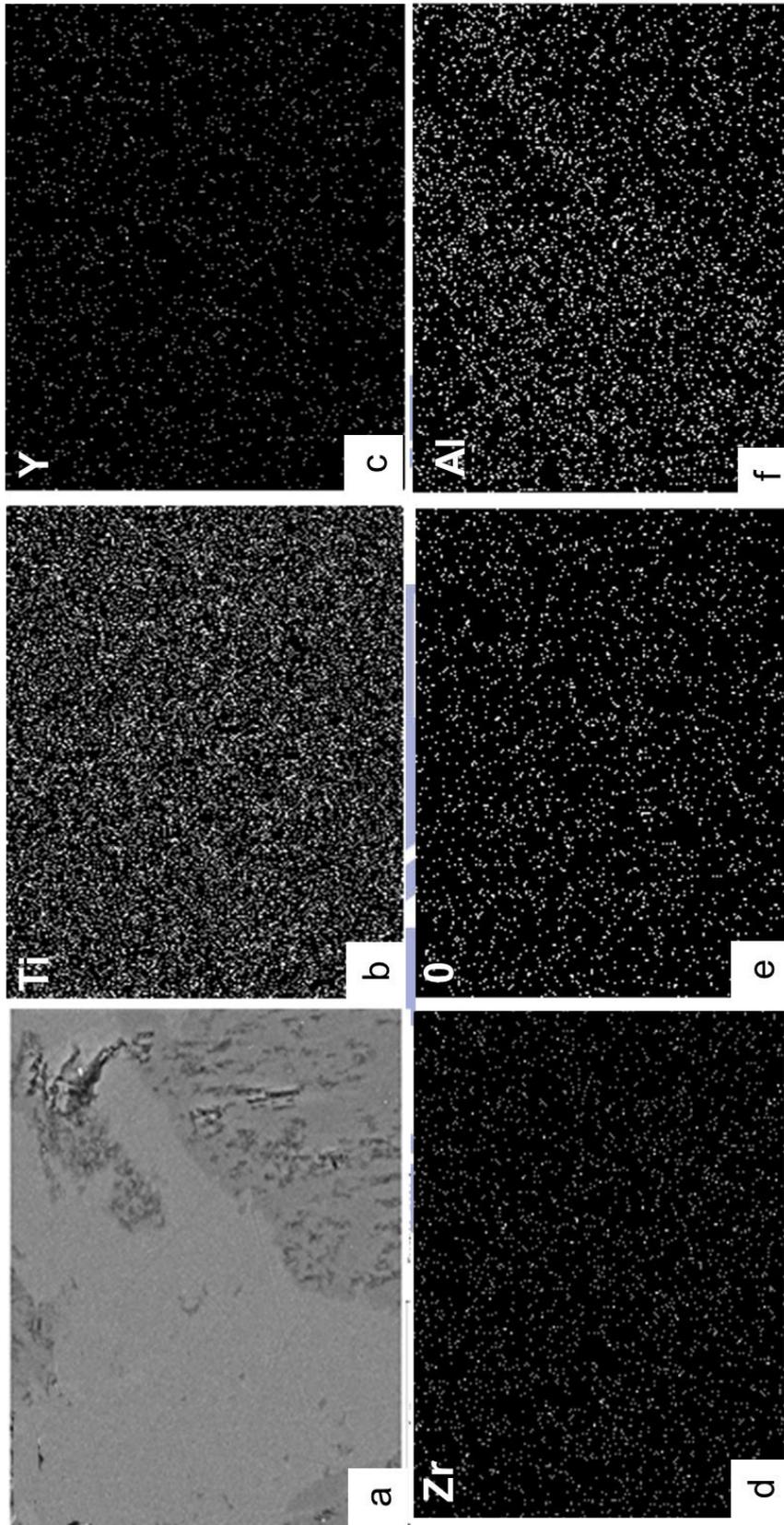




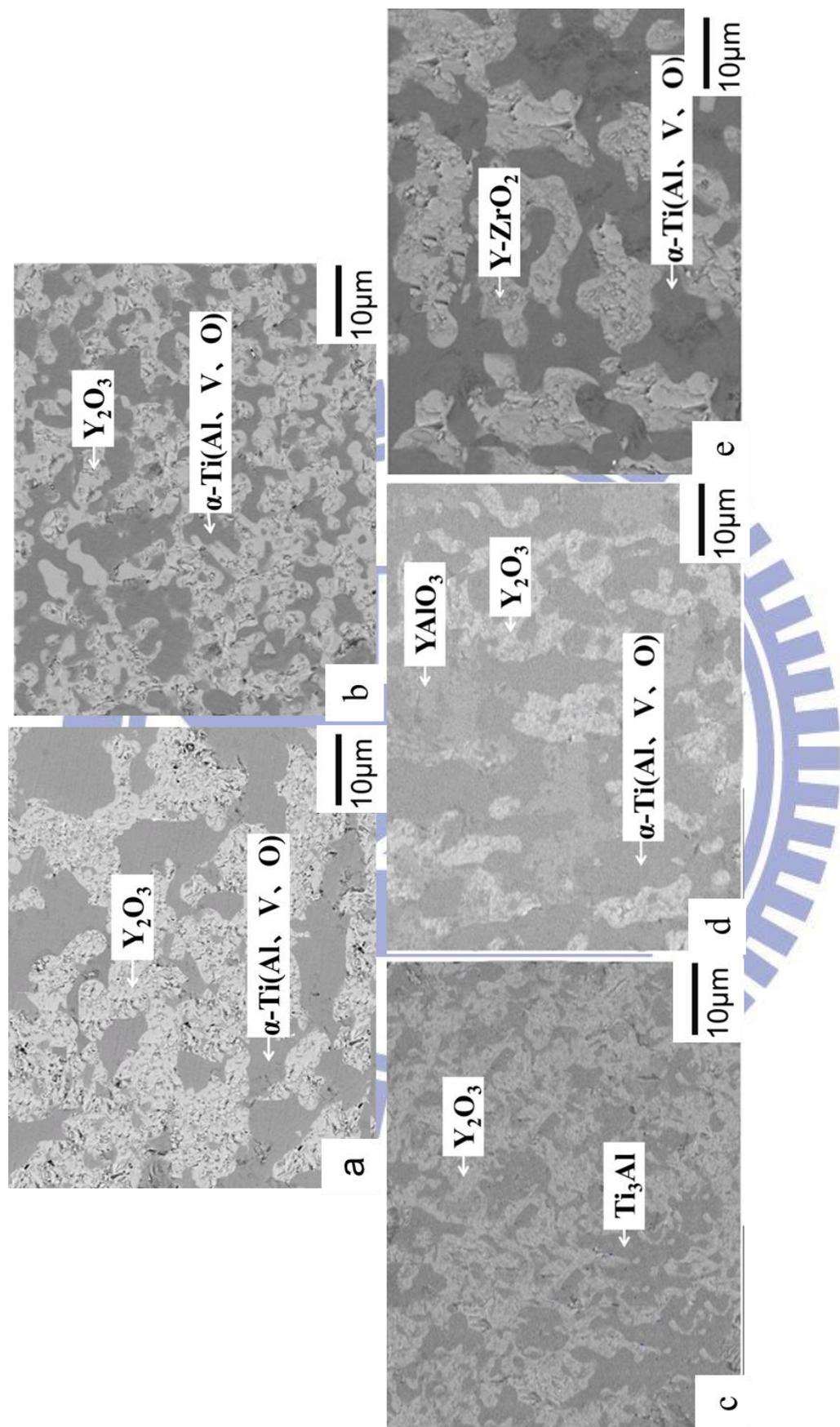
**Fig. 4.6** Ti-6Al-4V 與 20Y/CY 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後(a)介面之微觀放大圖(BEI) : (b)至(f)依序為 Ti、Y、Zr、O、Al 元素之 X-ray mapping



**Fig. 4.7** Ti-6Al-4V 與 80Y/CY 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後(a)介面之微觀放大圖(BEI) : (b)至(f)依序為 Ti、Y、Zr、O、Al 元素之 X-ray mapping

