

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

利用銀銅基鐸料接合氧化鋯與純鈦之介面微觀結構及  
其反應機構

**Interfacial structure and reaction mechanism of the  
ZrO<sub>2</sub>/Ti joint brazed with Ag-Cu filler metal**

研究生：羅國駿

指導教授：林健正 博士

中華民國九十六年七月

利用銀銅基鐸料接合氧化鋯與純鈦之介面微觀結構及  
其反應機構

Interfacial structure and reaction mechanism of the  
ZrO<sub>2</sub>/Ti joint brazed with Ag-Cu filler metal

研究生：羅國駿

Student：Guo-Jyun Luo

指導教授：林健正

Advisor：Chien-Cheng Lin

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

A Thesis

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 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

# 利用銀銅基鋁料接合氧化鋁與純鈦之介面微觀結構及其反應機構

研究生：羅國駿 指導教授：林健正

國立交通大學材料科學與工程研究所

## 摘要

本實驗以重量百分比68.8%Ag-26.7%Cu-4.5%Ti的銀銅基鋁料作為氧化鋁與純鈦硬鋁接合的填充材料，並利用SEM/EDS、TEM/EDS來分析鑑定各介面在不同製程條件下擴散反應後之微觀結構及趨勢。實驗結果主要區分為三部份：(1)Ti/Ag-Cu基鋁料接合介面會生成連續的 $\text{Cu}_x\text{Ti}_y$ 相，經由SEM/EDS元素分析其組成結構依序為 $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{CuTi}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ 和 $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；(2)Ag-Cu基鋁料區會隨硬鋁持溫時間的增加，銅與鈦原子會往氧化鋁與純鈦擴散，以致本身留下很大的富銀區；(3) $\text{ZrO}_2$ /Ag-Cu基鋁料接合介面會生成單層或雙層的 $\text{TiO}_x$ ，而 $\text{TiO}_x$ 為 $\text{TiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 或其它結構的鈦氧化合物，除此之外，還有 $\text{Cu}_x\text{Ti}_y$ 相緊鄰此鈦氧層，其組成結構有 $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{CuTi}$ 。為了進一步瞭解氧化鋁及純鈦分別對於鋁料在接合過程的影響，以及鋁料本身內部微觀結構隨溫度的變化，又相繼做了純Ag-Cu基鋁料的熱製程、氧化鋁對氧化鋁以及純鈦對純鈦的硬鋁接合製程作為對照組。最後在判定試片反應前後原始介面的相對位置上，純鈦側利用凹槽實驗來分析判別，其結果為在反應層 $\text{CuTi}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ 間的介面處，而在氧化鋁側則利用氧化鋁自身脫氧前後顏色上的變化，加上藉由SEM/EDS分析鈦、氧原子在介面處的濃度，判斷其擴散機制主要為氧原子進入鋁料中進而反應形成鈦氧相，因此判斷原始介面位於鈦氧反應層和氧化鋁間的介面處。

# Interfacial structure and reaction mechanism of the $\text{ZrO}_2/\text{Ti}$ joint brazed with Ag-Cu filler metal

Student : Guo-Jyun Luo      Advisor : Chien-Cheng Lin

Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

$\text{ZrO}_2$  and pure titanium were joined by active brazing with 68.8%Ag-26.7% Cu-4.5%Ti(wt.%) filler, the microstructure and reaction tendency on different brazing condition were investigated by SEM/EDS、TEM/EDS. The results were divided into three parts : (1)The continual  $\text{Cu}_x\text{Ti}_y$  phases were formed at Ti/Ag-Cu based filler interface, which the components analyzed by SEM/EDS are  $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{CuTi}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  and  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ . (2)With increasing the brazing time, Cu and Ti atoms in Ag-Cu based filler were diffused toward  $\text{ZrO}_2$  and pure titanium, it caused the area of Ag-rich phase in Ag-Cu based filler increases. (3)The single or double layers of  $\text{TiO}_x$  were formed at  $\text{ZrO}_2/\text{Ag-Cu}$  based filler interface, the structure of  $\text{TiO}_x$  is  $\text{TiO}$ 、 $\text{TiO}_2$  or other Ti-O compounds, aside from, the  $\text{Cu}_x\text{Ti}_y$  were formed close near by  $\text{TiO}_x$  layers, their components mainly are  $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{CuTi}$ . In order to further understand the effect of  $\text{ZrO}_2$  and pure titanium on filler metal during brazing process, and the variation of fillers metal of interior microstructure with different brazing temperature and time. Therefore, it's important to design various experimental process of pure Ag-Cu based filler and brazing joint of  $\text{ZrO}_2/\text{Fillers}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{Fillers}/\text{Ti}$  to be the contrast group. Finally, the original interface between Ti/Filler metals was determined by the notch experiment, and the results of the original interface were shown between  $\text{CuTi}$  layer and  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  layer. At the  $\text{ZrO}_2$  side, observing darkening effect of the zirconia , and measured the concentrations of Ti、O atoms at interface by

SEM/EDS, therefore, the mechanism of diffusion is oxygen atoms entering the filler and forming Ti-O phase, thereby the original face at  $\text{ZrO}_2$  side is about between at Ti-O reaction layer and zirconia.



## 致謝

兩年的碩士生涯，轉眼間即將結束而邁入另一個人生的階段，回首昨日種種，不論是做實驗時與同學天南地北的閒聊紓解苦悶、發現問題或遇到瓶頸時與學長們的討論、一起看球賽替王建民加油時的熱鬧場景，或者閒暇時的打鬧鬥嘴等，許多畫面仍然清晰在腦海中浮現，而實驗室裡每一位同學和學長正是編織成這一幕幕難忘片段所不可或缺的要角，感謝有他們讓自己的生活更加精采。也因為有林昆霖學長和邱家祥學長在專業知識上的傾囊相授；魏伸紘學長起初的引領，確立了研究方向；張耀文學長和柯宏達學長分享生活中的經驗；顏寧瑤對實驗室大大小小的事情的打理；蕭鎮基在最後時刻一起趕工寫論文，還有其他材料系同學在實驗上提供的幫助，以及爸媽在求學過程中的支持，讓大大小小的問題得以解決，也讓論文能夠順利完成，此外更感謝林健正老師不論在研究或做人處事上的啟發和鼓勵，周振嘉老師與林坤豐學長口試時對於論文所提出的想法、建議，都讓自己的研究和論文更加完整，謝謝。

# 目錄

頁次

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
致謝 .....	IV
目錄 .....	V
表目錄 .....	VIII
圖目錄 .....	IX
第一章 前言 .....	1
第二章 原理及文獻回顧 .....	5
2.1 氧化鋯 .....	5
2.2 鈦與鈦合金 .....	6
2.3 接合技術 .....	7
第三章 實驗步驟 .....	10
3.1 實驗材料之製備 .....	10
3.1.1 氧化鋯 .....	10
3.1.2 純鈦 .....	11
3.1.3 填充金屬(Filler Metals) .....	11
3.2 實驗設備 .....	11

3.2.1 管型爐(Tube Furnace).....	11
3.3 硬銲接合製程 .....	12
3.4 介面試片的製備 .....	13
3.4.1 SEM 試片 .....	13
3.4.2 TEM 試片 .....	14
3.5 分析儀器 .....	15
3.5.1 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀 .....	15
3.5.2 穿透式電子顯微鏡與能量散佈分析儀 .....	15
第四章 結果與討論 .....	16
4.1 掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)分析 .....	16
4.1.1 純鈦/銀銅基銲料/氧化鋯之接合 .....	16
4.1.2 銀銅基銲料之燒結 .....	24
4.1.3 氧化鋯與銀銅基銲料之接合 .....	25
4.1.4 純鈦與銀銅基銲料之接合 .....	26
4.1.5 原始介面之鑑定 .....	29
4.2 反應趨勢及生成機制 .....	33
4.2.1 反應趨勢.....	33
4.2.2 生成機制.....	35
4.3 穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)分析結果 .....	40



第五章 結論 .....	43
參考文獻 .....	45



## 表目錄

表 2.1	氧化鋯的三種晶相的結構資料.....	49
表 3.1	實驗製成條件.....	50
表 4.1	純鈦/氧化鋯經 900°C/6 min 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表.....	51
表 4.2	純鈦/氧化鋯經 900°C/1 hr 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表.....	51
表 4.3	純鈦/氧化鋯經 950°C/6 min 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表.....	52
表 4.4	純鈦/氧化鋯經 950°C/12 min 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表.....	52
表 4.5	純鈦/氧化鋯經 950°C/30 min 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表.....	53
表 4.6	純鈦/氧化鋯經 950°C/1 hr 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表.....	53
表 4.7	純鈦/氧化鋯各製程條件形成相之對照表.....	54
表 4.8	純銀銅基鋸料燒結 SEM/EDS 之成份表.....	55

## 圖目錄

圖 2.1 典型氧化鋁與其它氧化物的相圖，選擇不同的成分可得到三種不同的微結構.....	56
圖 3.1 實驗流程圖 .....	57
圖 3.2 (a) 接合示意圖；(b) 以雙面膠帶固定其側邊；(c) 以鎢鋼製成的夾具及石墨墊片隔開固定；(d) 完成圖 .....	58
圖 3.3 試片製備之前置作業，冷鑲埋及 SEM 與 TEM 之試片切取尺寸 .....	59
圖 3.4 TEM 試片製備之前置作業，(a) 以 AB 膠黏附於銅環上；(b) 將試片凸出的部分去除；(c) 完成圖 .....	60
圖 4.1 純鈦/氧化鋁經 900°C/6 min 硬鉲接合之 BEI 微觀組織，由左至右分為鈦側區、鉲料區和氧化鋁側區，其中 A - $\text{CuTi}_2$ ；B、F - $\text{CuTi}$ ；C、H - $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D、G - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E - Ag rich；I - $\text{Cu}_2\text{Ti}$ ；J - $\text{TiO}_2$ 。 .....	61
圖 4.2 900°C 分別持溫(a) 6 min；(b) 30 min 氧化鋁側介面處的放大圖，當時間由 6 分鐘增加為 30 分鐘後，鈦氧反應層由單層 J 成長為雙層 J、L，其中 J - $\text{TiO}_2$ ；L - $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ，鈦、氧原子數比隨遠離氧化鋁側而增加。 .....	62
圖 4.3 (a) 純鈦/氧化鋁經 900°C/1 hr 硬鉲接合之 BEI 微觀組織，當	

時間增加 H、G 分布寬度縮減且部分與氧化鋯側反應層相連接，而氧化鋯介面處的銅鈦相增加為兩層(I 轉變為 I、K)，其中 A、F、H、K -  $\text{CuTi}_2$ ；B、I -  $\text{CuTi}$ ；C -  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D、G -  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E - Ag rich；J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{TiO}$ ；(b) 氧化鋯介面反應層之放大圖 ..... 63

圖 4.4 (a) 純鈦/氧化鋯經  $900^\circ\text{C}/6\text{ hr}$  硬鉲接合之 BEI 微觀組織，鈦側介面處僅有兩層的反應相，且中間部分完全被富銀相所佔據，氧化鋯側則完全破裂，其中 A -  $\text{CuTi}_2$ ；B -  $\text{CuTi}$ ；E - Ag rich；M -  $\text{CuTi}_x$ ；(b) 純鈦內部及介面反應層之放大圖 ..... 64

圖 4.5 (a) 純鈦/氧化鋯經  $950^\circ\text{C}/6\text{ min}$  硬鉲接合之 BEI 微觀組織，其中 A、K -  $\text{CuTi}_2$ ；B、F、I -  $\text{CuTi}$ ；C、H -  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D、G -  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E - Ag rich；J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{Ti}_3\text{O}_2$ ；(b) 氧化鋯介面反應層之放大圖 ..... 65

圖 4.6 純鈦/氧化鋯經  $950^\circ\text{C}/12\text{ min}$  硬鉲接合之 BEI 微觀組織，中間 F 區由 6 分鐘的散狀轉變為細長條狀，而純鈦裡則有針狀結構的出現，其中 A、K、F -  $\text{CuTi}_2$ ；B、I -  $\text{CuTi}$ ；C、H -  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D、G -  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E - Ag rich；J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ；M -  $\text{CuTi}_x$  ..... 66

圖 4.7 純鈦/氧化鋯經  $950^\circ\text{C}/30\text{ min}$  硬鉲接合之 BEI 微觀組織，中間 F 區變為稀疏的點狀分布，而 G、H 由短時間的塊狀轉變成

長條狀，且氧化鋯側銅鈦相由兩層 I、K 減少為一層 I，其中

A -  $\text{CuTi}_2$ ；B、F、H、I -  $\text{CuTi}$ ；C -  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D、G -  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E

- Ag rich；J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ；M -  $\text{CuTi}_x$  ..... 67

圖 4.8 純鈦/氧化鋯經  $950^\circ\text{C}/1\text{ hr}$  硬鉚接合之 BEI 微觀組織，中間完

全呈現出較亮的富銀區，其中 A -  $\text{CuTi}_2$ ；B、I -  $\text{CuTi}$ ；C -

$\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D -  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E - Ag rich；J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{TiO}$ ；M -  $\text{CuTi}_x$ ..... 68

圖 4.9 純鈦/氧化鋯經  $950^\circ\text{C}/12\text{ hr}$  硬鉚接合純鈦側之 BEI 微觀組織，

在介面的反應層由四層轉變為兩層，其中 A -  $\text{CuTi}_2$ ；B、I -

$\text{CuTi}$ ；M -  $\text{CuTi}_x$  ..... 69

圖 4.10  $900^\circ\text{C}/1\text{ hr}$  純銀銅基鉚料燒結之 BEI 微觀組織，鉚料中鈦原

子存在的區域會形成銅鈦化合物，其中 A、B 為共晶相區；C

-  $\text{CuTi}$  ..... 70

圖 4.11 (a) Ag-Cu 二元相圖；(b) Ag-Cu-Ti 三元相圖 ..... 71

圖 4.12 (a)、(b)  $900^\circ\text{C}/30\text{ min}$ ；(c)  $900^\circ\text{C}/6\text{ hr}$ ；(d)  $950^\circ\text{C}/30\text{ min}$ ；(e)

$950^\circ\text{C}/6\text{ hr}$  氧化鋯與氧化鋯硬鉚接合之 BEI 微觀組織，其中

A -  $\text{TiO}_x$ ；B - Cu-rich；C - Ag-rich；D -  $\text{CuTi}$  ..... 72

圖 4.13 (a)  $900^\circ\text{C}/30\text{ min}$ ；(b)  $900^\circ\text{C}/6\text{ hr}$ ；(c)  $950^\circ\text{C}/30\text{ min}$ ；(d)  $900^\circ\text{C}/6$

hr 純鈦與純鈦硬鉚接合之 BEI 微觀組織，其中 A、D、F -

$\text{CuTi}_2$ ；B、E -  $\text{CuTi}$ ；C - Ag-rich；G - Ti-rich；H -  $\text{CuTi}_x$ ..... 73

圖 4.14	(a) 熱處理前的原始介面示意圖；(b) 填充鉕料經過硬鉕接合製程後的外觀形貌.....	74
圖 4.15	純鈦側介面處的原子擴散反應及原始介面示意圖.....	75
圖 4.16	凹槽熱製程，純鈦側介面處的原子擴散反應及原始介面示意圖.....	76
圖 4.17	凹槽熱製程(a) 780°C/6 min；(b) 790°C/6 min 純鈦對氧化鋁硬鉕接合之 BEI 微觀組織.....	77
圖 4.18	(a) 凹槽熱製程 785°C/6 min 純鈦對氧化鋁硬鉕接合之 BEI 微觀組織；(b) 圖 a 的局部放大示意圖.....	78
圖 4.19	氧化鋁側介面處的原子擴散反應及原始介面示意圖.....	79
圖 4.20	純鈦對氧化鋁經過硬鉕接合製程後之原始介面示意圖，此為 950°C/1 hr 的製程條件.....	80
圖 4.21	Ellingham diagram，由圖中可以比較出鈦元素之氧化活性明顯大於銅和銀.....	81
圖 4.22	純鈦對氧化鋁硬鉕接合其內部各原子之擴散及反應趨勢.....	82
圖 4.23	純鈦對氧化鋁硬鉕接合其內部各原子之濃度對距離隨持溫時間的 擴散曲線圖及達穩態時生成相的示意圖，其中縱軸為濃度；橫軸為距離.....	83
圖 4.24	(a) Cu-Ti 二元相圖；(b) Ti-O 二元相圖.....	84

圖 4.25	Ag-Cu-Ti 三元相圖及各溫度的反應式 .....	85
圖 4.26	接合介面濃度對距離的擴散示意圖，900°C 猶如「擴散控制成長」；950°C 如同「介面控制成長」， $t_1$ 、 $t_2$ ：持溫時間， $t_2 > t_1$ ..	86
圖 4.27	(a) 純鈦及內部針狀結構之 BFI；(b) $\alpha$ -Ti 和 $\text{CuTi}_2$ 之 SADP， Z.A. = $[100]_{\alpha\text{-Ti}} // [100]_{\text{CuTi}_2}$ ，其中 $\text{CuTi}_2$ 的晶格常數 $a$ 為 2.968 $\text{\AA}$ ； $c$ 為 10.91 $\text{\AA}$ .....	87
圖 4.28	(a) 純鈦側三反應層(I、II、III)之 BFI；(b) $\text{CuTi}_2$ (區域 I)之 EDS 光譜圖；(c) $\text{CuTi}_2$ (區域 I)之 SADP，Z.A. = $[100]$ ；(d) $\text{CuTi}_2$ (區 域 I)之 SADP，Z.A. = $[\bar{9}31]$ .....	88
圖 4.29	(a) $\text{CuTi}$ (圖 4.28(a)區域 II)之 EDS 光譜圖；(b) $\text{CuTi}$ (區域 II) 之 SADP，Z.A. = $[001]$ ，其中晶格常數 $a$ 為 3.114 $\text{\AA}$ ； $c$ 為 2.749 $\text{\AA}$ .....	89
圖 4.30	(a) $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ (圖 4.28(a)區域 III)之 EDS 光譜圖；(b) $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ (區域 III) 之 SADP，Z.A. = $[001]$ ；(c) $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ (區域 III)之 SADP，Z.A. = $[55\bar{3}]$ ， 其中晶格常數 $a$ 為 3.218 $\text{\AA}$ ； $c$ 為 14.235 $\text{\AA}$ .....	90

## 第一章 前言

現代精密陶瓷由於具有耐高溫、耐磨耗及耐腐蝕等特性，以及其他特殊的物理功能，已逐漸成為近代工程最具發展潛力之材料，然而對於大型尺寸或較外形複雜的物件，在製造上無法一體成形，而必須將不同的零組件加以接合為成品，因此僅能製作較簡單的形狀，再加以接合而成，所以有單一結構體卻由不同種類的陶瓷組合而成，以上均須藉助陶瓷接合技術，而目前陶瓷對陶瓷的接合技術，主要仍需藉由外加金屬中間層材料來完成[1]。

陶瓷材料雖然具有許多優異性能，但是在某些功能上仍然無法與金屬材料相比，例如導電性、導熱性及韌性等，以近年來備受重視的陶瓷渦輪而言，其葉片雖可由氮化矽等精密陶瓷製成，但其渦輪軸由於須承受強大扭力，一般均仍以金屬材料製成。因此陶瓷與金屬的接合技術為未來精密陶瓷應用領域的關鍵問題[2]。

氧化物在陶瓷工業應用中佔了主要的地位，儘管氧化鋁是較普遍被使用的結構性陶瓷，但另一種氧化物「氧化鋯」正逐漸地被引起興趣及注意。氧化鋯改變了在以往陶瓷易碎的觀念，而具有較高的破裂韌性，特別在溫度低於 300°C 時( $K_{IC}$  15-20 MPa  $m^{1/2}$ )，另外會隨溫度的增加為良好的離子導體，此外，氧化鋯的其他性質，如與鋼鐵較相近的熱膨脹係數和較低的摩



差係數，加上同樣具有其他陶瓷所擁有的高強度、高硬度、耐高溫及高化學安定性等性質，基於這些理由而被廣泛的應用在各種領域，如鋼鐵業中金屬線的抽拉模具、切割和機械工具、氧感測器以及燃料電池等[3]。

如同大多數的陶瓷材料，氧化鋯在製造大型或形狀複雜的物件時有其困難度，以及需要較昂貴的費用，因此必須藉由陶瓷對陶瓷本身或陶瓷對金屬的接合來克服這項缺點，但因為氧化鋯本身不會有沿晶玻璃相的形成，所以在接合製成前傳統的金屬化處理如 1950 年代 Nolte 與 Spurck 所發展成功之鉬錳法，對氧化鋯而言並不適用。但可以利用活性金屬易與氧反應的特性，使用活性金屬作為硬鋸接合的填充材料，讓氧化物陶瓷表面的潤濕性大為改善，其中添加少量活性元素鈦，成分比例接近共晶點的銀銅合金為最常被使用作為硬鋸接合的填充材料，因其在各種不同陶瓷對陶瓷或陶瓷對金屬的接合中，能得到較好的接合效果及較高的強度[4-11]，因此本實驗選用重量百分比 68.8%Ag-26.7%Cu-4.5%Ti 合金箔片作為硬鋸的填充材料。

一般而言，陶瓷材料屬於脆性材質，其結合方式主要為離子鍵及共價鍵，熱膨脹係數極低；而金屬材料屬於韌性材質，具有塑性變形特性，其結合方式為金屬鍵，且熱膨脹係數較陶瓷材料為高；此兩種不同性質的材質加

以接合後，其接合介面會成為一極度非均質化的轉換區，此介面性質較一般單一材質的介面性質複雜，包括介面鍵結及構造、成分擴散反應、中間相形成、熱膨脹差異、彈性變形差異等，而此陶瓷與金屬接合強度即由此複雜的介面現象所決定。由於鈦和氧化鋯有相近的熱膨脹係數，氧化鋯約為  $10 \times 10^{-6}$ ；鈦約為  $11 \times 10^{-6}$ ，因此在接合時所產生的內應力不大，使其有較好的接合強度[12]。

鈦本身為一種質輕、密度低及熔點高的金屬，具有較佳的耐蝕性，而且鈦的比重介於鐵鋁之間；熱膨脹係數比銅小；比強度比銅高，此外藉由添加其它元素及變形處理，可大幅提高其強度，加上與生物的相容性佳，因此為最佳的結構材料之一，也基於上述的優良性質，被廣泛應用於各項工業，諸如航太工業的渦輪引擎壓縮段葉片、化學工業的耐腐蝕材料、醫療工業的人工骨骼、汽車工業的零組件及民生工業的日常用具，例如眼鏡、自行車零件、運動器材、球拍、高爾夫球頭及裝飾品等，另外在高科技及國防工業上同樣也有許多的應用，例如超導體、火箭、新式飛彈、潛艇及飛機用零件[13]。

在氧化鋯與純鈦或氧化鋯與氧化鋯自身的活性填料硬鉲接合研究上，先前有 Hanson *et al.* 分析持溫時間及加熱溫度對氧化鋯在接合介面處外觀顏色

的改變關係；還有 Smorygo *et al.* 利用掃描式電子顯微鏡(SEM)和能量散佈分析儀(EDS)觀察微觀結構，並解釋分析反應介面的微觀結構。然而，大部分的文獻均只對反應介面作初步的 SEM、EDS 及 X 光繞射儀(XRD)分析解釋，並未深入探討各個反應相的結構，也未進一步了解加熱溫度與持溫時間對中間鋅料反應的影響及變化趨勢，還有在反應前後接合原始介面的改變都是令人感興趣及值得探討的課題。

本實驗訂定了不同的製成條件，除了利用上述的分析儀器，還加上穿透式電子顯微鏡及能量散佈分析儀(TEM/EDS)來判定生成的反應相，並依據各組所觀察到的反應結果推論其反應趨勢，此外，也分別從巨觀和微觀的角度設計不同的實驗來鑑定反應後原始介面的所在。

## 第二章 原理及文獻回顧

### 2.1 氧化鋯

氧化鋯是由 Hussak[14]在 1892 年於巴西發現的，其以天然礦物斜鋯石存在，這種豐富的礦物通常含 80~90%的氧化鋯和如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等它種氧化物。氧化鋯大約佔地殼成分的 0.02~0.03%，所以不屬於稀有元素。在第一次世界大戰時，德國人首先將它應用在耐火磚方面，目前，氧化鋯已有更多的應用層面。



氧化鋯具有三種同素異構體(Polymorphs)：單斜晶(Monoclinic)、正方晶(Tetragonal)、立方晶(Cubic)。表 2.1 列出三種晶體的結構資料[15]，在室溫時的結構為單斜晶相，溫度升高至 1170°C 會由單斜晶相轉變為正方晶相，升至 2370°C 再由正方晶相轉變為立方晶相，於 2680°C 融解為液相。而由正方晶相轉變為單斜晶相時的體積變化很大，產生的應力或應變常會導致整體材料的粉碎，若加入一些像  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  等不同價電位數的陽離子的氧化物，做為安定劑(stabilizer)，可以抑制正方晶之相變化，形成立方穩定氧化鋯(cubic stabilized zirconia, CSZ)或部分安定氧化鋯(partially stabilized zirconia, PSZ)。完全安定氧化鋯完全抑制立方到正方以及正方到單斜的相變化，維持螢石結構(Fluorite)的立方相，而使立方晶相在低

溫下穩定的材料，稱為立方穩定氧化鋯(CSZ)。此種立方相穩定合金氧化物，實際上是把相變化的轉換溫度移到較低的溫度。因此，調整穩定劑的含量可以只抑制一部分的相變化，製造出同時具有立方相和單斜晶相或正方晶相混合的微結構，這些材料被稱為部分穩定氧化鋯(PSZ)，其具有比 CSZ 更加的熱震抵抗力，圖 2.1 為氧化鋯與其它氧化物的相圖[15]。

## 2.2 鈦與鈦合金[16-19]

鈦金屬是地殼中藏量第四豐富的金屬，僅次於鋁、鐵和鎂，在地殼表面含量約有 0.6%，為週期表上第 4 週期 IV-a 族原子序 22 的過度金屬，原子量為 47.9，比重約  $4.51\text{gm/cm}^3$ ，介於鋁( $2.7\text{ gm/cm}^3$ )及鐵( $7.8\text{ gm/cm}^3$ )之間。除此之外，鈦為一種具有同素異構物轉變的材料，在  $882^\circ\text{C}$  以下為六方最密堆積結構(Hexagonal closed-packed, HCP)；在  $882^\circ\text{C}$  以上是體心立方結構(Body-center cubic, BCC)，此種  $\alpha$  相轉變為  $\beta$  相的轉換溫度稱為  $\beta$ -transus。

純鈦的活性相當大，添加不同的合金元素所形成的鈦合金有不同的物理與機械性質。大致上主要可以分為四類：(1)商業純淨(cp)級，此種純鈦的主要優點為抗腐蝕性佳，但是其強度較差。(2) $\alpha$  或近  $\alpha$  相合金，其中加入鋁、鎳等會形成  $\beta$ -偏析型( $\beta$ -peritectoid)；加入氮、氧及碳等非金屬會形成偏晶型(Monotectic)，以上均是最常見的  $\alpha$  相穩定元素，即會增加  $\alpha$  相到  $\beta$  相的相

變化溫度，此種合金有良好的抗高溫潛變性及焊接性，但是較不易鍛造。(3) $\beta$ 相合金，其中加入鈇、鉬等會形成 $\beta$ -同晶型( $\beta$ -isomorphous)；加入銅、猛、鉻、鐵、鎳等會形成 $\beta$ -共析型( $\beta$ -eutectoid)，以上元素均能降低 $\alpha$ 相到 $\beta$ 相的相變化溫度，其鍛造性佳，但是密度較高且韌性及抗潛變性差。(4) $\alpha$ 、 $\beta$ 混和相合金，此類合金含有 $\alpha$ 相及 $\beta$ 相穩定元素，此種合金可經由固溶時效處理來增加強度。

