

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## Ti-6Al-4V 與異種金屬硬鋸之研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-002-028-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

計畫主持人：薛人愷

計畫參與人員：廖大維、張清桐、余崑魁、魏成龍、杜宥泉

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 2 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

## Ti-6Al-4V 與異種金屬硬鋁之研究(2/3)

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 93-2216-E-002-028

執行期間：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

計畫主持人：薛人愷

共同主持人：無

計畫參與人員：廖大維、張清桐、余崧魁、魏成龍、杜宥泉

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：國立東華大學材料科學與工程學系暨研究所

中 華 民 國 94 年 5 月 31 日

## 中文摘要

本研究以三種銀基硬鋅填料 Ag、BAg-8 (72Ag-28Cu)、95Ag-5Al，分別以傳統真空硬鋅及紅外線硬鋅方式接合 Ti-6Al-4V 及鈮金屬。根據動態潤濕角的量測及接合界面顯微組織可發現，傳統管型爐硬鋅接合 Ti-6Al-4V 與鈮金屬時，使用 Ag、BAg-8 或 95Ag-5Al 為硬鋅填料皆會生成過多的介金屬化合物。使用 BAg-8 與 95Ag-5Al 填料分別進行紅外線硬鋅，其試片最高的平均剪力強度可達 224.1 與 172.8 MPa。隨著硬鋅的溫度與(或)時間的增加，其平均剪力強度將減少；並且由於鈦銅或鈦鋁介金屬的過度成長，試片裂縫的位置由硬鋅填料合金處轉變為界面反應層。實驗結果顯示，使用紅外線爐快速硬鋅製程，當可有效抑制介金屬化合物的生成及過度成長的問題，並能降低基材長時間暴露於高溫環境下之不良影響，故可獲得較佳的接合品質。

**關鍵字：**真空硬鋅、鈦合金、鈮金屬、銀基填料、顯微組織、界面、剪力測試

## Abstract

The purpose of this research is focused in vacuum brazing, including traditional vacuum furnace brazing as well as infrared brazing, Ti-6Al-4V and Nb metal using pure Ag, BAg-8 (72Ag-28Cu) and 95Ag-5Al, respectively. Based on dynamic wetting angle measurements and microstructural observation of the brazed interface, excessive brittle intermetallic compounds are formed using Ag, BAg-8 and 95Ag-5Al as the brazing fillers. The infrared brazed joint using BAg-8 and 95Ag-5Al have the highest average shear strength of 224.1 and 172.8 MPa respectively. The averaged shear strength of the brazed joint is decreased with increasing brazing temperature and/or time, and its fracture location changes from the braze alloy into the interfacial reaction layer(s) due to excessive growth of the Cu-Ti or Ti<sub>3</sub>Al intermetallics. The application of rapid infrared brazing can effectively inhibit the formation of intermetallics during brazing. The deterioration of base metal due to high brazing temperature can also be avoided, so better quality of the brazed joint is achieved.

**Keywords:** vacuum brazing, titanium alloys, niobium metal, silver-base filler metals, microstructure, interface, shear test

## 一、前言

相較於傳統的鋼鐵材料，鈦及其合金擁有較優異的比強度(specific strength)。使用於 550°C 溫度以下時，其機械性能優良、耐蝕性亦佳，故鈦合金已被廣泛的應用於航空、化學、食品及發電等工業 [1]。截至目前鈦合金應用領域不斷擴展，新合金亦逐步開發中，許多國家更積極開發以鈦為基材的輕結構材料 [2]。為了符合不同環境以及性質需求，各種鈦合金應運而生，已商品化的鈦合金更是不下數十種。利用常溫顯微組織結構內所存在相的種類，可將鈦合金進行分類，基本上可將其分成五大類：(1)純鈦(CP Ti)、(2) $\alpha$  鈦合金、(3)near- $\alpha$  鈦合金、(4) $\alpha$ - $\beta$  鈦合金及(5)  $\beta$  鈦合金 [1,3]。其中  $\alpha$ - $\beta$  型鈦合金可經由熱處理而強化，同時有優良的成形性，故其應用最為廣泛。Ti-6Al-4V 即是屬於一種  $\alpha$ - $\beta$  鈦合金，藉由  $\beta$  相穩定元素(如：鈮)的添加，使得其顯微組織於常溫下含有  $\beta$  相存在，故此合金可經由適當的熱處理而達到強化的目的 [2-4]。由於 Ti-6Al-4V 具有優異的銲接、鍛造及成形性，使其成為不可或缺重要的鈦合金，其使用量約佔鈦合金市場的 60% [1,2]。