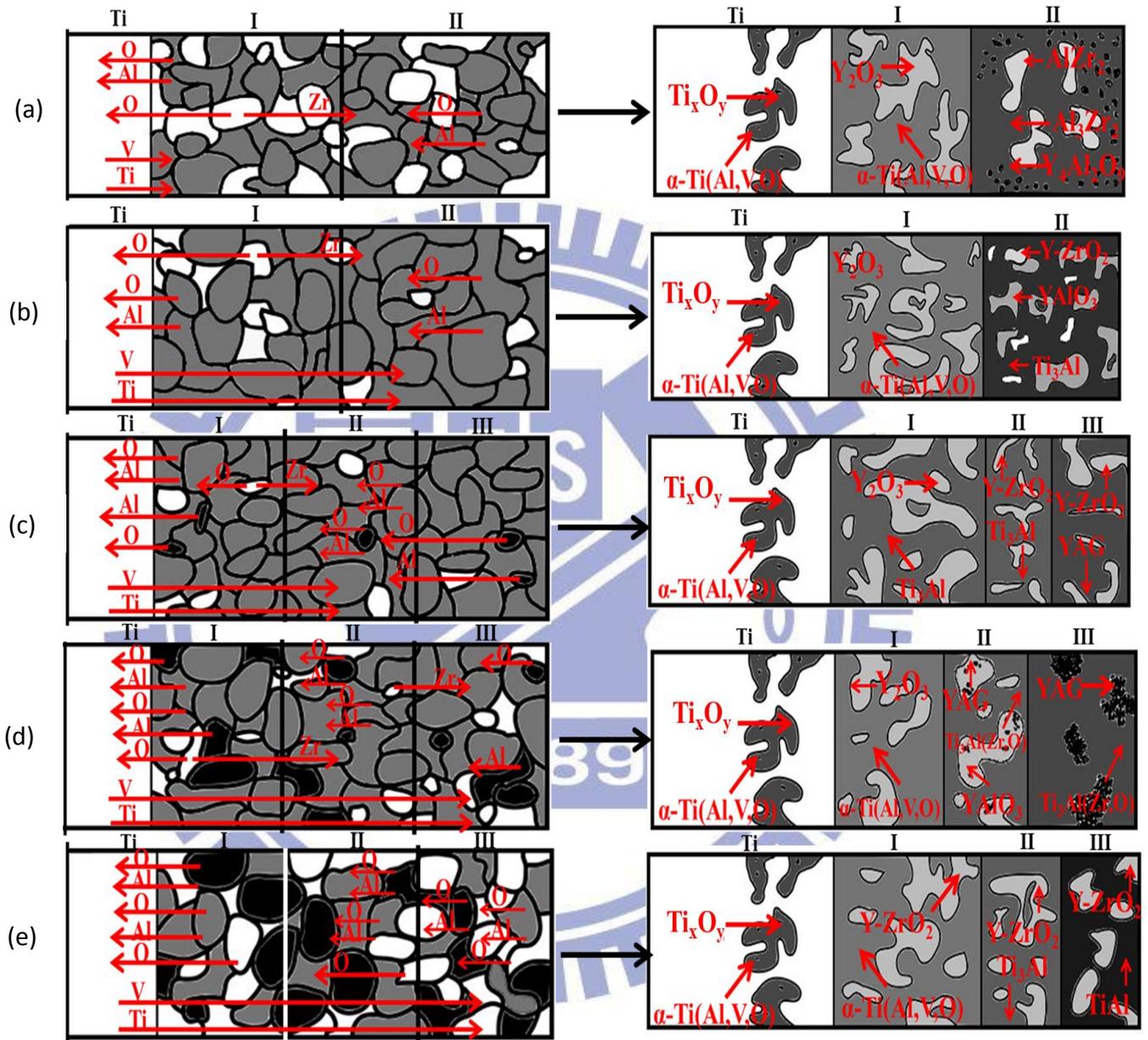


**Fig. 4.8** Ti-6Al-4V 與 20Y/CY 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後(a)鈦側之微觀放大圖(BEID) (b)至(f)依序為 Ti、Y、Zr、O、Al 元素之 X-ray mapping



**Fig. 4.9** Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 經 1700°C/2hr 熔融擴

散反應後，反應層 I 之微觀結構圖(BEI)



**Fig. 4.10** Ti-6Al-4V 與(a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，各反應層擴散示意圖(BEI)，其中陶瓷擴散圖的亮區為 Y-ZrO<sub>2</sub>，灰區為 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(YAG)，暗區為 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

