

第一章 前言

相較於金屬，陶瓷材料具有更高強度，更佳的熱特性、抗磨耗、抗腐蝕性，因而在面對今日電子、機械、引擎、航空等應用對於材料性質更高、更複雜之要求具有無法替代之地位。但陶瓷材料硬、脆的特性卻造成其加工上的困難，難以一次形成更大、形狀更複雜之構件，因此陶瓷材料之接合成為提高陶瓷材料應用性最重要的途徑。

自 1995 年，氧化鋯陶瓷被發現藉由加入某些安定劑，其二元系統經由正方晶相轉變至單斜晶相，可提高氧化鋯的破裂韌性，改善陶瓷材料易碎的特性，遂使其成為極高度被使用的陶瓷材料，可應用在渦輪引擎之熱屏障層、耐火材料、氧感測器、結構用陶瓷，如刀具、切削工具等。另一方面，鈦金屬在地表蘊藏量極豐，約佔 0.6%，僅次於鋁、鐵、鎂。因為其低密度、高熔點，耐蝕性佳，比重輕等優異的性質，應用極為廣泛。為目前產業界中最佳輕量化結構材料之一。過去由於鈦金屬活性極強，常使用氧化鋯為融鑄時的坩鍋材料，因此有效控制鈦金屬與氧化鋯之介面反應一直是極為重要之研究主題。也是本實驗利用鈦與氧化鋯間反應接合氧化鋯材料想法之始。

目前對於氧化鋯接合仍無較為簡便的方式，雖然許多文獻都指出鈦與

氧化鋯材料具有極佳的浸濡(wettability)與反應，但多著重於鈦金屬塊材與氧化鋯之反應，甚少鈦箔高溫接合氧化鋯之文獻發表，且鈦與氧化鋯介面反應機構仍未完全被瞭解，導致它的應用被限制。本實驗將以不同熱處理溫度(1100-1500°C)，36 小時之接合時間，以鈦箔接合 3 mole.% 釷安定氧化鋯材料(3Y-PSZ)，利用熱場發射掃描式顯微鏡(SEM/EDS)、場發射-電子微探儀(FE-EPMA)及穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)分析，觀察 1100-1500°C反應溫度下，氧化鋯接合強度及介面微觀組織，找到此方式最佳之接合條件，以期能提供氧化鋯接合有更可靠、更簡便及更穩定的方法。



第二章 原理與文獻回顧

2.1 鈦與鈦合金

鈦元素(Titanium)在週期表中排列為第 22，原子量為 47.867，熔點很高，達 1668°C，沸點更達 3260°C；可耐高溫，並具有良好的可塑性，優良的耐久性，不易疲乏。抗熱性高，純鈦之熱擴張變形率低，約為鋼鐵之 75%。此外，鈦的質料極輕，比重僅有 4.5 g/cm³，介於鋁(2.7 g/cm³)、鐵(7.8 g/cm³)之間。其基本物理及化學性質可參考表 2.1。



鈦在較高溫下易和許多元素反應，其性質和溫度、存在型態、純度有著極密切的關係。其化合物價數有+2，+3，+4 三種化合價。如氧化物有TiO(+2)、Ti₂O₃(+3)、TiO₂(+4)。鈦具有抗腐蝕性，在室溫時，鈦不和氯氣、稀硫酸、稀鹽酸和硝酸作用，抗海水腐蝕性很強。另外，鈦具有良好的人體親合力，和人體肌肉骨骼不發生反應，對皮膚不易過敏，也常應用於人工器官上。另外具有形狀記憶性，利用溫度轉換麻田散鐵相和沃斯田鐵相，利用原子間距的不同可扭曲形狀達到形狀記憶的效果。

鈦金屬有兩種同素異構物，晶體結構分別為 α 相(HCP)與 β 相

(BCC)，如圖 2.1。純鈦由 α 相轉變至 β 相之相變化溫度為 883°C ，圖 2.2 為鈦由 β 相轉變為 α 相之晶體結構圖。鈦對於許多元素的固溶度均很大，在鈦中添加不同的合金元素對於 α 相 \rightarrow β 相之轉換溫度會造成不同的效應。 α 安定元素(α -stabilizer)的添加(如 Al、Ga、Ge、C、N、O 等)可提高相變化溫度，增加平衡相圖中 α 相之區域；反之， β 安定元素(β -stabilizer)則有利於 β -Ti 之生成(如 Mo、Nb、Ta、V 等)。而 Zr、Sn、Hf 等元素的添加並不會影響鈦之相變化溫度，稱為中性元素。此外，Ag、Cu、Mg、Fe、Mn、Ni、Si、Pb、W 等元素會與鈦形成共晶系統，亦會大幅降低純鈦的相變化溫度。圖 2.3 可看出不同合金元素對鈦之結晶相之影響。



依據上述各元素的添加造成常溫下鈦合金組成相的不同，與其物性、化性、機械性質之差異，將鈦合金之總類分為以下四種：

(一)商業純淨(cp)級

純鈦優點是抗蝕性強，具有可塑性，高純鈦的延伸率可達 50-60%，但純鈦強度較合金鈦低。

(二) α 與近 α 相合金

α 鈦之晶體結構為六方最密堆積(hexagonal close packed)，原材料顏色為灰色，其抗拉強度則較純鈦強，抗高溫潛變特性強且焊

接性佳，但鍛造性較差。

(三) β 相合金

β 鈦之晶體結構為體心正方堆積(body-centered cubic)，呈深灰色。 β 鈦之材料抗拉強度比 α 鈦好，且具有相當的超彈性，鍛造性良好，但其缺點為密度較高，韌性、抗潛變性較差。

(四) α 、 β 混合相合金

此類合金含有 α 相及 β 相之穩定元素，可經由固溶時效處理來增加強度。因為其具有優異的強度，所以所被使用程度也最為廣泛。



一般而言，兩相合金之強度比純鈦大，高溫性質良好，疲勞強度、潛變特性優良，耐蝕性也不會降低。但是混合相之合金由變態點急冷時會變脆，熔接較為困難。反之 α 或 β 之單相合金對於熔接較為有利。單相合金中的 α 相合金，其比重較小，具優良的潛變特性和耐氧化性。但缺點是延展性不良，冷溫加工較為困難。而 β 單相合金雖然延長性較佳，適於製造薄版，箔等，且高溫強度較佳，但是耐氧化性較差。

2.2 氧化鋯之介紹

鋯(Zirconium, 化學符號/原子序：Zr/40)是一種有色金屬元素，元

素週期表位於鈦(Ti)與鈷(Hf)之間。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、南非及美國三個國家；斜鋯礦主要產地則在南非、巴西及蘇聯。

氧化鋯於自然界存在三種同素異構物(polymorph)，在室溫時的穩態結構為單斜晶相(monoclinic)，升溫至 $1170^\circ C$ 時則由單斜晶相轉變為正方晶相(tetragonal)，在升溫至 $2370^\circ C$ 時則由正方晶相轉變為立方晶相(cubic)，然後在 $2680^\circ C$ 時溶解為液相，其相變化流程可見圖 2.4。Wolten[1]指出由正方晶轉變為單斜晶為一種麻田散鐵型相變化(Martensitic transformation)，而這種相變化會引起 3-5%體積的變化，因此會造成微裂縫(micro-crack)，也無法以退火熱處理的方式消除相變化所殘留的應變能。但在 1975 年，澳洲學者Garvie[2]等人，發現在氧化鋯中添加一些金屬氧化物，如氧化釷(Y_2O_3)、氧化鈣(CaO)、氧化鎂(MgO)等作為安定劑，而部分安定氧化鋯(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)具有優異之破壞韌性，而此種韌化效應，後來證實為因為 $t \rightarrow m$ 的麻田散鐵相變化之緣故。

依照安定劑添加的情形及其性質可分為：

(一) 純氧化鋯(ZrO_2)

完全不添加任何安定劑。純氧化鋯具有較高的熔點及較低的熱傳導性，常當作添加劑添加於其他氧化物耐火材料，以增加其性質。室溫下，氧化鋯呈單斜晶相並缺乏韌性，純氧化鋯約在 1100°C 時會經由劇烈之相變化而轉成正方晶相(t-phase)，此時如不添加一些安定劑，就會導致整體材料脆化，而此低強度、低韌性的性質會嚴重限制其在產業中之應用，因此純氧化鋯粉末一般均被用來當做製成配方(添加劑)來使用。

(二) 完全安定氧化鋯(full stabilized zirconia, FSZ)