## 2.3 接合技術

對於陶瓷對陶瓷及陶瓷對金屬的接合，一般可分為固態接合(Solid state Bonding)及熔銲(Fusion Welding)，此兩種接合方法均包含有外加填充材料(Filler Materials)及無外加填充材料。

固態接合法是利用固態擴散原理使材料在其熔點以下藉著加壓加溫自然的接合，由於是在材料熔點以下進行接合，所以可適用於高溫，而此接合可直接進行或中間夾以金屬層，但直接的固態接合對於陶瓷對陶瓷而言，一般無法避免接合介面的孔洞產生。而夾層金屬以活性金屬的 Nb、Hf、Zr、Ni 或 Ti 為主，其熔點較高，適合高溫需要，此外，這些金屬的熱膨脹係數均與陶瓷相近，可以緩和因陶瓷與金屬熱膨脹係數差異所造成的熱應力問題。



無填充材料的熔銲法普遍用於一般金屬的接合，此法對於陶瓷對陶瓷或陶瓷對金屬的接合上即為困難，目前大部分僅適用於氧化物陶瓷，如氧化鋁。熔銲法接合主要是將母材接合處局部熔化，但僅限於具液相區的陶瓷，對於不具液相區的陶瓷，無法直接進行陶瓷／陶瓷熔銲，但可藉著加熱熔化銲道附近的金屬材質部位，來進行陶瓷／金屬熔接，此外，不論對於陶瓷／陶瓷或陶瓷／金屬的熔接均須將陶瓷預熱，以避免局部加熱造成脆裂。由上述可知，因為考慮到陶瓷材料的高熔點，必須使用高功率的熔接熱源，其中以雷射束銲接最為常用。



在外加中間填充材料的鎔焊部分，中間材料可使用化學黏著劑，亦即為黏著法(Adhesive Bonding)，其中黏著劑可以劃分成有機類，如環氧樹脂系與醋酸乙烯系，和無機類，如矽酸鹽系與磷酸鹽系，但是，此法無法承受高溫且長時間使用有老化現象的發生。因此可使用填充金屬(Filler Metal)銲法替代，此為利用填充金屬的熔融及再凝固而使陶瓷／陶瓷或陶瓷／金屬達到接合目的，此法依填充金屬熔點的高低可以分為液相線溫度低於 450°C 的軟銲(Soldering)及高於 450°C 的硬銲(Brazing)法，軟銲法使用 Pb-Sn-Zn-Sb 合金系及 In 或 In 合金系，硬銲法則包括銅基合金、銀基合金、鎳基合金等，但由於此熔融填充金屬對陶瓷表面的潤濕性(Wetting)極差，通常必須先將待接合的陶瓷材料表面進行金屬化處理(Metallization)，因為此處理程序複雜

費時，可使用有添加活性金屬的填料來取代並直接進行接合，此是利用活性填料中的活性元素與陶瓷表面產生化學反應而增加熔融的填料在反應生成物上的潤濕能力[20]，使接合更加方便，也更符合工業上的需要。此外，由於硬鐸法為在較高溫的條件下進行，和軟鐸相比對周圍的氣氛更加敏感，更容易受到影響而使實驗結果有所誤差，所以盡可能將製成在真空環境或惰性氣體中進行，期可達到較佳的效果。





### 第三章 實驗步驟

本實驗是將氧化鋯與純鈦以硬焊的方式接合，研究介面反應，實驗流程如圖 3.1 所示，以下將介紹實驗材料之製備、實驗設備、硬焊接合製程及分析儀器。

#### 3.1 實驗材料之製備

##### 3.1.1 氧化鋯

將深黑色、缺氧之氧化鋯( $\text{ZrO}_{2-x}$ )塊材置於長形的坩鍋內，一併放入 CM 高溫爐中，加熱至  $1400^{\circ}\text{C}$ ，最後會形成白色之 1:2 當量比氧化鋯(stoichiometric zirconia)，再以慢速切割機(Low Speed Saw, ISOMET BUEHLER)及鑽石刀片將此塊材  $7 \times 4 \times 1.5 \text{ mm}$  尺寸之長方形試片。

首先以  $45 \text{ }\mu\text{m}$  之鑽石盤和自動研磨機(Minmet, Model 1000, BUEHLER)研磨，使試片上下表面平整，之後依序用 15、6、3、1  $\mu\text{m}$  的鑽石砂紙研磨單一表面，即接合面，使之光亮無刮痕，完畢後放入裝有丙酮之燒杯中，利用超音波洗淨機震盪 20 分鐘，最後再以去離子水(DI Water)沖洗表面，待表面油漬等殘留物去除後即完成。

### 3.1.2 純鈦

將塊狀的純鈦以慢速切割機及鑽石刀片切割成  $7 \times 4 \times 1.5$  mm 尺寸之長方形試片。首先用 400 號數之砂紙研磨，使試片上下表面平整，之後依序用 600、1200 及 2000 號數之砂紙研磨接合面，接著依序以  $1\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$  之氧化鋁粉進行拋光，完畢後放入裝有丙酮之燒杯中，利用超音波震盪機震盪 20 分鐘，最後再以去離子水沖洗表面，待表面油漬等殘留物去除後即完成。

### 3.1.3 填充金屬(Filler Metals)

實驗中以重量百分比 68.8%Ag-26.7%Cu-4.5%Ti 合金箔片作為硬鋅的填充材料，其厚度為  $50\mu\text{m}$ ；固相線(solidus)溫度為  $780^{\circ}\text{C}$ ；液相線(liquidus)溫度為  $900^{\circ}\text{C}$ 。

首先將箔片剪裁成  $7 \times 4$  mm 尺寸的長方形片，同樣放入裝有丙酮之燒杯中，利用超音波震盪機震盪 20 分鐘後再以去離子水沖洗表面，待表面油漬等殘留物去除後即完成。

## 3.2 實驗設備

### 3.2.1 管型爐(Tube Furnace)

本實驗用的硬鋅設備為管型加熱爐。爐體利用加熱棒加熱，最大溫度可升

至 1500°C，其中放置基材的槍管以氧化鋁製成，並外接有氫氣瓶及真空幫浦(GVD-050A, Oil Rotary Vacuum Pump)，使硬鉲製程維持在高度惰性氣體的環境下進行，以避免高溫時基材及硬鉲填料與空氣發生化學反應。

### 3.3 硬焊接合製程

將剪裁、清洗完成的硬鉲填料薄片置於製備好的氧化鋁和純鈦之間，先以雙面膠帶固定其側邊，再以鎢鋼製成的夾具固定之，並將雙面膠帶撕去，其中試片上下分別以石墨墊片將試片與夾具隔開，如圖 3.2 所示，最後推入加熱爐的槍體中，抽真空並通入一大氣壓氫氣，連續重複三次使其內部充滿氫氣後開始加熱。除了氧化鋁對純鈦的硬鉲接合外，也進行氧化鋁對氧化鋁、純鈦對純鈦的硬鉲接合作為對照組，製程與上述相同。

實驗中以 5°C/min 的速度升溫及降溫，加熱溫度的選擇，開始先以填充合金固、液相線的溫度為依據，選擇 780°C 和 900°C，再觀察兩組溫度的實驗結果來訂定其他溫度；而持溫時間的選擇，受限於加熱爐的設定條件，只能選擇以 6 min 為倍數的持溫時間，即 6、12、18、24 min，餘此類推，在加熱溫度 780°C 中，因為此溫度為鉲料的固相線，只有極少部分會呈現熔融態，考量到接合的效果，所以選用較長時效的 1 hr 和 6 hr 作為持溫時間，而在液相線的 900°C，開始則先選擇最短的持溫時間 6 min 和一組較長的持

溫時間 1 hr，再觀察兩組持溫時間的實驗結果來訂定其他時間，表 3.1 為全部選擇的加熱溫度和持溫時間。最後降溫冷卻至室溫 25°C 後即可將試片取出。

### 3.4 介面試片的製備

為防止接合完成的試片在切取介面過程中分離，必須將試片進行冷鑲埋的步驟，所選取的鑲埋液為 Fast Cure Epoxy (Resin & Hardener)。首先將適量的合成樹脂(Resin)倒入紙杯中再滴入硬化劑(Hardener)，其中合成樹脂和硬化劑容積比為二十比一，攪拌後倒入圓形模具中，再將試片置入，等待一天後即可取出，最後將鑲埋好的試片利用慢速切割機切割成平整的橫截面，進而分別製作 SEM 和 TEM 之試片。如圖 3.3 所示。

#### 3.4.1 SEM 試片

SEM 試片尺寸為 4 x 3 x 2 mm，依基材不同選擇適當的研磨程序。

##### (a) 氧化鋁與純鈦接合

接合的介面則依序以 1200 號數、6  $\mu\text{m}$ 、2000 號數、3  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  的砂紙和鑽石砂紙交替研磨，之後依序用 1  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉進行拋光，最後以清水拋洗約 2~3 分鐘，完畢後同樣用丙酮和去離子水沖洗、拭乾後即完成。

### (b) 氧化鋁與氧化鋁接合

接合的介面依序用 15、6、3、1  $\mu\text{m}$  的鑽石砂紙研磨，使表面平整光亮無刮痕，之後依序用 1  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$  氧化鋁粉的拋光，最後再以清水拋洗約 2~3 分鐘，完畢後用丙酮和去離子水沖洗、拭乾後即完成。

### (c) 純鈦與純鈦接合

接合的介面則依序用 600、1200 及 2000 號數的砂紙研磨，之後依序用 1  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$  的氧化鋁粉進行拋光，最後以清水拋洗約 2~3 分鐘，完畢後用丙酮和去離子水沖洗、拭乾後即完成。



### 3.4.2 TEM 試片

TEM 試片尺寸為 3 x 2 x 1 mm，先以 AB 膠將試片黏附於銅環上，利用 15  $\mu\text{m}$  的鑽石砂紙將試片凸出銅環的部分去除，並磨至氧化鋁側呈半透明的狀態，厚度約 80  $\mu\text{m}$  以下，如圖 3.4 所示。之後利用渦穴研磨機(Dimple grinder, Gatan Model 656)在介面處磨出一圓形的小凹槽，最後放入 PIPS (PRECISION ION POLISHING SYSTEM, Gatan Model 691)機台中製作薄區後即完成。

### 3.5 分析儀器

#### 3.5.1 掃描式電子顯微鏡與能量散佈分析儀

利用熱場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL Model JSM-6500F)及背向散設電子分析儀(Backscattering Electron Instrument, BEI)，觀察接合介面的微觀組織，並以能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)初步鑑定各形成相的組成元素，因試片本身導電性較差且周圍以鑲埋樹脂包裹著，所以必須先將鑲埋樹脂用銅膠包覆，再利用離子鍍金機在試片表面上鍍一層鉑(Pt)，增加其導電性，以得到較佳的圖像。其中鍍金機的設定電流為 20 mA，濺鍍時間為 90 秒。



#### 3.5.2 穿透式電子顯微鏡與能量散佈分析儀

利用穿透式電子顯微鏡 (Model 2000Fx, JEOL, Tokyo, Japan) 進行微觀結構鑑定，以明視野像(Bright Field Image, BFI)觀測試片之介面微觀結構，利用擇區繞射圖(Selection Area Diffraction Pattern, SADP)判別晶體結構及能量散佈分析儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 分析各元素組成。



## 第四章 結果與討論

### 4.1 掃描式電子顯微鏡(SEM/EDS)分析

#### 4.1.1 純鈦/銀銅基鋁料/氧化鋁之接合

在升溫至 780°C 的製程中，由於此溫度為銀銅基鋁料的固相線溫度，剛好是固態與熔融態的轉換溫度，因此在鋁料的黏滯性較高，連帶使得兩側介面的接合效果受到影響，尤其在氧化鋁側的部分，不論是 1 小時或 6 小時持溫時間的試片均無法承受 SEM 試片製備的前置作業，造成氧化鋁與鋁料的接合面整個崩離分開；而在純鈦側的部分，因為此側如同金屬對金屬的融接，接合效果相對較好，但對於 SEM 試片的製備，介面處依然很容易分離開。所以考量接合強度的問題，在此對固相線至液相線之間的溫度範圍就不加以探討，直接對液相線和其上的溫度做研究分析。

##### (a) 接合溫度 900°C

圖 4.1 為試片經過 900°C/6 min 接合處理後，所得到微觀結構的背向散射電子影像(BEI)，分成三大區域，由左至右分為鈦側區、鋁料區和氧化鋁側區。靠近鈦側區有明顯的四層，分別標示為 A、B、C、D，最靠近鈦側的 A 層厚度較薄，另外 B、C、D 三層厚度則相當，由表 4.1 所示 SEM/EDS 的分析結果，各層的銀原子含量很少，介於 1.69 與 2.02 at%之間，A 層銅鈦原

子含量分別為 33.58 和 64.73 at%，比值接近一比二，所以推測此層結構為  $\text{CuTi}_2$ ，依此類推另外三層所屬的結構分別為 B 層： $\text{CuTi}$ (48.75at%Cu-48.92at%Ti)、C 層： $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ (57.59at%Cu-41.06at%Ti)、D 層： $\text{Cu}_4\text{Ti}$ (75.83at%Cu-22.15at%Ti)，由此分析結果可以看出，鈦原子對銅原子的相對百分比隨距離鈦側越遠而有明顯的減少。鋅料區的部份，左側較亮的區域為基底(E 區)，其上有較暗的區域(F 區)，此寬度約介於 1 至 2  $\mu\text{m}$  之間；而右側則以條狀的分布(G、H 區)為主，分布範圍很廣泛。左邊明亮基底經由 SEM/EDS 的分析為富銀相，銀原子含量達 79.22 at%，而其上 F 區分布為  $\text{CuTi}$ (48.25at%Cu-48.98at%Ti)；在右邊條狀分布的區域由內而外分成兩個不同的區塊，經 SEM/EDS 分析結果，內部 H 區： $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ (57.70at%Cu-40.06at%Ti)，外圍 G 區： $\text{Cu}_4\text{Ti}$ (77.70at%Cu-19.95at%Ti)，顯示鈦與銅的相對百分比由內而外減少，在對比上可以明顯看出內部的區塊對比較暗，而外圍的部份對比較亮，此因為前者含有較多的鈦原子，鈦的原子序較小(47)，後者含有較多的銅原子，銅的原子序較大(67)。氧化鋯側區的部份呈現明亮對比稍微不同的 I、J 兩層，此可由圖 4.2(a)的放大圖明顯看出，經由 SEM/EDS 的初步分析結果 I 層為  $\text{Cu}_2\text{Ti}$ (62.11at%Cu-30.81at%Ti)；J 層為  $\text{TiO}_2$ (29.64at%Ti-70.36at%O)，其中 I 層和 J 層的厚度均很薄，至多約略為 1  $\mu\text{m}$ ，甚至部分區段僅有鈦氧相的結構，而無緊鄰的銅鈦層出現，其可能的原因為當製程溫度較低及持溫時間



較短時，鋅料流動的均勻性不佳所致。

接著觀察比較持溫時間延長後，其內部微觀結構的變化，首先當接合時間增加為 12 分鐘時，和 6 分鐘相比較，微觀結構上並無太大的改變，同樣可以分為 A 到 J 共 10 種不同的反應相。而當時間再作些微的增加至 30 分鐘時，在氧化鋯側介面處，多了一層鈦氧相的反應層(L)，如圖 4.2(b)所示，經由 SEM/EDS 的分析，鈦和氧原子的含量分別為 38.72 及 61.27 at%，因此初步推論此相為  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ，和鄰接氧化鋯側的 J 層  $\text{TiO}_2$  相比，其鈦、氧原子數比隨遠離氧化鋯側而增加，而在其它生成相上均與經 6、12 分鐘接合處理的試片相同。



圖 4.3(a)與(b)分別為經  $900^\circ\text{C}/1\text{ hr}$  接合處理後的 BEI 結果及氧化鋯介面處反應層的放大圖，與先前較短持溫時間的結果相比，在鋅料靠近氧化鋯側的部份有明顯的變化，原先短時間裡獨立存在於鋅料內且分布範圍寬廣的條狀 G、H 銅鈦相，其寬度明顯減少且部份與氧化鋯介面處的銅鈦反應層(I、K)相連接，而在對於緊鄰鈦氧相(L)的銅鈦層，也由短時間的一層(I)變為兩層(I、K)。表 4.2 為各相 SEM/EDS 的分析結果，由此可以初步推測 I 層為  $\text{CuTi}$  和 K 層為  $\text{CuTi}_2$ ，其中鈦與銅的含量比愈接近氧化鋯而減少，此與鈦氧層的鈦與氧含量比有著相反的趨勢。

圖 4.4(a)與(b)分別為 900°C/6 hr 的 BEI 結果及純鈦內部生成相(M)的放大圖，結構有顯著的變化，首先分析鈦側區的部份，其微觀結構會由四層減少為二層，此兩層的結構分別為 A 層： $\text{CuTi}_2$ (61.80at%Cu-31.78at%Ti)和 B 層： $\text{CuTi}$ (46.69at%Cu-43.87at%Ti)，即反應層在持溫到達一特定時間後，較短持溫時間出現的 C 層之  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  及 D 層之  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  就會消失，除此之外，在 6 小時中也可以發現在 A 層  $\text{CuTi}_2$  的左側有寬度小於 1  $\mu\text{m}$  針狀的顯微組織 (M)均勻分布在純鈦側裡，其分布範圍長度約在 35~40  $\mu\text{m}$ ，如放大圖所示，由於條紋的寬度不到 1  $\mu\text{m}$ ，此大小對於 SEM/EDS 的分析技術尚無法精確判定，只能粗略的判斷假設為銅鈦化合物，待由 TEM 分析技術做進一步的判斷。在鋁料區的部份，原先在較短持溫時間中觀察到的銅鈦化合物，均消失不見，所以較亮的富銀區基底會完全填滿整個鋁料區。最後在氧化鋁側的部分，其氧化鋁側的接合強度隨持溫時間的增加明顯降低，導致於在製備 SEM 試片時，承受不住砂紙研磨時所產生的應力而碎裂，所以在此就不列入討論比較。

#### (b) 接合溫度 950°C

首先對 950°C 五個持溫時間做相互的比較，圖 4.5、4.6、4.7 和 4.8 分別為各製程條件下所得到的 SEM/BEI 結果。表 4.3、4.4、4.5、4.6 則為 EDS 元素成分分析不同相的原子百分比結果，將五個不同的持溫時間同樣由左至右

劃分成鈦側區、鋁料區和氧化鋁側區比較其微觀結構的變化趨勢。

在鈦側區，持溫時間最短的 6 分鐘到最長的 6 小時五個溫度均可區分為 A、B、C、D 四層，而相對的結構均為 A 層： $\text{CuTi}_2$ 、B 層： $\text{CuTi}$ 、C 層： $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ 、D 層： $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 。在鈦側區，當持溫時間超過 12 分鐘時，在 A 層  $\text{CuTi}_2$  的左側出現寬度小於  $1\text{ }\mu\text{m}$  的針狀顯微組織(M)，分布範圍長約  $10\text{ }\mu\text{m}$ ，此和  $900^\circ\text{C}$  一樣初步假定為銅鈦化合物，待由 TEM 分析技術做進一步的判斷，而當持溫時間增長為 30 分鐘，部分鈦側區域依然有針狀的結構，範圍約  $6\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，但是當時間延長至 1 小時，其範圍由原來約  $10\text{ }\mu\text{m}$  增長至  $35\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ ，而持溫時間 6 小時的分布範圍則超過了  $40\text{ }\mu\text{m}$ ，由此可推得此針狀結構會隨持溫時間的增加有顯著的增長。

在鋁料區的部份，劃分為較亮的富銀區基底(E)和其上較黑的銅鈦相區(F、G、H)，當持溫時間由 6 分鐘增加到 12 分鐘時，左側 F 區明顯由大範圍的帶狀分布轉變為細長條狀，而時間再延長至 30 分鐘，細長條狀分布變成少許分散的微小區塊，最後當時間增加到 1 及 6 小時，此銅鈦相區(F)幾乎完全消失；在右側 G、H 的部份，在開始較短的持溫時間 6 和 12 分鐘均呈現大範圍的獨立塊狀，但是增長為 30 分鐘後，此區域由塊狀變為長條狀，分布的寬度大幅縮減且右側些許部分與氧化鋁側的銅鈦反應層相連接，當時

間再增加到 1 及 6 小時，結果和左側 F 區一樣幾乎完全消失；也由於左右兩側的反應區均會隨著持溫時間的延長而逐漸消失，所以富銀區基底含蓋的範圍也逐漸擴大，在持溫 1 小時以上，鋅料中間均為富銀區。

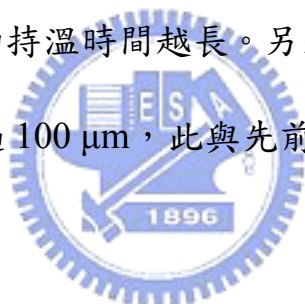
在氧化鋁側的部分，分成鈦氧相和銅鈦相兩種不同的微觀結構來分析比較，開始在最短的兩個持溫時間 6 和 12 分鐘均出現四層的反應相，兩層為銅鈦化合物(I、K)；另外兩層為鈦氧化合物(J、L)，當時間延長至 30 分鐘及 1 小時，銅鈦相區由兩層 I、K 減少為一層 I，而在鈦氧相區依然為兩層，最後當持溫時間增至 6 小時，此時和加熱溫度 900°C 的情形一樣，其氧化鋁側的接合強度明顯降低，以致在製備 SEM 試片時承受不了砂紙研磨時所產生的應力而碎裂，所以在此就不列入比較。

#### (c) 製成溫度 900°C 與 950°C 之比較

表 4.7 為兩個製程溫度五個持溫時間各區域形成相的對照表，在鈦側區，兩個溫度之間最大的差異為純鈦內部類似針狀的銅鈦化合物結構的形成時間，在 900°C 的製程中，持溫時間在一小時以內都沒有此結構的生成，而在 950°C 的製程中，持溫 12 分鐘即有針狀結構的產生，並隨著時間的增加其分布範圍也跟著變大，由此可以初步判定針狀結構的形成原因為鋅料內部的銅原子擴散進入純鈦側與鈦原子反應而成，所以在較低的鋅料液相線溫

度 900°C 需要較長的持溫時間才會有針狀的形成，而在較高溫度的 950°C 其擴散效應較顯著，所以形成針狀結構所需要的時間較短。

除此之外，在 900°C/6 hr 接合中，純鈦側介面處的反應層會由四層縮減為兩層，而在 950°C/6 hr 依然為四層，但是在 950°C 中將持溫時間增至更長的 12 小時，結果如圖 4.9 所示，可以明顯發現僅僅只有兩層的結構出現，分別為 A 層：CuTi<sub>2</sub> 和 B 層：CuTi，此與 900°C/6 hr 的結果相同，對此可以知道 CuTi<sub>2</sub> 和 CuTi 兩相為持溫時間高於液相線 900°C 時的穩定相，且在越高的溫度到達最終穩定相所需的持溫時間越長。另外持溫 12 小時鈦側裡的針狀結構，其分布範圍已經超過 100 μm，此與先前的討論結果相符合。




鋅料區的部份，此區域在兩個溫度有著相同的變化趨勢，均為左右兩側的銅鈦相會隨著持溫時間的增長而消失，較亮的富銀區基底因此填滿整個中間區域，而主要的差別在於消失的速度隨溫度的增加而變快，900°C 右側的銅鈦相區塊到 1 小時才由塊狀變為長條狀(圖 4.3)，最後在 6 小時整個變為富銀區基底(圖 4.4)；而 950°C 在 30 分鐘時就已經由塊狀變為長條狀(圖 4.7)，到 1 小時就被富銀相填滿整個區域(圖 4.8)，顯示溫度的增加對中間鋅料的流動性有著很大的影響。



在氧化鋯側，兩個溫度均有鈦氧化合物和銅鈦化合物的形成，首先觀察鈦氧相的區域，隨著溫度的升高，層數增加所需的時間越短，且最多均只有兩層，不同的加熱溫度其總厚度各有一上限，在達到某一寬度後，不會再隨持溫時間的增加而變寬，900°C 至多為 2  $\mu\text{m}$  寬，而 950°C 可以達到 4  $\mu\text{m}$ ，此結果說明氧原子從氧化鋯側裡擴散至鉀料區的總距離在特定加熱溫度時有一定的範圍限制；接著比較緊鄰鈦氧層的銅鈦相區，兩個不同的加熱溫度有著相反的發展趨勢，在 900°C，此反應相隨持溫時間的增長在層數及厚度上均有顯著的增加，由 30 分鐘時的一層到 1 小時變為兩層；而在 950°C，反應相的層數及厚度卻隨持溫時間的增長而相對的減少，層數上在持溫 12 分鐘以前均為兩層，到了 30 分鐘以後就減少為單一層。造成此差異的原因主要為受到鉀料內部的變化趨勢影響，由於介面處銅鈦相的形成來自於鉀料中的銅、鈦原子，而在上段的論述中，提到鉀料區形成的銅鈦相會隨著持溫時間的增加而消失，此意謂銅、鈦原子會隨持溫時間的增加呈現往左右兩側擴散的趨勢，在較低溫的 900°C，原子的流動性較差，當持溫時間較短時，大部份的銅鈦相形成在鉀料區的中間，只有少部份的銅、鈦原子在氧化鋯側形成銅鈦化合物，其層數和厚度要一定的持溫時間才會有所改變增長，而對於較高溫度的 950°C，原子的流動性增強，起初在氧化鋯側即產生兩層均勻的銅鈦相結構，但隨持溫時間的延長，最後會呈現出單一的穩定相

#### 4.1.2 銀銅基鋅料之燒結

純銀銅基鋅料的熱製程主要是為了釐清鋅料中各原子的流動性及反應趨勢，圖 4.10 為 900°C/1 hr 的 BEI 結果，其中觀察到顏色較深的小板狀結構 (B) 覆蓋在基底(A)上佔據了大部分的區域，此外，基底上同樣出現對比較深形狀較大的相連區塊(C)，但是其分布範圍較小板狀少許多，只在局部的地方形成。表 4.8 為 SEM/EDS 分析各區域的原子百分比結果，可以清楚得知較亮的基底為富銀相，而分布廣泛的小板狀結構為富銅相，另外對比較深且含蓋範圍較少的區塊為 CuTi。



本實驗選用的鋅料各組成成分的重量百分比為 68.8%Ag-26.7%Cu-4.5%Ti，換算成原子百分比為 55.29%Ag-36.46%Cu-8.25%Ti，其顯示鈦原子的含量與銀、銅兩原子相比少許多，所以在加熱升溫、持溫到降溫的過程中，大部分的區域僅由銀、銅兩原子做交互的作用和反應，由圖 4.11(a)的 Ag-Cu 二元相圖[21]可清楚得知，兩元素在銅重量百分比約 2 至 99%之間經過退火製程時會形成熔融的共晶化合物，而實驗所選用的鋅料單就銀銅兩種原子相比，重量百分比約為 72.04%Ag-27.96%Cu，此可以解釋所觀察到的微觀結構，即在富銀相基底上形成小板狀富銅相的共晶結構；在鋅料中鈦原子存在的地方，其反應可由圖 4.11(b)的 Ag-Cu-Ti 三元相圖[22]來解釋，由此相圖可以得知，只要存有幾個百分比的鈦原子，銀原子就會被獨立析出，

且銅原子會與鈦原子形成銅鈦化合物，所以在局部鈦原子存在的區域會產生銅鈦相結構。

#### 4.1.3 氧化鋯與銀銅基鋁料之接合

此項實驗主要在瞭解氧化鋯對鋁料內部個別原子的影響，製程條件同樣選用 900 和 950°C 兩種加熱溫度，持溫時間上則以短時間 30 分鐘和長時間 6 小時來做為對照組，圖 4.12 為四組製程的 BEI 結果，由於實驗使用相同的基材氧化鋯做為接合試片，因此填充鋁料在反應後的微觀結構會呈現左右對稱性的分布，四組的實驗結果均可劃分為 A 區：左右鄰接氧化鋯介面處的反應層，B 區：均勻分布於鋁料內部外形為針狀或板狀的析出物，C 區：填滿整個鋁料區對比較亮的基底相。