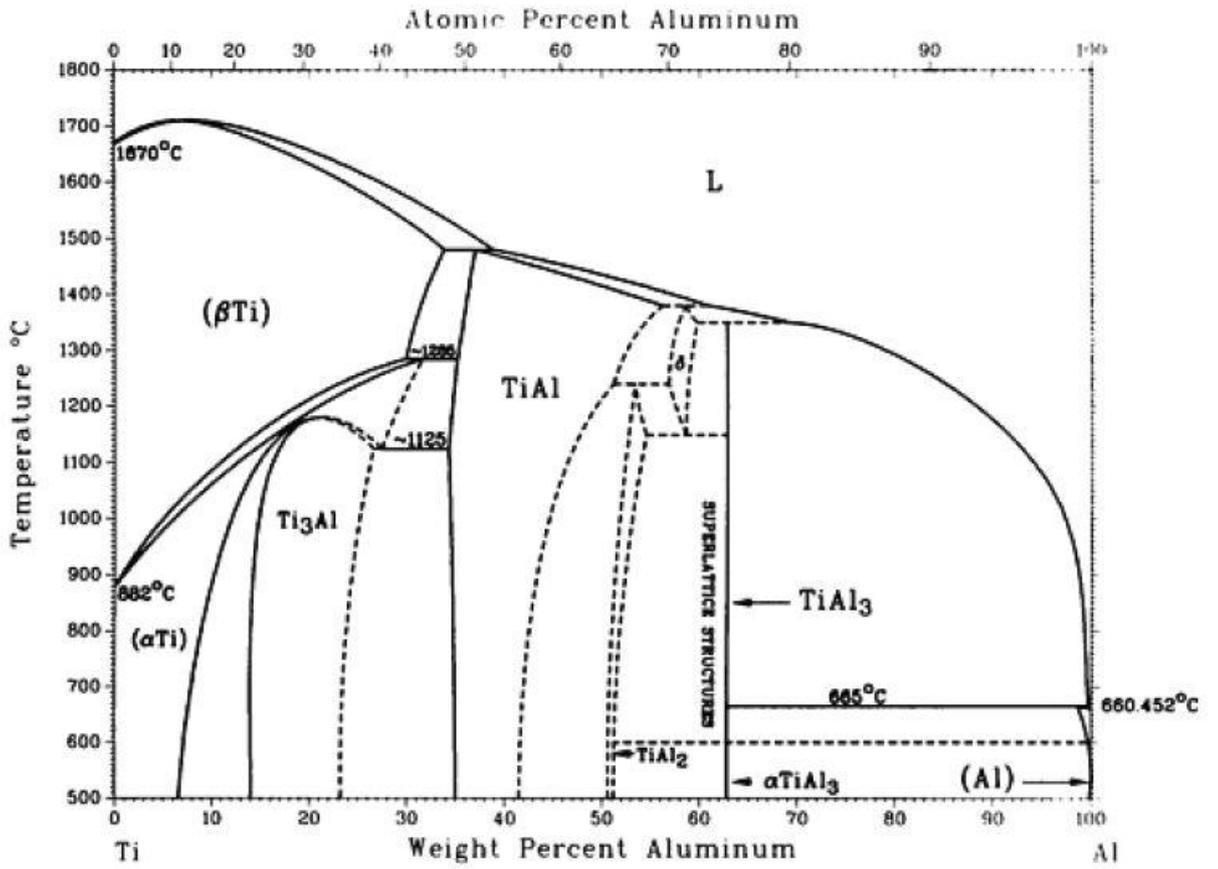


Fig. 4.11 Ti-Al 相圖