鈮金屬亦屬於難熔金屬之一，其熔點可達 2468°C，並且在所有難熔金屬中，其具有最低密度 8.57g/cm<sup>3</sup>。因此，根據鈮合金的低密度和高熔點特性，可應用於航空、太空飛行及火箭推進系統的發展中[5,6]。此外，在化工與核能工業的領域中，鈮合金因其具有耐腐蝕特性而被廣泛的應用之[6]。由於上述材料均具有相當優異的性質，故於實際的工程應

用之中，將可能遭遇到此兩類材料間之接合問題。舉例而言，在製做火箭的燃燒室時，燃燒室的部分主要是以鈮金屬為主，而火箭內部的主結構體可以是 Ti-6Al-4V 合金。

目前在工業上常被使用的接合方法大致有銲接(Welding)、硬銲(Brazing)及軟銲(Soldering)三種。銲接是將母材接合處局部熔化的接合方式；由於母材只在接合處局部加熱，容易產生殘餘熱應力造成接合後變形；硬銲或軟銲製程則是在母材之間加入填充合金，再升溫至填充合金熔點以上約  $10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ （但以不超過母材熔點為原則），使填充合金完全熔化並充分潤濕母材，並在接合處產生冶金反應後冷卻凝固而形成接點。由於其製程方式大多為與母材整體同時加熱，可減少殘餘熱應力的產生及接合後變形的問題。故就接合製程而言，硬銲製程為接合異種材料的最佳方式之一 [7-8]。

## 二、研究目的

本計劃以三年為期，計劃中的第一年是真空硬銲 Ti-6Al-4V 及 TZM 鈮合金為主，而真空硬銲接合 Ti-6Al-4V 及鈮金屬則為第二年的計劃，故本期中報告的主要內容在於硬銲製程接合 Ti-6Al-4V 及鈮金屬為主。由於高溫中所使用的鈮合金(如：C103、C129Y [1]) 板材為管制物品不易購得，本計劃將以純鈮金屬為基材進行研究。至於硬銲填料之選擇仍以銀基硬銲填料為主。與第一年的目標類似，本階段主要的研究標的是藉由硬銲製程在 Ti-6Al-4V 與鈮金屬之間形成一個氣密的接點。希望能夠藉由本研究發展出上述兩種材料組合的真空硬銲製程，提供業界參考。

## 三、文獻探討

關於 Ti 合金的硬銲曾經被廣泛的進行研究 [9-19]。最初由 Dececco 及 Parks 發現[9]，利用 Ag 填料可以硬銲接合 Ti 合金，其接點由於硬銲過程中所生成的 TiAg 介金屬化合物具有相當之韌性，故而整體接合件亦顯示出相當之韌性。隨後 Tiner [10]研究使用 Ag, Ag-Cu 共晶, Ag-Cu-Sn, Ag-Cu-Zn-Cd, Ag-Mn 等商品化銀基硬銲填料。研究中顯示，雖然部份填料之強度較低，但是大體上銀基合金與 Ti 合金均能夠形成良好的接點。其後又有許多研究針對各式銀基硬銲填料對 Ti 合金之硬銲接合進行研究 [11-13]，其中發現使用 Ag-5Al-0.5Mn 填料所製作之接合件兼具良好的抗腐蝕性及高溫氧化性( $425^{\circ}\text{C}$ )。使用銀基硬銲填料的主要優點，在於大部份填料之熔點均低於  $\beta$ -Ti 相變溫度(視合金的化學組成而定，介於  $700\text{-}961^{\circ}\text{C}$  之間) [6,7]。根據文獻中所記載，若鈦合金之硬銲溫度高於其  $\beta$ -Ti 相變溫度，則可能造成晶粒過大而損失其韌性；故而除了部分  $\alpha$ - $\beta$  型鈦合金為了要增進其高溫性質外，應避免將鈦合金之熱處理溫度高於  $\beta$ -Ti 相變溫度以上 [6]。因此，使用銀基硬銲填料進行鈦合金硬銲時，對於母材機械性質之影響較少。然而，較差的高溫強度及高溫抗腐蝕能力不佳為其主要的缺點；銀基硬銲填料最高的使用溫度僅約  $400^{\circ}\text{C}$ ，故此類填料的應用將受限於較低的使用溫度[6-8]。相較於上述銀基硬銲填料，鋁基硬銲填料則具有低密度的優勢，故而大量的被應用於航空用鈦合金之硬銲製程中 [14]。美國波音公司曾經將鋁基硬銲合金應用於鈦合金之硬銲接合，做過相當廣泛的研究 [14,15]。例如：使用 3003 鋁合金為填料，硬銲溫度約為  $660\text{-}680^{\circ}\text{C}$ ，可以得到不錯的接合效果 [15]。但是使用鋁基硬銲合金時必須注意的是，整個硬銲製程的時間不宜過久，以避免脆性的 TiAl 介金屬化合物過度成長而影響其接合效率 [6,15]。此外，Ti-15Cu-15Ni 硬銲填料其熔點約為  $902\text{-}932^{\circ}\text{C}$ ，亦為常見的鈦合金硬銲填料 [16]。此合金具有優良的抗腐蝕能力，故亦被廣泛的應用於具腐蝕性的環境之中[17]。而文獻中亦有各種新發展的硬銲填料合金，應用於各種鈦合金硬銲製程