添加足量之安定劑，可使氧化鋯在常溫時仍可維持在高溫的立方晶相。因為其高氧離子傳導性，完全安定氧化鋯亦常使用於氧氣偵測器及燃料電池工業中的固態電解質。



(三) 部分安定氧化鋯(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)

添加較少量的安定劑，使只能在高溫下才能產生之安定氧化鋯正方晶相及立方晶相，亦能在常溫下存在於單斜晶基地相中。這種形式之部分安定氧化鋯，當微裂縫在單斜晶中成長時，一但尖端到達立方晶相(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的麻田散形相變化，由於此種相變化伴隨著體積膨脹，結果阻止裂縫繼續成長[2]。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，

因此常被用於結構陶瓷方面，如射出件、刀具、光纖陶瓷套圈(ferrule)等。

加入氧化釔為安定劑之部分安定氧化鋯(Y-PSZ)比起添加其他安定劑之PSZ材料具更高之強度，Y-PSZ之最佳抗折強度出現在含有 3mol%Y₂O₃時，因此 3Y-PSZ為最廣為使用之Y-PSZ材料。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，因此廣為使用於各領域。



2.3 鈦之氧化行為

在常溫下鈦表面會自發性產生一極薄之氧化膜(<10nm)，其表面之化學活性狀態會因而降低，即使其表面刮傷或磨損，亦能很快的再次形成此一具有保護作用的氧化層。雖然鈦在常溫下具有良好的耐腐蝕性，然而當溫度高於 500°C 以上時，對於氧化之抵抗力就非常低，其氧化物的成長將隨溫度增高而益趨顯著。Kornilov指出在空氣下鈦的氧化機構為Ti+O→Ti(O)→Ti₆O→Ti₃O→Ti₂O→TiO→Ti₂O₃→Ti₃O₅→TiO₂ [3]。氧化過程中氧首先會固溶於鈦中，鈦會由帶低價正電離子轉變至最後帶四價之TiO₂結構，成為一穩定之氧化物形式。自然界中，TiO₂有anatase、brookite與rutile等三種結晶結構，其中rutile

屬於正方(tetragonal)結晶相，在TiO₂三種結構中是最具化學穩定性且緻密的結構，因此在各種氧化與腐蝕環境中最具保護性之氧化膜。

P. Kofstad等人的研究指出[4]，鈦金屬之氧化機構分為四個階段，分別依循著logarithmic rate law(300°C)、cubic rate law(300-600°C)、parabolic rate law(600-850°C)及parabolic+linear rate law(>850°C)，各階段的轉變溫度會隨著氧化持續時間、氧化初期氧含量等原因而改變，並非絕對。鈦氧化在logarithmic階段會在表面先形成一層TiO₂氧化膜，隨著溫度增高，進入cubic rate law階段，此階段主要的行為是隨著氧不斷擴散，鈦固溶越來越多的氧。當溫度增加、時間增長或氧固容量達飽和，便進入parabolic rate law階段，此階段開始由外側向內形成氧化層，此時由於氧在鈦中的擴散速率大於TiO₂中的擴散速率，因此氧仍由外向鈦中心擴散，此與Moorhead et al. [20]所述一致。隨溫度升高至 850°C 以上，鈦的氧化過程便進入了parabolic+linear rate law區域，此時鈦的氧化厚度增加到達了臨界點，隨著溫度增加與時間增長，開始形成許多裂縫與多孔的氧化物。通常鈦金屬氧化膜在 800°C 以下且短時間內形成時，其結構緻密且與基材黏著性良好，反之，在 800°C 以上且長時間作用下，內層靠近基材的結構則會變成多孔狀且與基材的黏著性變的很弱[5-8]。

Welsch et al. [9]指出，固溶氧的鈦金屬會改變其變形機制 (deformation mechanism)，其滑動面 (slip plane) 由 prismatic 轉變為 pyramidal 滑動面，因而提高其強度及楊氏係數。同時，由於氧原子佔據格隙位置而提高 $\alpha \rightarrow \beta$ 相轉換溫度，使 α 相區域變大，且氧原子排列位置的序化 (ordering) 使其硬度增加。另外在 Igator et al. [4, 10] 研究指出在任何溫度下，氧在 β 相的擴散係數皆大於 α 相。



R. Padma et al [11]指出，鈦在熱氧化狀況下會形成層狀的鈦氧化物，穩定之氧化物型態有 TiO_2 ， Ti_3O_5 ， Ti_2O_3 ， TiO ， Ti_2O ，氧擴散深度、溫度、氧化時間會決定層狀氧化物之形式，隨著溫度升高與氧化時間增加，形成 TiO_2 之量增加，而 Ti_2O 減少至幾乎沒有。在溫度 900°C ，超過 3 小時之氧化時間，可發現深度 $1\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 處，各氧化物含量皆依序為 TiO_2 ， Ti_3O_5 ， Ti_2O_3 ， TiO ， Ti_2O (幾乎為零)。

2.3 氧化鋯陶瓷之接合

自 1975 年，澳洲學者 Garvie 發現 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 的二元系統經由正方晶相轉變至單斜晶相，可提高氧化鋯的破裂韌性，改善陶瓷材料易碎的特

性，自此氧化鋁遂成為極高度被使用的陶瓷材料。儘管氧化鋁陶瓷具有化學穩定、耐高溫、耐磨耗、高強度等優良性質，是許多工業應用上的優良材料；但因為陶瓷韌性低，對裂縫、缺陷的容忍度差，使的製程條件的控制必須非常嚴格，所以陶瓷接合技術(Ceramic Jointing)在陶瓷材料的推廣越來越重要。陶瓷接合之優點主要為可減少成品加工及減少成品的不良率。因為結構陶瓷都是高硬度、高強度材料，對於較大且複雜的構件而言，其加工十分費時且昂貴，若能分別加工製造，並以接合技術加以組合成所需物品，在經濟上及製成上都具有許多優點。在減少不良率方面，因陶瓷材料之韌性差，對缺陷之容忍度差，機件越大，製程產生嚴重缺陷之機率越高[12]，因此機件的製作宜朝小零件化進行。此外，對於多種材質組合之構件也須靠接合技術完成。

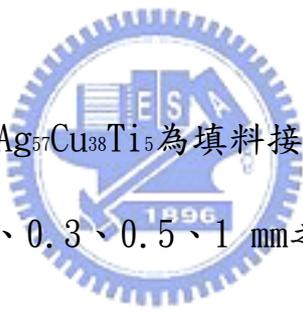
在陶瓷/陶瓷的接合技術應用方面，已有下列應用實例:如汽車工業上之陶瓷引擎及氧含量檢測器，生醫材料之牙醫，電子半導體之電子構裝接合技術，核能發電之核融合環冷卻元件及熱離子轉換器，航太工業之渦輪葉片及超高真空系統之感應加熱元件。

目前發展出的化學接合方式，較為重要的有活性填料硬焊(Active

metal brazing) [13,14]、擴散接合(Diffusion bonding)、陶瓷黏著(ceramic adhesive)、電容放電接合(capacitor discharge joining)[15,16]。為改善一般接合方式繁複而消耗能源的缺點，氧化鋯之接合仍需要更可靠、更便宜且更快速的方法。

Sherchuk et al. [17] 利用Ti, Cu, Ta箔接合陶瓷材料提出，唯有中間層含有Ti始可形成良好之接合狀態。K, Takaki et al. [15]利用電容放電接合(capacitor discharge joining)，將鈦箔夾於兩氧化鋁之間，施以不同電壓加以接合。其鈦箔分別為 $20\ \mu\text{m}$ 及 $100\ \mu\text{m}$ 。接合後具明顯的反應層，且其厚度皆為 $15\ \mu\text{m}$ 。利用EPMA觀察結果發現反應層介面析出許多富含O、Ti、Al的粒子。且量測剪應力的結果發現較厚之鈦箔可形成較佳之接合效果。S. Turan et al. [16]亦利用電容放電接合將兩氧化鋯之間夾入 $10\ \mu\text{m}$, $75\ \mu\text{m}$ 之Al, Ti及非晶質之 $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Y}_z$ 合金，SEM/EDS實驗結果發現在反應層附近之氧化鋯形成缺氧狀態，而氧化鋯中之氧原子溶入 $\alpha\text{-Ti}$ 中行成TiO。接合後雖有交互擴散但並無觀察到明顯反應層。W. B. Hanson et. al. [14]利用活性金屬接合氧化鋯的研究發現，氧化鋯與Ag-Cu-Ti焊料接觸介面產生一層TiO，其厚度增加對接合有不利的影響；但焊料中含Ti量增加，能有效增加接合強度。