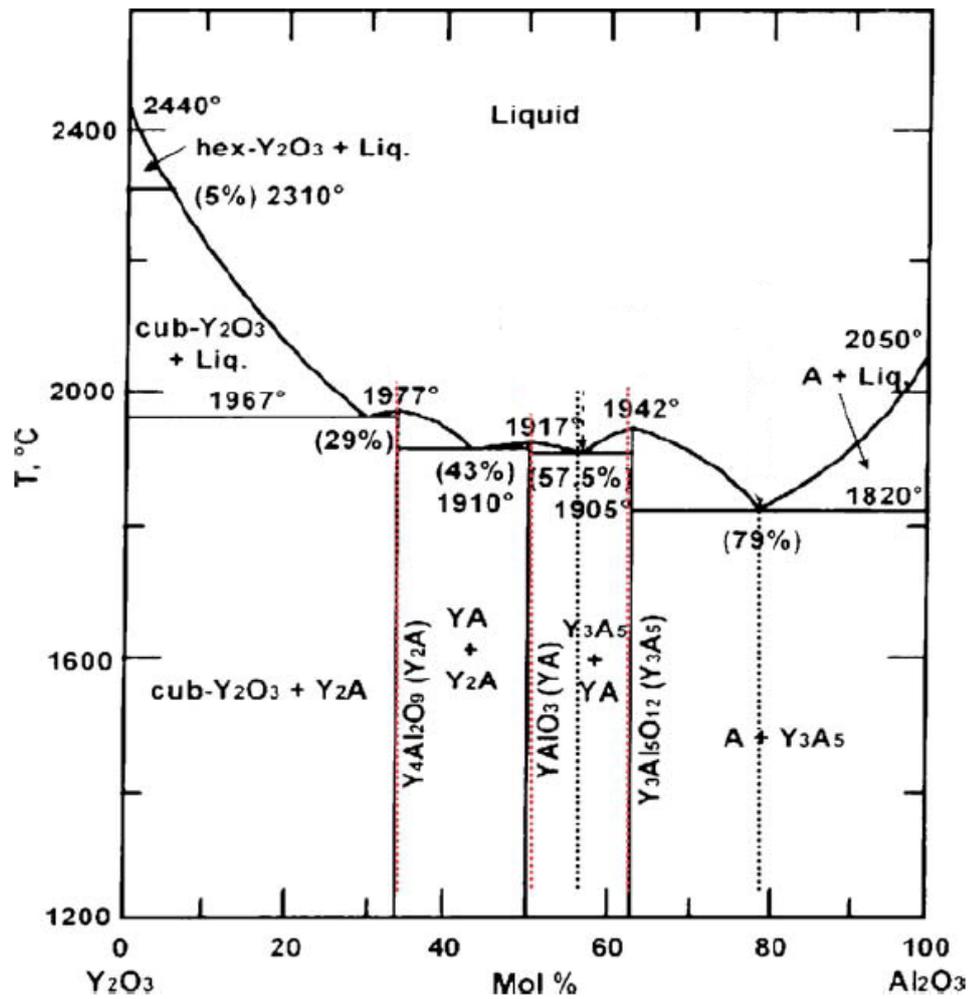
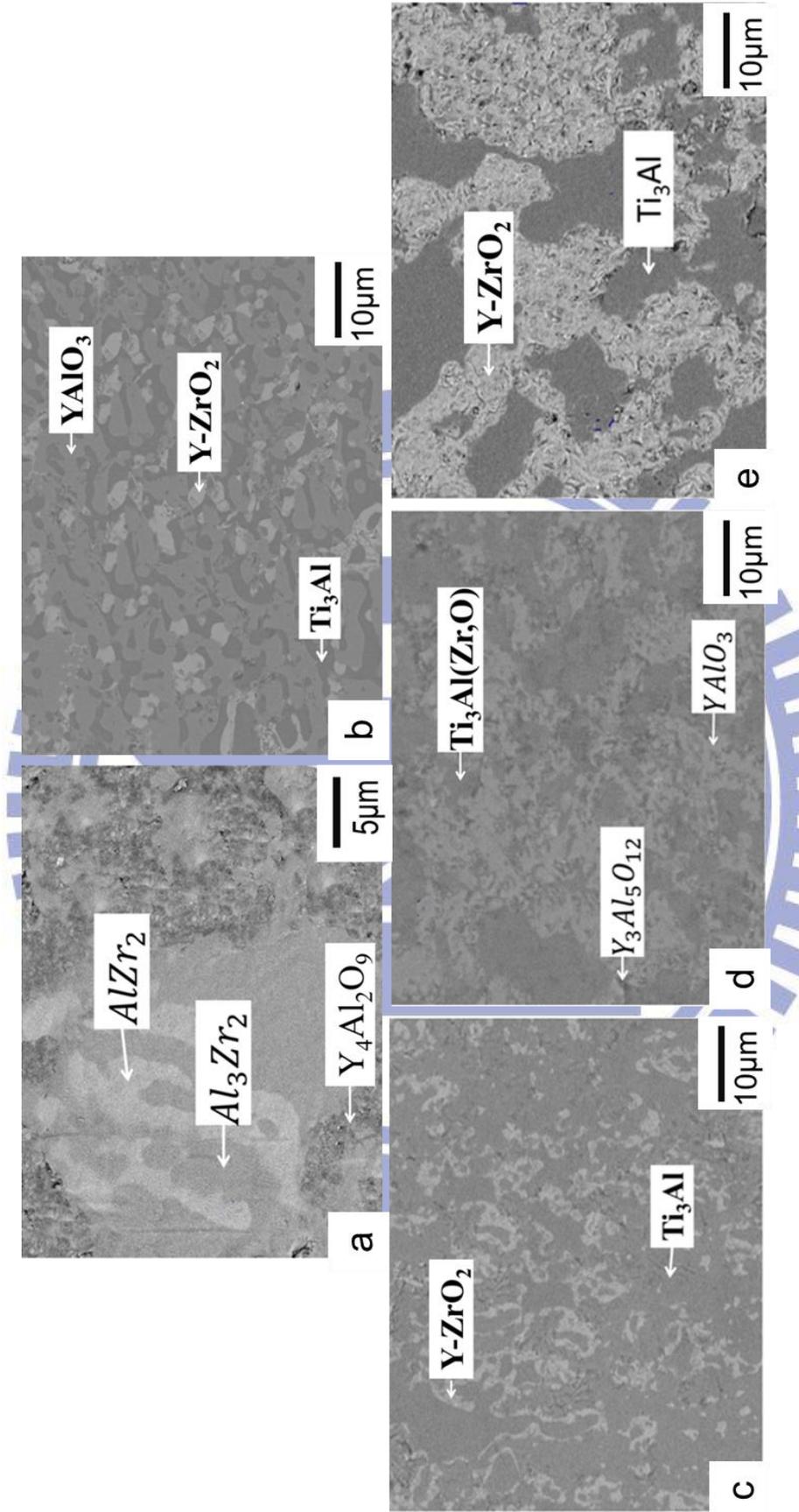