之中，如：25Ti-25Zr-50Cu 非晶質填料即為一例 [18,19]。

文獻中已有報導關於難熔金屬接合製程(包含同種及異種金屬間接合)之研究 [20-29]。根據文獻所記載，硬鉲難熔金屬(如：鈾及鈮合金)可以使用銀基、金基、白金基、鈮基、鈦基、各種貴金屬(如：Re、Rh、Pt、Pd...等)及特殊成分之合金(如：Ti-Cr-V 合金...等) [6-8,22,24,26-31]。此外，Nb 具有極低的蒸氣壓且極易與氧及碳元素反應，故使用真空硬鉲製程為理想的硬鉲方式之一 [6-8]。另外值得注意的是在硬鉲上述金屬時，必需避免使用石墨夾具，以免與石墨在高溫下發生反應並生成碳化物 [8]。此外，自本人先前的研究中亦可得知，Ti 元素極易與 Cu 在硬鉲製程中發生反應，而於界面上生成具有脆性的鈦銅介金屬化合物，故於銀基填料內 Cu 的含量應受到相當的限制 [8,32,33]。

最後，當 Ti-6Al-4V 與鈮難熔金屬進行硬鉲接合製程時，將會因為這兩種材料的熱膨脹係數差異過大，而造成工件於硬鉲接合後在界面附近產生殘餘熱應力的困擾 [6,8,40,41]。而許多研究中亦指出，此種因接合材料本身熱膨脹係數之差異所造成的殘餘熱應力，將會對於接合界面的機械性質產生重大的影響 [42-48]。特別是當接合界面存在一層連續且具有相當脆性的介金屬化合物時，當殘餘熱應力及外加應力共同作用於此處時，裂縫易於此處成核及生長，最終將導致接合件的破壞。故如何估計並模擬接合件於硬鉲製程後之殘餘熱應力大小，及工件接點應用於各式熱循環(thermal cycles)狀況下的可靠度評估，必須於研究中一併考量 [48]。

#### 四、研究方法

本實驗母材為 3mm 厚 Ti-6Al-4V 板材及直徑 12mm 鈮金屬棒材。研究中將分別選用純銀(100 wt% Ag)、銀銅共晶組成(72Ag-28Cu wt%, BAg-8)及 95Ag-5Al(wt%)為硬鉲填料。純銀填料的熔點為 961°C 遠高於 BAg-8 的 780°C。由於硬鉲填料的熔點愈高其硬鉲溫度也將提高，此點將不利於硬鉲製程之進行。然而，雖然 BAg-8 填料的熔點較低，但是 BAg-8 填料內含有 28wt% Cu，將可能導致硬鉲接點的脆化。本研究將再選擇 95Ag-5Al(wt%)銀基硬鉲填料進行真空硬鉲製程。此填料的全液相溫度為 810°C，與 BAg-8 的熔點相近，加上 Ti 元素在室溫下可以固溶少量的 Al 元素，故此填料應為理想的選擇之一。研究中三種銀基硬鉲填料 Ag、BAg-8 (72Ag-28Cu)、Ag-5Al，其厚度皆為 50  $\mu\text{m}$ 。而潤溼角測試所需使用的填充合金，則是以真空電弧重熔爐(VAR, vacuum arc remelting)製作，將原本為薄片的填充合金，熔煉成 0.12 克的小球，分別置於 Ti-6Al-4V 及鈮金屬基板上，以管型真空爐加熱至測試溫度後持溫 30 分鐘。在持溫過程中觀察各填料潤溼基材的情形，以評估較佳的硬鉲製程參數，而測試溫度則依填料的熔點而設計，視實驗結果而調整之。