由於鈦與氧化鋯材料具有極佳的浸濡(wettability)與反應[18]，利用活性填料硬焊(active metal brazing)接合氧化鋯的文獻都指出，由於陶瓷材料屬於脆性材料，結合方式主要是離子鍵和共價鍵，熱膨脹係數極低；而金屬材料屬於韌性材料，結合方式為金屬鍵，熱膨脹係數較高。陶瓷/金屬之間生一極度非均質轉換區。並指出填料(filler)中含有鈦的成分，能有效平衡金屬與陶瓷差異極大的熱膨脹係數。[18-22]



H. Hao et al. [21]利用 $\text{Ag}_{57}\text{Cu}_{38}\text{Ti}_5$ 為填料接合氧化鋯，中間層金屬為厚度為0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、1 mm之銅箔，於 $800^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 接合溫度下持溫0~60分鐘。其指出中間層金屬可有效釋放接合過程中產生的熱應力。實驗結果發現，接合後反應層厚度隨著接合溫度與反應時間的增加而增加，但接合溫度與接合時間過長反而使shear strength下降，在溫度 850°C ，持溫30分鐘下，shear strength最佳。H. Hao et al. 並指出，在接合反應層會產生 $\delta\text{-TiO}$ 與 $\gamma\text{-AgTi}_3$ 硬脆的反應物，此反應物對於接合強度有不利的影響。H. Hao et al. [21]還指出陶瓷與陶瓷以金屬中間層接合之強度至少受到三方面的影響：陶瓷與金屬介面鍵結強度，介面反應層強度、殘留應力。因為影響因

素複雜，隨著反應溫度和反應時間的增加，介面反應更趨完全，反應層接合強度卻未必更高。而W. Weise et al. [22]利用Ag-Cu-Ti，Sn-Ag-Ti，Pb-In-Ti等合金為填料接合氧化鋯與低碳鋼也指出，陶瓷與金屬介面之鍵結強度並非影響接合強度最重要的因素，金屬與陶瓷材料熱膨脹係數之差異所產生的殘留硬力所造成之影響反而較大。而利用填料可有效釋放應力，且增加填料中的鈦含量可增加浸濡性(wettability)。

Santella M L et al. [19]將鈦利用濺鍍的方式沉積於氧化鋯之表面作為活性填料硬焊之前處理，其濺鍍鈦層之厚度為 $0.6 \mu\text{m}$ ，填料為 $50.8 \mu\text{m}$ 之Ag-30Cu-10Sn wt%。分別在 25、200、400、575°C，10分鐘下接合，亦提到影響接合結果最重要的因素為殘留硬力的釋放造成介面破裂，Ti鍍層與ZrO₂間反應為ZrO₂中的氧擴散至鈦層中形成TiO。

2.4 氧化鋯與鈦之反應

本實驗利用鈦金屬箔為中間層接合氧化鋯，而鈦與氧化鋯介面反應在過去利用 XRD 與 SEM 已有許多發現，Ruh[23]在鈦及氧化鋯介面發現，由於 Ti 與 Zr 晶格大小相差 20%以內，因此在氧化鋯側產生置換型固溶體，而在鈦側產生間隙型固溶體。Ruh et al. [24]更指出，氧化鋯

側最多可溶 4at% 鈦，但在鈦側，氧化鋯含量可達 10at%。

K. L. Lin et al. [25-28] 利用鈦與氧化鋯擴散偶經 1100-1550°C 介面反應後，在 1100°C 有層狀結構的 $Ti_2ZrO + \alpha-Ti$ 在介面處生成。在 1300°C 介面反應後，三層反應層在介面處生成，由鈦至氧化鋯側分別為 $Ti_2ZrO + \alpha-Ti(Zr, O)$ 、 $\beta'-Ti(Zr, O)$ 及 $\beta'-Ti(Zr, O) + c-ZrO_{2-x}$ 兩相共存。遠離介面處的氧化鋯側， $\alpha-Zr$ 與 $t-ZrO_{2-x}$ 共存，在冷卻過程中， $\alpha-Zr(O)$ 會從 $t-ZrO_{2-x}$ 中析出。鈦與氧化鋯擴散偶經 1400°C 介面反應後，四層反應層從鈦側至氧化鋯側分別為 $Ti_2ZrO + \alpha-Ti$ 、 $\alpha-Ti + \beta'-Ti$ 兩相共存、 $\beta'-Ti$ 及 $\beta'-Ti + c-ZrO_{2-x}$ 兩相共存。冷卻過程中，針狀的 $\alpha-Ti$ 從 $\beta'-Ti$ 中析出。氧化鋯側發現有 $\alpha-Zr$ 、lenticular $t-ZrO_{2-x}$ 、twined $t'-ZrO_{2-x}$ 及 $c-ZrO_{2-x}$ 。1550°C 介面反應後，五層反應層依序從鈦側至氧化鋯側分別為層狀結構的 $Ti_2ZrO + \alpha-Ti(Zr, O)$ 、 $Ti_2ZrO + \alpha-Ti(Zr, O) + \beta'-Ti(Zr, O)$ 三相共存、針狀的 $\alpha-Ti(Zr, O) + \beta'-Ti(Zr, O)$ 兩相共存、 $\beta'-Ti(Zr, O)$ 及 $\beta'-Ti(Zr, O) + c-ZrO_{2-x}$ 兩相共存。冷卻過程中， Ti_2ZrO 相從 $\alpha-Ti$ 中析出，高溫反應過程中，Zr 與 O 固溶於 $\alpha-Ti(Zr, O)$ 中，當 $\alpha-Ti$ 固溶達到飽合時，即以 Ti_2ZrO 結構析出，且析出的 Ti_2ZrO 有兩種型態，一種為 orthorhombic 的層狀結構，另一種為 hexagonal 的顆粒狀結

構。遠離介面處的氧化鋯側，發現有 α -Zr、lenticular t-ZrO_{2-x}、
twined t'-ZrO_{2-x}及c-ZrO_{2-x}。



第三章 實驗步驟

本實驗利用熱壓的方式製備 ZrO_2 ，在兩 ZrO_2 間夾以不同厚度之鈦箔在高溫下反應。實驗流程如圖 3-1 所示，以下介紹有氧化鋯粉末製備、粉末之熱壓燒結、接合過程及分析儀器。

3.1 試片之製備

(1) 配粉

本實驗利用商用 PSZ-3Y 粉末(HANWHA)，粉末成分及特性如表 3-1。

為避免粉末粒子聚集，先將粉末進行分散 (disperse)。將氧化鋯粉末置入去離子水中，加入鹽酸 (HCl) 使溶液 PH 值為 2，此時粉末會因表面產生擴散電偶層而分開；接著再利用超音波震盪機 (Sonicator, 550w) 震盪 10 分鐘，使溶液成為均勻分散之懸浮液，然後置於加熱板上加熱攪拌，至黏稠狀後放入烘箱以 $150^{\circ}C$ 烘至完全乾燥。取出後利用研鉢及杵將凝結成塊的粉末搗碎，過篩後即得分散好的氧化鋯粉末。

(2) 氧化鋯粉末之熱壓燒結

為將氧化鋯粉末 (3Y-TZP) 壓製為塊狀，將分散後的粉末置入石墨模具中並將粉末層間以石墨片隔離，隨後將石墨模具放入熱壓爐 (Model HP50-MTG-7010, Thermal Technol. Inc.) 中以 5Mpa 預壓

成形，隨後釋壓再重複三次抽真空並通入氫氣至一大氣壓，升溫速率為 30°C/min，壓力為 5Mpa 並持溫 3 分鐘，最後階段升溫速率為 25°C/min，升溫至 1450°C，同時壓力加至 30Mpa 並持溫 30 分鐘。熱壓溫度為 1450°C，降溫過程中，在 1100°C 時將壓力完全洩掉，爐冷至室溫後取出。此時為直徑 50 mm 的圓盤狀塊材，再將其切割為適當大小。

3.2 接合夾具製作

為提供氧化鋯與鈦箔在爐管中之接合過程能有良好之接觸，本實驗設計一夾具，如圖 3.2。此夾具上下為直徑 30mm，厚度 5mm 之圓型鎢鋼片，利用鉬螺絲將兩氧化鋯間夾入鈦箔後鎖緊，為確定兩鎢鋼片之間為水平，各螺絲分別轉至接觸鎢鋼片後，再同時慢慢調整至緊密。