由 SEM/EDS 分析各形成相的原子百分比得知，左右兩側的反應層(A)為  $\text{TiO}_x$ ，此結構的形成為鋁料中的鈦原子與氧化鋯裡的氧原子反應而成，因而可以推斷鈦原子有往左右兩側移動的趨勢，使得鋁料中間僅剩銀、銅兩元素存在，造成此區域經過燒製後會形成針狀富銅相(B)分布在富銀相基底(C)上的共晶結構，此部分與上段所論述的純銀銅基鋁料經過熱製程後的結果相同。



在 900°C/30 min 的製成條件中，相同試片不同區段的介面出現相異的組成結構，如圖 4.12(b)所示，左右氧化鋯側的介面處，除了鈦氧層的形成外，另外產生緊鄰鈦氧層的銅鈦相，此結果說明部份往氧化鋯側擴散的鈦原子，受到加熱溫度較低且持溫時間較短的限制下，移動速度較緩慢而未與氧原子反應完全，因此尚未反應的鈦原子進而與鋅料內部的銅原子形成化合物。

四組不同製程條件所得到的結果與差異性，主要在於相同的加熱溫度下，持溫時間由 30 分鐘增長為 6 小時；或者在同樣的持溫時間下，加熱溫度由 900°C 上升為 950°C 時，鋅料內部鈦原子的流動性提升，往左右兩側擴散的趨勢更加明顯，鈦氧層的厚度也相對增加，此結論與氧化鋯對純鈦的硬鋅接合製程中所觀察到的趨勢相符合。

#### 4.1.4 純鈦與銀銅基鋅料之接合

實驗目的主要是瞭解純鈦對鋅料內部個別原子的影響，製程上和氧化鋯與氧化鋯硬鋅接合一樣設定相同的四組條件作為對照組，分別為 900°C/30 min、900°C/6 hr、950°C/30 min、950°C/6 hr，圖 4.13 為四組製程的 BEI 結果，由於此實驗同樣選用相同的基材純鈦做為接合試片，因此中間鋅料在反應後的微觀結構一樣會呈現左右對稱性的分布。

觀察圖 4.13(a)和(b)，900°C 兩個不同的持溫時間有類似微觀結構，在鋅料中間的部分(E、F、G)對比由內而外變淡，可以劃分為不同的區塊，在區塊兩側為整片較亮的區域(C)，經由 SEM/EDS 的分析，分別為 C 區：富銀區、E 區：CuTi 和 F 區：CuTi<sub>2</sub>，差異在於持溫較短的 30 分鐘，區塊的最內側有富鈦相(G)的產生以及富銀區上有對比較暗的長條狀 CuTi<sub>2</sub> 結構(D)形成，而持溫較長的 6 小時則無此結構；在左右鄰接純鈦的介面處，兩個時間均出現同樣為 A 層：CuTi<sub>2</sub>、B 層：CuTi 的兩種層狀結構，僅在厚度上持溫 6 小時比起 30 分鐘有明顯的增加，此外，持溫 6 小時中，純鈦內部形成的針狀銅鈦化合物結構(H)為 30 分鐘所沒有的。



由上述的觀察結果可以推知，當左右兩側均以純鈦做為硬鋅接合試片時，對於填充鋅料內部自身的鈦原子，只會在鋅料故有的區域範圍內流動且與內部的銅原子形成化合物(E、F、G)，而不會主動往兩側擴散，因此當銅鈦相在鋅料區形成，銀原子會同時獨立析出形成富銀區(C)，此現象已在純鋅料的燒結製程中討論證實過；對於鋅料中的銅原子，除了上述與鋅料內部的鈦原子反應外，同時會呈現往左右純鈦側移動的趨勢，並與純鈦反應在介面處形成銅鈦相(A、B)。當持溫時間增長，各原子擴散流動的程度也會相對提高，為純鈦側反應層的厚度增加及純鈦內部針狀結構(H)出現的主要原因，同時可以解釋在較短的持溫時間下，原子流動範圍受到限制，部分

未在純鈦側介面處反應且未在中央形成銅鈦相區塊的銅原子，會在富銀區上靠近純鈦側反應層的位置與鉬料內部鈦原子形成長條狀的銅鈦相(D)，而此微觀結構在持溫時間延長後即未出現。

圖 4.13(c)和(d)為 950°C 兩個不同持溫時間之 BEI，進一步和 900°C 比較之間的差異性，在 950°C 較短的持溫時間 30 分鐘，純鈦內部即有針狀結構的出現；富銀區上較暗的長條狀  $\text{CuTi}_2$ (D) 結構與 900°C/30 min 相比，變得稀少且靠近純鈦側的反應層；中間的區塊，僅有一個相  $\text{CuTi}$ (E) 形成，顯示原子分布較 900°C 時均勻，上述微觀結構的變化，均由於溫度的上升，鉬料內部銅、鈦原子的流動性大幅提升所造成。在 950°C/6 hr 的接合中，富銀區(C) 填滿了整個鉬料區，此外，長條狀的  $\text{CuTi}_2$  結構(D) 在厚度上卻相對增加，因此溫度的上升加上持溫時間的增長，鉬料中銅、鈦原子移動的數量顯著增加，大量的銅原子朝左右純鈦側擴散，同時造成內部的鈦原子受到銅原子的牽引同樣往左右純鈦側移動，並且和部份尚未與純鈦反應的銅原子形成長條狀結構(D) 緊鄰在介面反應層(A、B)，使得鉬料內僅呈現單一的富銀區。綜合上述的分析與推論，反應的變化趨勢均為溫度上升或持溫時間增長造成流動程度和數量提升的結果，而此結論也與氧化鋯對純鈦的硬鉬接合製程中所觀察到的趨勢相符合。

#### 4.1.5 原始介面之鑑定

由先前介紹各項不同的製程條件中，可以明顯得知在氧化鋁側會形成鈦氧化化合物；在純鈦側則會形成銅鈦化合物，當兩種反應層在介面處生成時，均會因介面兩側的原子相互擴散而造成原始介面產生移動，原始介面會往原子擴散較快的一側移動，對於未經過熱製程處理的試片，其原始介面為填充銲料與接合基材試片的交界處，兩側原始介面間的寬度為 50  $\mu\text{m}$ ，此即為銲料的原始厚度，示意圖如圖 4.14(a)，但是，銲料在經過硬銲製程後，可能會由於某些原因而造成體積上的改變，例如：當接合溫度升至液相線以上時，銲料本身會因兩側夾具的擠壓而造成熔融態的銲料從試片側邊流出，如圖如圖 4.14(b)所示，或者銲料內部原子體積會隨著溫度的改變而產生變化，上述皆會使原先接合試片間的寬度改變，因此無法由原始寬度 50  $\mu\text{m}$  判定經過熱處理後的原始介面，所以選擇用原子擴散的觀點來分析判斷經過熱製程後的原始介面。

##### (a) 純鈦側之原始介面

在純鈦側的部份，不論是純鈦對氧化鋁或是純鈦對純鈦自身的硬銲接合，銲料內部的銅原子均呈現往純鈦側擴散的趨勢，並在介面處形成銅鈦化合物，因而必須更進一步的探討，來了解原始介面在化合物形成後的位置，在此會出現兩種情形，一為當純鈦中的鈦原子擴散進入銲料的速度和比例

高於銅原子進入純鈦時，銅鈦反應層會在原始界面的右側形成，相反的當銅原子擴散進入純鈦的速度和比例高於鈦原子進入鉚料時，銅鈦反應層會在原始界面的左側形成，示意圖如圖 4.15。

為判斷反應層與原始界面的相對位置，先將純鈦試片利用慢速切割機在中間位置刻劃出一定深度和寬度的凹槽，再與氧化鋁進行硬鉚接合製程，在凹槽處由於未與填充鉚料相接觸，所以不會有反應層的出現，但在凹槽上下與鉚料接觸的部份經過熱製程後依然有反應層的形成，藉此可以比較出反應層在未反應時的相對位置而判斷其反應後原始界面的所在，若結果為反應層與凹槽同側，則擴散機制主要為銅原子進入純鈦；相反的若為反應層在凹槽的異側，則擴散機制主要為鈦原子進入鉚料區，示意圖如圖 4.16。

在製程條件的選擇，考量到如果加熱溫度達鉚料液相線溫度  $900^{\circ}\text{C}$  時，會由於鉚料轉變為液態而流入凹槽內，造成凹槽的純鈦側仍然會與鉚料相接處進而反應形成化合物，此結果將無法判斷原始界面的所在，而對於在固相線  $780^{\circ}\text{C}$  以下的溫度，由於其接合強度較差，在製備 SEM 試片上較不易，所以選用鉚料會呈現熔融態，介於液相線和固相線間的溫度。在持溫時間上，考量到呈現熔融態的鉚料在經過長時間後仍然會流入凹槽裡，所以選用最短的 6 分鐘當做此實驗的持溫時間。



開始先選用  $780^{\circ}\text{C}/6\text{ min}$  的製程條件進行硬鋸接合，如圖 4.17(a)所示，鋸料不論與左側的純鈦或是右側的氧化鋯，經過 SEM 試片製備後在介面處均已分離，導致無法判別分析，為了增加接合強度，將溫度升至  $790^{\circ}\text{C}$ ，但是，如圖 4.17(b)所示，熔融的鋸料幾乎填滿了整個凹槽，同樣不容易區別反應區與未反應區，最後選用中間的溫度  $785^{\circ}\text{C}$ ，結果如圖 4.18(a)所示，雖然在氧化鋯側介面處已完全崩離，但是在純鈦側連接凹槽的區段，介面承受住製備 SEM 試片時的外力而形成良好的接合，並且只有極少部分熔融的鋸料填充入凹槽內，因此可以清楚判斷反應區與未反應區，圖 4.18(b)為圖 4.18(a)中圈起來的區域的放大圖，其中從裂縫處延伸上去，大部分的反應層均在裂縫的左側生成，即與凹槽同側，此結果可以證明銅原子擴散進入純鈦的速度和比例高於鈦原子進入鋸料，擴散機制主要為銅原子進入純鈦，即為示意圖 4.25 右邊的結果，因此也可以判定原始介面約位於靠近鋸料的第二個反應層，最後，對照純鈦對氧化鋯  $900^{\circ}\text{C}$  和  $950^{\circ}\text{C}$  各持溫時間的接合結果，鈦側的原始介面約在 B 層  $\text{CuTi}$  和 C 層  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  之間。

#### (b) 氧化鋯側之原始介面

在氧化鋯側的部份，此處會因鋸料內的鈦原子擴散至介面與氧化鋯中的氧原子結合形成鈦氧化合物，所以鈦、氧兩種原子的擴散行為影響著原始介面的位置，但由於氧化鋯側在低於液相線溫度時的硬鋸接合強度極差，無

法如同純鈦一樣利用凹槽實驗來判斷分析原始界面的所在，但是，可以利用氧化鋯本身所擁有的性質來判別，此性質為白色的 1:2 當量比氧化鋯經過脫氧後會形成深黑色、缺氧的氧化鋯，再配合氧化鋯界面處的微觀結構分析即可瞭解原始界面的所在。

觀察 900°C 和 950°C 五個不同持溫時間共 10 組試片的界面表面巨觀形貌，在氧化鋯中靠近鈎料界面的部份，顏色上均由白色轉變為黑色，此結果即可說明氧化鋯裡的氧原子會脫氧擴散進入鈎料區內，並且隨著遠離界面在顏色上會逐漸變成較淡的灰黑色，即越靠近界面處脫氧量越高，氧原子進而與鈎料內擴散至界面處的鈦原子反應形成鈦氧化合物，加上藉由 SEM/EDS 分析靠近反應界面處的氧化鋯，發現並無鈦原子的存在，顯示鈎料內部的鈦原子未擴散進入氧化鋯內，因此可以證明氧原子擴散進入鈎料的比例遠高於鈦原子進入氧化鋯，擴散機制主要為氧原子進入鈎料，所以在氧化鋯側反應後的原始界面約位於鈦氧層與氧化鋯之間，示意圖如圖 4.19。此外，發現在同樣的加熱溫度下，持溫時間的增加對於氧化鋯顏色上的轉變距離只有少部分的變化，但是，加熱溫度的改變，從 900°C 升溫至 950°C 時，其顏色由白色轉變為黑色的變化寬度有明顯的增加，此結果說明溫度對於氧化鋯脫氧行為的影響較大。



綜合上述的實驗分析結果，可以清楚瞭解純鈦對氧化鋯經過硬鉲接合製程後的原始介面位置，反應後純鈦側的原始介面約位於B層  $\text{CuTi}$  和C層  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  之間，而氧化鋯側則位於鈦氧層與氧化鋯間的介面處，如圖 4.20 所示。

## 4.2 反應趨勢及生成機制

本實驗主要在分析純鈦對氧化鋯硬鉲接合製成後的微觀結構，進而探討溫度與時間對填充鉲料內部及介面反應的影響變化，其中以  $900^\circ\text{C}$  和  $950^\circ\text{C}$  做為研究的主要溫度。此溫度等於、高於所選用填充金屬的液相線溫度，造成在接合過程中，鉲料內部原子會呈現液態狀，使其流動的變化性和不可預期性大為增加，而純鈦和氧化鋯兩接合基材的熔點溫度均遠高於此實驗製程溫度，所以變動的程度遠小於中間鉲料，因此主要由金屬填料來主導微觀結構的變化，但由於受到兩側接合基材的影響，液態狀的鉲料內部依然會表現出規則性的變化趨勢。在此，綜合先前純鉲料的熱處理及氧化鋯對氧化鋯、純鈦對純鈦的硬鉲接合製程來輔助分析解釋其反應趨勢和生成機制。

### 4.2.1 反應趨勢

製程選用銀銅基合金作為填充鉲料，組成成分的重量百分比為 68.8% Ag-26.7% Cu-4.5% Ti，換算成原子百分比為 55.29% Ag-36.46% Cu-8.25%

Ti，約為 6.7：4.4：1。未經熱處理前三種元素均勻分布在鋅料內部，當經過升溫加熱到達液相線以上所設定的溫度時，元素會個別開始擴散移動。

其中鈦原子的流動趨勢，大部分會往氧化鋁側移動，進而與從氧化鋁中脫離出的氧原子反應，此可藉由氧化鋁對氧化鋁的接合證實，在此實驗中除了 900°C/30 min 有部分區段少許的鈦原子未與氧原子反應外，其餘三組製程條件均完全擴散至介面處並且反應形成鈦氧化合物，造成鋅料內部無鈦原子的存在；除此之外，也可由圖 4.21 的 Ellingham diagram[23]得知，鈦原子相較於銀、銅原子而言有較大的氧化活性，因此往氧化鋁側移動的趨勢最為明顯，但對於另一側以純鈦接合的主實驗，鈦原子為單方向的擴散，所以仍然有部分的鈦原子未完全移動至氧化鋁介面處，而存在於鋅料內部。

對於銅原子，大部份會往純鈦側移動，進而擴散入純鈦中與鈦原子形成銅鈦化合物，此可從純鈦對純鈦的接合實驗中進一步驗證，其中四組不同的製成條件均有銅鈦層在兩側介面處形成；此外，也可由高溫或長時間的接合中，在純鈦裡發現針狀的銅鈦相結構證實之，而對於另一側接合氧化鋁的主實驗，銅原子為單方向的擴散，造成大量的銅原子在純鈦介面處聚積，使得尚未進入純鈦中的銅原子會與鋅料中部分的鈦原子反應形成化合物，並緊鄰著與純鈦反應的銅鈦層，除此之外，對於部分往純鈦側移動中或存

在於中央的銅原子，同樣會與內部未往氧化鋯側擴散的鈦原子反應，分別形成範圍較小、條狀及範圍較大、塊狀的銅鈦相結構，此外有更少量的銅原子會受到往氧化鋯側擴散的鈦原子的牽引而隨之移動，進而與尚未和氧原子反應的鈦原子形成銅鈦相緊鄰在鈦氧層旁。不論對於鈦原子往氧化鋯側的擴散，或是大量往純鈦側擴散及少數隨鈦原子往氧化鋯側擴散的銅原子而言，均會由於加熱溫度的上升或持溫時間的增加，在移動量和速率上大幅的提升，最後造成鉚料中間無銅鈦相的形成，此可由兩側反應層厚度上明顯的增加證明之。



在銀原子的部分，呈現出被動的變動趨勢，由於銀不論對氧或鈦的反應活性均不及鈦和銅，因此銀原子只會單獨在鉚料內部游走，並受到銅鈦反應相形成的擠壓，直到較長的持溫時間，當銅、鈦原子完全擴散至兩側時，整片的富銀區才會顯現。至於兩側的接合基材，其內部原子的擴散趨勢已在原始介面的鑑定一節中論述。圖 4.22 為接合試片鉚料內部銅、鈦原子的擴散趨勢及形成反應相的示意圖。

#### 4.2.2 生成機制

由於各原子複雜的變動趨勢，造成多種不同的結構形成，在此以原子濃度隨距離的變化來解釋各形成相隨時間及溫度改變的生成機制。圖 4.23 分別

顯示純鈦中的鈦原子、鋅料內部的銀銅鈦三種原子和氧化鋅中的氧原子經過長、短持溫時間，濃度對距離的擴散曲線圖及達穩態時生成相的示意圖，其中，為了清楚劃分各曲線特別將純鈦中的鈦原子和氧化鋅中的氧原子分開表示在鋅料左右兩旁。


首先從較短的持溫時間由左至右分析，最左側的純鈦，由於實驗的製程溫度遠低於其熔點溫度，因此擴散的效應非常有限，僅有極少量的鈦原子會進入鋅料區，而在鋅料內鄰接純鈦的介面處，會有大量的銅原子聚積，其中部分的銅原子會進入純鈦裡，在介面往純鈦內部形成一正斜率的濃度梯度，對照圖 4.24(a)的 Cu-Ti 二元相圖[24]，可知最內側含銅量較少的區域會形成  $\text{CuTi}_2$ ，而靠近介面處銅、鈦原子的數量相當，會形成  $\text{CuTi}$ 。對於未進入純鈦內而依附在介面旁的銅原子，會與鋅料中尚未擴散的鈦原子反應，因為內部本身的鈦原子會隨銅原子移至介面處加上少量自純鈦擴散入的鈦原子，所以鈦原子在介面往鋅料內部會形成一較小負斜率的濃度梯度，且由圖 4.25 的 Ag-Cu-Ti 三元相圖 [22] 可以得知在  $808^\circ\text{C}$  會有  $L + \text{Cu}_3\text{Ti}_2 \Leftrightarrow (\text{Ag}) + \text{Cu}_4\text{Ti}$  的反應出現，因此由介面往鋅料內會分別形成  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  和  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  的層狀結構，而上述四種反應層即為主實驗中所觀察到的 A、B、C、D 四層相鄰的銅鈦相。

對於中間鋅料的部份，銀原子的含量由於不會和其它元素反應，大致上沒有太大的變動而獨自析出形成富銀相，而銅、鈦原子受到往兩側擴散的緣故，濃度明顯降低，且中間偏純鈦側的銅原子會形成一正斜率的濃度梯度，主要是由於距離純鈦側較近，銅原子被純鈦吸引移動至介面的速度會快於中央原子的遞補速度，此類似「擴散控制成長(Diffusion Controlled Growth)」的機制，也因為此處銅原子濃度明顯下降且分布範圍較窄小的關係，主要的形成相為細長條狀分布的  $\text{CuTi}$ ；而中間偏氧化鋇側處，同樣會有銅鈦化合物的形成，此處整體銅、鈦原子的濃度變化幅度較小，但由於銅原子有明顯往左右兩旁擴散的趨勢，所以濃度會形成外高內低的型態，而鈦原子雖然同樣會向左右移動，但因其本身含量較少，所以相對的濃度差距也較小，加上合金凝固時通常在液態中的溶解度會大於固態，所以在固化過程中，外圍尚未凝固的液體濃度會逐漸升高，因此最後固化的區域有較大的溶質濃度，對於原本含量較多的銅原子其升高比例會大於鈦原子，此處就如同純鈦側介面處往鋅料的兩層銅鈦相的生成機制，隨著降溫過程會由內而外形成兩種不同結構，分別為  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  和  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 。

最後在右側的部份，大量的鈦原子聚積在鋅料內鄰接氧化鋇的介面處，會和從氧化鋇中脫離並擴散進入鋅料的氧原子反應形成一到兩層的鈦氧化物，對於較短的持溫時間其層數視加熱溫度而定，由於氧原子的濃度隨著



遠離氧化鋅而下降，比照圖 4.24(b)的 Ti-O 二元相圖[25]，通常由氧化鋅介面處往鋅料內部會依序形成  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}$ ，靠氧化鋅側的鈦氧比會較小；除了鈦氧相的形成外，少許未在中央反應的銅原子會受到鈦原子往氧化鋅側移動的牽引，在介面處與尚未反應的鈦原子產生緊鄰在鈦氧層的銅鈦化合物，此處銅原子濃度會隨著遠離依附在氧化鋅介面處的鈦原子而下降，因此當有兩種銅鈦相形成時，靠近鈦氧層的銅鈦比會大於靠近鋅料區中間，如從鈦氧層至鋅料區分別形成  $\text{CuTi}_x$ 、 $\text{CuTi}_y$  兩反應層時，其  $x < y$ ，通常為  $\text{CuTi}$  和  $\text{CuTi}_2$ 。



接著討論較長持溫時間下各相的生成原理，持溫時間的增加主要讓各種原子的擴散效應更加明顯，首先在左側的部分，純鈦中的鈦原子進入鋅料的擴散量有些微的增加，而鋅料內的銅原子幾乎全部聚集在鄰接純鈦的介面處，且擴散入純鈦中的濃度和距離也明顯上升，造成  $\text{CuTi}_2$  和  $\text{CuTi}$  兩種結構在厚度上增加及  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  和  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  的消失，此外，針狀的結構出現在鄰接  $\text{CuTi}_2$  旁且朝純鈦內部延伸進去，經由 TEM 的分析同樣為  $\text{CuTi}_2$  結構。

在主實驗純鈦對氧化鋅的接合所觀察到的現象，較高溫的  $950^\circ\text{C}$  到達最終穩定相  $\text{CuTi}_2$  和  $\text{CuTi}$  所需的持溫時間比低溫的  $900^\circ\text{C}$  長，主要原因可藉由「擴散控制成長(Diffusion Controlled Growth)」及「介面控制成長(Interface

Controlled Growth)」的觀點來解釋[26]。圖 4.26 為兩種擴散機制的示意圖，以簡單的長條圖取代曲線表示，在此先假設溫度的上升對於原子擴散進入純鈦固體中的速度只有些微的增加，而對於呈現液態狀的鋁料，其內部原子的流動性卻有很大的提升，因此圖 4.26(a)較低溫的  $900^{\circ}\text{C}$  每單位時間擴散至純鈦介面處的銅原子濃度會少於圖 4.26(b)的  $950^{\circ}\text{C}$ ，造成在相近的介面擴散速度下經過一段持溫時間後， $900^{\circ}\text{C}$  鋁料內銅原子的增加累積量遠少於  $950^{\circ}\text{C}$ ，如圖 4.26(c)、(d)，所以  $900^{\circ}\text{C}$  的生成機制猶如「擴散控制成長」一樣，當銅原子移動至介面時即可立即通過，而  $950^{\circ}\text{C}$  則如同「介面控制成長」，眾多的銅原子在來不及擴散消除的情況下，仍舊不斷聚積在介面處等待通過，當累積濃度越高時其通過的效率就會相對降低，因此產生較高溫度形成穩定相的時間卻較長的結果。

在右側的部分，氧化鋯中的氧原子擴散進入鋁料的數量增加，而鋁料內的鈦原子濃度在鄰接氧化鋯的介面處也大幅提升，因此和氧的反應量相對增加，即使在較低的加熱溫度同樣會出現兩層的鈦氧相結構；此外，受限於氧原子的擴散距離，仍然有部分未反應的鈦原子存在，其會與部分受鈦原子吸引至氧化鋯側的銅原子反應形成一穩定的銅鈦層，主要為  $\text{CuTi}$ 。由於銅、鈦兩種原子經過長時間後幾乎均完全擴散至兩側，因此整個鋁料中間僅剩銀原子所佔據的富銀相。



### 4.3 穿透式電子顯微鏡(TEM/EDS)分析結果

經由 SEM/BEI 及 EDS 分析探討各項製程條件的結果，對於純鈦與氧化鋯硬鉚接合製程其內部微觀結構的變化、反應趨勢及生成機制等，已經有一定程度的瞭解，接著進一步確立各反應相的晶體結構，本實驗著重於純鈦側的部分，特別在純鈦內部 SEM 技術所無法分析鑑定的針狀結構，利用 TEM 分析判斷其生成相以及與純鈦間的方位關係。為觀察分析純鈦側各反應相的晶體結構，在 TEM 試片的製備上選用純鈦與氧化鋯 950°C/1 hr 的接合製程條件。



圖 4.27(a)為純鈦及內部生成之針狀結構的明視野像(Bright Field Image, BFI)，各針狀在純鈦中呈現等間距的平行排列，而本身的寬度僅約 100 nm；圖 4.27(b)為此區域之擇區繞射圖(Selection Area Diffraction Pattern, SADP)，zone axis 為[100]，其中呈左下右上排列的較大繞射點為六方晶相(hexagonal)的  $\alpha$ -Ti；另外呈左上右下相反排列的較小繞射點為正方晶相(tetragonal)的  $\text{CuTi}_2$ ，進一步利用面間距離計算晶格常數得到 a 為 2.968 Å；c 為 10.91 Å，結果與  $\text{CuTi}_2$  的精確值(a=2.9438 Å；c=10.7861 Å)相差不到 1Å[27]，因此證明此針狀結構為  $\text{CuTi}_2$ ，此外，zone axis=[100] <sub>$\alpha$ -Ti</sub>//[100] <sub>$\text{CuTi}_2$</sub> ，(002) <sub>$\alpha$ -Ti</sub>//( $\bar{1}13$ ) <sub>$\text{CuTi}_2$</sub> 。

圖 4.28(a)為鄰接純鈦的銅鈦反應層的明視野像，其中在純鈦的右下方可以明顯劃分成三個區域( I 、 II 、 III)，圖 4.28(b)為區域 I 的 EDS 光譜圖，定量分析的結果為 69.81 at%Ti 和 30.19 at%Cu；圖 4.28(c)、(d)同為此區域之擇區繞射圖，zone axis 分別為 $[100]$ 、 $[\bar{9}\bar{3}1]$ ，經由 EDS 和 SADP 的分析，可以判定區域 I 為正方晶相(tetragonal)的  $\text{CuTi}_2$ 。

圖 4.29(a)為 4.28(a)區域 II 的 EDS 光譜圖，定量分析的結果為 52.12 at%Ti 和 47.88 at%Cu；圖 4.29(b)為此區域之擇區繞射圖，zone axis 為 $[001]$ ，由此方向觀測到的繞射圖案為呈現正方型的形狀，因此初步猜測可能的結構為立方晶(cubic)或正方晶相(tetragonal)，透過 EDS 和 SADP 的輔助分析，加上晶格常數的計算結果， $a$  為  $3.114 \text{ \AA}$ ； $c$  為  $2.749 \text{ \AA}$ ，因而確定此為正方晶相之  $\text{CuTi}$ ，其晶格常數的精確值  $a=3.140 \text{ \AA}$ ； $c=2.856 \text{ \AA}$ 。在此特別的是銅、鈦原子的排列方式非一般  $\text{CuTi}$  的結構型式，而以  $\text{AuCu}$  的結構型式排列，在原子位置上，一般  $\text{CuTi}$  型式的銅原子為  $x=0$ ； $y=0.5$ ； $z=0.1$ ，鈦原子為  $x=0$ ； $y=0.5$ ； $z=0.65$ ，晶格常數  $a$  和  $c$  的比值小於 1( $a/c=3.108/5.887$ )，而對於  $\text{AuCu}$  型式的銅原子則佔據兩種不同的晶格位置，分別為  $\text{Cu}_1$ ： $x=0$ ； $y=0.5$ ； $z=0$  和  $\text{Cu}_2$ ： $x=0.5$ ； $y=0.5$ ； $z=0$ ，鈦原子為  $x=0$ ， $y=0.5$ ， $z=0.5$ ，其  $a$  和  $c$  的比值為大於 1( $a/c=3.140/2.856$ )[27]。

