

## 以鈦金屬接合氧化鋯介面之微觀結構分析

學生：蔡宜庭

指導教授：林健正

國立交通大學材料工程學系研究所碩士班

### 摘 要

本實驗在氬氣為保護氣氛下，以鈦箔(30  $\mu\text{m}$ )接合 $\text{ZrO}_2$ ，接合時間、溫度為 $1100^\circ\text{C}/36\text{hr}$ ~ $1500^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 。反應後利用掃描式電子顯微鏡(SEM/BEI)、電子微探儀(EPMA)、電子顯微鏡(TEM/EDS)來鑑定 $\text{ZrO}_2$ 與鈦箔之介面反應與鈦箔本身的氧化行為。實驗結果顯示， $1400^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 與 $1500^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 反應後，鈦層出現許多孔洞與裂縫，接合效果較差。在鈦箔與氧化鋯之反應中，鈦本身的氧化行為較為顯著，Zr與Ti之交互擴散狀況不明顯。在 $1100^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 反應後，鈦側經TEM鑑定為 $\alpha\text{-Ti}$ 固溶氧，而氧化鋯側為tetragonal相之 $\text{ZrO}_{2-x}$ 。 $1200^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 與 $1300^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 反應後，在鈦側發現針狀之 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 與 $\text{TiO}$ ；氧化鋯側在 $1300^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 反應後出現許多 $\text{TiO}$ 於晶粒間析出，且觀察到c- $\text{ZrO}_{2-x}$ 與t- $\text{ZrO}_{2-x}$ ； $1200^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 反應後於氧化鋯側則只發現t- $\text{ZrO}_{2-x}$ 。 $1400^\circ\text{C}/36\text{hr}$ 反應後在鈦側發現 $\text{TiO}$ ，而氧化鋯側則出現t- $\text{ZrO}_{2-x}$ 。

**Microstructural Characterization of the  $\text{ZrO}_2/\text{Ti}$  interface**

**between 1100°C -1500°C**

student : Yi-Ting Tsai

Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering  
National Chiao Tung University

### ABSTRACT

The objective of this work is to joint  $ZrO_2$  to itself using Ti foil. The reaction was at the temperature from 1100°C to 1500°C in the atmosphere of argon. The microstructure of the reaction interface were characterized by scanning electron microscopy(SEM) 、electron probe microanalyzer (EPMA) and analytical transmission electron microscopy(TEM/EDS). After annealing at 1100°C/36h, the dissolution of a large amount of oxygen into titanium gave rise to  $\alpha$ -Ti(O) solid solution. At temperature above 1200°C , the oxygen transport through the interface resulting in the growth of titanium oxide, TiO and  $Ti_2O_3$ . In the zirconia side, t- $ZrO_2$  was found after 1100°C/36h-1400°C/36h annealing, and c- $ZrO_2$  was also found after annealing at 1300°C/36h.

## 致謝

研究所兩年的學習即將在此時收成，感謝所有幫過我和鼓勵過我的人，因為你們，我才能正面積極的面對所有應完成的工作。

首先要感謝的是我的指導教授林健正教授，感謝您提供我各種資源、良好的學習與實驗環境，傳授我各方面的經驗與知識，在實驗上悉心的指導與指正，學生銘感五內。

在此要特別感謝實驗室學長昆霖對於我實驗進行與 TEM 分析等各方面的協助與指導，家祥、宏達學長在分析、實驗操作和許多方面的提醒與傳授，因為你們無私的支援，我才能順利的完成實驗與論文撰寫，謝謝實在不足以形容我的感激。此外，也要衷心感謝學長耀文、桓德、伸絃、小草，學弟妹阿瑤、小基、國駿還有讓實驗室天天都熱熱鬧鬧的同窗 kiki 這段時間的陪伴與砥礪，讓我的每一天都過的充實而快樂。

另外，謝謝交大其他實驗室學長姐與同學的鼓勵與幫助，謝謝厥揚與騰凱在我實驗遇到瓶頸時提供意見，不吝教導。更感謝同學一飛、芳慈、一起唱歌的四人組，讓初到新竹的我因為你們的友情而不孤單，