3.3 接合條件

將燒結完成的氧化鋯($ZrO_2 - 3 \text{ mole } \% Y_2O_3$)切割成 10mm*10mm*1.5mm 大小，進一步研磨、拋光，再使用超音波丙酮震盪、清洗、烘乾，供後續接合製程使用。本研究採用之加熱爐管，最高工作溫度可達 1700°C，實驗過程皆通入氫氣為保護氣氛，避免大氣中的氧造成鈦箔氧化，影響實驗結果。接著將兩塊 ZrO_2 之間夾以厚度為 30 μm 的鈦箔，

鈦箔之成分表如表 3.2，利用鎢鋼夾具固定，如圖 3.2 所示，接著將其置入管形爐中，抽真空後通入保護氣氬氫氣，以升溫速率 5/min 加溫至 1100°C、1200°C、1300°C、1400°C、1500°C，持溫 36 小時後，以 5/min 之降溫速率降至室溫取出。為避免氧化鋯與鎢鋼之間產生反應，在鎢鋼與氧化鋯之間置入石墨墊片作為阻隔。各組試片之接合條件如表 3.3。

3.4 分析試片的製備

以慢速切割機(Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER)及鑽石刀片切取不同溫度下接合試片，切割方向為沿著 3Y-PSZ 與鈦金屬介面方向。再分別製作 SEM、EPMA 及 TEM 所需試片。

(一)SEM及EPMA試片：將試片切割為約 3mm*3mm 大小，依照製備金相試片之程序，直至最小 1 μm 之鑽石砂紙研磨拋光，即完成背向電子散射(BEI)與電子微探儀(EPMA)所需試片，而使用於二次電子成像之試片則須以Kroll reagent(10ml HF+30ml HNO₃+60ml H₂O)腐蝕金相試片，腐蝕時間為 15 秒。

(二)TEM 試片：將試片切割為約 3mm*3mm 大小，將試片表面利用鑽石

砂紙研磨拋光，並鍍上一層白金以利導電，接著利用聚焦離子束顯微鏡(Focused ion beam, JOEL)切取所需位置之 TEM 試片，隨後將切取試片置於銅網上，完成 TEM 試片預備工作。

3.5 分析儀器

(1) 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

本實驗利用的場發射掃描式電子顯微鏡機型為 JEOL JSM-6500F 場發射掃描式電子顯微鏡，加速電壓為 15.0KV。利用其背向散射電子成像(BEI)與二次電子成像(SEI)，可以看到試片的表面形貌和擴散狀況，並且利用 EDX 和 mapping 的方式輔助探知元素分布的情形。



(2) 高解析度場發射電子微探儀(FE-EPMA)

本實驗所使用之場發射電子微探儀型號為 JEOL, JXA-8500F。電子微探分析儀(EPMA)兼具顯微化學分析及光學顯微鏡之功能。對顯微分析又兼有定性與定量分析之能力。分析能力約為 100ppm，解析範圍約為 $1\mu\text{m}$ 。其電子束涵蓋試片面積，直徑約為 $1\mu\text{m}$ ，電子貫穿試片深度亦約為 $1\mu\text{m}$ 。利用 FE-EPMA 可得知試片微組織內含有個別相的成份分析以及成份梯度之變化及分佈狀態。

(3) 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

本實驗所使用之穿透式電子顯微鏡型號為 Philip TECNAI 20。利用穿透式電子顯微鏡分析反應後的試片可以利用明視野(Bright-Field Image, BFI)及暗視野(Dark-field Image, DFI)影像觀察介面組織並且利用擇區繞射(Selected-Area Diffraction Pattern, SADP)作為辨定相的依據，另外利用 EDS 鑑定各個相的組成元素。



第四章 結果與討論

經 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，36 小時接合，發現兩側氧化鋯在接近介面處呈現灰黑色，根據Morya及Soria等人的研究指出[29]，在還原氣氛下，氧化鋯容易釋放出氧造成許多氧空缺(oxygen vacancy)，當氧化鋯缺氧形成 ZrO_{2-x} 時，其外觀呈現黑色[14]。反應後鈦層厚度以 $1400^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 增加最多，由 $30\ \mu\text{m}$ 增加至 $52.63\ \mu\text{m}$ 。溫度於 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 接合介面結構完整，而 $1400^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 與 $1500^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 雖預期反應更劇烈，但結果發現鈦層中出現許多孔洞與裂縫，介面較 $1100^{\circ}\text{C}/36\text{hr}\sim 1300^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 更容易破裂。



4.1 $1100^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$

FE-SEM

圖 4.1(a) 為 $1100^{\circ}\text{C}/36$ 小時反應後介面之 SEM 背向散射電子影像 (BEI) 微觀結構圖，反應後鈦層厚度增加為 $46.76\ \mu\text{m}$ 。由於鈦與氧之親合力大，在 $1100^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 反應下，氧化鋯中之氧元素擴散至純鈦中使鈦固溶氧，鈦層於背向散射電子影像 (BEI) 明暗度相近。氧化層中散佈著一些孔洞，和高溫 $1200^{\circ}\text{C}/36\text{hr}\sim 1500^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 比較，與氧化鋯接觸介面較平整，圖 4.1(b) 為大倍率下 $1100^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 接合後與氧化鋯反應介面之背向散射電子影像 (BEI)，可觀察到鈦箔與氧化鋯接觸面於

1100°C/36hr反應後介面狀況，有少量亮點點分佈於鈦層介面處。利用EDS成分分析Ti、Zr、O三元素於鈦層之原子比例為，64.0 at.% Ti、34.54 at.% O及1.46 at.% Zr，由此比例推測鈦層為Ti₂O或α-Ti固溶氧，經過後續TEM鑑定結果可知鈦層為α-Ti(O, Zr)。

1100°C/36hr反應後，可發現鈦層厚度由30 μm增加至46.76 μm，由TEM及EDS分析結果發現，ZrO₂/Ti/ZrO₂經1100°C/36hr反應，鈦層為α-Ti(O, Zr)，圖4.31為Murray et. al. 研究提出之圖表[36]，結果指出，α-Ti之晶格常數隨著氧原子比例增加而增加，c軸可由未固溶氧之0.468nm增加至35at.% O時的0.484nm。在1100°C/36hr反應下，發現鈦層由純Ti轉變為α-Ti固溶氧，由文獻可知隨著氧原子固溶量增加，晶格常數隨之增加，因此氧化後鈦層總厚度增加。

TEM/EDS

圖4.2(a)為ZrO₂/Ti/ZrO₂於1100°C/36hr反應接合後之SEM背向散射電子影像(BEI)，本實驗將針對介面標示區域作進一步TEM分析。圖4.2(b)為標示區域的TEM明視野影像(BFI)，此區域可清楚看見鈦層與氧化鋯層之介面。鈦層部分與1200°C/36hr~1400°C/36hr多層結構不同，而氧化鋯部份晶粒大小約為0.4 μm。

圖 4.3(a)為 1100°C 36hr 反應溫度下，介面處之TEM明視野影像 (BFI)，而圖 4.3(b)為 t-ZrO_{2-x} 之EDS分析光譜，光譜中有Cu的peak為銅網的訊號，定量分析為 56.2 at.% Zr，38.8 at.% O及 1.9 at.% Ti。圖 4.3(c)為此區域之電子繞射圖形，zone axis為[110]。經鑑定為 tetragonal 結構之氧化鋯(t-ZrO_{2-x})。氧化鋯側所偵測到的Ti含量與鈦側偵測到之Zr含量皆在 3 at.%以下，可知Zr與Ti相互擴散現象並不明顯，但O大量擴散進入鈦層。此現象與WDS呈現結果一致，推測應為Ti的表面迅速固溶了許多O，鈦金屬表層形成一層氧化層，阻礙了Ti與Zr的擴散[20]。圖 4.3(d)為 α-Ti(O)之EDS分析光譜，定量分析為 62.0 at.% Ti，35.6 at.% O及 2.4 at.% Zr。圖 4.3(e)為此區域之電子繞射圖形，zone axis為[0001]。經SADP及EDS鑑定為HCP結構之 α-Ti(Zr, O)。由EDS顯示，Ti固溶了大量的O與少量的Zr，這是由於Ti與O親和力大，且O在 α-Ti中的擴散係數遠大於在ZrO₂中 [19, 37]，因此O容易擴散至鈦側造成 α-Ti(O)，而ZrO₂也因此缺氧形成ZrO_{2-x}。