圖 4.30(a)為 4.28(a)區域 III 的 EDS 光譜圖，定量分析的結果為 39.2 at%Ti 和 60.8 at%Cu；圖 4.30(b)、(c)均為此區域之擇區繞射圖，zone axis 分別為  $[001]$ 、 $[55\bar{3}]$ ，由  $[001]$  方向觀測到的繞射圖案同樣為正方形，一樣利用 EDS 和 SADP 分析，加上晶格常數的計算結果， $a$  為  $3.218 \text{ \AA}$ ； $c$  為  $14.235 \text{ \AA}$ ，可以判斷確定此為正方晶相(tetragonal)的  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ，其晶格常數的精確值  $a=3.133 \text{ \AA}$ ； $c=14.014 \text{ \AA}$ [27]。



## 第五章 結論

1. 純鈦/銀銅基鋅料/氧化鋯之硬鋸接合製程，鋅料內部的銅原子呈現往純鈦側擴散的趨勢；鈦原子呈現往氧化鋯側擴散的趨勢；銀原子則呈現任意的流動。
2. 純鈦/銀銅基鋅料/氧化鋯之硬鋸接合製程，在經過長時間持溫後，鋅料內部幾乎為富銀相所填滿。
3. 純鈦/銀銅基鋅料接合介面會生成連續四層的  $\text{Cu}_x\text{Ti}_y$  相，組成結構依序為  $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{CuTi}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  和  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ，銅、鈦比隨遠離純鈦側而增加。
4. 純鈦/銀銅基鋅料接合介面生成的反應相，在持溫達一定時間後，會由原先的四層減少為兩層的穩定相，組成結構分別為  $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{CuTi}$ 。
5. 氧化鋯/銀銅基鋅料接合介面會生成單層或雙層的  $\text{TiO}_x$ ，以  $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  為主，鈦、氧比隨遠離氧化鋯側而增加；此外，還有銅鈦相緊鄰此鈦氧層。

6. 硬鉚接合後的原始介面，純鈦側位於  $\text{CuTi}$  和  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  之間；氧化鋂

側則位於鈦氧反應層和氧化鋂間的介面處。

7. 當持溫達一定時效，純鈦內部會產生寬度不到  $1\text{ }\mu\text{m}$  的針狀結構，透過 TEM/EDS 和 SADP 的分析，可以判定其為正方晶相(tetragonal) 之  $\text{CuTi}_2$ 。

8. 純鈦與內部針狀的生成相  $\text{CuTi}_2$  的方位關係為  $[100]_{\alpha\text{-Ti}}//[100]_{\text{CuTi}_2}$ ，

$(002)_{\alpha\text{-Ti}}//(01\bar{3})_{\text{CuTi}_2}$ 。



## 參考文獻

- [1] 莊東漢、吳學位, "陶瓷與超合金接合熱應力緩衝層設計", *中華民國國科會成果報告*, NSC 80-0405-E002-33, 民國 81 年 6 月.
- [2] 莊東漢, "陶瓷與金屬接合技術與應用", *陶業季刊*, 1988 年 10 月, p.20-33.
- [3] W.B. HANSON, K.I. IRONSIDE and J.A. FERNIE, "ACTIVE METAL BRAZING OF ZIRCONIA," *Acta Mater*, **48** 4673-76 (2000).
- [4] D. Sciti, A. Bellosi, L. Esposito, "Bonding of zirconia to supper alloy with the active brazing technique," *Journal of the European Ceramic Society*, **21** 45-52 (2001).
- [5] H.Q. Hao, Y.L. Wang, Z.H. Jin, X.T. Wang, "Joining of zirconia using Ag-Cu-Ti filler metal," *Journal of Materilas Processing Technology*, **52** 238-47 (1995).
- [6] H.W. Chuang, D.W. Liaw, Y.C. Du, R.K. Shiue, "Brazing of Mo and Nb using two active braze alloys," *Materials Science and Engineering A*, **390** 350-61 (2005).
- [7] Hongqi Hao, Yonglan Wang, Zhihao Jin, Xiaotian Wang, "Joining of Zirconia Ceramics to Stainless Steel and to Itself Using  $\text{Ag}_{53}\text{Cu}_{38}\text{Ti}_5$  Filler Metal," *Journal of American Ceramic Society*, **78** [8] 2157-60 (1995).
- [8] Michael L. Santella, Jpseph A. Horton, Jong Jin Pak, "Microstructure of

- Alumina Brazed With a Silver-Copper-Titanium Alloy," *Journal of American Ceramic Society*, **73** [6] 1785-87 (1990).
- [9] R.H. Shiue, S.K. Wu, "Infrared brazing of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> shape memory alloy using two Ag-Cu-Ti active braze alloys," *Intermetallics*, **14** 630-38 (2006).
- [10] Yulong Li, Peng He, Jicai Feng, "Interface structure and mechanical properties of the TiAl/42CrMo steel joint vacuum brazed with Ag-Cu/Ti/Ag-Cu filler metal," *Scripta Material*, **55** 171-74 (2006).
- [11] Youqiong Qin, Jicai Feng, "Microstructure and mechanical properties of C/C composite/TC4 joint using AgCuTi filler metal," *Materials Science and Engineering A*, **454-455** 322-27 (2007).
- [12] O. Smorygo, J.S. Kim, M.D. Kim, T.G. Eom, "Evolution of interlayer microstructure and the fracture modes of the zirconia/Cu-Ag-Ti filler/Ti active brazing joints," *Materials letters*, **61** 613-16 (2006).
- [13] 劉文海, "我國鈦金屬供需分析", *鍛造*, 9 卷 2 期, 民國 89 年 6 月.
- [14] E. Ryshkewitch, "Zirconia"; in *Oxide Ceramics, 1sted., Academic. Press., New York*, Chap. II .5 (1960).
- [15] D.J. Green, R.H.J. Hannink, M.V. Swain, "Transformation Toughening of Ceramics," *CRC Press, Inc.*, (1989).
- [16] 洪國裕, "鈦與鈦合金之熔煉", *鑄造月刊*, 117 期, 民國 88 年 6 月.



- [17]Lin zhao-rong, Zhang Zhong-yuan, Huang wei-dong, "超塑性狀態下 Ti-6Al-4V 鈦合金擴散連接研究," *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, **5** A288 (1992).
- [18]Zhang Xin-ming, Yang yang, Li Zheng-hua, "鈦/低碳鋼焊接合界面結合層內的絕熱剪切現象," *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **5** [2] 93 (1995).
- [19]R.V. Safiullin, R.Ya. Lutfullin, "Solid state joint formation of the titanium alloy VT6S under superplastic forming conditions," *Materials Science Forum*, **Vols. 243-245** 763-68 (1997).
- [20]莊東漢、曾明仁、吳學位, "陶瓷硬焊填料之開發研究", 中華民國國科會成果報告, NSC 79-0405-E002-28, 民國 80 年 1 月.
- [21]Max Hansen, Kurt Anderko, "Constitution of Binary Alloys," *McGraw-Hill Book Co., Inc., NewYork*, 18 (1958).
- [22]Pierre Villars, Alan Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, (1995).
- [23]Ellingham, H.J.T., "Reducibility of Oxides and Sulfides in Metallurgical Processes," *J. Soc. Chemical Industry*, 63, 125 (1944).
- [24]J. L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Metals Park, Ohio, 80 (1987).

- [25]J. L. Murray, H.A. Wriedt, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Metals Park, Ohio, 214 (1987).
- [26]Robert E. Reed-Hill, Reza Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*, 3rd, PWS Publishing Company, 501-09 (1994).
- [27]P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of crystallographic Data for Intermetallic Phase*, 2nd. Materials Park, OH/ASM International, 3020-21 (1991).



表 2.1 氧化鋅的三種晶相的結構資料。

晶體結構	單斜晶	正方晶	立方晶
群	Space Group P2 <sub>1</sub> /c	Space Group P4 <sub>2</sub> /nmc	Space Group Fm3m
晶格常數 (Å)	a = 5.156 b = 5.191 c = 5.304	a = 5.094 c = 5.177	a = 5.124
密度 (kg·m <sup>-3</sup> )	5830	6100(計算值)	6090(計算值)

註：晶格常數會因陽離子之種類與濃度多寡而有少許變化

表 3.1 實驗製成條件

<b>ZrO<sub>2</sub>-Filler-Ti</b>	
Brazing Temp.(°C)	Brazing Time (min)
780	60 / 360
900	6 / 12 / 30 / 60 / 360
950	6 / 12 / 30 / 60 / 360 / 720
<b>Pure Ag-Cu Filler</b>	
Brazing Temp.(°C)	Brazing Time (min)
900	60
<b>ZrO<sub>2</sub>-Filler-ZrO<sub>2</sub></b>	
Brazing Temp.(°C)	Brazing Time (min)
900	30 / 360
950	30 / 360
<b>Ti-Filler-Ti</b>	
Brazing Temp.(°C)	Brazing Time (min)
900	30 / 360
950	30 / 360

表 4.1 純鈦/氧化鋁經 900°C/6 min 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表

Location (phase)	Ag	Cu	Ti	O	Zr
A (CuTi <sub>2</sub> )	1.69	33.58	64.73	-	-
B (CuTi)	2.32	48.75	48.92	-	-
C (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	1.35	57.59	41.06	-	-
D (Cu <sub>4</sub> Ti)	2.02	75.83	22.15	-	-
E (Ag-rich)	79.22	17.26	3.52	-	-
F (CuTi)	2.77	48.25	48.98	-	-
G (Cu <sub>4</sub> Ti)	2.35	77.70	19.95	-	-
H (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	2.24	57.70	40.06	-	-
I (Cu <sub>2</sub> Ti)	7.09	62.11	30.81	-	-
J (TiO <sub>2</sub> )	-	-	29.64	70.36	-

All results in atom%

表 4.2 純鈦/氧化鋁經 900°C/1 hr 硬鋸接合之 SEM/EDS 成份表

Location (phase)	Ag	Cu	Ti	O	Zr
A (CuTi <sub>2</sub> )	1.91	32.40	65.69	-	-
B (CuTi)	3.28	48.92	47.80	-	-
C (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	1.10	57.80	41.10	-	-
D (Cu <sub>4</sub> Ti)	1.96	76.35	21.69	-	-
E (Ag-rich)	82.33	14.96	2.71	-	-
F (CuTi <sub>2</sub> )	13.88	24.32	61.79	-	-
G (Cu <sub>4</sub> Ti)	0.95	77.42	21.62	-	-
H (CuTi <sub>2</sub> )	2.28	35.66	62.06	-	-
I (CuTi)	0.46	46.75	52.78	-	-
J (TiO <sub>2</sub> )	-	-	38.97	61.03	-
K (CuTi <sub>2</sub> )	2.17	32.54	65.29	-	-
L (TiO)	-	-	52.02	47.98	-

All results in atom%

表 4.3 純鈦/氧化鋁經 950°C/6 min 硬鉲接合之 SEM/EDS 成份表

Location (phase)	Ag(at%)	Cu(at%)	Ti(at%)	O	Zr
A (CuTi <sub>2</sub> )	2.76	33.42	63.82	-	-
B (CuTi)	3.51	48.58	47.91	-	-
C (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	1.62	56.98	41.41	-	-
D (Cu <sub>4</sub> Ti)	-	77.24	22.76	-	-
E (Ag-rich)	83.75	13.02	3.23	-	-
F (CuTi)	7.87	48.57	43.56	-	-
G (Cu <sub>4</sub> Ti)	1.31	77.72	20.97	-	-
H (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	1.93	57.52	40.55	-	-
I (CuTi)	0.19	49.60	50.21	-	-
J (TiO <sub>2</sub> )	-	-	34.23	65.77	-
K (CuTi <sub>2</sub> )	14.48	33.96	51.56	-	-
L (Ti <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	-	-	55.50	44.50	-

All results in atom%

表 4.4 純鈦/氧化鋁經 950°C/12 min 硬鉲接合之 SEM/EDS 成份表

Location (phase)	Ag	Cu	Ti	O	Zr
A (CuTi <sub>2</sub> )	1.98	33.18	64.84	-	-
B (CuTi)	3.12	47.90	48.99	-	-
C (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	1.11	56.80	42.09	-	-
D (Cu <sub>4</sub> Ti)	1.87	77.43	20.70	-	-
E (Ag-rich)	85.80	13.59	0.61	-	-
F (CuTi <sub>2</sub> )	5.69	30.02	64.65	-	-
G (Cu <sub>4</sub> Ti)	1.54	78.64	19.82	-	-
H (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	1.71	57.67	40.62	-	-
I (CuTi)	0.89	49.81	49.29	-	-
J (TiO <sub>2</sub> )	-	-	32.62	67.38	-
K (CuTi <sub>2</sub> )	4.41	35.81	59.77	-	-
L (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	-	43.01	56.99	-
M (CuTi <sub>x</sub> )	0.0	23.53	76.47	-	-

All results in atom%

表 4.5 純鈦/氧化鋁經 950°C/30 min 硬鉚接合之 SEM/EDS 成份表

Location (phase)	Ag	Cu	Ti	O	Zr
A (CuTi <sub>2</sub> )	3.21	32.11	64.68	-	-
B (CuTi)	2.38	49.95	47.67	-	-
C (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	1.32	57.51	41.17	-	-
D (Cu <sub>4</sub> Ti)	1.80	76.28	21.92	-	-
E (Ag-rich)	77.44	21.47	1.09	-	-
F (CuTi)	13.19	45.58	41.22	-	-
G (Cu <sub>4</sub> Ti)	1.03	76.77	22.19	-	-
H (CuTi)	0.93	51.25	47.82	-	-
I (CuTi)	0.18	50.72	49.10	-	-
J (TiO <sub>2</sub> )	-	-	32.98	67.02	-
L (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-	-	41.33	58.67	-
M (TiO <sub>x</sub> )	-	22.66	77.34	-	-

All results in atom%

表 4.6 純鈦/氧化鋁經 950°C/1 hr 硬鉚接合 SEM/EDS 之成份表

Location (phase)	Ag	Cu	Ti	O	Zr
A (CuTi <sub>2</sub> )	2.46	35.41	62.13	-	-
B (CuTi)	2.96	50.63	46.42	-	-
C (Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> )	2.60	58.63	38.78	-	-
D (Cu <sub>4</sub> Ti)	1.67	79.11	19.21	-	-
E (Ag-rich)	78.81	19.52	1.67	-	-
I (CuTi)	0.32	50.32	49.37	-	-
J (TiO <sub>2</sub> )	-	-	34.97	65.03	-
L (TiO)	-	-	54.90	45.10	-
M (TiO <sub>x</sub> )	-	12.03	87.97	-	-

All results in atom%



表 4.7 純鈦/氧化鋯各製程條件形成相之對照表

溫度	時間	純鈦					鋁料				氧化鋁			
		針狀	CuTi <sub>2</sub>	CuTi	Cu <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub>	Cu <sub>4</sub> Ti	CuTi <sub>x</sub>	Ag-rich	CuTi <sub>y</sub>	Cu <sub>4</sub> Ti	CuTi <sub>2</sub>	CuTi	TiO <sub>x</sub>	TiO <sub>y</sub>
900℃	6 min	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	×	✓
	12 min	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓
	30min	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓
	1hr	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	6hr	✓	✓	✓	×	×	×	✓	×	×	-			
950℃	6 min	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	12 min	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	30min	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓	✓
	1hr	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	×	×	×	✓	✓	✓
	6hr	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓	×	×	-			
✓：有此相生成    ×：無此相生成														

表 4.8 純銀銅基鋁料燒結 SEM/EDS 之成份表

Location (phase)	Ag	Cu	Ti	O	Zr
A (Ag-rich)	77.62	22.38	-	-	-
B (Cu-rich)	96.77	3.23	-	-	-
C (CuTi)	1.27	50.67	48.06	-	-

All results in atom%



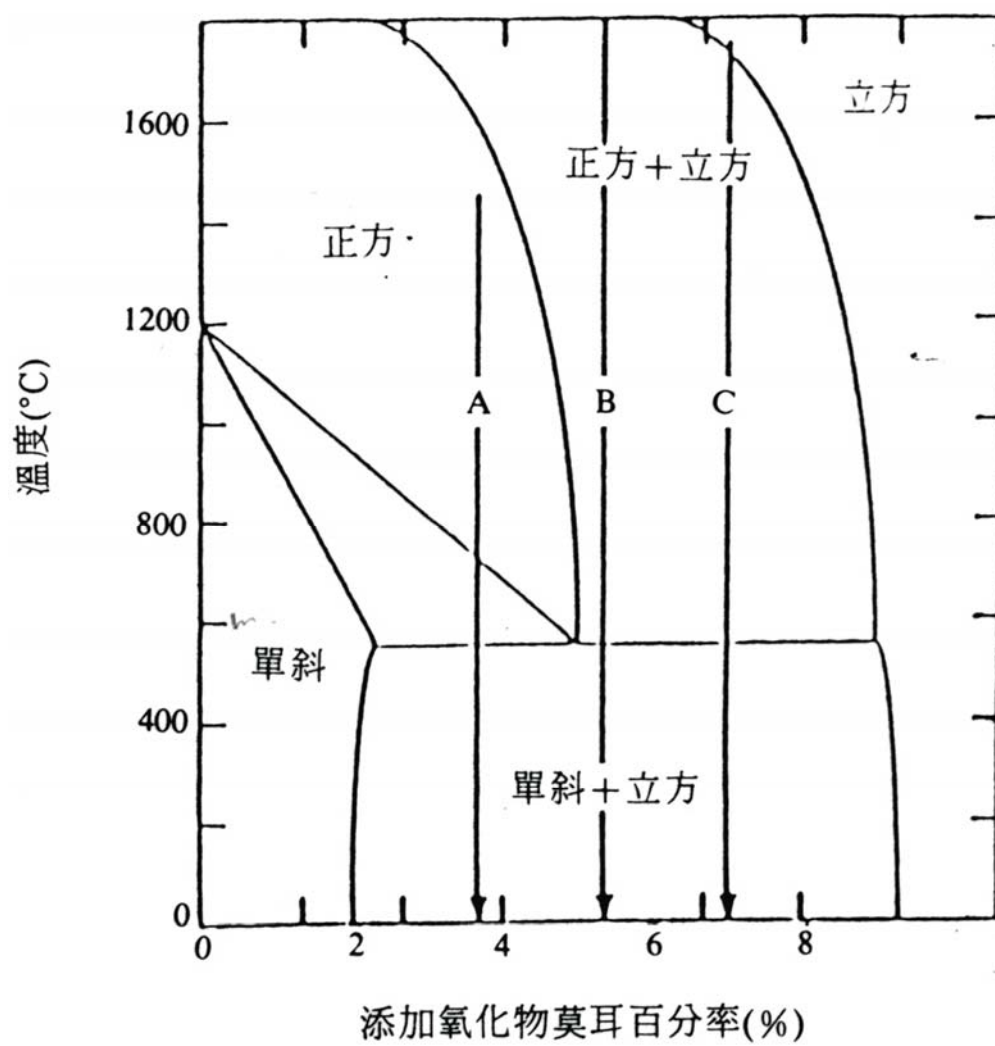


圖 2.1 典型氧化鋯與其它氧化物的相圖，選擇不同的成分可得到三種不同的微結構。

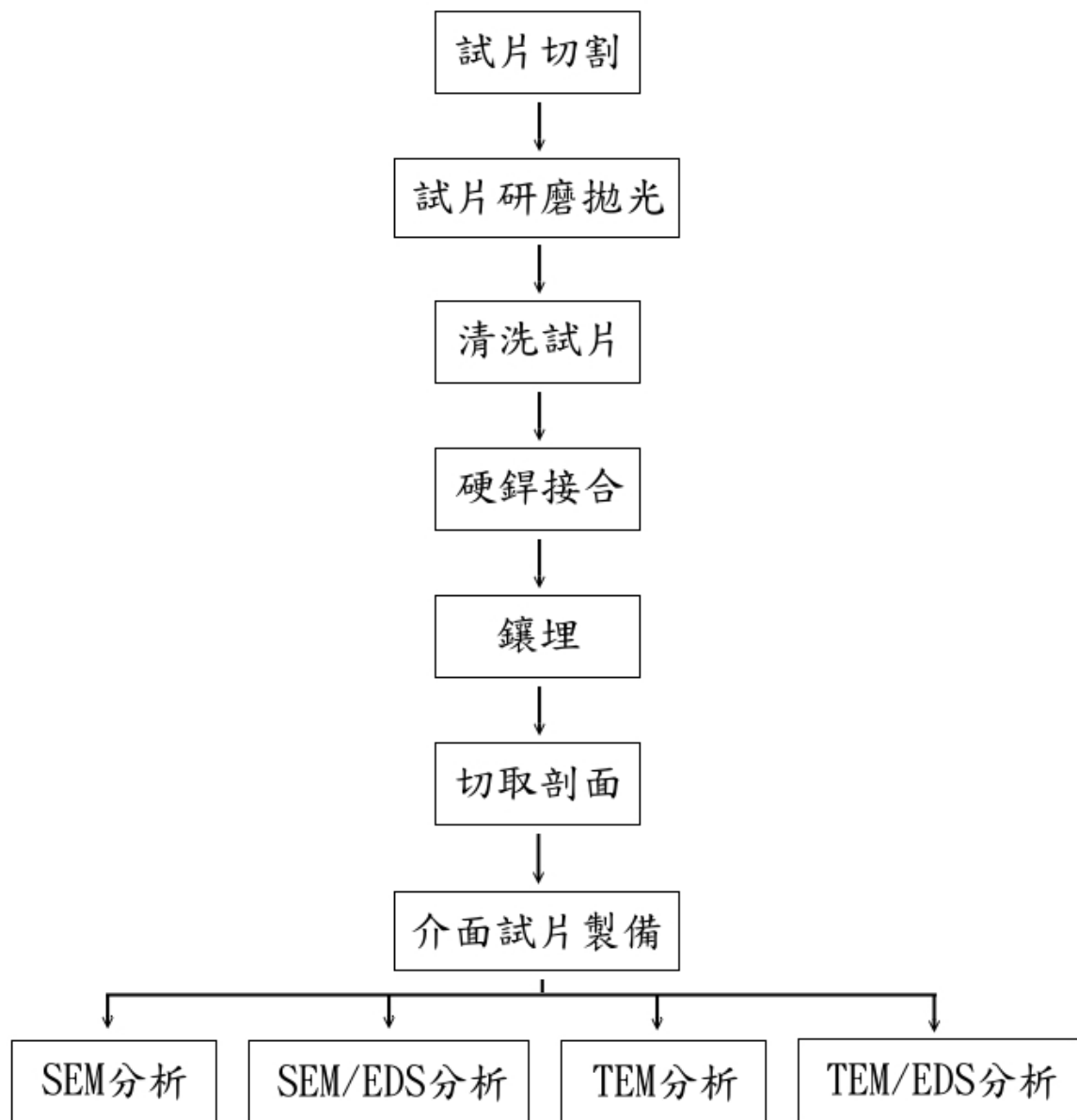
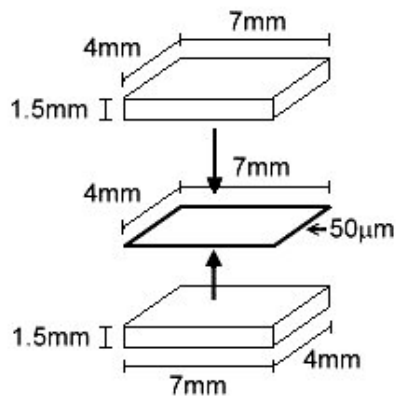
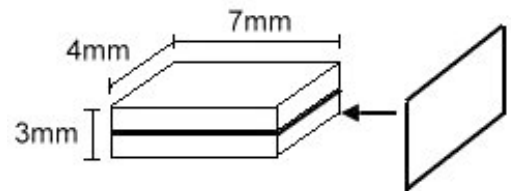


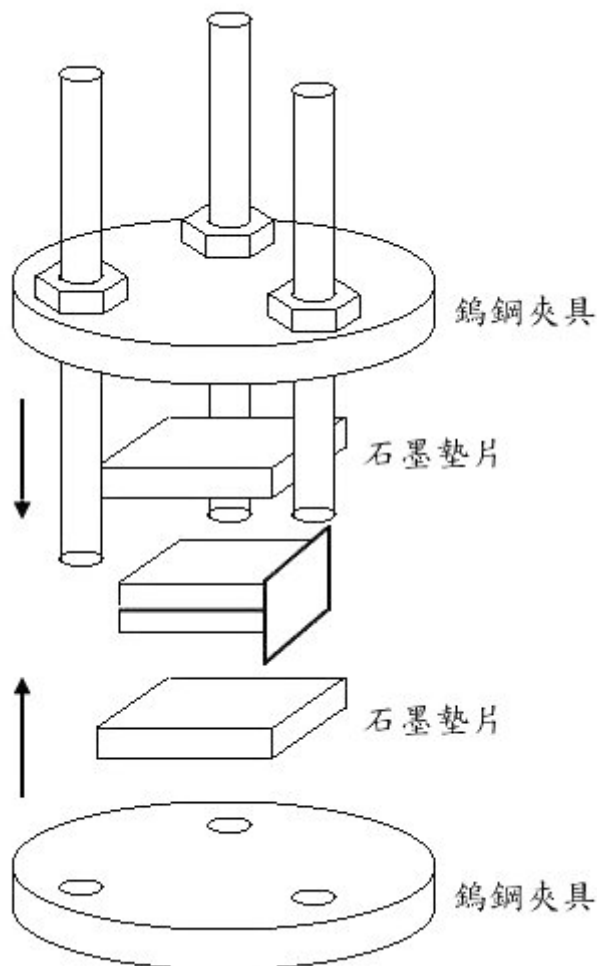
圖 3.1 實驗流程圖。



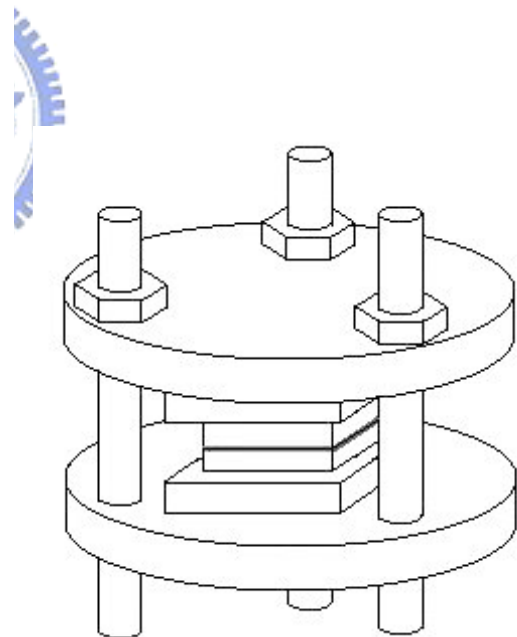
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 3.2 (a) 接合示意圖；(b) 以雙面膠帶固定其側邊；(c) 以鎢鋼製成的夾具及石墨墊片隔開固定；(d) 完成圖。