謝謝你們給予我無比的力量。

在此還要感謝中興大學吳威德教授與小強學長這些年來的教導與默默支持，還有一直陪在我身邊的大學同學大桃、阿奎、小馬、志峰、阿伯、紹睿，因為你們陪我哭、陪我笑、陪我玩，陪我一起度過六個年頭，謝謝你們一直願意與我分享你們的生活，真誠的關心我、支持我，謝謝你們。

最後，謹將本論文獻給我最心愛的父母、兩位姊姊與男友劭儒。感謝我的父母給我無後顧之憂的生活與從小的教導，我才有今天樂觀上進的生活觀；因為有劭儒的陪伴，讓我的每一天都快樂而積極。你們全力的支持永遠是我最大的後盾，讓我能化苦楚為喜悅，化挫折為力量，於此奉上最真摯的感恩。

# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	v
表目錄	.....	vi
圖目錄	.....	vii
第一章	前言.....	1
第二章	原理與文獻回顧.....	3
2.1	鈦與鈦合金.....	3
2.2	氧化鋯之介紹.....	5
2.3	鈦之氧化行為.....	8
2.4	氧化鋯陶瓷之接合.....	10
2.5	氧化鋯與鈦之反應.....	14
第三章	實驗步驟.....	17
3.1	試片之製備.....	17
3.2	接合夾具製作.....	18
3.3	試片之製備.....	18
3.4	分析試片的製備.....	19
3.5	分析儀器.....	20
第四章	結果與討論.....	22
4.1	1100°C/36hr.....	22
4.2	1200°C/36hr.....	24
4.3	1300°C/36hr.....	31
4.4	1400°C/36hr.....	37
4.5	1500°C/36hr.....	39
4.6	與Bulk Ti/ZrO <sub>2</sub> 反應比較.....	40
第五章	結論.....	42
參考文獻	.....	44

## 表目錄

表 2.1	鈦之基本理化學性質·····	50
表 3.1	氧化鋯粉末成分及特性·····	51
表 3.2	鈦箔成分表·····	51
表 3.3	各組試片之接合條件·····	52
表 4.1	Bulk Ti 與 Ti foil 生成物比較·····	53



## 圖目錄

圖 2.1	純鈦之異構物晶體結構圖	54
圖 2.2	鈦由 $\beta$ 相轉變為 $\alpha$ 相之晶體結構圖	54
圖 2.3	合金元素對鈦結晶相之影響	55
圖 2.4	氧化鋯之相變化流程圖	55
圖 3.1	實驗流程圖	56
圖 3.2	接合夾具示意圖	57
圖 4.1	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 經 1100°C /36hr 接合後介面SEM之BEI 影像。(a)SEM之背向散射電子影像(BEI), (b)圖(a)中標示處之放大圖	58
圖 4.2	(a)ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1100°C /36hr 反應接合後之背向散射電子影像(BEI), (b)標示處之TEM明視野影像(BFI)	59
圖 4.3	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1100°C /36hr 反應接合後, (a)介面處之TEM明視野影像(BFI); (b) t-ZrO <sub>2-x</sub> 之SADP (c)t-ZrO <sub>2-x</sub> 之EDS分析光譜; (d) $\alpha$ -Ti(O)之SADP; (c) $\alpha$ -Ti(O)之EDS分析光譜	60
圖 4.4	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 經 1200°C /36hr 接合後介面SEM之BEI 影像。(a)SEM之背向散射電子影像(BEI), (b)圖(a)中標示處之放大圖	61
圖 4.5	以WDS量測1200°C/36hr接合後之Ti, Zr, O元素之分布	62
圖 4.6	(a)ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1200°C /36hr 反應接合後之背向散射電子影像(BEI) (b) zone I 之TEM明視野影像(BFI)	63
圖 4.7	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1200°C /36hr 反應接合後, (a)氧化鋯側介面處之TEM明視野影像(BFI); (b)t-ZrO <sub>2-x</sub> 之EDS分析光譜; (c)、(d) t-ZrO <sub>2-x</sub> 之SADP	64
圖 4.8	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1200°C /36hr 反應接合後, (a)鈦側介面處之TEM明視野影像(BFI); (b)Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之EDS分析光譜; (c)、(d) Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之SADP	65
圖 4.9	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1200°C /36hr 反應接合後, (a)氧化鋯側介面處之TEM明視野影像(BFI); (b)TiO之EDS分析光譜; (c)、(d) TiO之SADP	66
圖 4.10	Ti-O 相圖	67
圖 4.11	(a)ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1200°C /36hr 反應接合後之背向散射電子影像(BEI) (b) zone II 之TEM明視野影像(BFI)	68
圖 4.12	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 於 1200°C /36hr 反應接合後, (a)氧化鋯側介面處之TEM明視野影像(BFI); (b)Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之EDS分析光	