4.2 1200°C/36hr

FE-SEM/EPMA

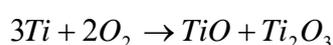
圖 4.4(a)為 1200°C/36 小時反應後介面之 SEM 背向散射電子影像

(BEI)，反應後鈦層厚度增加為 $50.26 \mu\text{m}$ ，鈦層出現左右對稱之三層，由鈦層與氧化鋯接觸面至中心分別為 I、II、III 區。區域 I 與區域 III 所呈現明暗相近，但區域 I 處，結構較為緻密，而區域 III 位於正中心，出現出許多裂痕。另一部份，II 區域之亮度明顯較 I、III 區高，根據 BEI 成像原理，原子序越大，背向散射電子強度越強；由於氧原子序比鈦小，因而含氧量較少區域之亮度較高，由於 EDS 結果顯示 II 區之鋯原子含量極低，因此可知，帶狀之區域 II 之氧含量比例降低，而鈦之比例增加。



$1200^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 接合條件之試片在鈦箔與氧化鋯接觸面的反應較 $1100^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 者大，反應後介面較不平整，且在氧化鋯側出現明亮度較低的暗點，其直徑大小皆小於 $0.3 \mu\text{m}$ ，且數量不多，圖 4.4(b) 為大倍率下觀察所得之 1200°C 接合溫度反應介面，可看見暗點分佈於氧化鋯側之情況。由後續分析可知此暗點為 TiO。

$1200^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 反應後，可發現鈦層厚度由 $30 \mu\text{m}$ 增加至 $50.26 \mu\text{m}$ ，由 TEM 及 EDS 分析結果發現， $\text{ZrO}_2/\text{Ti}/\text{ZrO}_2$ 經 $1200^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 反應，鈦層生成 Ti_2O_3 與 TiO，反應方程式為；



由文獻得知， α -Ti之密度為 4.5 g/cm^3 ，晶格常數 $a=0.295\text{nm}$ 、 $c=0.468\text{nm}$ ；而NaCl結構之TiO，其晶格常數(a)= 0.417nm ，密度為 4.9 g/cm^3 。 Al_2O_3 結構之 Ti_2O_3 ，其晶格常數 $a=0.514\text{nm}$ 、 $c=1.364\text{nm}$ ，密度為 4.6 g/cm^3 。Ti氧化後形成 Ti_2O_3 ，結構雖然與 α -Ti相為hcp結構，但 Ti_2O_3 之 c 軸大幅增加，幾乎已至 α -Ti ($c=0.468\text{nm}$)的三倍；而TiO為NaCl結構，體積亦較 α -Ti為大。綜合以上數據可說明，Ti氧化後形成TiO與 Ti_2O_3 ，整體之體積增加。

圖 4.5 為 $1200^\circ\text{C}/36$ 小時接合後以場發射電子微探儀(EPMA)之WDS量測介面Ti, Zr, O元素之分布圖，BEI影像中橫線為電子束掃描處，Ti, Zr, O三元素之分佈與BEI呈現結果相似，鈦層亦可由與氧化鋯之接觸面至中心區分為 I、II、III區域，EPMA結果區分之三區域與背向散射電子影像(BEI)之區域符合。由於氧與鈦之親合力大，純鈦皆氧化為鈦之氧化物。在 I 區部分，經WDS量測得知Ti、O、Zr原子百分比約為 31 at.% Ti, 68 at.% O, Zr含量非常少，經後續TEM與EDS分析可知為 Ti_2O_3 。但在 II 區中，Ti與O之比例改變，Ti比例增加而O之比例減少，至約 45 at.% Ti, 55 at.% O, 推測其為TiO。而在鈦層中心III區之Ti、O原子百分比約為 33:66。另外，實驗結果發現，鈦與鋯在介面處之交互擴散現象並不明顯，此應為O與Ti親和力大而大量固溶入Ti

中，在介面處形成了一層氧化層，阻礙了Ti與Zr的交互擴散[20]。

TEM/EDS

圖 4.6(a)為 1200°C/36hr 反應後 Zone I 區域於 BEI 影像中的相對位置，圖 4.6(b)為 Zone I 區域的 TEM 明視野影像，此區域可清楚看見鈦層與氧化鋯層之介面。鈦層部分呈現層狀結構，而氧化鋯部份晶粒大小約為 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

圖 4.7(a)為 1200°C/36 小時反應後，氧化鋯側介面處之 TEM 明視野影像(BFI)，而圖 4.7(b)為該區域之 EDS 分析光譜，定量分析為 38.75 at.% Zr，58.25 at.% O 及 3.02 at.% Y。圖 4.13(c)及圖 4.13(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis 分別為 [111] 及 [011]。經 SADP 及 EDS 鑑定為 tetragonal 結構之氧化鋯 ($t\text{-ZrO}_{2-x}$)，此時的氧化鋯為缺氧狀態，這是由於鈦對氧有非常高的親和力，因此氧化鋯會有部分氧固溶至鈦中，因而形成 ZrO_{2-x} 。擇區繞射圖中繞射點旁訊號較弱的點為超晶格點 (superlattice)，這是因為氧化鋯繞射不符合結構因子法則而產生。

圖 4.8(a)為 1200°C/36hr 反應下，鈦側介面處之 TEM 明視野影像

(BFI)，而圖 4.8(b)為該區域之EDS分析光譜，定量分析為 0.63 at.% Zr，42.1 at.% Ti及 57.27 at.% O。圖 4.8(c)及圖 4.8(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis分別為 $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 及 $[4\bar{8}43]$ 。經SADP及EDS鑑定為HCP結構之 Ti_2O_3 。

圖 4.9(a)為鈦側介面處之 TEM 明視野影像，而圖 4.9(b)為該區域之 EDS 分析光譜，定量分析為 45 at.% Ti 及 55 at.% O。圖 4.9(c)及圖 4.9(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis 分別為 $[011]$ 及 $[001]$ 。經 SADP 及 EDS 鑑定為 cubic 結構之 TiO。



分析結果發現，在鈦側部分反應現象與 1100°C/36hr 者較不相同，1100°C/36hr 反應後 O 擴散進入鈦側形成 α -Ti 固溶 O 的狀態。但在 1200°C/36hr 反應後鈦層氧化成 TiO 與 Ti_2O_3 。根據 Kofstad 等人的研究指出 [4]，鈦氧化過程會先產生固溶體，隨後才開始氧化。氧在鈦中最多可固溶至 34at.% O；隨著溫度升高，時間增長，Ti 固溶過多的 O，進而開始氧化。1100°C/36hr 反應時，反應溫度較低，鈦固溶了大量的氧，但 EDS 結果顯示 1100°C/36hr 反應後 O 的比例最多約在 34 at.% O，仍在固溶極限邊緣，因而產生 α -Ti(O)，而非形成氧化物。

(二)Zone II

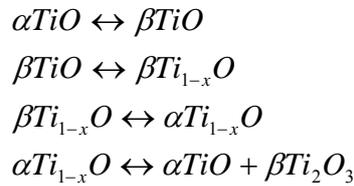
圖 4.11(a)為 1200°C/36hr 反應後 Zone II 區域於 BEI 影像中的相對位置，圖 4.11(b)為 Zone II 區域的 TEM 明視野影像(BFI)，發現鈦層明顯為層狀結構。

圖 4.12(a)為 1200°C/36hr 反應下，氧化鋯側介面處之 TEM 明視野影像(BFI)，而圖 4.12(b)為該區域之 EDS 分析光譜，定量分析為 41.72 at.% Ti 及 58.28 at.% O。圖 4.12(c)及圖 4.12(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis 分別為 $[\bar{2}4\bar{2}3]$ 及 $[5\bar{1}43]$ 。經 SADP 及 EDS 鑑定為 Ti_2O_3 。



Ti 在熱氧化狀況下會形成層狀的鈦氧化物，穩定的氧化物形式有 TiO_2 、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO 、 Ti_2O 。O 原子濃度、氧化溫度、時間都會決定層狀氧化物的形式[11]。一般 Ti 以 +2、+3、+4 價存在較為穩定，氧化物為 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 [33-35]，結構如圖 4.19 所示，而 1200°C/36hr 產生 TiO 與 Ti_2O_3 的原因可由 Ti-O 相圖(圖 4-10)解釋，當低溫相 α -Ti 隨著溫度升高，氧化鋯中 O 不斷擴散至鈦層中，則鈦層中 O 原子百分比漸增，當 O 原子比例到達 50% 以上時，在 1250°C 以上則形成 NaCl 結構之 γ -TiO，1250°C 以下形成 cubic 結構之 β -TiO，持溫後降溫，由相圖可知，當溫度降至 450°C 以下會形成 monoclinic 結構之 α -TiO