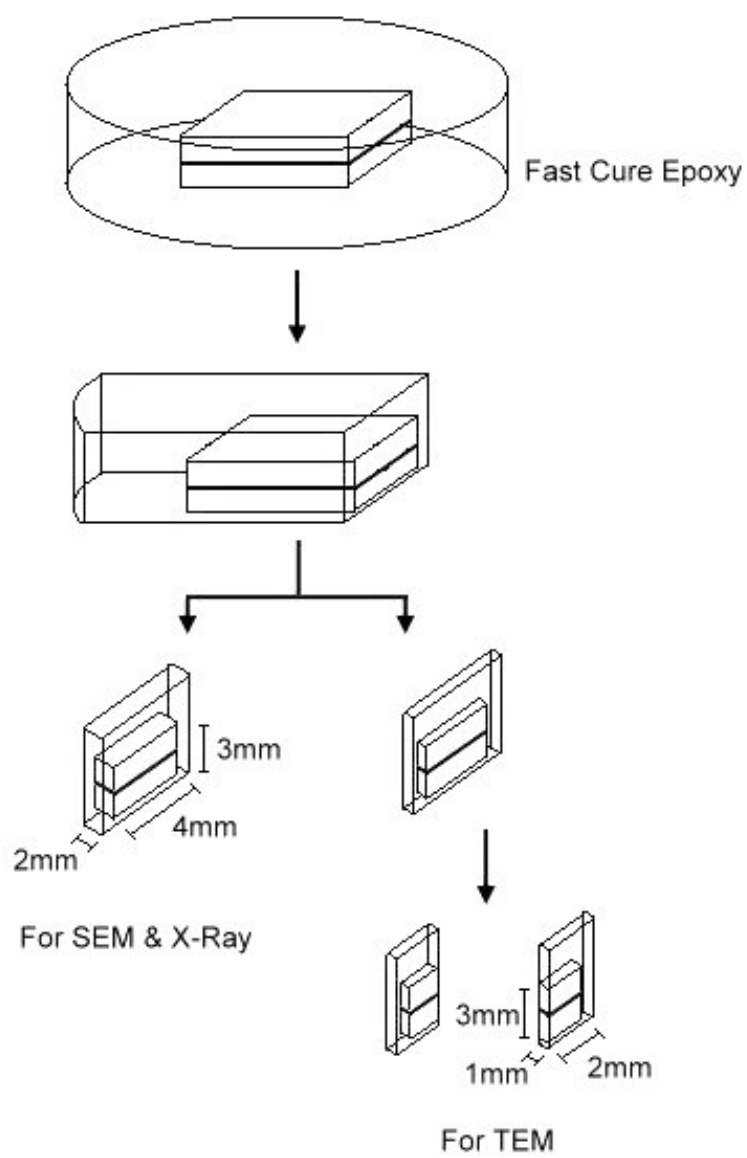


圖 3.3 試片製備之前置作業，冷鑲埋及 SEM 與 TEM 之試片切取尺寸。



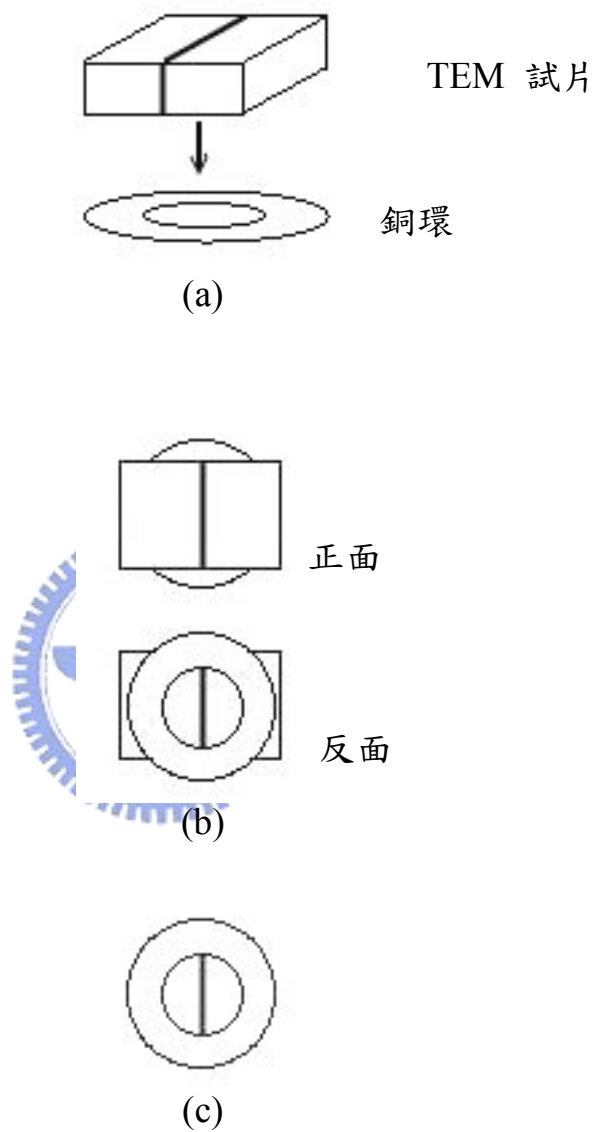


圖 3.4 TEM 試片製備之前置作業，(a) 以 AB 膠黏附於銅環上；(b) 將試片凸出的部分去除；(c) 完成圖。

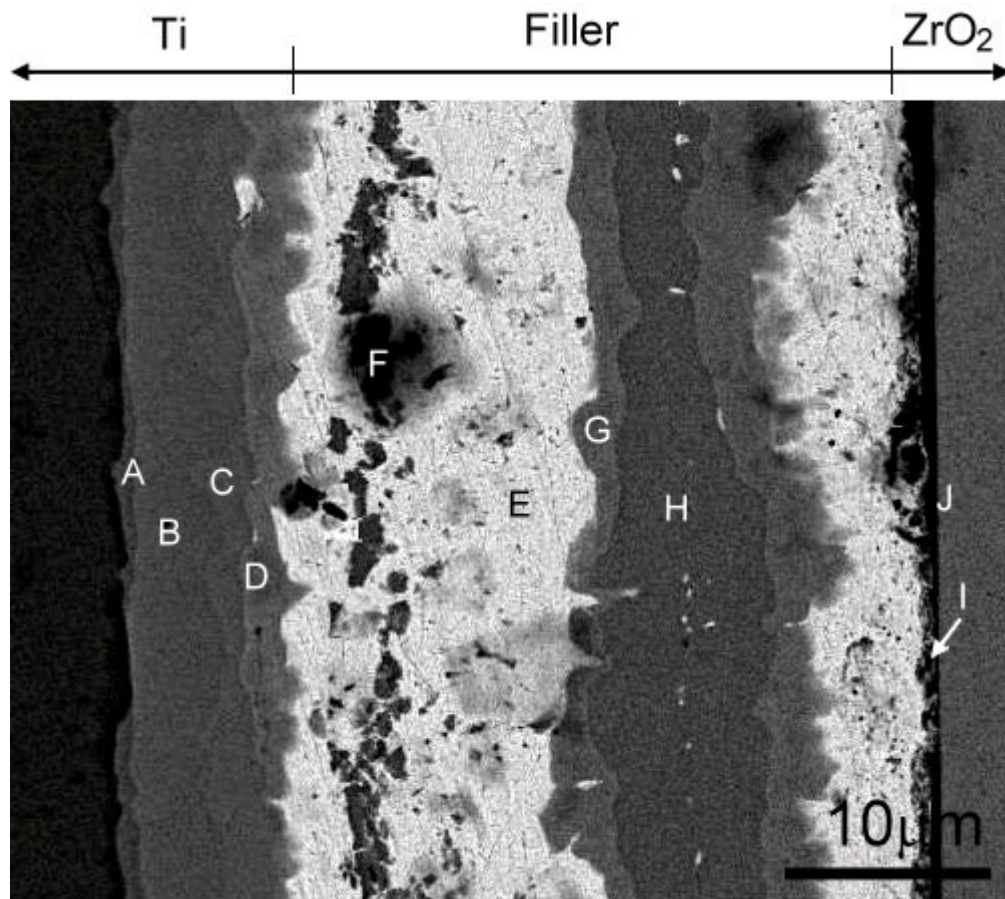


圖 4.1 純鈦/氧化鋯經 900°C/6 min 硬銲接合之 BEI 微觀組織，由左至右分為鈦側區、銲料區和氧化鋯側區，其中 A - CuTi<sub>2</sub>；B、F - CuTi；C、H - Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>；D、G - Cu<sub>4</sub>Ti；E - Ag rich；I - Cu<sub>2</sub>Ti；J - TiO<sub>2</sub>。

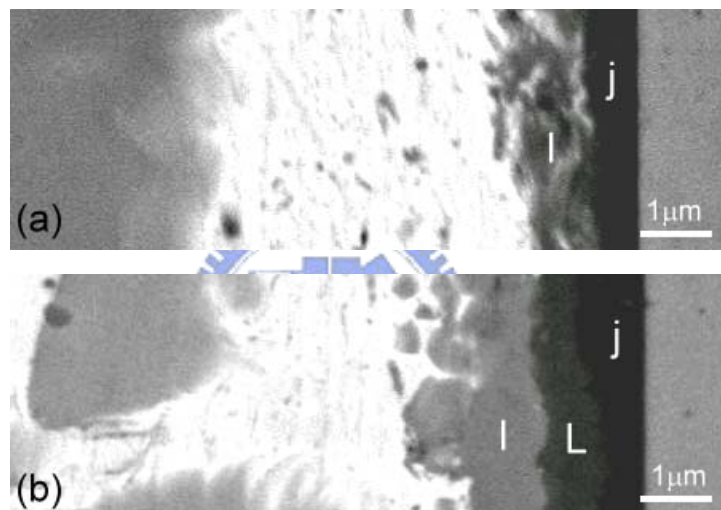


圖 4.2 900°C 分別持溫(a) 6 min；(b) 30 min 氧化鋁側介面處的放大圖，當時間由 6 分鐘增加為 30 分鐘後，鈦氧反應層由單層 J 成長為雙層 J、L，其中 J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ，鈦、氧原子數比隨遠離氧化鋁側而增加。

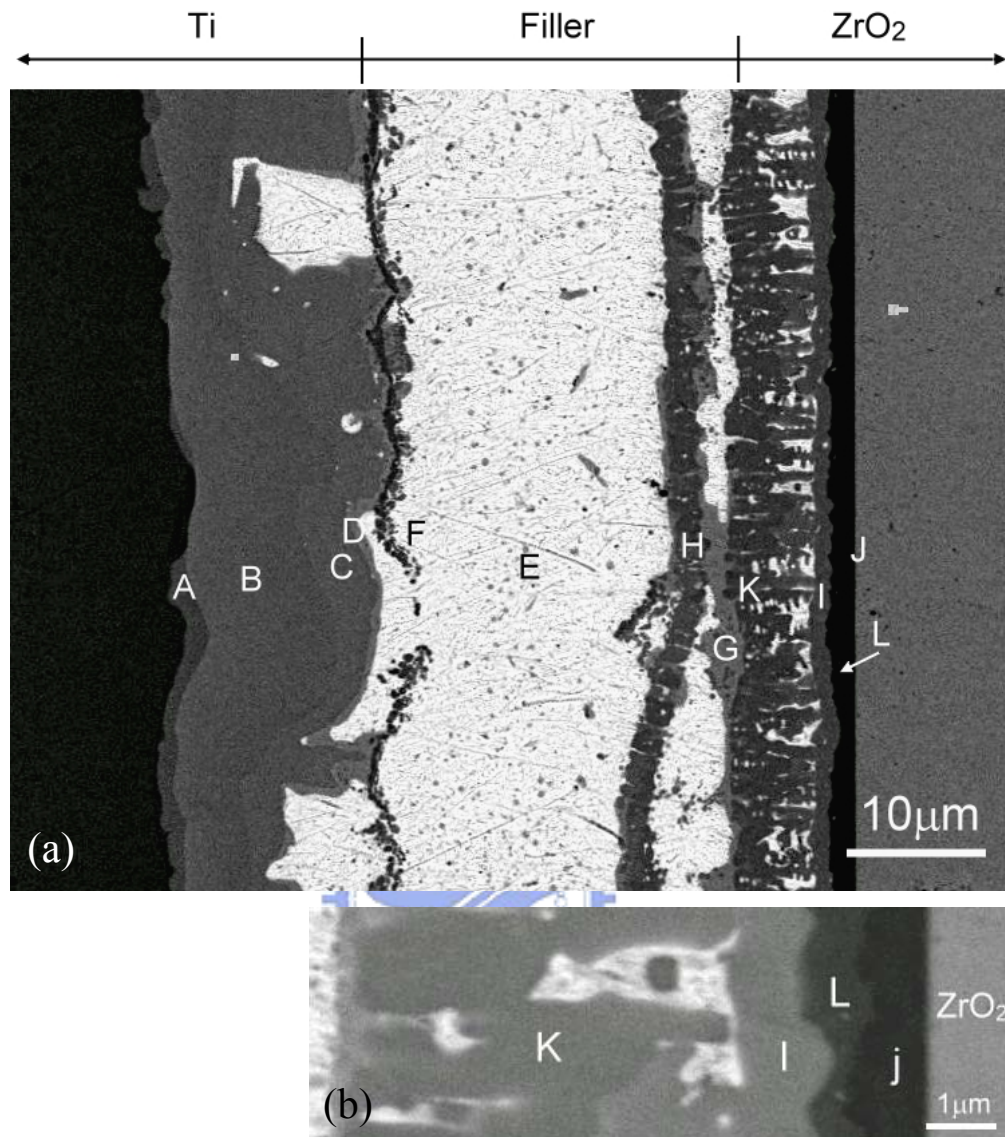


圖 4.3 (a) 純鈦/氧化鋯經 900°C/1 hr 硬銲接合之 BEI 微觀組織，當時間增加 H、G 分布寬度縮減且部分與氧化鋯側反應層相連接，而氧化鋯介面處的銅鈦相增加為兩層(I 轉變為 I、K)，其中 A、F、H、K - CuTi<sub>2</sub>；B、I - CuTi；C - Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>；D、G - Cu<sub>4</sub>Ti；E - Ag rich；J - TiO<sub>2</sub>；L - TiO；(b) 氧化鋯介面反應層之放大圖。

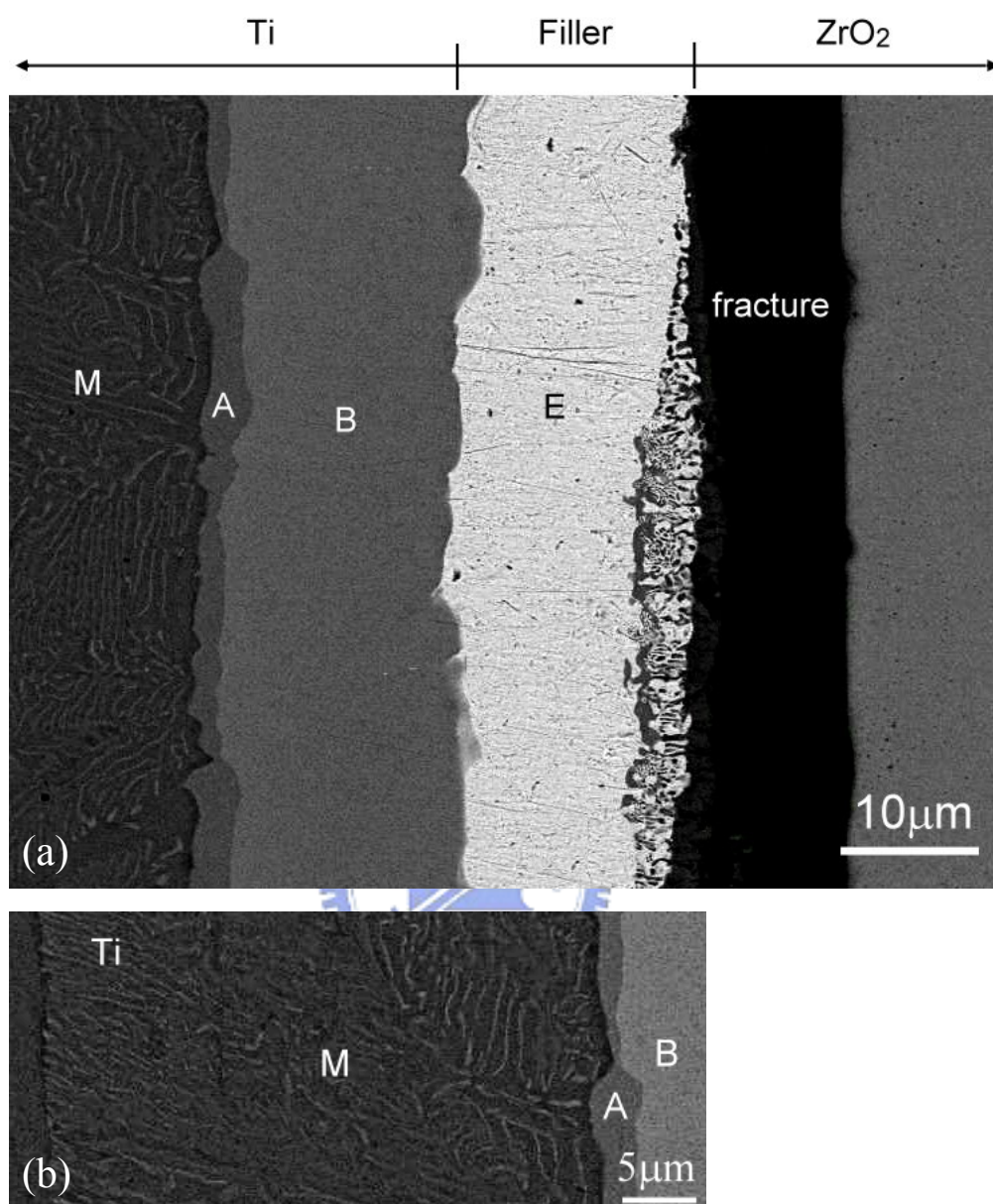


圖 4.4 (a) 純鈦/氧化鋯經 900°C/6 hr 硬鋅接合之 BEI 微觀組織，鈦側介面處僅有兩層的反應相，且中間部分完全被富銀相所佔據，氧化鋯側則完全破裂，其中 A -  $\text{CuTi}_2$ ；B -  $\text{CuTi}$ ；E - Ag rich；M -  $\text{CuTi}_x$ ；(b) 純鈦內部及介面反應層之放大圖。



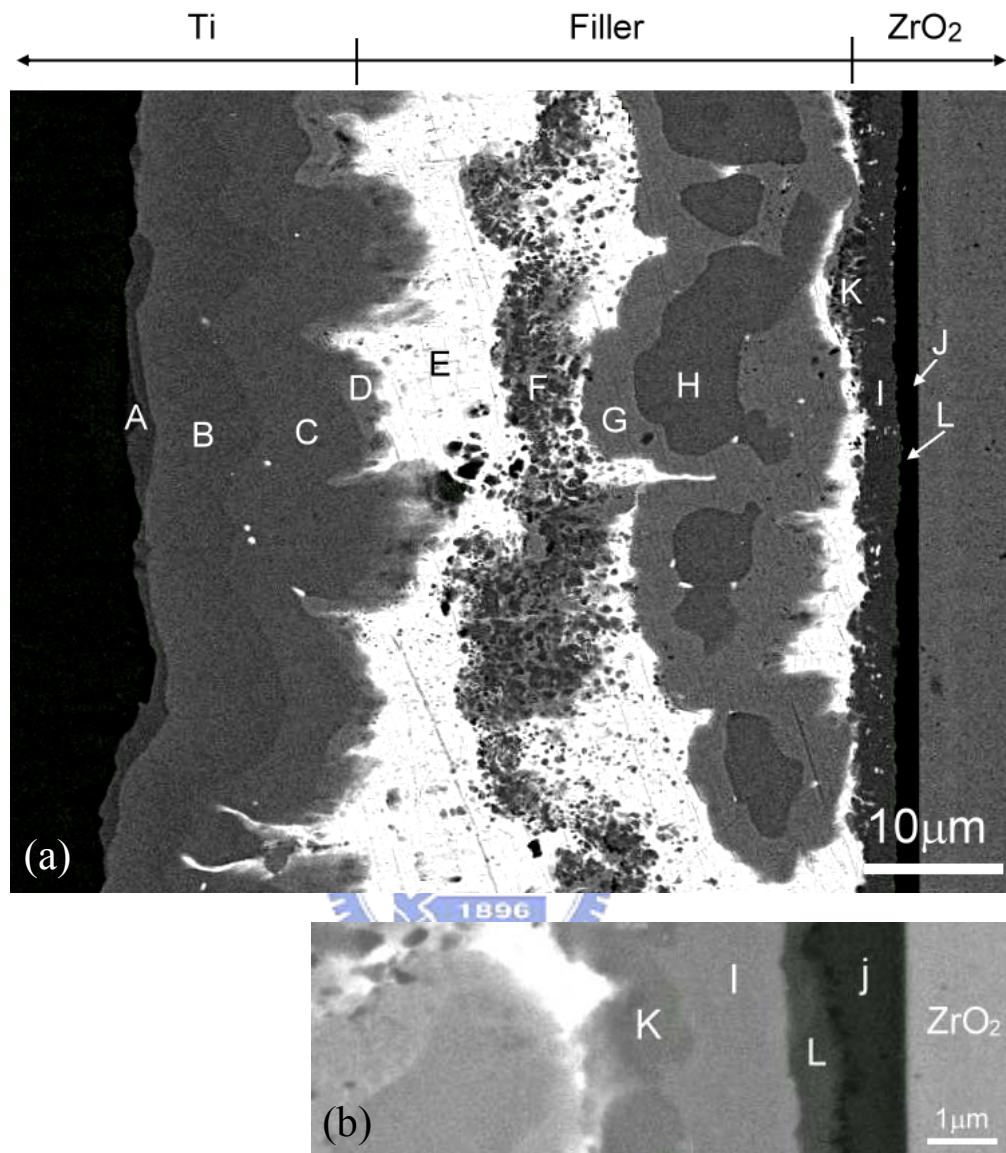


圖 4.5 (a) 純鈦/氧化鋯經 950°C/6 min 硬鋁接合之 BEI 微觀組織，其中 A、K -  $\text{CuTi}_2$ ；B、F、I -  $\text{CuTi}$ ；C、H -  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D、G -  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E - Ag rich；J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{Ti}_3\text{O}_2$ ；(b) 氧化鋯介面反應層之放大圖。



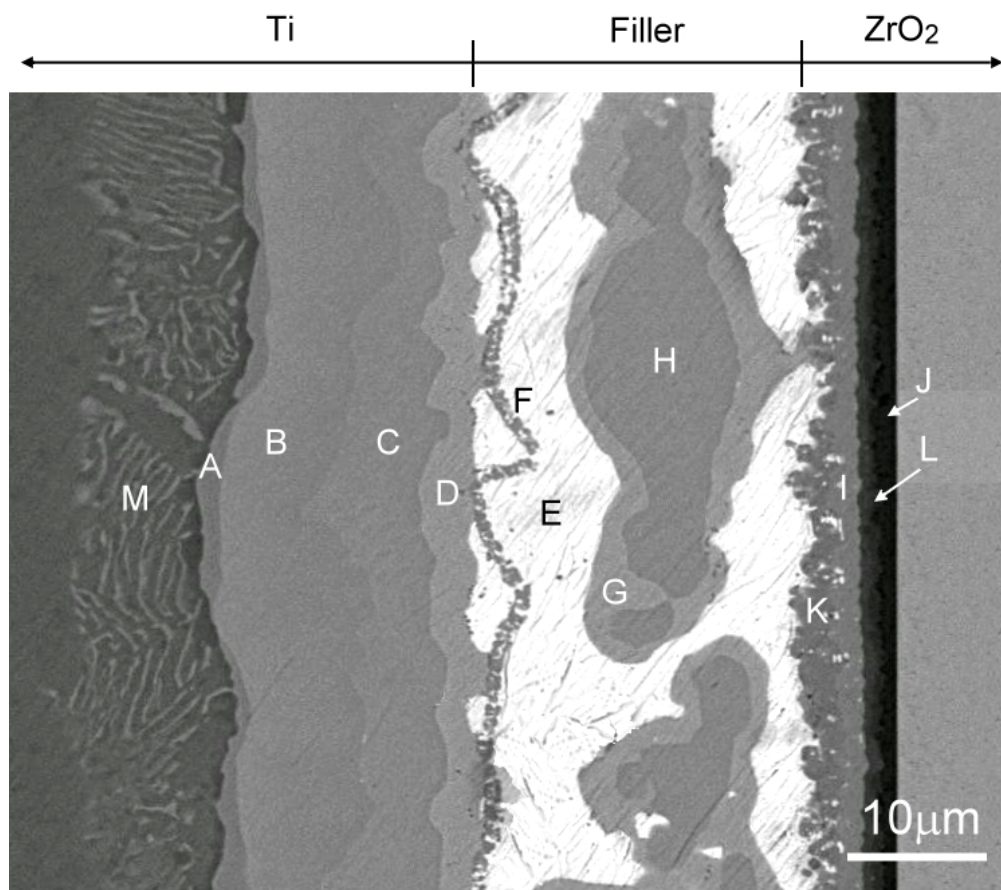


圖 4.6 純鈦/氧化鋯經 950°C/12 min 硬銲接合之 BEI 微觀組織，中間 F 區由 6 分鐘的散狀轉變為細長條狀，而純鈦裡則有針狀結構的出現，其中 A、K、F -  $\text{CuTi}_2$ ；B、I -  $\text{CuTi}$ ；C、H -  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ；D、G -  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ；E - Ag rich；J -  $\text{TiO}_2$ ；L -  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ；M -  $\text{CuTi}_x$ 。

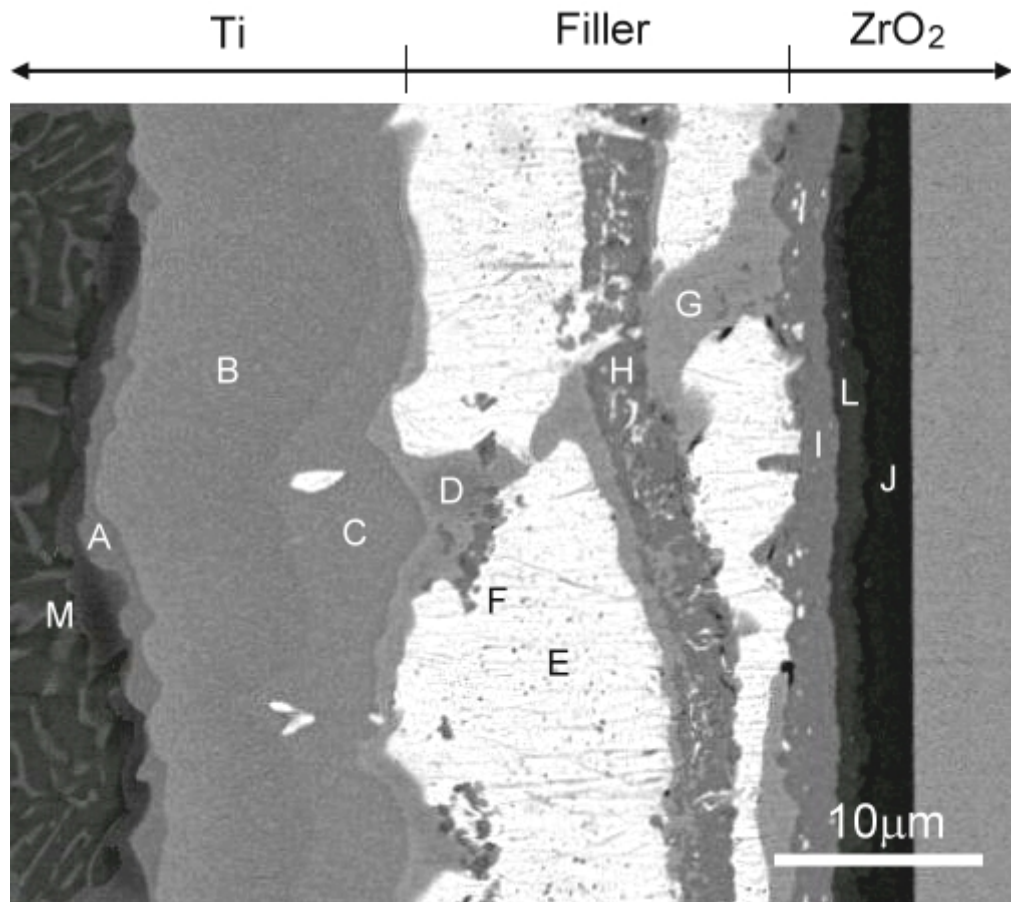


圖 4.7 純鈦/氧化鋯經 950°C/30 min 硬鉲接合之 BEI 微觀組織，中間 F 區變為稀疏的點狀分布，而 G、H 由短時間的塊狀轉變成長條狀，且氧化鋯側銅鈦相由兩層 I、K 減少為一層 I，其中 A - CuTi<sub>2</sub>；B、F、H、I - CuTi；C - Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>；D、G - Cu<sub>4</sub>Ti；E - Ag rich；J - TiO<sub>2</sub>；L - Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；M - CuTi<sub>x</sub>。