Fig. 4.12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  相圖



**Fig. 4.13** Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 經 1700°C/2hr 熔融

擴散反應後，反應層 II 之微觀結構圖(BEI)

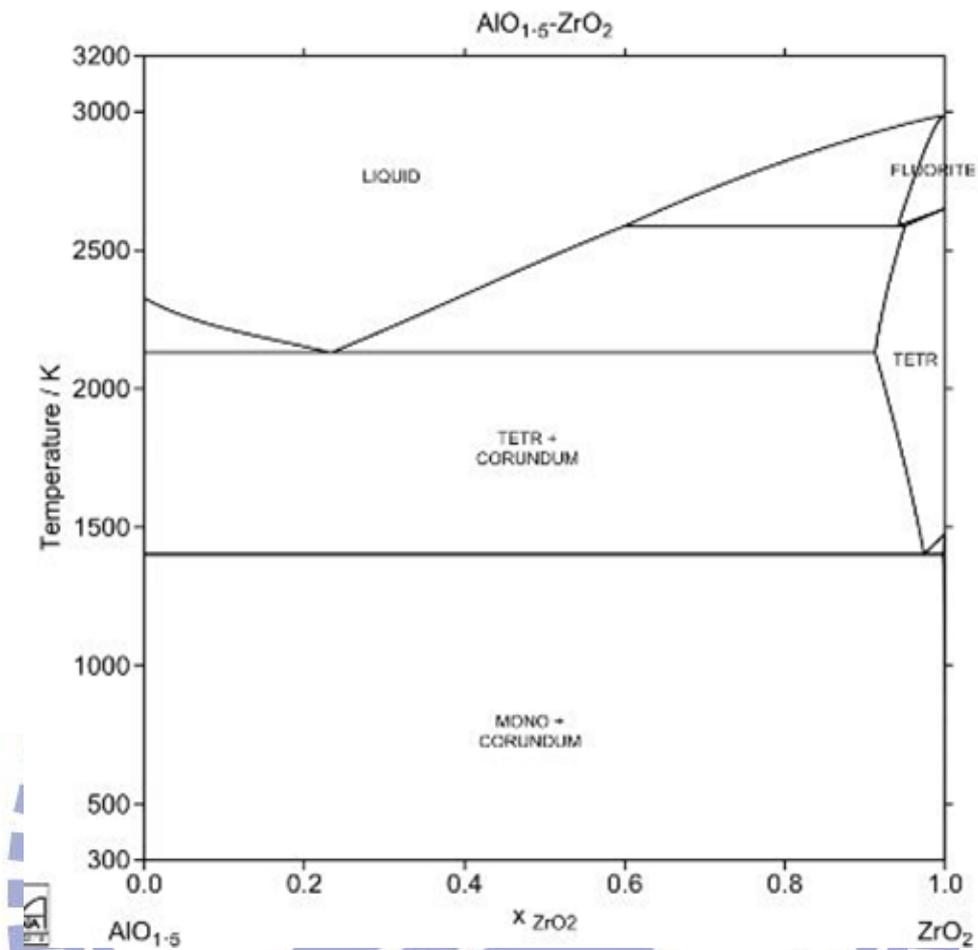