與 Al_2O_3 結構之 $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ ，其反應式如下。



本實驗觀察到的氧化物為NaCl結構之TiO，而非monoclinic相的 $\alpha\text{-TiO}$ 。產生cubic結構之TiO原因應是由於Ti與O空孔未呈序化排列的緣故。Andersson *et. al.* [33]與Leung *et. al.* [34]指出，完美之TiO結構為NaCl結構，如圖，但TiO結構仍須考慮Ti與O的空孔

(vacancies)，以 TiO_x 結構代表，x範圍由0.7至1.25。當結構為NaCl型式時，約有~15%的隨意排列之空孔 (random vacant sites) 位於Ti與O的次晶格位置(sublattices)，此時為NaCl結構。當空孔位置呈現序化 (ordered) 結構，每六單位晶格約少一Ti原子與O原子，TiO則轉變為monoclinic結構，monoclinic結構之TiO單位晶格具有5個Ti原子與5個O原子，以及Ti與O的空孔各一個，因而以 $(\text{Ti}_5\text{Va}_1)(\text{O}_5\text{Va}_1)$ 稱之，其空孔呈現序化(ordered)之現象，結構如圖 4.14。Chinmong Leung *et. al.* [34]的研究中還提到，利用壓力的施加，可促使monoclinic相的 $(\text{Ti}_5\text{Va}_1)(\text{O}_5\text{Va}_1)$ 轉變為NaCl結構之 $(\text{Ti}_1)(\text{O}_1)$ 。本實驗之TEM繞射圖形中並無發現因為空孔序化所造成訊號較弱的繞射點，以NaCl結構推算之晶格常數亦與 $a=4.29\text{\AA}$ 相近。

4.3 1300°C/36hr

FE-SEM/EPMA

圖 4.15(a)為 1300°C/36hr 反應後介面之 SEM 背向散射電子影像 (BEI)，反應後鈦層厚度增加為 47.06 μm ，鈦層厚度增加的原因與 1200°C/36hr 原因相同，都是由於生成 TiO 與 Ti₂O₃ 後晶體體積增加所致。鈦層出現左右對稱之三層，由鈦層與氧化鋁接觸面至中心分別為 I、II、III 區，形態與 1200°C 相近，區域 I 與區域 III 所呈現明暗相近，但 1200°C 接合溫度的試片在區域 I 處呈現較為緻密的結構，而 1300°C 接合溫度之 I 區與中心 III 區皆呈現許多裂痕。



1300°C/36hr 接合條件與 1100°C/36hr、1200°C/36hr 較明顯的不同是在氧化鋁側出現了許多在低倍率下就可清楚觀察到的暗點，經過後續 TEM 與 EDS 分析，得知其為 cubic 結構的 TiO。雖然 1200°C/36hr 反應後也會在介面處觀察到 TiO 的晶粒，但 1300°C 接合溫度產生之 TiO 晶粒尺寸較低溫時大，數量也較多，圖 4.15(b) 為大倍率之下，1300°C/36hr 接合條件反應介面之微觀結構 (BEI) 圖。圖中可以清楚看到介面處的暗點，相較於 1200°C 直徑不到 0.3 μm 的大小，此時的暗點都約在 0.5 μm 以上。

圖 4.16 為 1300°C/36 小時接合後以場發射電子微探儀(EPMA)之WDS量測介面Ti、Zr、O元素之分布圖，BEI影像中橫線為電子束掃描處，Ti、Zr、O三元素之分布變化亦符合BEI影像中三區域分布，鈦層亦可由與氧化鋯之接觸面至中心區分為 I、II、III 區域。在背向散射電子影像(BEI)中較明亮的帶狀區域符合EPMA結果中的 II 區域。和 1200°C 結果相近的是 I、III 區域，在 I 區域中，WDS之訂量分析結果為 0.5 at.% Zr、34 at.% Ti及 66 at.% O，由後續TEM、EDS分析結果可知其為Ti₂O₃。在 III 區域中，Zr原子含量更少，僅約在 0.1 at.%左右，幾乎偵測不到其訊號，而Ti:O之原子百分比約為 37 at.% Ti及 63 at.% O。在 II 區域，O原子比例明顯下降，Ti原子比例上升，至Ti:O比例約為 47:53，推測應為TiO。在 1300°C接合溫度下之白色帶狀區域與 1200°C比起來較窄，但與 1200°C/36hr反應之區域 II 一樣，推測成份皆為TiO。

TEM/EDS

圖 4.17 為ZrO₂/Ti/ZrO₂於 1300°C/36hr反應接合後Zone I 區域於BEI影像中之位置，圖 4.17(b)為Zone I 區域的TEM明視野影像(BFI)，此區域可清楚看見鈦層與氧化鋯層之介面。鈦層部分呈現層狀結構，而氧化鋯部份晶粒大小約為 0.55 μm。

圖 4.18(a)為 1300°C/36hr 接合條件下，氧化鋯側介面處之TEM明視野影像(BFI)，而圖 4.18(b)為該區域之EDS分析光譜，定量分析為 13.26 at.% Ti，26.18 at.% Zr及 60.56 at.% O。圖 4.18(c)及圖 4.18(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis分別為 $[\bar{1}13]$ 及 $[001]$ 。經SADP及EDS鑑定為cubic結構之氧化鋯(c-ZrO_{2-x})。由EDS分析光譜的結果顯示，此部分氧化鋯固溶了比其他區域更多的Ti，且其含量隨著遠離鈦側而降低。後續鑑定結果顯示，此晶粒周圍被TiO所包覆，又位於ZrO₂與Ti之交界處，因而固溶了更多的Ti。



圖 4.19(a)為 1300°C/36hr 接合條件下，氧化鋯側介面處之TEM明視野影像(BFI)，而圖 4.19(b)為箭頭所指出的區域之EDS分析光譜，定量分析為 0.16 at.% Ti，52.38 at.% Zr及 47.46 at.% O。圖 4.19(c)及圖 4.19(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis分別為 $[111]$ 及 $[110]$ 。經SADP及EDS鑑定為tetragonal結構之氧化鋯(t-ZrO_{2-x})。

圖 4.20(a)為 1300°C/36hr 接合條件下，氧化鋯側介面處之TEM明視野影像(BFI)，圖 4.20(b)為箭頭所指出的區域之EDS分析光譜，定量分析為 46.87 at.% Ti，0.6 at.% Zr及 52.53 at.% O。圖 4.20(c)及圖 4.20(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis分別為 $[011]$ 及

[012]。經 SADP 及 EDS 鑑定為 cubic 結構之 TiO。

圖 4. 21(a)為 1300°C/36hr 接合條件下，氧化鋯側介面處之 TEM 明視野影像(BFI)，而圖 4. 21(b)為該區域之 EDS 分析光譜，定量分析為 45. 20 at. % Ti，0. 12 at. % Zr 及 54. 68 at. % O。圖 4. 21(c)及圖 4. 21(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis 分別為 [001] 及 $[\bar{1}12]$ 。經 SADP 及 EDS 鑑定為 cubic 結構之 TiO。此 TiO 的晶粒位於氧化鋯晶粒之間，而非與介面接觸，推測是由於 Ti 沿著晶界擴散進入氧化鋯中，進一步與 ZrO₂ 所提供的氧反應形成 TiO。



冷卻後鈦層形成 cubic 結構之 TiO 與 Al₂O₃ 結構之 Ti₂O₃，反應與 1200°C /36hr 相近，形成原因可由相圖(圖 4. 10)說明，可見上一節 1200°C /36hr 反應之討論。

在氧化鋯側出現的 cubic ZrO₂ 為氧化鋯之高溫相，冷卻時應由 cubic 相轉變為 tetragonal 與 monoclinic 相。根據 Domagala et al. [30] 所述，在非平衡狀態下冷卻，會造成氧化鋯中的 Zr/O 值改變(即缺氧)，抑制了 cubic 相變為 tetragonal 相，故形成 c-ZrO₂。根據 Lin and Lin [31] 所述，Ti 與 ZrO₂ 在高溫擴散反應後，ZrO₂ 會因缺氧而形成

ZrO_{2-x}，並在冷卻過程中析出 α -Zr(O)及cubic相之ZrO₂。但在本實驗中因為Ti箔厚度僅有 30 μ m，因此ZrO₂缺氧狀況並不如Ti塊材明顯，只發現c-ZrO_{2-x}與t-ZrO_{2-x}存在於ZrO₂側。