傳統真空硬鉲製程是將硬鉲填料置於兩種基材之間，以夾具固定，再將試片推入真空管型爐的恆溫區中，依填充合金的熔點及潤溼特性，選擇適當的溫度及持溫時間，約以 30°C/min 的速度升溫，在製程中維持在高真空 ( $<10^{-5}$  mbar) 狀態下進行真空硬鉲。此外，在紅外線硬鉲方面，選擇與管型爐硬鉲相同的溫度參數進行真空硬鉲，將持溫時間縮短為 1 分鐘，並用 600°C/min 的速度快速升、降溫，以縮短製程時間，全程實驗亦維持在高真空 ( $<10^{-5}$  mbar) 狀態下進行。紅外線硬鉲製程是以石英燈管內之鎢電熱絲所產生的紅外線為熱源，用來快速加熱工件(最快可達 3000°C/min 的加熱速度)。因為紅外線可以穿透爐體中的石英保護管，並被聚焦於所欲加熱之試片上，因此接合過程中僅有試片區生熱，爐體其他部位受熱較少，使得紅外線硬鉲具有快速昇溫(能源效率高)、快速冷卻(散熱快)之加熱及冷卻特性，是一種極具發展潛力的硬鉲方式 [34-39]。研究中將使用紅外線快速硬鉲製程，以抑制上述具脆性的反應層過度成長 [6,8]。

硬鉲接合後的試片，先利用慢速切割機切割成平整的橫截面，再經由熱鑲埋後研磨拋光。拋光後再進行顯微組織觀察。為了觀察硬鉲接合界面之合金組成分佈情形，研究中以 SEM 進行背向散射式電子(BSE, backscattered electron)觀測為主，輔以 SEM 之 EDS(Energy

Dispersive Spectrometer) 對合金之元素成分進行初步分析。最後，再以電子微探儀(JEOL JXA-8800M Electron Probe X-Ray Microanalyzer)做較精確的微區元素定量分析。

硬鋅後的試片利用剪力試驗以評估其接合強度[49-51]。實驗中使用 Shimadzu AG-10 試驗機，速度設定為 0.5mm/min 壓縮硬鋅試片。壓縮破壞後的試片表面使用 X-ray diffractometer 和 SEM 進行分析。X-ray diffractometer 儀器為 Rigaku RINT 2100 型作為分析破裂表面結構的工具，所使用的 X-ray source 為 Cu  $K_{\alpha}$ ，掃描速度設定為 4°C/min，掃描範圍則設定在 10° 與 90° 之間。最後，為了觀察硬鋅接合試片的破斷方位與裂縫，將破斷試片之橫截面鑲埋於環氧樹脂中研磨及拋光，再以 SEM 觀測其破斷試片的橫截面。

## 五、結果與討論

### 5.1. 使用三種銀基填料之潤濕角觀測結果

根據先前的研究，熔融的銀在 1000°C 持溫 1200 秒時能有效地潤濕 Ti-6Al-4V 基材，以及在 1050°C 持溫 150 秒條件下熔融的銀能完全展開於 Ti-6Al-4V 基板上。圖 1 顯示純 Ag 與 97.6Ag-2.4Ti(wt%) 分別於在 1000°C 持溫 0-1800 秒於鈦金屬基材的動態潤濕角量測。基於曲線圖顯示，熔融的銀無法有效地潤濕鈦金屬基材，並且它擁有高的潤濕角度(110°)，甚至持溫時間增加到 1800 秒亦無明顯的改善。相反地，熔融合金 97.6Ag-2.4Ti(wt%) 在鈦金屬基材上於 1000°C、1800 秒時的潤濕角度卻只有 25°。顯然，增加少量的 Ti (2.4wt%) 於純銀硬鋅填料內將能有效的改進銀基填料對鈦金屬的潤濕性。