Fig. 4.14  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  相圖

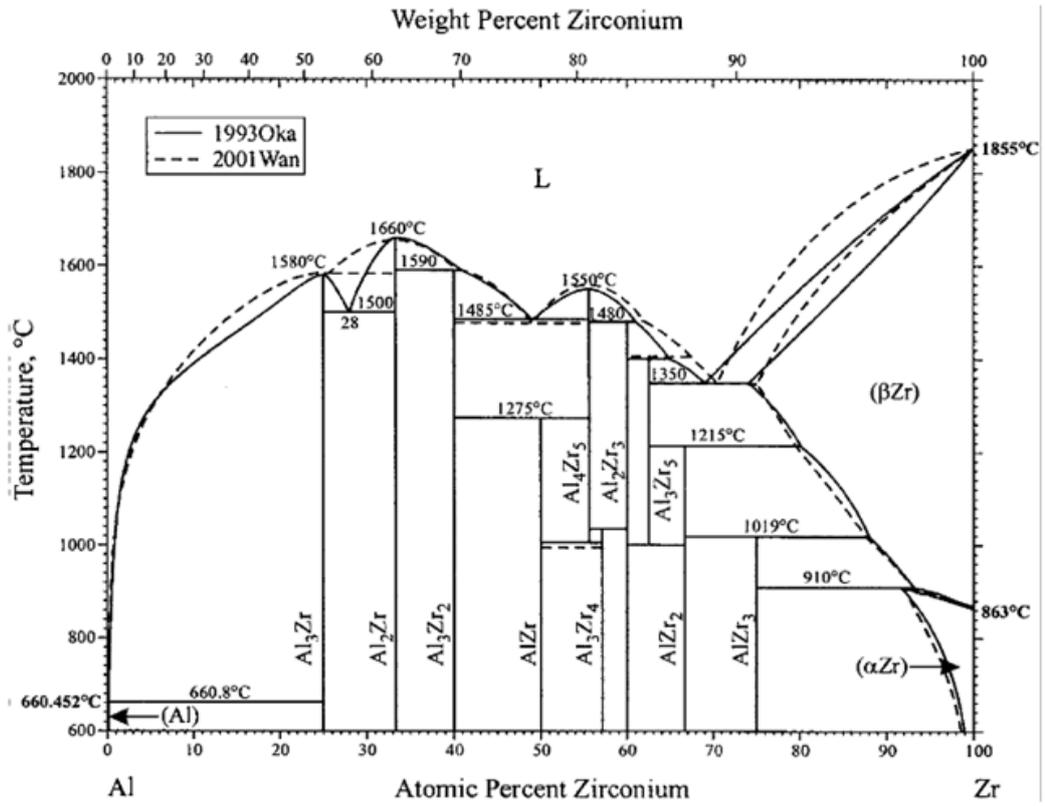
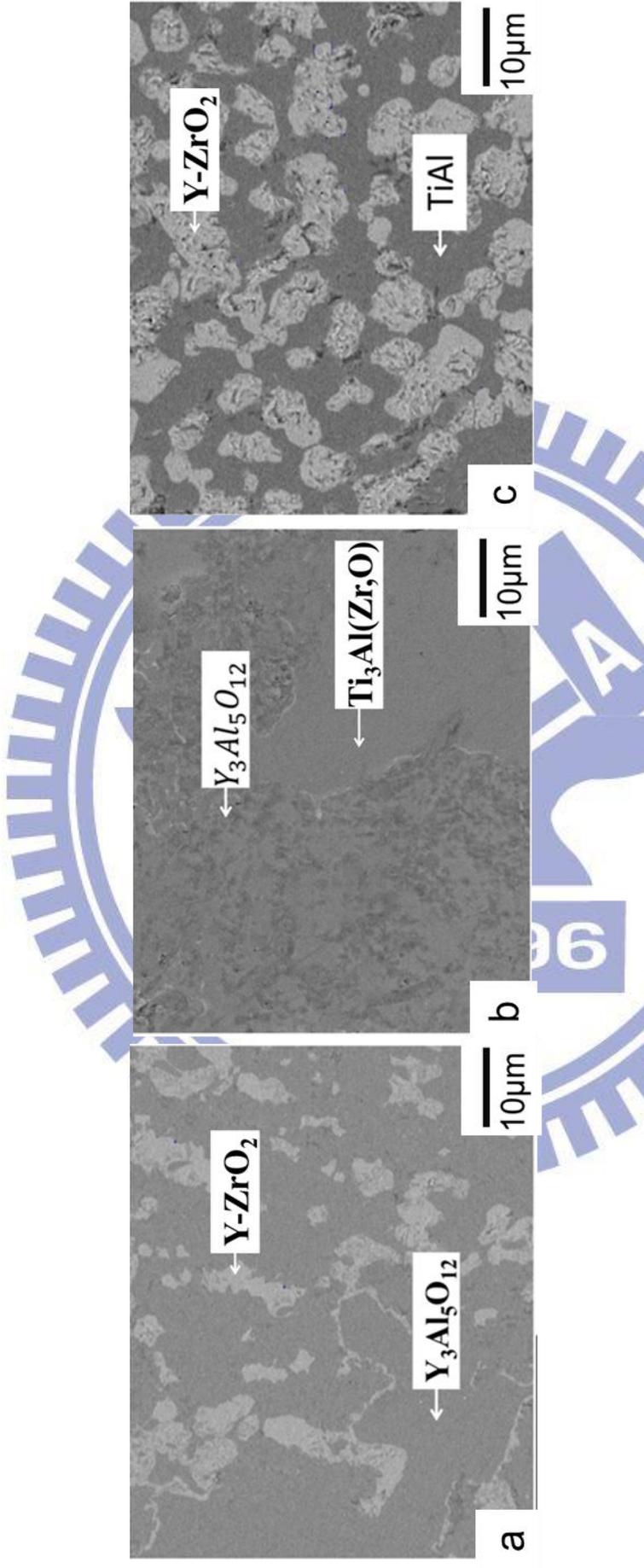
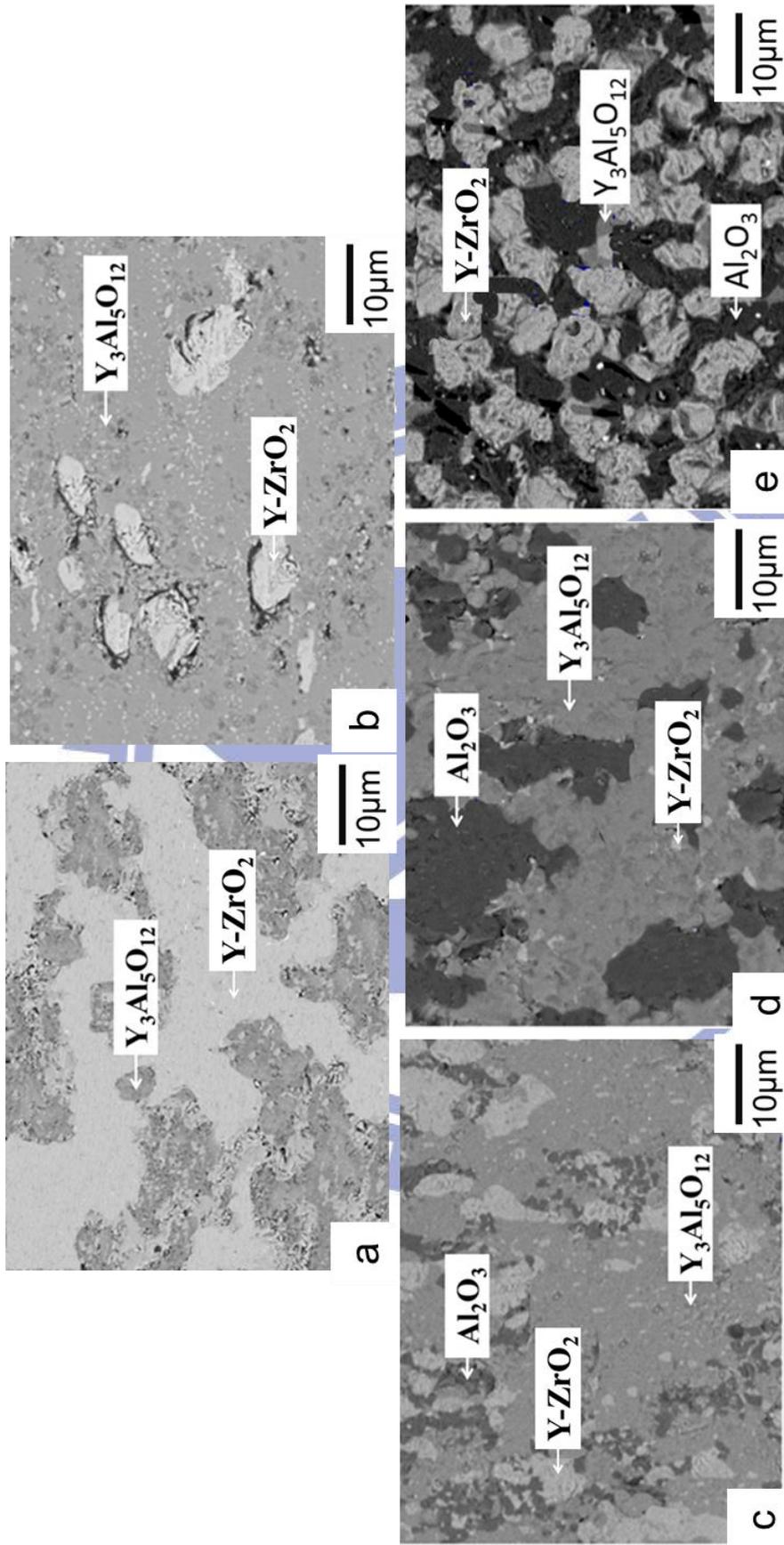