此外，在 1300°C/36hr 氧化鋯側介面出現了TiO包圍c-ZrO₂的現象，cubic ZrO₂為氧化鋯之高溫相，冷卻時應由cubic相轉變為tetragonal與monoclinic相，推測其出現的原因是因為在高溫下，Ti在ZrO₂中會沿著能量較低的晶界擴散[32]，靠近介面之氧化鋯會被Ti所包圍，ZrO₂晶粒中的O逐漸溶入Ti中，ZrO₂缺氧造成氧化鋯中的Zr/O值改變，抑制了cubic ZrO₂轉變為tetragonal ZrO₂，因此可在介面處觀察到c-ZrO₂。而外圍的鈦因為周圍的氧化鋯提供的充足的O來源，Ti固溶大量的O後，則開始氧化，形成TiO，TiO形成機制見圖 4.31。

圖 4.22(a)為 1300°C/36hr 反應下，鈦側介面處之TEM明視野影像(BFI)，而圖 4.22(b)為該區域之EDS分析光譜，定量分析為 40.34 at.% Ti，1.19 at.% Zr及 58.47 at.% O。圖 4.22(c)及圖 4.22(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis分別為 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 及 $[1\bar{1}00]$ 。經SADP及EDS鑑定為HCP結構之Ti₂O₃。由明視野影像可觀察到Ti₂O₃的生形成貌為層狀，因此在繞射圖形中也可以發現繞射點並非正圓，這是因為形狀效

應所引致的亮點延伸。1300°C/36hr反應後鈦側生成物與1200°C/36hr時相同，為TiO與Ti₂O₃，生成原因可由相圖(圖4.10)說明。

圖4.23(a)為1300°C/36hr反應後Zone II區域於BEI影像中的相對位置，圖4.23(b)為Zone II區域的明視野影像，此區域觀察到鈦層仍以層狀結構為主。

圖4.24(a)為1300°C/36hr接合條件下，鈦層內層狀結構之TEM明視野影像(BFI)，圖4.24(b)為該區域之EDS分析光譜，定量分析為38.2 at.% Ti及61.8 at.% O。圖4.24(c)及圖4.24(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis分別為 $[1\bar{1}00]$ 及 $[1\bar{2}1\bar{3}]$ 。經SADP及EDS鑑定為HCP相之Ti₂O₃結構。在此pattern可以發現許多超晶格(supperlattice)所產生的訊號較弱的點，這是由於相變化過程中氧原子排列產生了ordered的現象，導致繞射不符合結構因子法則所致。

圖4.25(a)為1300°C/36hr接合條件下，鈦層內之TEM明視野影像(BFI)，圖4.25(b)為箭頭所指出的區域之EDS分析光譜，定量分析為55.74 at.% Ti，0.06 at.% Zr及44.2 at.% O；圖4.25(c)及圖4.25(d)為此區域之電子繞射圖形，zone axis分別為 $[011]$ 及 $[001]$ 。

經 SADP 及 EDS 鑑定為 cubic 相之氧化鈦(TiO)結構。

4.4 1400°C/36hr

FE-SEM

圖 4.26(a)為 1400°C，36 小時反應後介面之SEM背向散射電子影像 (BEI)，反應後鈦層厚度增加為 52.63 μm ，反應後鈦層與氧化鋯介面較低溫不平整，顯見其反應較低溫更為劇烈，但此溫度的鈦層出現許多孔洞與裂縫，造成介面易裂易脆，與許多文獻所述相符。許多文獻都指出，雖然高溫反應較為劇烈，但Ti與ZrO₂之間的殘留應力卻會因為反應溫度增高或持溫時間增長而增加，Ti形成硬、脆的氧化物，造成接合介面強度大幅減低[4-6, 14, 19, 21-22]。圖 4.26(b)為大倍率下 1400°C/36 小時反應後介面，在背向散射電子影像(BEI)中可觀察到介面變的十分不平整，且ZrO₂與Ti界面出現了一層與ZrO₂將較明暗度較低的一層，推測應為高溫時Ti擴散進ZrO₂的量較多，而鈦原子序較低，造成此區域較暗。

TEM/EDS

圖 4.27(a)為ZrO₂/Ti/ZrO₂於 1400°C/36hr反應接合後之背向散射電子影像(BEI)，本實驗將針對介面方框處區域作進一步TEM分析。圖

4. 27(b)為方框處的TEM明視野影像(BFI)，此區域可清楚看見鈦層與氧化鋯層之介面。鈦層部分並未與 1200°C/36hr、1300°C/36hr一樣呈現層狀結構。

圖 4. 28(a)為 1400°C/36hr 反應接合後，鈦側介面處之 TEM 明視野影像(BFI)，而圖 4. 28(b)為 TiO 之電子繞射圖形，zone axis 為[111]。經 SADP 及 EDS 鑑定為 cubic 結構之 TiO。圖 4. 28(c)為 TiO 之 EDS 分析光譜，定量分析為 56.42 at.% Ti，0.28 at.% Zr 及 42.3 at.% O。圖 4. 28(d)為 t-ZrO_{2-x}之電子繞射圖形，zone axis 為[011]。經 SADP 及 EDS 鑑定為 tetragonal 結構之 t-ZrO_{2-x}。圖 4. 28(e)為 t-ZrO_{2-x}之 EDS 分析光譜，定量分析為 7.26 at.% Ti，43.17 at.% Zr，47.54 at.% O 及 2.03 at.% Y。

4.5 1500°C/36hr

FE-SEM

圖 4. 29(a)為 1500°C，36 小時反應後介面之 SEM 背向散射電子影像 (BEI)，反應後鈦層厚度增加為 44.57 μm，反應後氧化鋯與鈦層之介面與 1100°C-1400°C 者相較，變的十分不平整，在介面氧化鋯側出現許多小孔洞，此應為 kirkendall voids，這是一種固態介面間原

子移動造成的孔洞現象，主要是 Zr 與 O 擴散於鈦中較鈦擴散於陶瓷快，因此易造成空孔形成。kirkendall voids 的形成與溫度有很大的關係，溫度越高會增加原子活動的能量，生成速度越快。在 1500 °C/36hr 反應後鈦層中也和 1400 °C/36hr 試片一樣出現許多孔洞與裂縫。圖 4.29(b) 為大倍率之下 1500 °C/36 小時反應後介面之背向散射電子影像(BEI)，與 1400 °C/36hr 反應結果相近。

4.6 與Bulk Ti/ZrO₂反應比較

將本實驗結果與ZrO₂熱壓接合鈦塊材結果相比較，如表 4.1。Lin and Lin[25-28]的研究指出，Ti與ZrO₂擴散偶以熱壓法經高溫(1300 °C 以上)，發現接近介面處的鈦側固溶大量的Zr元素(約 25-30at%)，冷卻後並未轉變為 α -Ti，而是轉變為orthorhombic結構之 β' -Ti(Zr, O)。此外，Ti與ZrO₂擴散偶以熱壓法發現Ti₂ZrO從 α -Ti 中析出是由於高溫時Zr與O固溶於 α -Ti(Zr, O)中並達飽和，冷卻時由於 α -Ti固容量降低，因而造成Ti₂ZrO的析出。但在本實驗中，因為鈦本身氧化行為更為顯著，鈦表面在高溫形成了一層氧化層，因而阻礙了Zr與Ti的互相擴散[20]，因此並未於鈦層中發現 β' -Ti(Zr, O) 與Ti₂ZrO的出現。而是出現鈦之氧化物Ti₂O₃與TiO。

根據Lin and Lin[31]所述，Ti與ZrO₂在高溫擴散反應後，ZrO₂會因缺氧而形成ZrO_{2-x}，並在冷卻過程中析出 α -Zr(O)及cubic相之ZrO₂。但在本實驗中因為Ti箔厚度僅有30 μ m，因此ZrO₂缺氧狀況並不如Ti塊材明顯，且Zr與Ti交互擴散並不明顯，鈦側與氧化鋯側所偵測到的Zr、Ti固溶現象皆不如熱壓擴散顯著。只發現c-ZrO_{2-x}與t-ZrO_{2-x}存在於ZrO₂側。