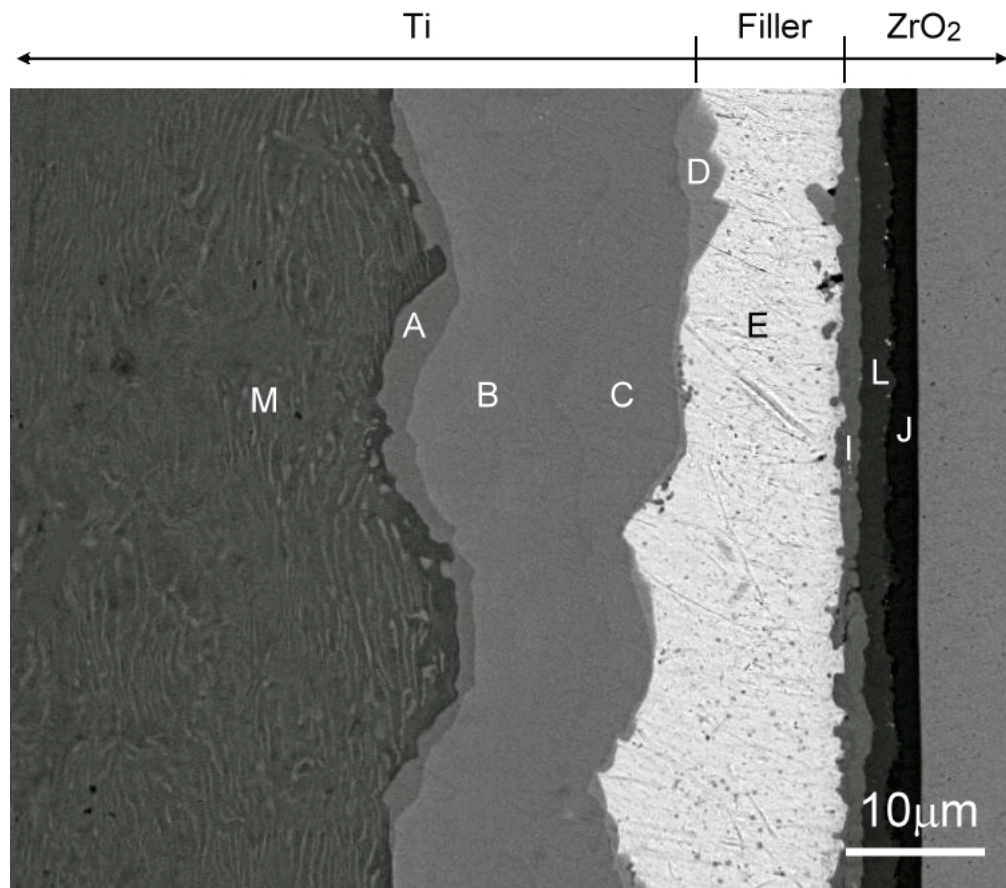


圖 4.8 純鈦/氧化鋯經 950°C/1 hr 硬銲接合之 BEI 微觀組織，中間完全呈現出較亮的富銀區，其中 A - CuTi<sub>2</sub>；B、I - CuTi；C - Cu<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>；D - Cu<sub>4</sub>Ti；E - Ag rich；J - TiO<sub>2</sub>；L - TiO；M - CuTi<sub>x</sub>。

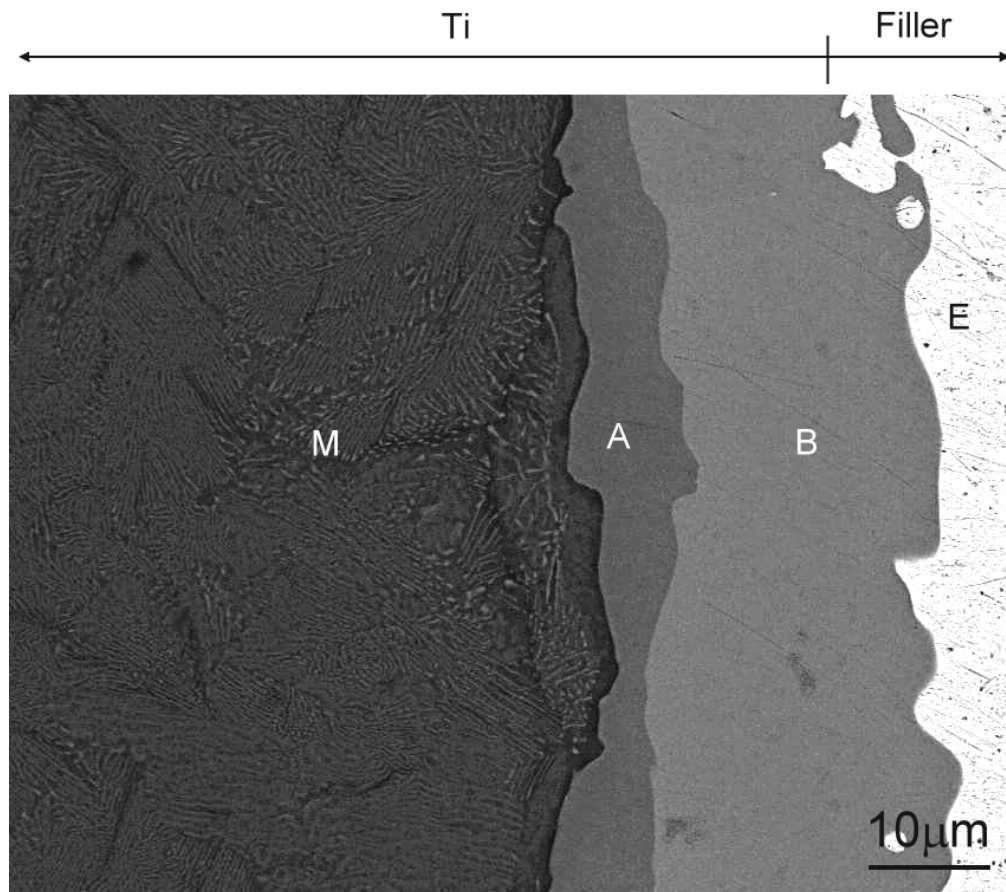


圖 4.9 純鈦/氧化鋯經 950°C/12 hr 硬鉚接合純鈦側之 BEI 微觀組織，在介面的反應層由四層轉變為兩層，其中 A -  $\text{CuTi}_2$ ；B、I -  $\text{CuTi}$ ；M -  $\text{CuTi}_x$ 。

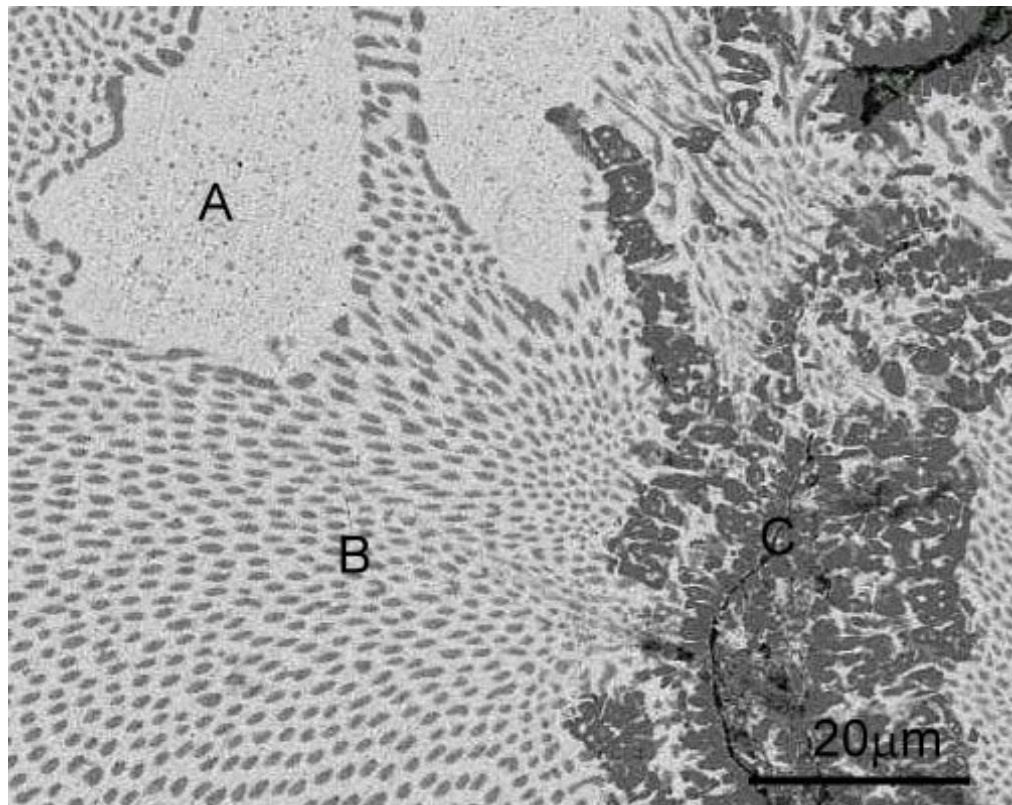


圖 4.10 900°C/1 hr 純銀銅基鈹料燒結之 BEI 微觀組織，鈹料中鈦原子存在的區域會形成銅鈦化合物，其中 A、B 為共晶相區；C - CuTi。







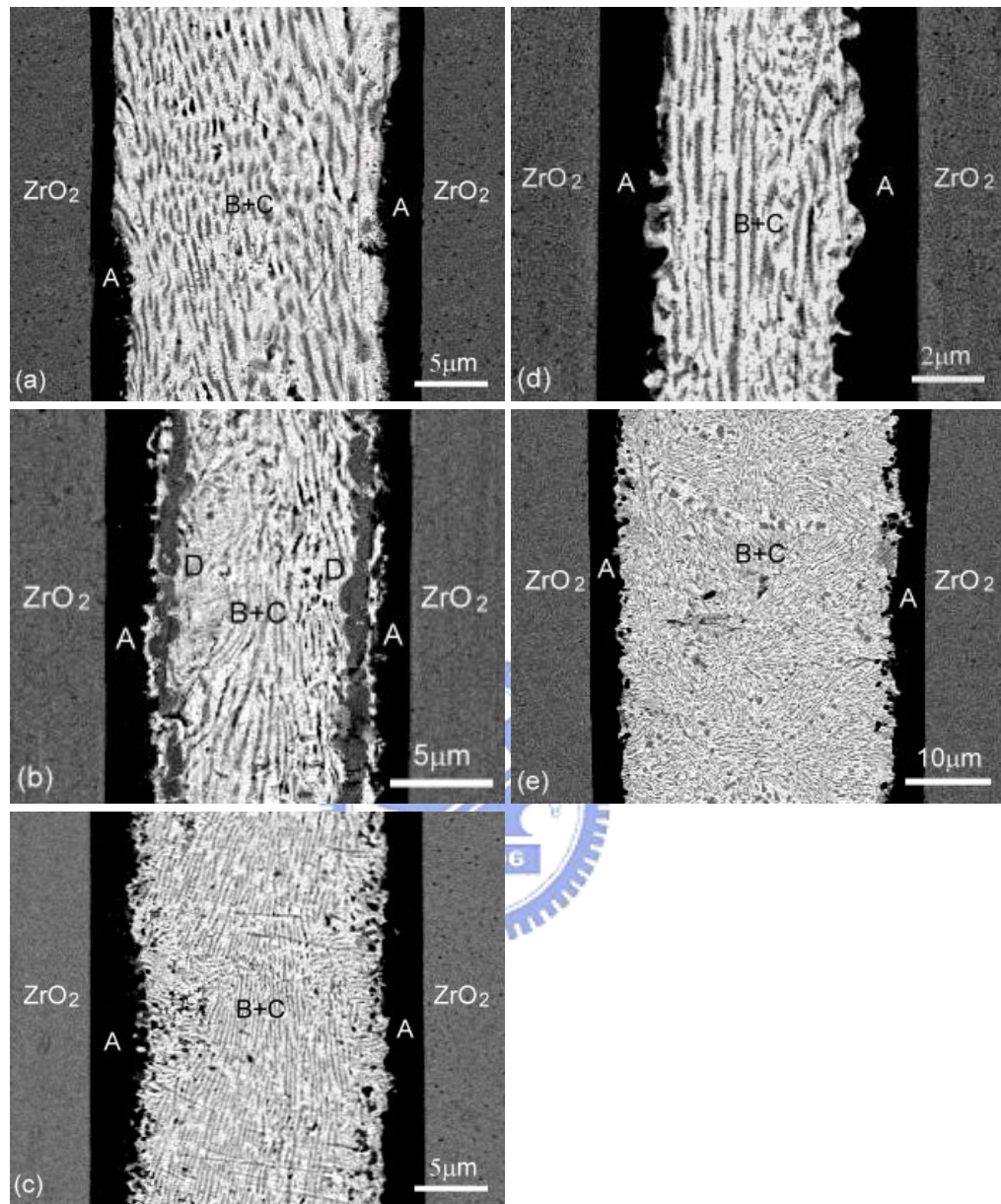


圖 4.12 (a)、(b) 900°C/30 min；(c) 900°C/6 hr；(d) 950°C/30 min；(e) 950°C/6 hr 氧化鋯與氧化鋯硬鋁接合之 BEI 微觀組織，其中 A - TiO<sub>x</sub>；B - Cu-rich；C - Ag-rich；D - CuTi。

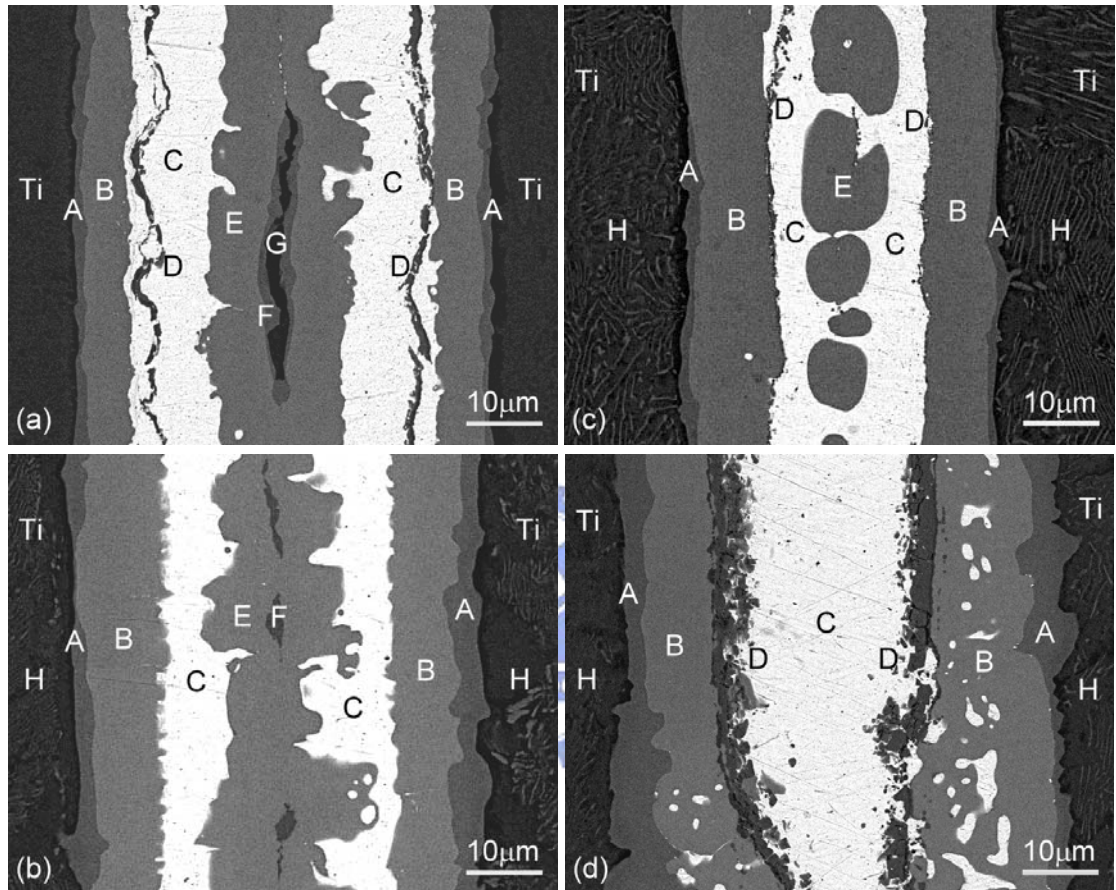


圖 4.13 (a) 900°C/30 min ; (b) 900°C/6 hr ; (c) 950°C/30 min ; (d) 950°C/6 hr  
純鈦與純鈦硬鋅接合之 BEI 微觀組織，其中 A、D、F -  $\text{CuTi}_2$ ；B、E -  $\text{CuTi}$ ；  
C - Ag-rich；G - Ti-rich；H -  $\text{CuTi}_x$ 。