	譜；(c)、(d) $Ti_2O_3$ 之SADP.....	69
圖 4.13	(a)TiO (b) $Ti_2O_3$ (c) $TiO_2$ 之晶體結構.....	70
圖 4.14	Monoclinic相( $Ti_5Va_1$ )( $O_5Va_1$ ) 結構.....	71
圖 4.15	(a) $ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 經 $1300^\circ C/36hr$ 接合後介面SEM之BEI 影像。(b)圖(a)中標示處之放大圖.....	72
圖 4.16	EPMA/WDS 量測 $1300^\circ C/36hr$ 接合後之 Ti, Zr, O 元素 之分布.....	73
圖 4.17	(a) $ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後SEM之BEI 影像 (b) zone I 之TEM明視野影像(BFI) .....	74
圖 4.18	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)氧化鋁側 介面處之TEM明視野影像(BFI)；(b)c- $ZrO_{2-x}$ 之EDS分析 光譜；(c)、(d) c- $ZrO_{2-x}$ 之SADP.....	75
圖 4.19	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)氧化鋁側 介面處之TEM明視野影像(BFI)；(b)t- $ZrO_{2-x}$ 之EDS分析 光譜；(c)、(d) t- $ZrO_{2-x}$ 之SADP.....	76
圖 4.20	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)氧化鋁側 介面處之TEM明視野影像(BFI)；(b)TiO之EDS分析光 譜；(c)、(d) TiO之SADP.....	77
圖 4.21	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)氧化鋁側 介面處之TEM明視野影像(BFI)；(b)TiO之EDS分析光 譜；(c)、(d) TiO之SADP.....	78
圖 4.22	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)鈦側介面 處之TEM明視野影像(BFI)；(b) $Ti_2O_3$ 之EDS分析光譜； (c)、(d) $Ti_2O_3$ 之SADP.....	79
圖 4.23	(a) $ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後SEM之BEI 影像(b) zone II 之TEM明視野影像(BFI) .....	80
圖 4.24	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)氧化鋁側 介面處之TEM明視野影像(BFI)；(b) $Ti_2O_3$ 之EDS分析光 譜；(c)、(d) $Ti_2O_3$ 之SADP.....	81
圖 4.25	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1300^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)氧化鋁側 介面處之TEM明視野影像(BFI)；(b)TiO之EDS分析光 譜；(c)、(d) TiO之SADP.....	82
圖 4.26	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 經 $1400^\circ C/36hr$ 接合後介面(a)SEM之背 向散射電子影像(BEI), (b)圖(a)中標示處之放大圖...	83
圖 4.27	(a) $ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1400^\circ C/36hr$ 反應接合後之背向散 射影像(BEI), (b)標示處之TEM明視野影像(BFI) .....	84
圖 4.28	$ZrO_2/Ti/ZrO_2$ 於 $1400^\circ C/36hr$ 反應接合後,(a)介面處之	

	TEM明視野影像(BFI)；(b) TiO之SADP；(c)TiO之EDS 分析光譜；(d)t-ZrO <sub>2-x</sub> 之SADP；(e)t-ZrO <sub>2-x</sub> 之EDS分析 光譜。·····	85
圖 4. 29	ZrO <sub>2</sub> /Ti/ZrO <sub>2</sub> 經 1500°C/36hr接合後介面(a)SEM之背 向散射電子影像(BEI), (b)圖(a)中標示處之放大圖。	86
圖 4. 30	$\alpha$ -Ti 中氧原子百分比與晶格常數之關係·····	87
圖 4. 31	(a)-(c)高溫反應下，ZrO <sub>2</sub> 側生成TiO之機構圖·····	88