第五章 結論

1. 以鈦箔接合氧化鋯以 1200°C/36hr、1300°C/36hr 反應較佳，1400°C/36hr、1500°C/36hr 雖然反應劇烈，但鈦層產生許多孔洞與裂縫。
2. 由於鈦箔僅有 30 μm ，1100°C/36hr~1500°C/36hr 反應後，大量的 O 進入 Ti 中造成表面氧化，因此 Ti 與 Zr 的交互擴散並不明顯，實驗結果發現，利用鈦箔接合氧化鋯的反應中鈦的氧化為主要反應。
3. $\text{ZrO}_2/\text{Ti}/\text{ZrO}_2$ 經 1100°C/36hr 反應後，氧化鋯測沒有明顯的反應，經 TEM 鑑定為 tetragonal 相之氧化鋯 ($t\text{-ZrO}_2$)；鈦側所觀察到的為 $\alpha\text{-Ti(O, Zr)}$ 。
4. $\text{ZrO}_2/\text{Ti}/\text{ZrO}_2$ 經 1200°C/36hr 與 1300°C/36hr 反應後，在氧化鋯側因為 Ti 沿晶界擴散，並與周圍氧化鋯提供之氧反應，在 ZrO_2 側出現了 TiO 晶粒，1300°C/36hr 出現之 TiO 晶粒較 1200°C/36hr 多。經 TEM 鑑定發現 1200°C/36hr 與 1300°C/36hr 反應之氧化鋯側皆有 tetragonal 相之氧化鋯 ($t\text{-ZrO}_2$)；1300°C/36hr 時，氧化鋯側還出現高溫 cubic 相之氧化鋯 ($c\text{-ZrO}_2$)。在鈦側，觀察到層狀之 Al_2O_3 結構 Ti_2O_3 與 NaCl 結構之 TiO。
5. $\text{ZrO}_2/\text{Ti}/\text{ZrO}_2$ 經 1400°C/36hr、1500°C/36hr 反應後，因反應較為劇

烈，反應介面與 $1100^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ ~ $1300^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 相比較不平整，鈦層孔洞與裂縫因殘留應力增大而增多。TEM鑑定發現 $1400^{\circ}\text{C}/36\text{hr}$ 反應後鈦層為TiO，氧化鋯側為tetragonal相之氧化鋯($t\text{-ZrO}_2$)。



參考文獻

- [1] G. M. Wolten, “Diffusion phase transformation in zirconia and hafnia,” J. Am. Ceram. Soc. 46 [9] 418-422 (1963).
- [2] R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, “Ceramics Steel,” Nature (London), 258, 703-704 (1975).
- [3] I. I. Kornilov, A. P. Brynza, N. G. Boriskina and M. N. Zabrodskaya: Zashchi. Metall. 9 (1973) 77-79.
- [4] P. Kofstad, K. Hauffe and H. Kjollesdal: Acta Chem. Scand. 12 (1958) 259.
- [5] A. E. Jenkins: J. Inst. Met. 82 (1953-54) 213-221
- [6] J. E. Lopes Gomes and A. M. Huntz: Oxid. Met. 14 (1980) 249-261
- [7] G. Bertrand, K. Jarraya and J. M. Chaix: Oxide. Met. 21 1-19(1983).
- [8] C. Coddet, A. M. Chaze and G. Beranger: J. Mat. Sci. 22 (1987) 2969-2974.
- [9] G. Welsch and W. Bunk, “Deformation and 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).

- [10] D. V. Igator, M. S. Model, L. F. Sokyriansy and A. Y. Shinyaev, "Parameters of Oxygen Diffusion in Alpha and Beta-form of Titanium," Bri. Ceram. Soc. 40[11], 363-373(1957).
- [11] R. Padma, K. Ramkumar, M. Satyam, "Growth of titanium oxide overlayers by thermal oxidation of titanium," Journal of Marterials Science 23 (1988) 1591-1597.
- [12] Michael L. Santella "A Review of Techniques for joining Advanced Ceramics" , CERAMIC BULLETIN, Vol. 74[6], 947-954(1992)
- [13] D. Sciti, A. Bellosi and L. Esposito, "Bonding of zirconia to supper alloy with the active brazing technique," Journal of European Ceramic Socity 21(2001) 45-52.
- [14] W. B. Hanson, K. I. Ironside and J.A. Fernie, "Active Metal Brazing of Zirconia," Acta mater. 48 (2000) 4673-4676.
- [15] K. Takaki, Y. Takada, M. Itagaki, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, S. Ohshima, K. Oyama, I. Takahashi, T. Kuwashima, "Compact system for ceramics joining using explosive

interlayer metal foil,” IEEE, Volume , Issue , 30 June–3 July (2002) 567–570.

[16] S. Turan, Ina A. Bucklow and E. Robert Wallach, “Capacitor-Discharge Joining of Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., 82[5]1242–48 (1999).

[17] T. V. Shevchuk, I. D. Dubovetskii, V. S. Nesmikh and V. V. Statsenko, “Effect of Interlayer Composition on Structure and Properties of Discharge-Pause Welded Joints in Nitride Ceramics,” unpublished work.

[18] J. Zhu, A. Kamiya, T. Yamada, W. Shi, K. Naganuma and K. Mukai, “Surface tension, wettability and reactivity of molten titanium in Ti/yttria-stabilized zirconia system,” Materials Science and Engineering A327 (2002) 117–127.

[19] Santella M L, and Park, J. J, “Brazing Titanium Vapor-coated Zirconia.” Welding Journal(miami). Vol. 72, no. 4, pp. 165–72. (1993).

[20] A. J. Moorhead and Kim, HYOUN-EE, “Oxidation Behavior of Titanium-containing Brazing Filler Metals.” Journal of Marterials Science. Vol. 26, pp. 4067–4075. 1 Aug. 1991.

- [21] H. Hao, Y. Wang, Z. Jin and X. Wang, "Joining of Zirconia Ceramic to Stainless and to Itself Using $\text{Ag}_{57}\text{Cu}_{38}\text{Ti}_5$ Filler Metal," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[8], 2157-60 (1995).
- [22] W. Weise, W. Malikowski, H. Krappitz "Wetting and strength properties of ceramic to metal joints brazed with filler metals depending on brazing condition and joint geometry." *Joining Ceramic, Glass and Metal*,
- [23] R. Ruh, "Reactions of Zirconia and Titanium at Elevated Temperature, " *J. Am. Ceram. Soc.*, 46[7], p301-307 (1963).
- [24] R. Ruh and H. J. Garrett, "Nonstoichiometry of ZrO_2 and its relation to Tetragonal-Cubic Inversion in ZrO_2 " *J. Am. Ceram. Soc.*, 50[5], p257-261(1967).
- [25] K. L. Lin and C. C. Lin, " Ti_2ZrO Phases Formed in the Titanium and Zirconia Interface After Reaction at 1550°C ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [5] 1268 - 1272 (2005).
- [26] K. L. Lin and C. C. Lin, "Zirconia-Related Phases in the Zirconia/Titanium Diffusion Couple After Annealing at $1100^\circ - 1550^\circ\text{C}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [10] 2928 - 2934 (2005).
- [27] K. L. Lin and C. C. Lin, "Microstructural Evolution and

Formation Mechanism of the Interface between Titanium and Zirconia Annealed at 1550°C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.

[28] K. L. Lin and C. C. Lin, “Temperature Dependence of the Interfacial Reaction between Titanium and Zirconia Annealed between 1100° and 1550°C,” submitted to *Acta Mater.* (2005).

[29] J. S. Morya and J. Soria, “Black Color in Partically Stabilized Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 66, No. 1, 23–27(1983).

[30] R. F. Domagala, S. R. Lyon, R. Ruh, “The Pseudobinary Ti-ZrO₂,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 56[11], 584–587(1973).

[31] 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).

[32] D.A. Porter, K. E. Easterling, Neison Thornes Ltd, United Kindom, 1992. 2001.

[33] D.A. Andersson, P.A. Korzhavyi and B. Johansson,

“Thermodynamics of structure vacancies in titanium monoxide from first-principles calculations,” *Physical Review B* 71, 144101(2006).

[34] Chinmong Leung, Philip B. Allen, Renata M. Wentzcovitch,
“First-principles study of titanium oxides,” Physical Review
B Vol. 54, No. 11(1996).

[35] Carmen Sousa and Francesc Illas, “Ion-covalent
transiyion in Titanium Oxides” Physical Review B Vol. 50,
No. 19(1994).

[36] Murray, J.L. and Wreidt, H. A. “Phase Diagram of Binary
Titanium Alloys,” ed. J. L. Murray, ASM International (1987)

[37] R.L. Saha, T. K. Nandy, R. D. K. Misra and K. T. Jacob,
Bull. Mater. Sci. 12[5] 418-493(1989).