根據先前的研究結果顯示，Ag-Cu 共晶硬鋅合金球在 850°C 持溫 600 秒時能有效的潤濕 Ti-6Al-4V 基材，以及在 850°C 持溫 1200 秒條件下能完全展開於 Ti-6Al-4V 基板上[52]。圖 2 顯示 72Ag-28Cu 與 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti(wt%) 分別於 800°C 與 850°C 持溫 0-1800 秒於鈦金屬基材的動態潤濕角量測。值得注意的是當溫度低於 850°C 時，Ag-Cu 共晶填料無法有效的潤濕鈦金屬基材。由於 Ag 與 Cu 兩者與 Nb 基材之互溶度極低，在 Ag-Nb 與 Cu-Nb 二元系統中亦沒有介金屬化合物的產生[53]。相反地，熔融合金 63Ag-35.25Cu-1.75Ti (wt%) 對於鈦金屬基材具有良好的潤濕性。顯然增加少量的 Ti 於 Ag-Cu 共晶硬鋅填料中，能夠有效的改善其對鈦金屬的潤濕性。因此，當 Ti-6Al-4V 基材於硬鋅製程中經由溶解進入熔融硬鋅填料時，可立即改善 72Ag-28Cu 硬鋅填料對鈦金屬基材的潤濕性。

圖 3 為 95Ag-5Al 與 92.6Ag-5Al-2.4Ti(wt%) 在鈦金屬基材上，不同溫度的動態潤濕角量測結果。根據圖 3(a)所示，95Ag-5Al 硬鋅合金無法潤濕鈦金屬基材，甚至測試溫度由 850°C 增加至 950°C 亦無明顯的改善。另一方面，92.6Ag-5Al-2.4Ti 在鈦金屬基材上，溫度從 850°C 增至 950°C 時，均能有效地改善對鈦金屬基材的潤濕性。然而，比較圖 2 及圖 3 時可知，92.6Ag-5Al-2.4Ti 硬鋅合金在改善對鈦金屬基材的潤濕性效果，較 97.6Ag-2.4Ti 與 63Ag-35.25Cu-1.75Ti 硬鋅合金為差。

### 5.2. 使用三種銀基填料之接合界面顯微組織觀察與剪力測試分析結果

#### 5.2.1. Ti-6Al-4V/Ag/Nb 硬鋅接合

圖 4 顯示紅外線硬鋅 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 於 1000°C 持溫 60 秒的掃描式電子顯微鏡二次電子影像(SEI)、背向式電子散射影像(BEI)和電子微探儀(EPMA)的化學成分分析數據。紅外線硬鋅接合點主要是由圖 4 中，標示為 B 之富 Ag 相所組成。而於硬鋅填料與 Ti-6Al-4V 基板之界面處生成 TiAg 反應層，其在圖中標示為 D。另外，在硬鋅填料與鈦金屬基板之界面附近生成固溶 Ag、Al 及 Nb 等元素的富 Ti 相(如圖中的 C 所示)，此結果與先前的潤濕角觀察結果相符合。亦即在硬鋅過程中，Ti-6Al-4V 的溶解(dissolution)造成 Ti 原子進入熔融的 Ag 基填料中，使得含有少量 Ti 的熔融 Ag 基填料能立即潤濕鈦金屬基材。

圖 5 顯示傳統真空硬鋅試片在不同的硬鋅條件下的 SEM 影像圖。傳統硬鋅試片的

顯微結構不同於紅外線硬鋁的試片，這是由於紅外線硬鋁具有迅速的熱循環(thermal cycles)，故於硬鋁期間 Ti-6Al-4V 基材經由溶解進入填料的量較少。反之，對於所有的傳統真空硬鋁試片而言，Ti-6Al-4V 經由溶解進入熔融的硬鋁合金填料，與硬鋁合金填料經由擴散至基材，兩者均將大幅度的增加。富 Ti 相(以 A、D 和 E 標明)、富 Ag 相(以 C 標明)及 TiAg 相(以 B 標示)在圖 5 中均可見之。隨著硬鋁的溫度和(或)時間的增加，Ti-6Al-4V 基材大量經由溶解進入富 Ag 熔融填料中，並且導致 TiAg 與富 Ag 相兩者在硬鋁接合處的數量大幅度的減少。此時，富 Ti 相主控所有傳統硬鋁試片的顯微結構，如圖 5 所示。