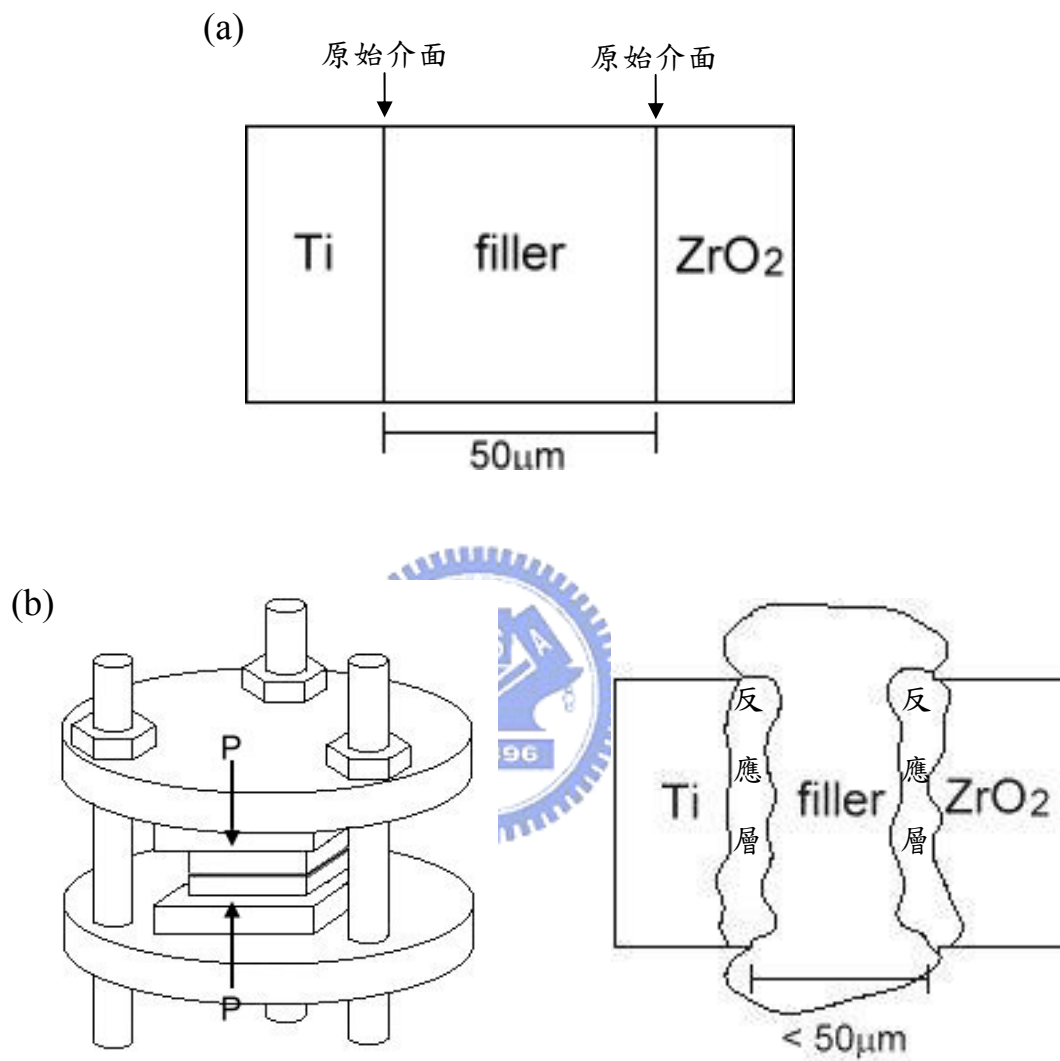


圖 4.14 (a) 熱處理前的原始介面示意圖；(b) 填充鋁料經過硬鋁接合製程後的外觀形貌。

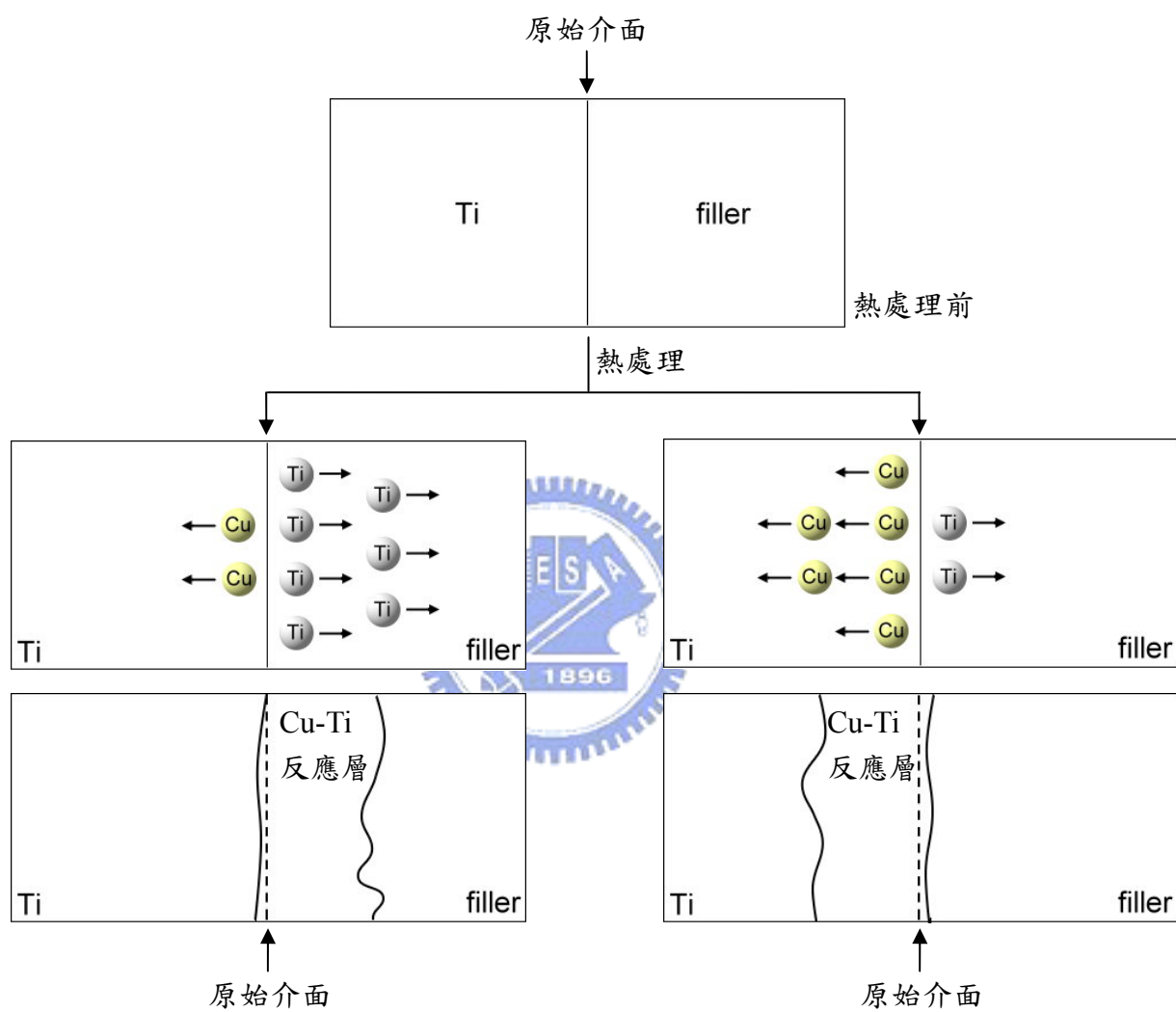


圖 4.15 純鈦側介面處的原子擴散反應及原始介面示意圖。

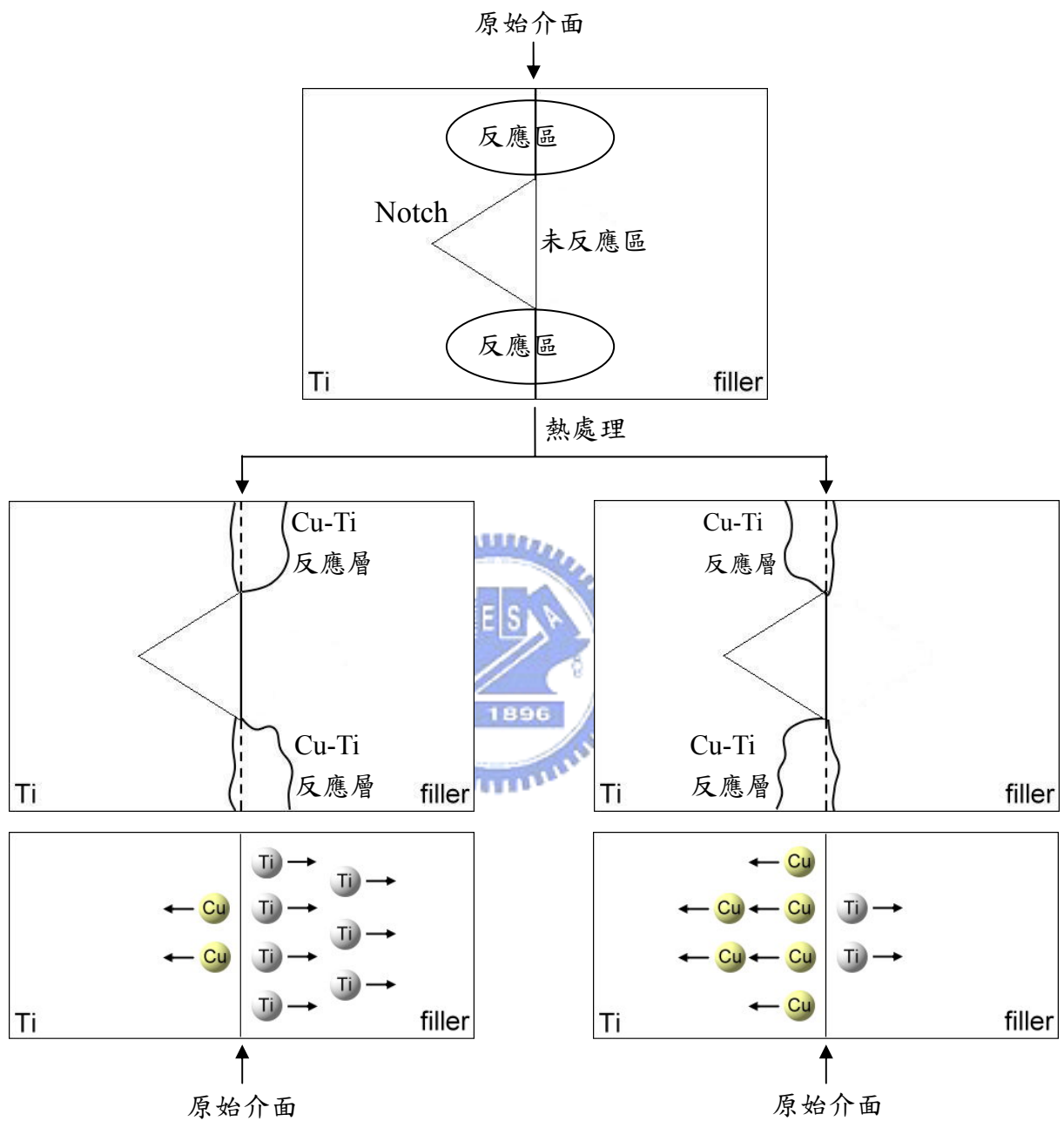


圖 4.16 凹槽熱製程，純鈦側介面處的原子擴散反應及原始介面示意圖。



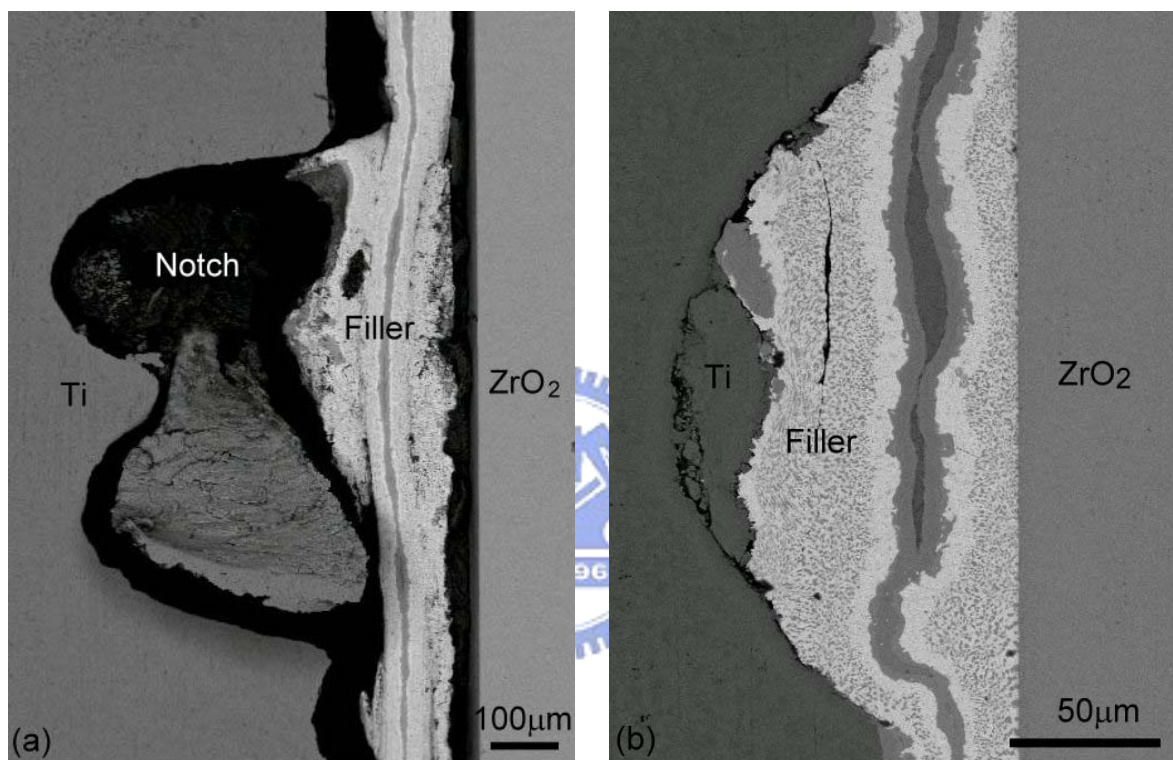


圖 4.17 凹槽熱製程(a) 780°C/6 min ; (b) 790°C/6 min 純鈦對氧化鋯硬鉚接合之 BEI 微觀組織。

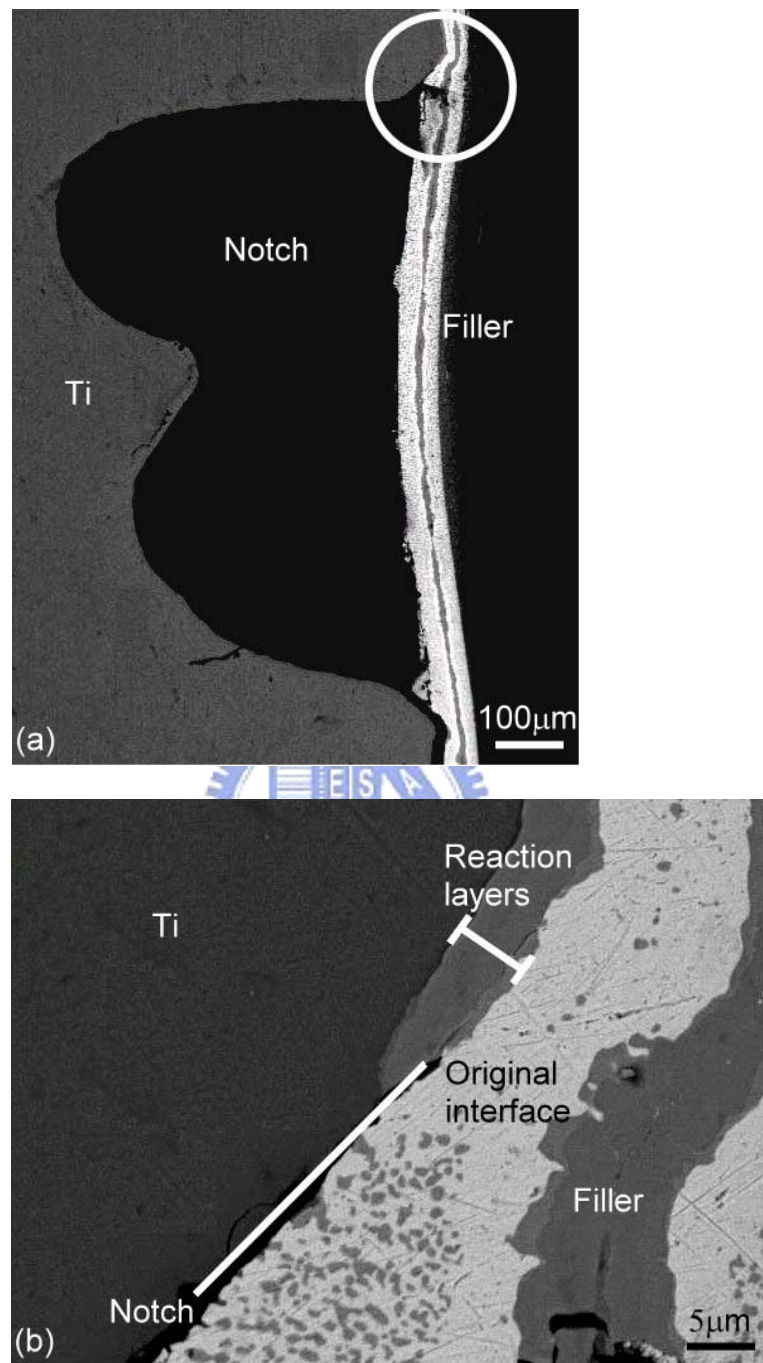


圖 4.18 (a) 凹槽熱製程  $785^{\circ}\text{C}/6\text{ min}$  純鈦對氧化鋁硬鋅接合之 BEI 微觀組織；(b)圖 a 的局部放大示意圖。



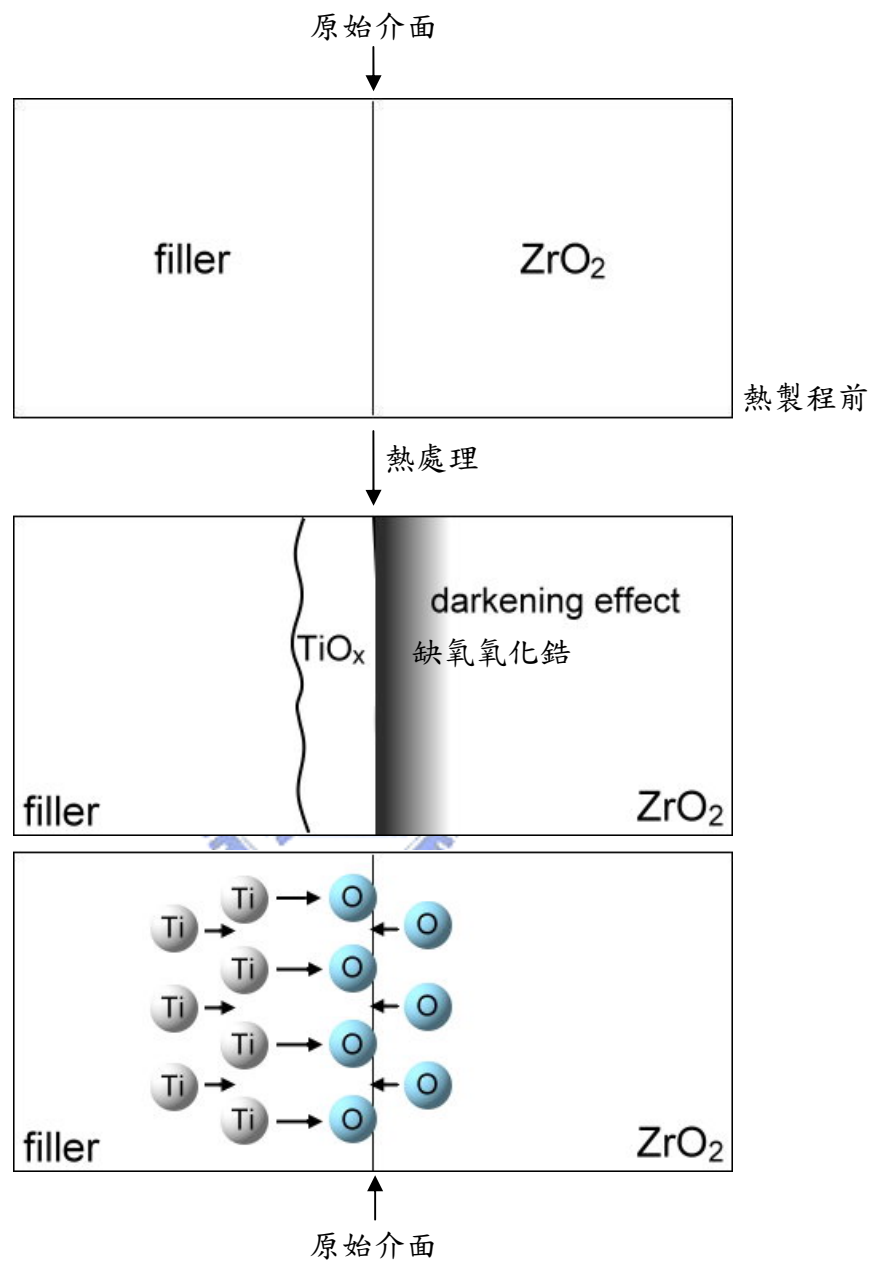


圖 4.19 氧化鋯側介面處的原子擴散反應及原始介面示意圖。

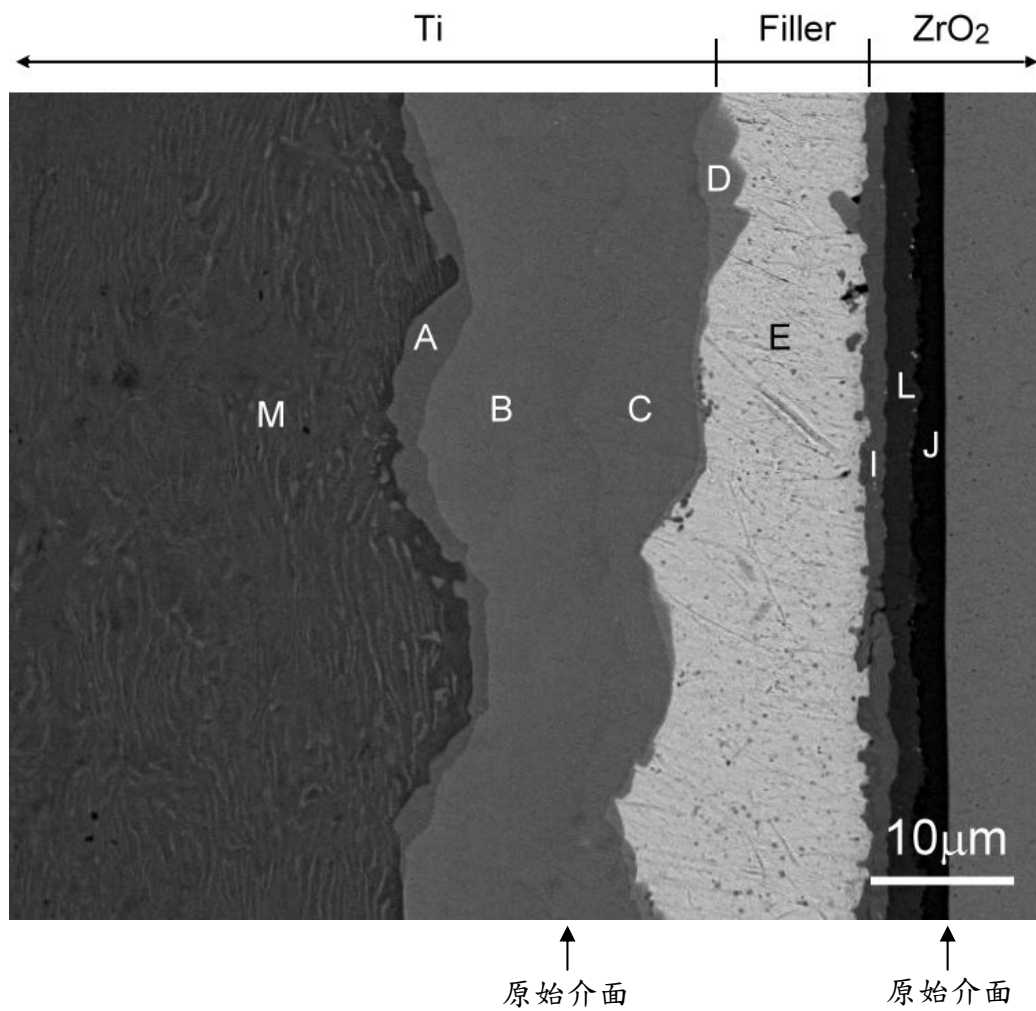


圖 4.20 純鈦對氧化鋯經過硬鋸接合製程後之原始介面示意圖，此為 950°C/1 hr 的製程條件。

# Ellingham Diagrams

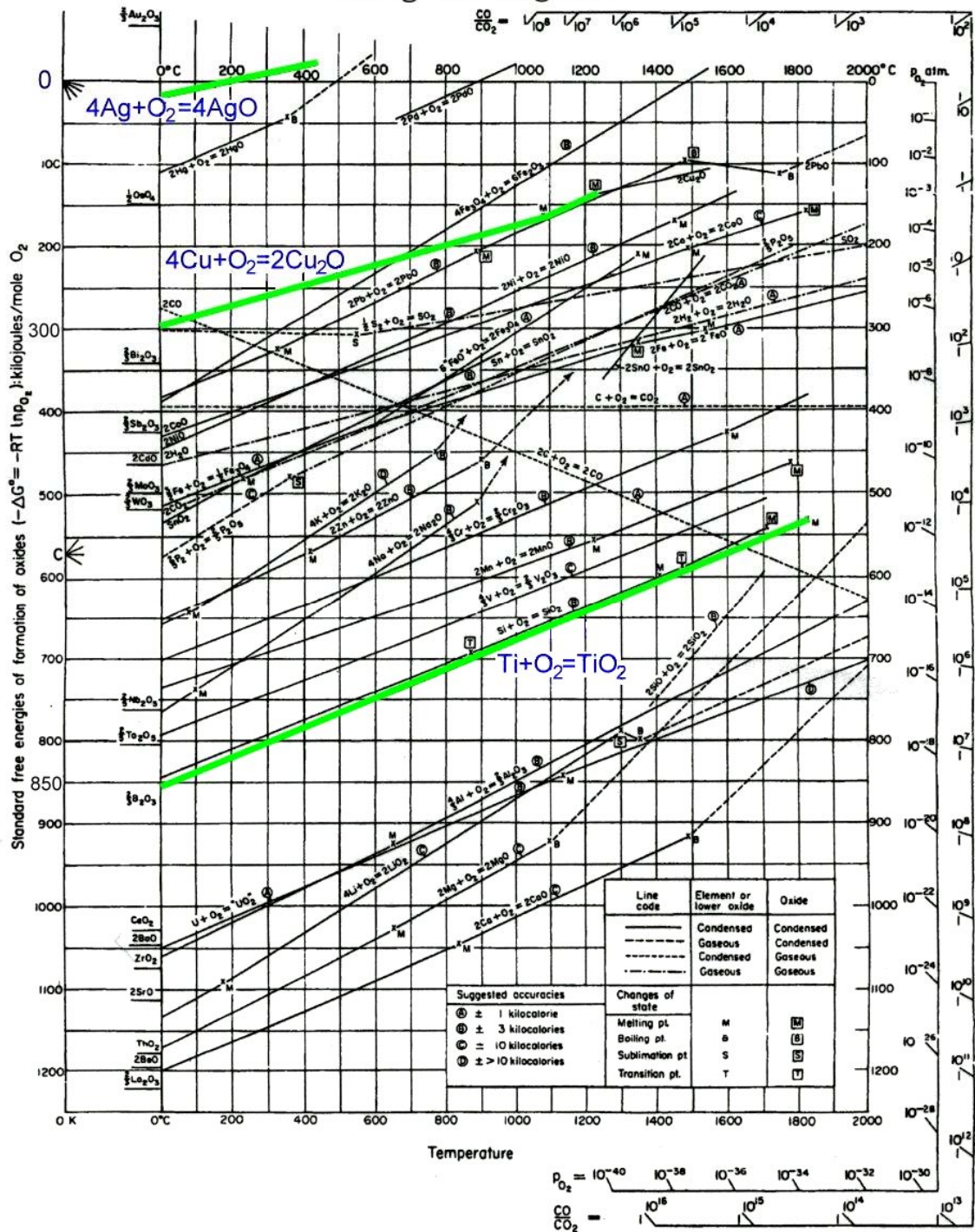


圖 4.21 Ellingham diagram，由圖中可以比較出鈦元素之氧化活性明顯大於銅和銀。

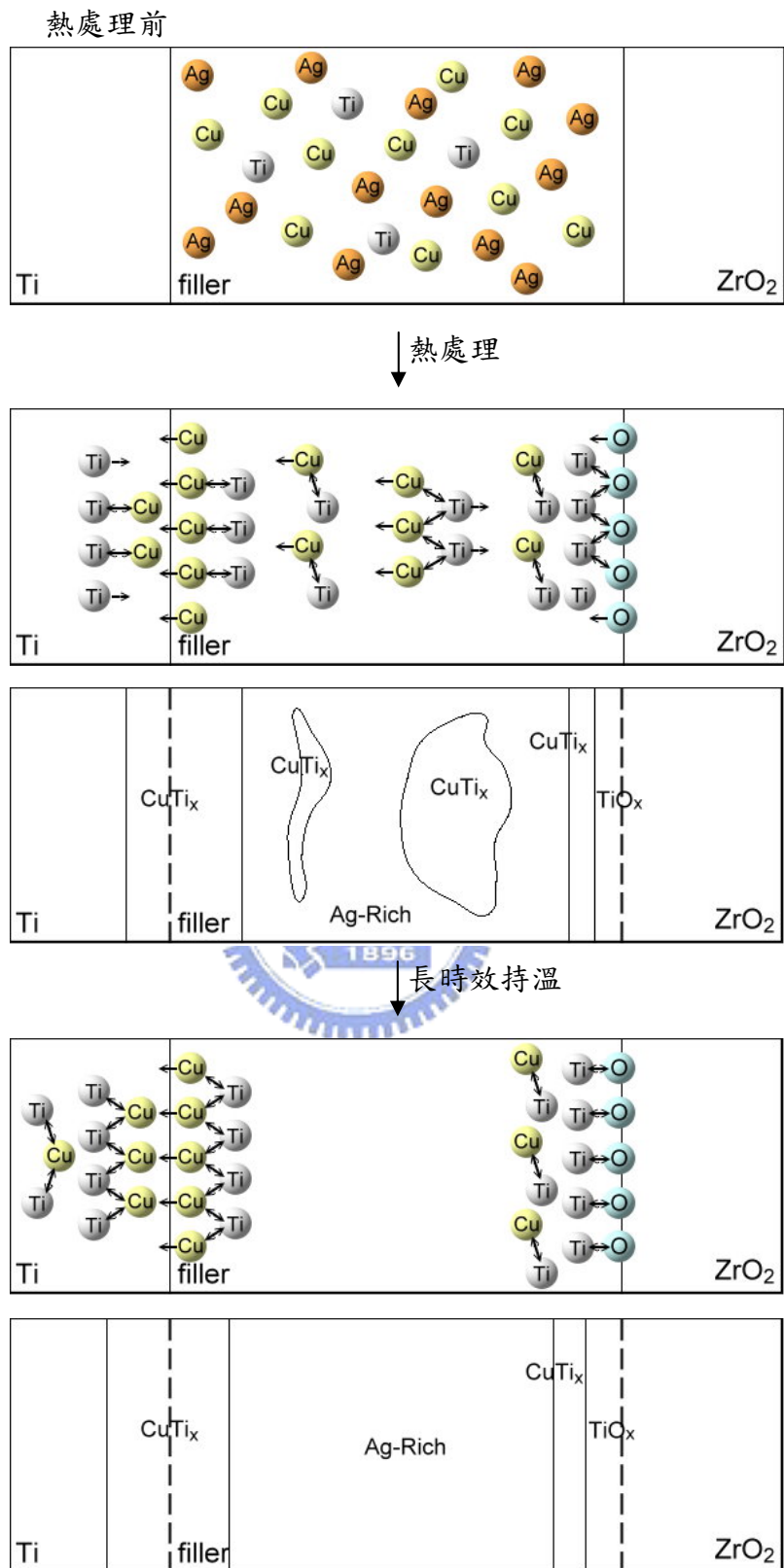


圖 4.22 純鈦對氧化鋯硬鋸接合其內部各原子之擴散及反應趨勢。

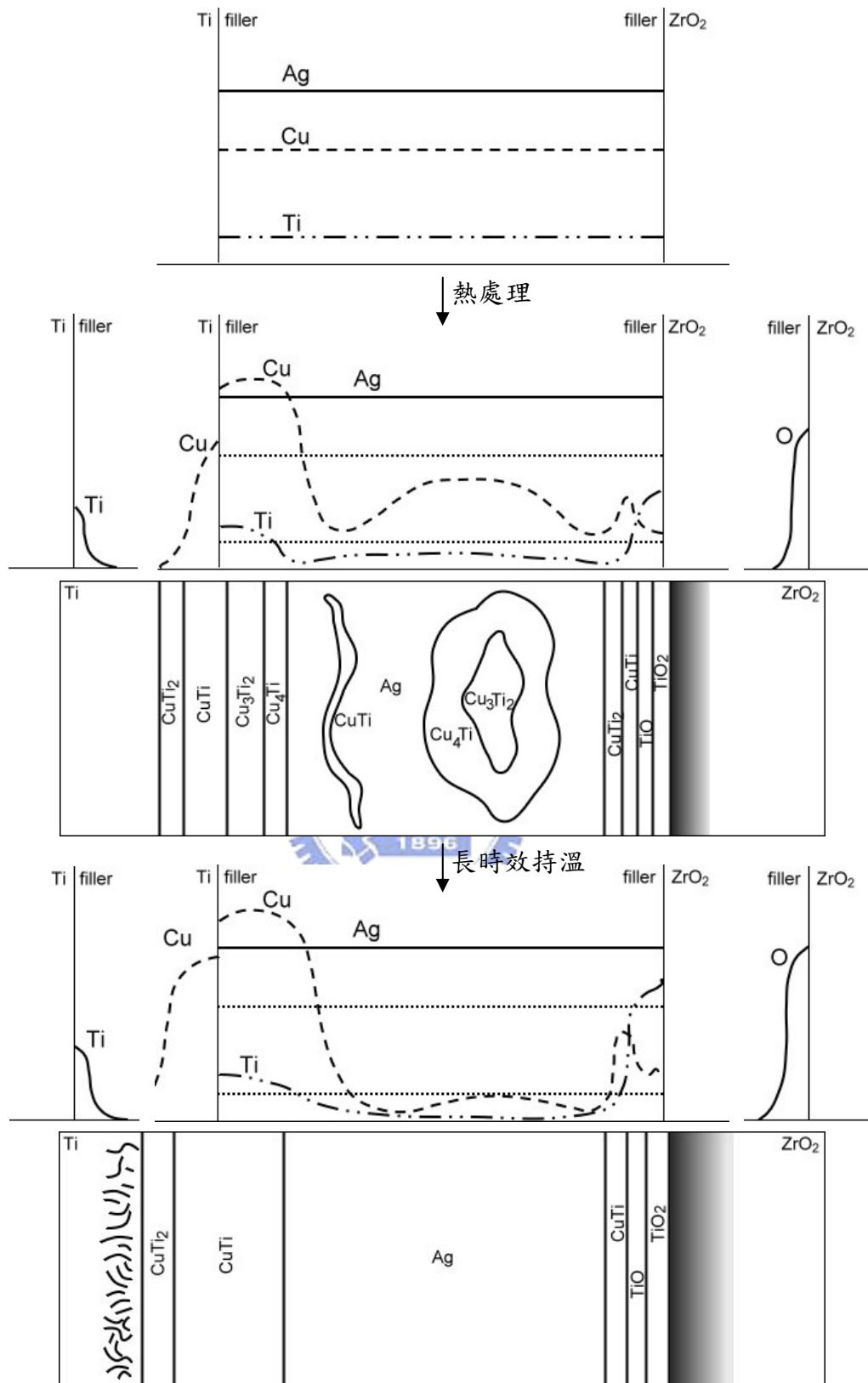
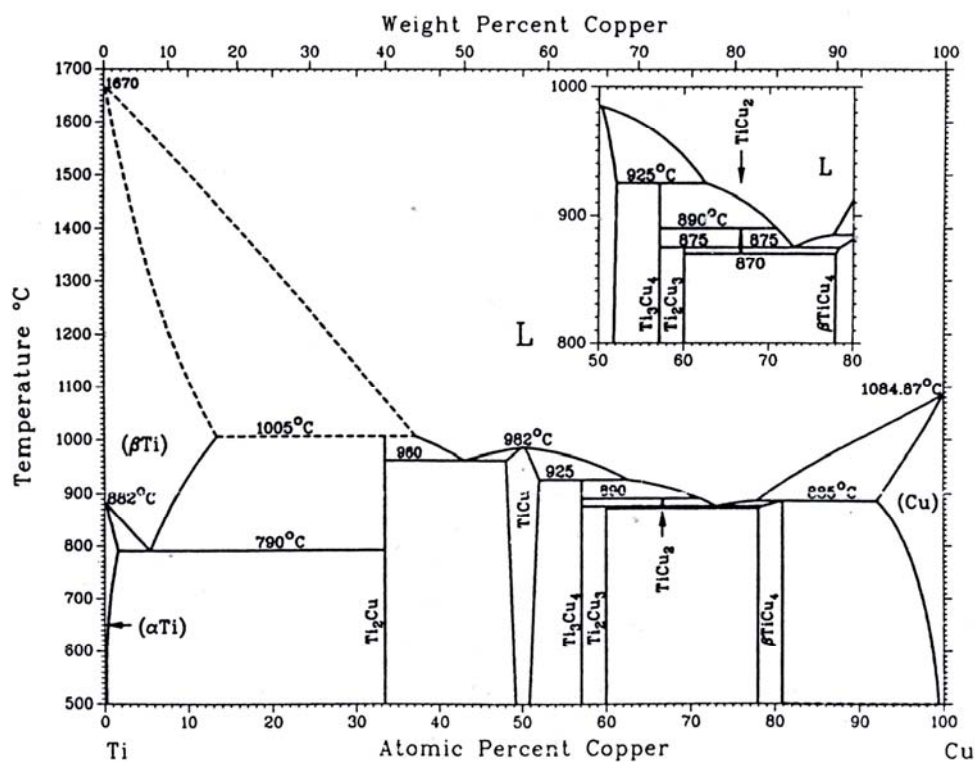
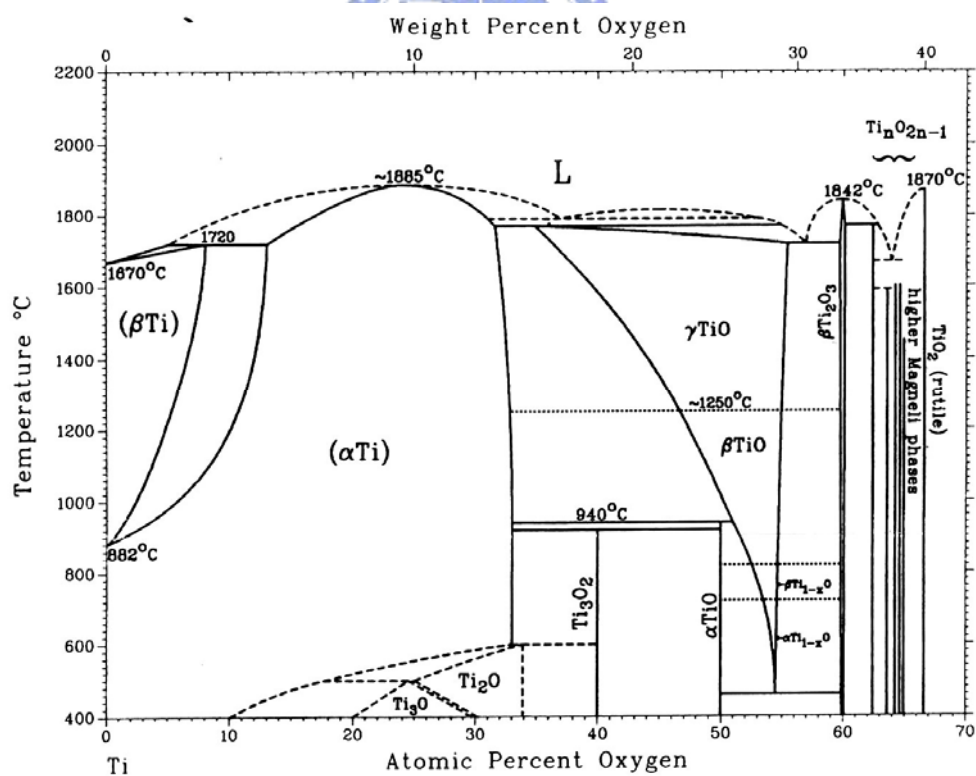