Fig. 4.15 Al-Zr 相圖



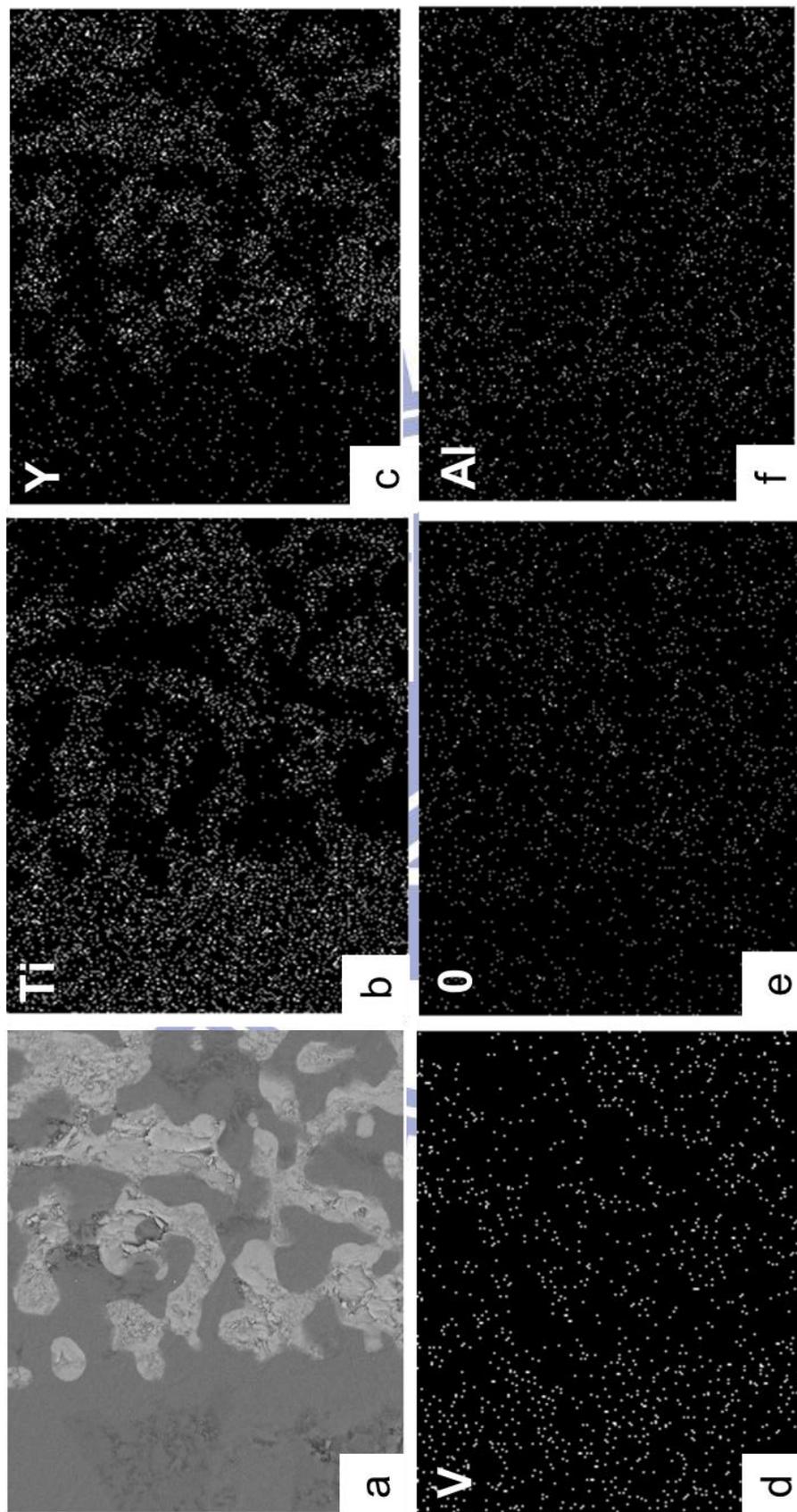


**Fig. 4.16** Ti-6Al-4V 與(a)20A/CYA (b)40A/CYA (c)CA/CYA 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後，反應層 III 之微觀結構圖 (BEI)

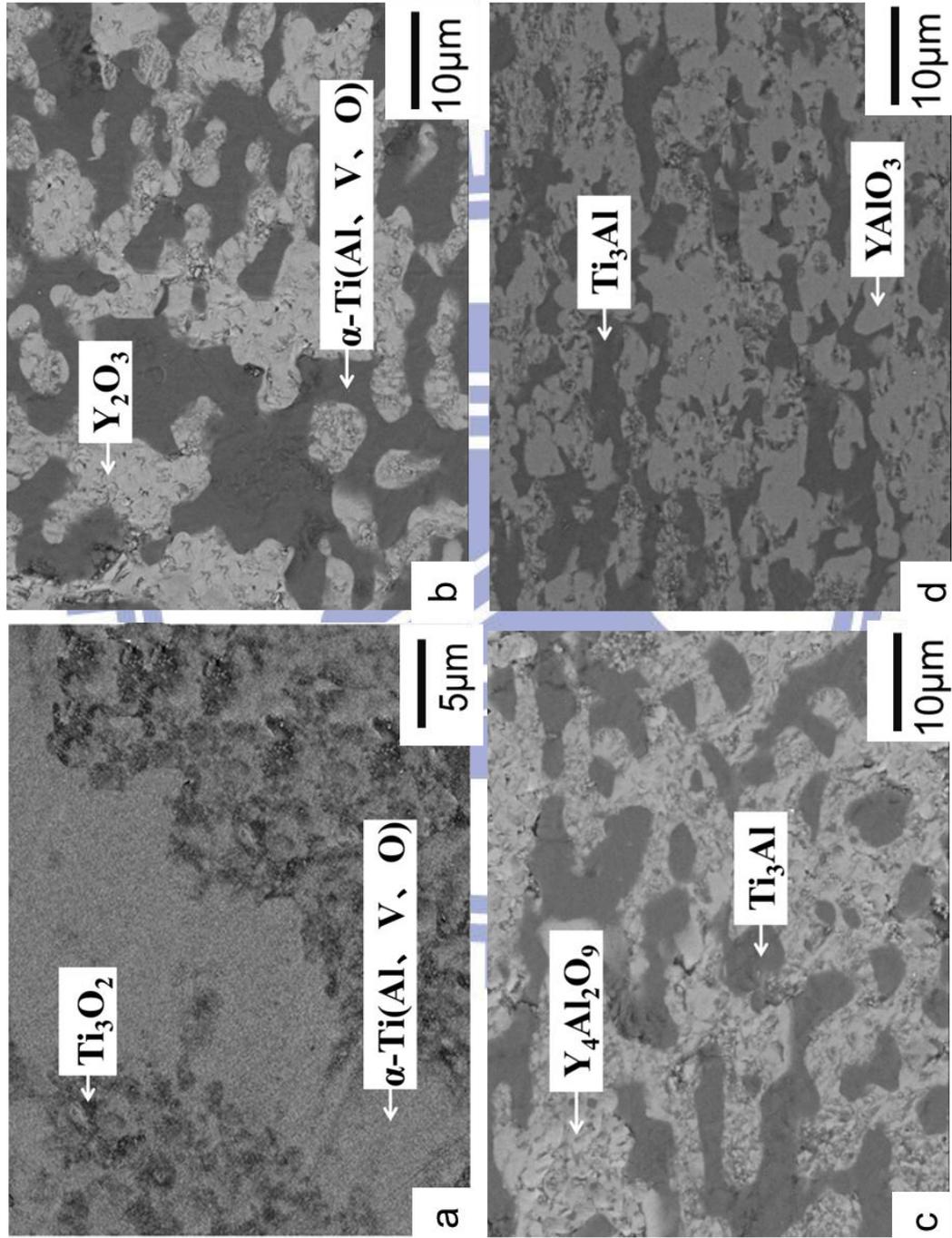


**Fig. 4.17** Ti-6Al-4V 與 (a)20Y/CY (b)80Y/CY (c)20A/CYA (d)40A/CYA (e)CA/CYA 經 1700°C/2hr 熔融

擴散反應後，未反應陶瓷側之微觀結構圖(BEI)



**Fig. 4.18** Ti-6Al-4V 與 YAG 經 1700°C/2hr 熔融擴散反應後(a)介面之微觀放大圖(BEI) : (b)至(f)依序為 Ti、Y、V、O、Al 元素之 X-ray mapping



**Fig. 4.19** Ti-6Al-4V 與 YAG 經 1700°C/2 hr 熔融擴散反應後，各層之微觀結構(BEI)。

(a) Ti 側 (b) 反應層 I (c) 反應層 II (d) 反應層 III