表 1 中展示所有硬鋁試片的剪力測試強度。紅外線硬鋁試片 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 的平均剪力強度是 173.0 MPa，此剪力值比傳統真空硬鋁試片(117.5 MPa)高許多。圖 6 顯示 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 接合試片於剪力試驗後的 SEM 觀察之剖面圖。對紅外線的硬鋁試片而言，在硬鋁接合點附近，裂縫主要沿著富 Ag 區傳遞(圖 6(a))。反之，傳統硬鋁試片主要是沿著富 Ti 相破裂(圖 6(b))。基於實驗觀察中可以確認，在傳統硬鋁試片中，鋁道內富 Ti 相的存在將明顯劣化硬鋁接合的強度。

圖 7 顯示 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 接合試片於剪力試驗後之 SEM 破斷表面觀察結果。在紅外線硬鋁試片(如圖 7(a)所示)，其破斷表面主要是由韌渦(dimples)所組成。比較圖 6(a)可知，此裂縫主要位於紅外線硬鋁鋁道中的富 Ag 相。此破裂表面之特徵主要屬於韌性破壞，此點與其橫截面的顯微結構觀察相符合。此外，以 X-ray 分析破裂的表面時，只有 Ag 的特徵波峰出現。而傳統真空硬鋁試片的破裂表面結構(圖 7(b))，明顯的不同於紅外線硬鋁試片(圖 7(a))。根據 X-ray 破裂表面的結構分析結果，可鑑定出其包含  $\alpha$ -Ti、Ag 與 TiAg 之特徵波峰，且與先前的 EPMA 化學分析結果相符合。由於具有凝固缺陷的樹枝狀結構，廣泛地分佈於圖 7(b)之中。因此可以推論，由於凝固缺陷的存在，傳統硬鋁接點的平均剪力強度將大幅度的降低。

### 5.2.2. Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 硬鋁接合

圖 8 顯示紅外線硬鋁 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 於 850°C 持溫 60 秒的掃描式電子顯微鏡二次電子像(SEI)，背向式電子散射像(BEI)和電子微探儀(EPMA)的化學分析數據。根據分析結果與比較填料中之 Cu 與 Ag，Ti 較易與熔融硬鋁填料中的 Cu 發生反應，形成  $Ti_3Cu_4$  界面反應層，如圖 8 中以 C 標示。在熔融硬鋁合金中，填料中 Cu 組成持續的被消耗並與 Ti 形成連續的  $Ti_3Cu_4$  界面反應層，直到擁有約 3 $\mu$ m 之厚度，造成熔融硬鋁合金組成發生變化，從原始的 Ag-Cu 共晶轉變為富 Ag 相。因此，紅外線硬鋁接點主要是由富 Ag(標示為 B)與 Ag-Cu 共晶所組成。

圖 9 顯示傳統硬鋁試片分別於硬鋁溫度 800°C 持溫 600、1200 秒的 SEM 觀察結果與 EPMA 化學成分分析數據。隨著硬鋁的溫度和(或)時間的增加，界面反應將大幅度的增強。自圖中可以發現有兩種界面反應層生成，其中 Ti 與 Cu 的化學計量比分別接近形成 TiCu(圖 9(d) A 點)與  $Ti_3Cu_4$ (圖 9(c) B 與 C 點)。此結果類似於先前使用 72Ag-28Cu 硬鋁合金硬鋁 Ti-6Al-4V 與 TZM 合金之結果[17]。

圖 10 顯示傳統真空硬鋁試片在硬鋁溫度 850°C 持溫 600、1200 秒的 SEM 觀察結果與 EPMA 化學成分分析數據。類似先前所提及的，在熔融硬鋁合金中 Cu 的消耗造成 TiCu 界面反應層的成長。因此，Ag-Cu 共晶將從硬鋁接點消失，並且富 Ag 基地相主導硬鋁接點的顯微組織如圖 10(b)與 10(d)所示。隨著硬鋁溫度持續增加至 850°C，TiCu 界面反應層厚度增至大約 10 $\mu$ m(如圖 10(d))。根據實驗結果顯示，應用紅外線硬鋁雖然無法完全避免界面反應層的生成，然而其卻能提供有效的方法抑制界面反應層的過度成長。除此之外，在傳統硬鋁試片中， $Ti_2Cu$  的生成亦可於圖 10(標示為 A 點)中顯示之。根據 Cu-Ti 二元合金相圖所示，介於 Ti 與 TiCu 之間除了  $Ti_2Cu$  相的生成外，沒有任何其他相[38]。由此可推論出，在平滑界面處  $Ti_2Cu$  藉由擴散生成於 TiCu 與 Ti-6Al-4V 之間是合理的。