圖 4.23 純鈦對氧化鋯硬鋅接合其內部各原子之濃度對距離隨持溫時間的擴散曲線圖及達穩態時生成相的示意圖，其中縱軸為濃度；橫軸為距離。



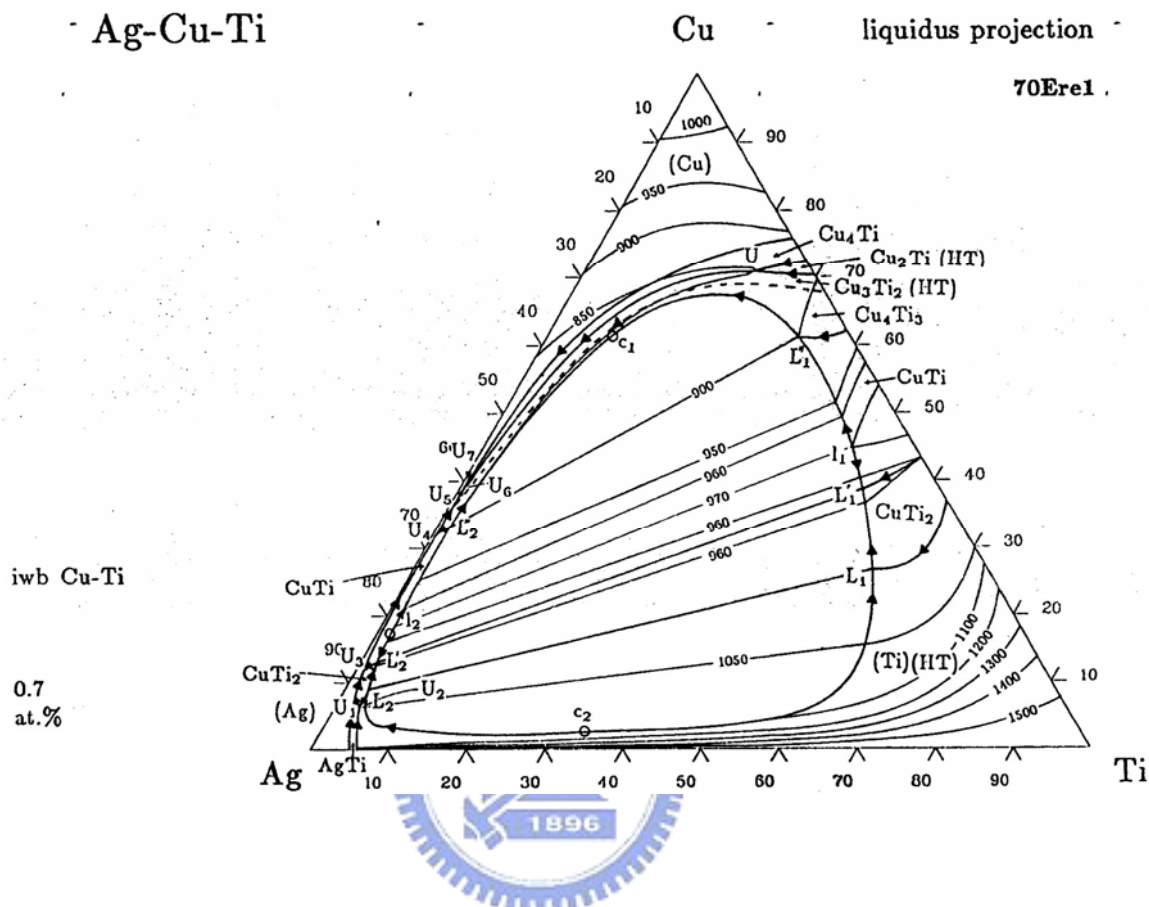


(a)



(b)

圖 4.24 (a) Cu-Ti 二元相圖；(b) Ti-O 二元相圖。



### Reaction Scheme

#### Ag-Cu-Ti

70Ere1

$l_1 \rightleftharpoons l_2 + \text{CuTi}$	970°C	
$c_1 : l \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{Ti}_3$	~ 850°C	$l = 30 \text{ at. \% Ag, } 61 \text{ at. \% Cu}$
$c_2 : l \rightleftharpoons (\text{Ti})(\text{HT})$	~ 1100°C	$l = 64 \text{ at. \% Ag, } 2 \text{ at. \% Cu}$
$L'_1 \rightleftharpoons L_2 + \text{CuTi} + \text{CuTi}_2$	954°C	
$L_1 + (\text{Ti})(\text{HT}) \rightleftharpoons L_2 + \text{CuTi}_2$	982°C	
$L''_1 + \text{CuTi} \rightleftharpoons L'_2 + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$	900°C	
$U : L + \text{Cu}_2\text{Ti}(\text{HT}) \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Ti}_2(\text{HT}) + \text{Cu}_4\text{Ti}$	851°C	
$U_1 : L + (\text{Ti})(\text{HT}) \rightleftharpoons \text{AgTi} + \text{CuTi}_2$	960°C	
$U_2 : L + \text{AgTi} \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \text{CuTi}_2$	929°C	
$U_3 : L + \text{CuTi}_2 \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \text{CuTi}$	908°C	
$U_4 : L + \text{CuTi} \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \text{Cu}_4\text{Ti}_3$	860°C	
$U_5 : L + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \text{Cu}_3\text{Ti}_2(\text{HT})$	843°C	
$U_6 : L + \text{Cu}_3\text{Ti}_2(\text{HT}) \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \text{Cu}_4\text{Ti}$	808°C	
$U_7 : L + \text{Cu}_4\text{Ti} \rightleftharpoons (\text{Ag}) + (\text{Cu})$	783°C	

圖 4.25 Ag-Cu-Ti 三元相圖及各溫度的反應式。



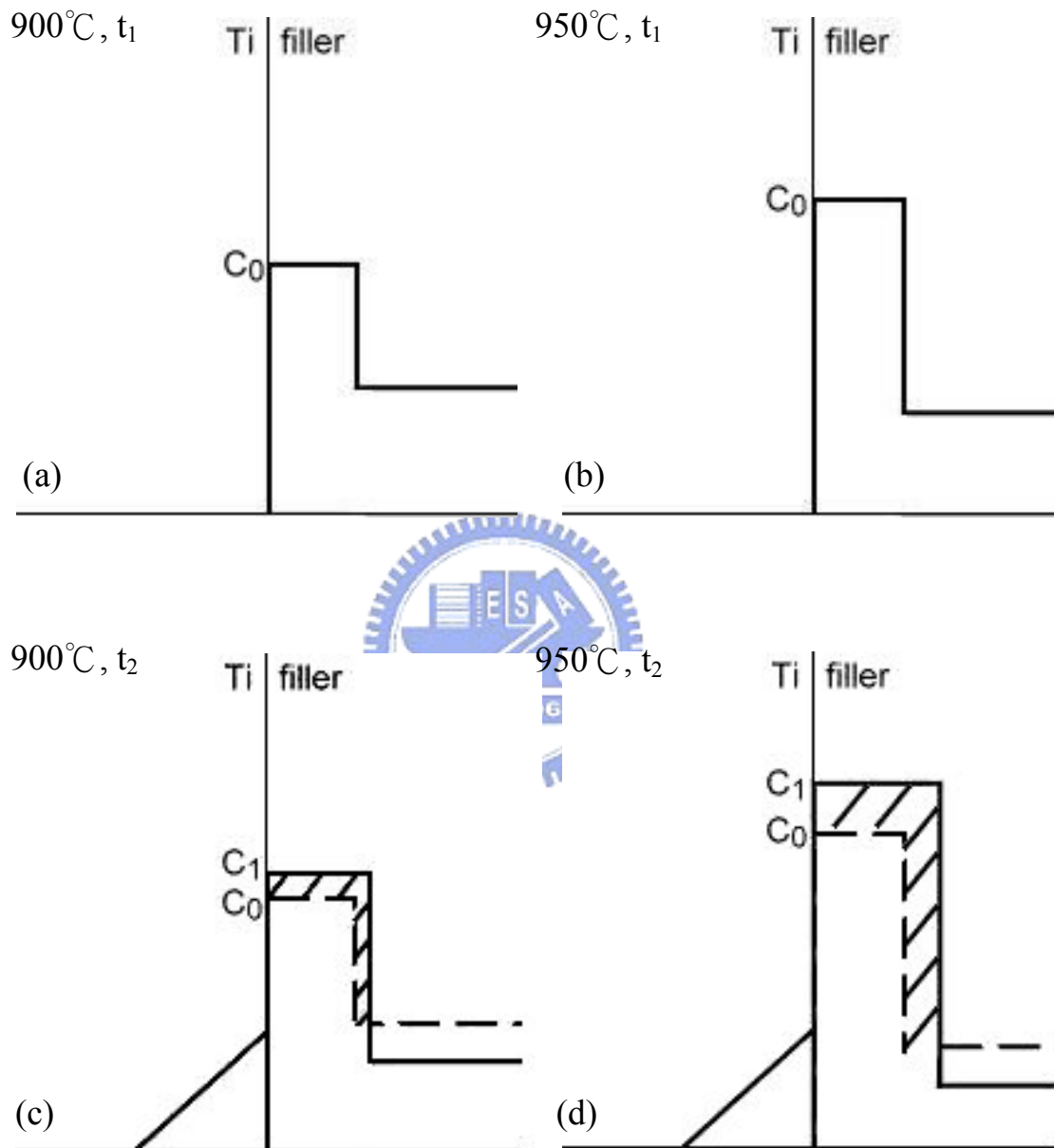


圖 4.26 接合介面濃度對距離的擴散示意圖， $900^{\circ}C$  猶如「擴散控制成長」； $950^{\circ}C$  如同「介面控制成長」， $t_1$ 、 $t_2$ ：持溫時間， $t_2 > t_1$ 。

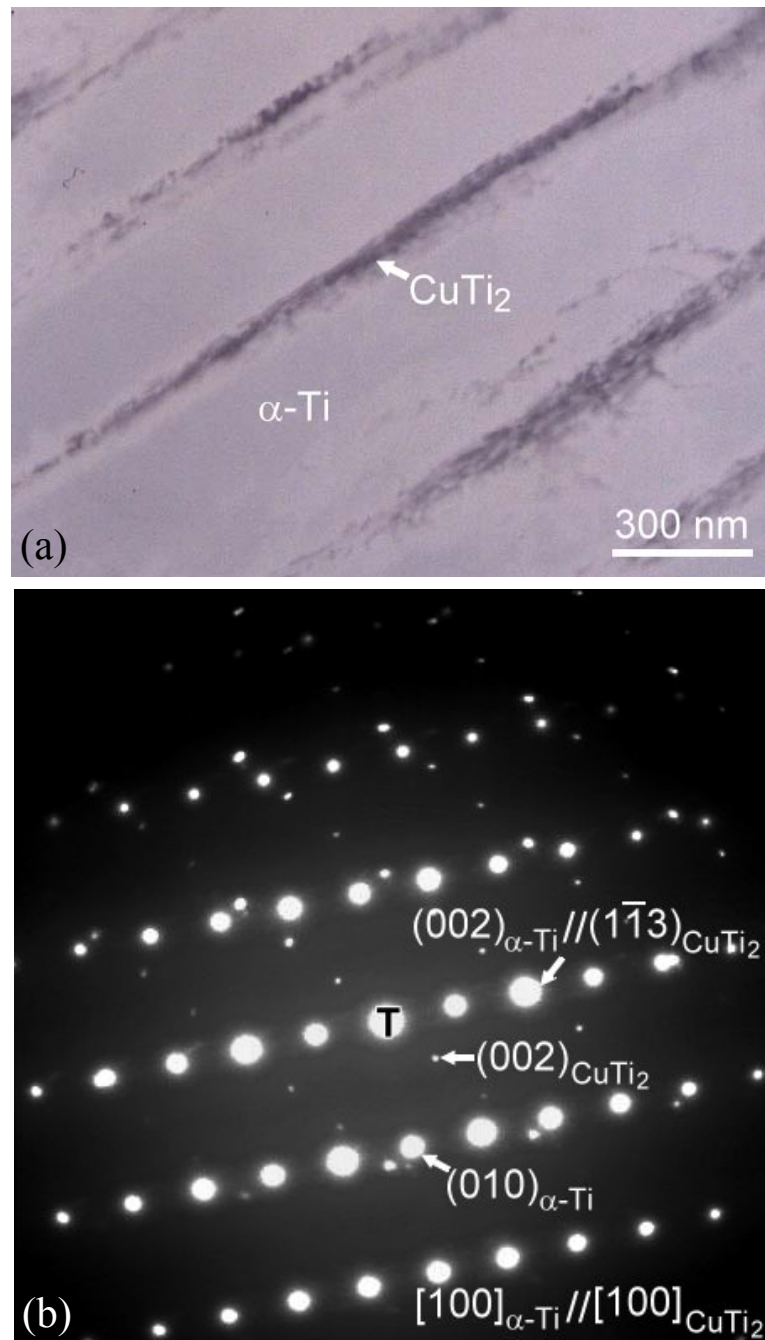


圖 4.27 (a) 純鈦及內部針狀結構之 BFI；(b)  $\alpha\text{-Ti}$  和  $\text{CuTi}_2$  之 SADP，Z.A.=  
 $[100]_{\alpha\text{-Ti}} // [100]_{\text{CuTi}_2}$ ，其中  $\text{CuTi}_2$  的晶格常數  $a$  為  $2.968 \text{ \AA}$ ； $c$  為  $10.91 \text{ \AA}$ 。

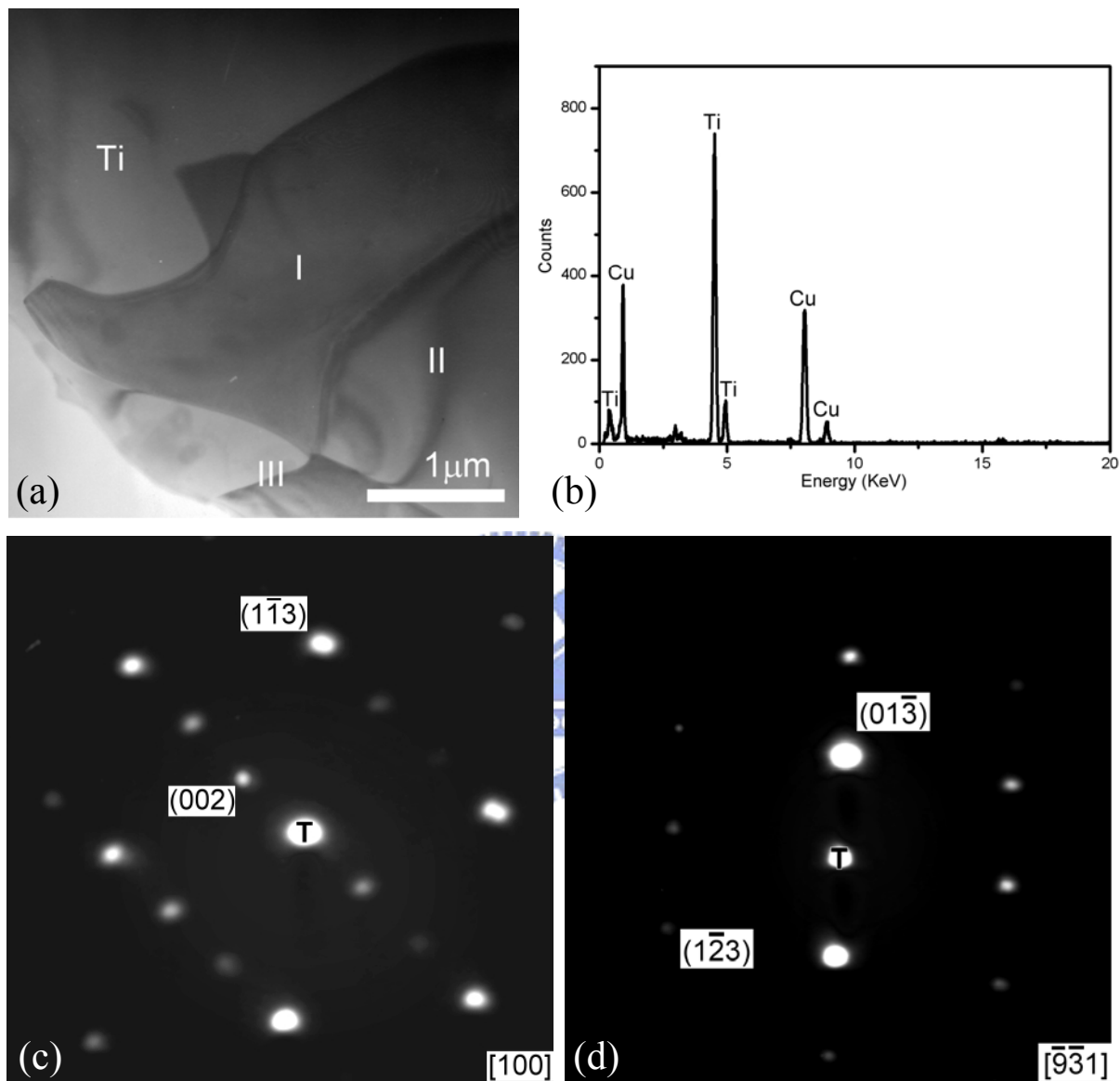


圖 4.28 (a) 純鈦側三反應層(I、II、III)之 BFI；(b)  $\text{CuTi}_2$ (區域 I)之 EDS 光譜圖；(c)  $\text{CuTi}_2$ (區域 I)之 SADP，Z.A.=[100]；(d)  $\text{CuTi}_2$ (區域 I)之 SADP，Z.A.=[ $\bar{9}31$ ]。

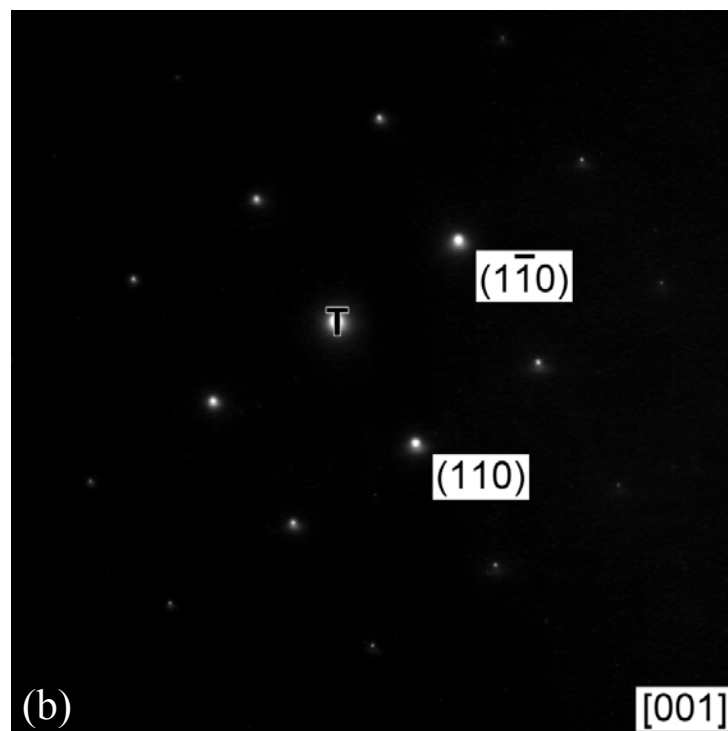
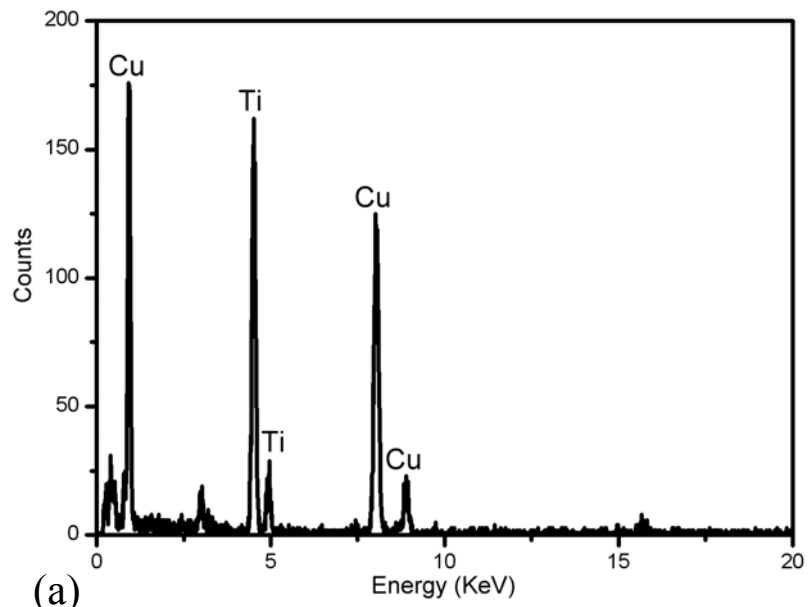


圖 4.29 (a) CuTi(圖 4.28(a)區域 II)之 EDS 光譜圖；(b) CuTi(區域 II)之 SADP，Z.A.=[001]，其中晶格常數  $a$  為  $3.114 \text{ \AA}$ ； $c$  為  $2.749 \text{ \AA}$ 。

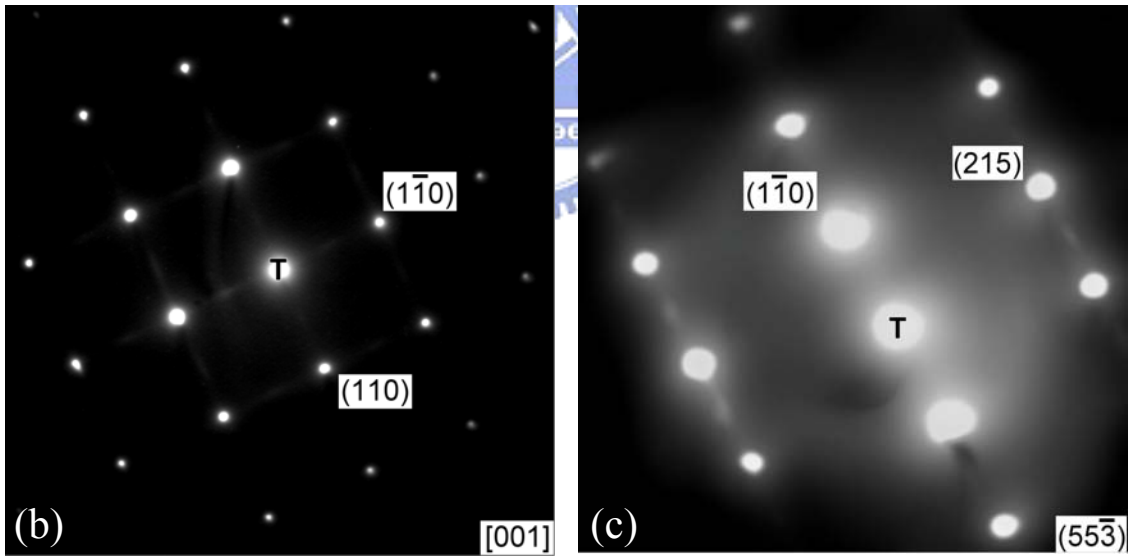
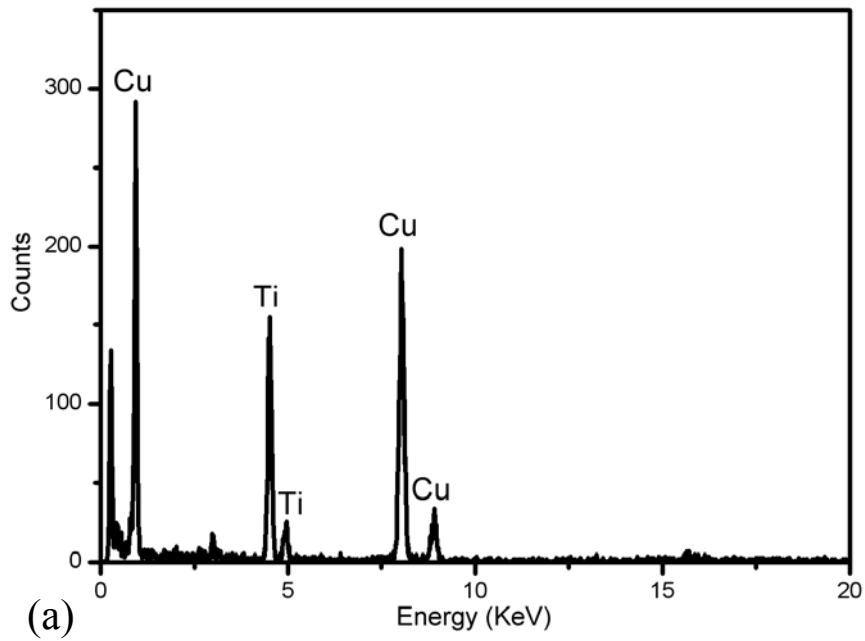


圖 4.30 (a)  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  (圖 4.28(a)區域 III)之 EDS 光譜圖；(b)  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  (區域 III) 之 SADP，Z.A.=[001]；(c)  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$  (區域 III)之 SADP，Z.A.=[55 $\bar{3}$ ]，其中晶格常數  $a$  為 3.218 Å； $c$  為 14.235 Å。