表 1 中列出所有 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 硬鋁接合試片的剪力強度。根據表 1 所列的結果顯示，在所有紅外線硬鋁試片中，最高平均剪力強度達到 224.1 MPa，且隨著硬鋁的

溫度和(或)時間的增加，Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 硬銲接合試片之平均剪力強度下降。對於 850°C 持溫 1200 秒的傳統硬銲接合試片，將得到最低剪力強度 108.7MPa。

圖 11 顯示 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 接合試片在剪力試驗後的 SEM 橫截面觀察圖。硬銲接合的破裂位置如圖中所標示。對於紅外線硬銲試片而言，硬銲接合點的裂縫沿著 Ag-Cu 共晶硬銲區傳遞，如圖 11 (a)所示。另外，Ag-Cu 共晶硬銲區受到高流變應力的作用下產生扭曲變形，如圖 11 (a)中可觀察之。對於 800°C 的傳統硬銲試片而言，硬銲接合點沿著硬銲合金區破裂(圖 11(b)及(c))。然而，隨著製程溫或時間的增加，此破裂位置將從硬銲合金處轉變至界面反應層的位置，如：850°C 的傳統硬銲試片(圖 11(d)與(e))所示。因此自實驗結果中可以推論，較薄的 Cu-Ti 反應層對於剪力強度值有較小的影響。然而，過度成長的 Cu-Ti 界面反應層，通常對硬銲接點的強度有害。圖 12 顯示硬銲接合 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 經剪切測試之 SEM 破斷表面觀察結果。當硬銲接點沿著硬銲合金區破裂時，破裂面主要為韌渦(dimples)之韌性破壞結構，如圖 12(a)、(b)及(c)所示。反之，當硬銲接點沿著界面反應層破裂時，破裂面主要為劈裂型(cleavage)的脆性破壞結構，如圖 12(d)與(e)所示。

### 5.2.3. Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 硬銲接合

圖 13 顯示紅外線硬銲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 於 950°C 持溫 60 秒的掃描式電子顯微鏡二次電子像(SEI)、背向式電子散射像(BEI)和電子微探儀(EPMA)的化學成分分析數據。紅外線硬銲接合點主要是由富 Ag 相所組成，以 C 標記之(圖 13)。由 EPMA 化學分析結果可知，填料合金對於鈮金屬基材的溶解度極微小。除此之外，位於 Ti-6Al-4V 與硬銲合金之間生成 TiAl 界面反應層如圖 13 內點 A 與 B 所示。此外，介於硬銲合金與鈮金屬基材之間亦有界面層的生成。然而，由於此界面層的厚度小於 1 微米，因此無法準確的經由 EPMA 定量分析。

圖 14 顯示傳統真空硬銲試片在硬銲溫度 850°C 持溫 600 秒的 SEM 顯微組織觀察結果與 EPMA 化學成分分析數據。類似先前的紅外線硬銲試片，硬銲接點主要由富 Ag 相與界面 TiAl 相所組成。傳統真空硬銲試片的顯微結構隨著溫度由 850°C(圖 14)上升至 900°C(圖 15)時有明顯的改變。此時，Ti-6Al-4V 基材經由溶解入熔融硬銲填料合金，並與界面的冶金反應的效應將大幅度增強。由於 Ti-6Al-4V 基材大量的熔入銲道內，所以界面反應層轉變為 Ti<sub>3</sub>Al 取代先前的 TiAl 相，如圖 15 中的 A、B、D 及 E 等四點。

表 1 列出所有 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 硬銲接合試片的剪力強度。根據表 1 的實驗結果，紅外線硬銲接合試片的平均剪力強度可達 172.8 MPa。反之，在傳統硬銲接合試片，由於其過低的鍵結強度，故無法測量出其剪力強度。圖 16 顯示 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 接合試片在剪力試驗後的 SEM 橫截面照片。對於紅外線硬銲試片而言，硬銲接合點裂縫位於富 Ag 基地相。反之，傳統真空硬銲試片之破壞則沿著 Ti<sub>3</sub>Al 界面層。因此，Ti<sub>3</sub>Al 反應界面層的生成與成長，將嚴重的劣化傳統真空硬銲試片的接合強度。

圖 17 顯示 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 接合試片於剪力試驗後之 SEM 破斷面圖。在紅外線硬銲試片中(如圖 17(a))，其破斷面主要由具韌性的韌渦結構所組成，此點符合先前提及的顯微結構觀察結果。另一方面，在傳統真空硬銲試片中，破裂面主要為劈裂型結構，如圖 17(b)中所示。以 X-ray 分析傳統硬銲試片的破裂表面時，可鑑定出其為 Ti<sub>3</sub>Al 之特徵 X-ray 波峰。因此，Ti<sub>3</sub>Al 反應層與生俱來的脆性將大幅降低硬銲接合試片的抗剪力強度。

基於目前研究的結果顯示，使用紅外線快速加熱應用於硬銲製程中，將能有效的抑制介於硬銲合金與基材之間的界面反應。此乃是由於紅外線爐擁有極快速的昇溫速率。故紅外線硬銲可望得到最小的基材金屬熔蝕程度。相反的，在傳統硬銲試片中，於硬銲合金與基材之間的冶金反應將大幅度增強，此乃是由於傳統真空硬銲製程具有較長的製程時間。



## 六、結論與建議

利用三種銀基填料合金硬鉲接合 Ti-6Al-4V 及鈮金屬之研究，主要結論如下：

1. 根據動態潤濕角的量測結果，鈮金屬本身均無法被此三種銀基填料合金有效的潤濕。在硬鉲過程中，Ti-6Al-4V 的溶解造成 Ti 原子進入熔融硬鉲填料中，使得含有少量 Ti 的熔融硬鉲填料能有效潤濕鈮金屬基材。
2. 紅外線硬鉲接合 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 主要由富 Ag 相所組成，且於硬鉲填料與 Ti-6Al-4V 基板之界面處生成 TiAg 反應層。隨著硬鉲的溫度和(或)時間的增加，由於 Ti-6Al-4V 基材溶解入熔融硬鉲填料的增加，富 Ti 相逐漸主控傳統硬鉲接點之組成。
3. 紅外線硬鉲接合 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 的平均剪力強度為 173.0 MPa，此比傳統管型爐硬鉲試片(117.5 MPa)高許多。對於紅外線硬鉲試片而言，裂縫沿著富 Ag 基地相傳播。相反地，傳統管型爐硬鉲試片主要沿著富 Ti 相進行破壞。在傳統真空硬鉲試片中，富 Ti 相的產生及成長將劣化其剪力強度。
4. 紅外線硬鉲接合 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb，主要組成富 Ag 基地相與 Ag-Cu 共晶相。隨著硬鉲溫度和(或)時間的增加，鉲道中 Ag-Cu 共晶將大量減少，並且將伴隨著 Cu-Ti 反應界面層之生成與成長。
5. 在所有試片中，紅外線硬鉲 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 試片擁有 224.1 MPa 的最高平均剪力強度。當硬鉲的溫度和(或)時間增加，平均剪力強度隨之下降。於 SEM 分析中顯示，紅外線硬鉲試片與 800°C 傳統管型爐硬鉲試片，兩者皆沿著硬鉲合金處進行破壞。相反地，在 850°C 的傳統硬鉲試片中，破裂位置從硬鉲合金處轉變至界面反應層，此乃是由於過度成長的 Cu-Ti 界面反應層所導致。
6. 在 950°C 持溫 60 秒的紅外線硬鉲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb，其主要的組成是由富 Ag 基地相與 TiAl 界面反應層所構成。然而，在 900°C 傳統硬鉲試片中，其顯微結構與紅外線硬鉲試片有著明顯的不同，富 Ag 相將大量減少，且界面反應層為 Ti<sub>3</sub>Al 而不是 TiAl。
7. 紅外線硬鉲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 的平均剪力強度為 172.8 MPa。另一方面，在傳統硬鉲接合試片中，由於其過低的鍵結強度，無法藉由測試得到平均剪力強度。故由於 Ti<sub>3</sub>Al 界面層的存，在將嚴重的劣化傳統硬鉲試片的接合強度。

## 七、計畫成果自評

目前已完成第二年度計劃中的 Ti-6Al-4V 及鈮金屬硬鉲，分別以三種銀基填料之兩種真空硬鉲製程、全部接合試片橫截面顯微組織之觀察，EPMA 微區元素成分分析及剪力測試分析，如期達成計劃預設之目標。截至目前為止，本三年期研究計劃之初期之研究成果已發表 6 篇 SCI 期刊論文(另有 3 篇投稿中及 3 篇草稿正在整理準備投稿至 SCI 期刊)、4 篇會議論文及 2 篇碩士論文，詳如下所列：

### SCI 期刊論文：

1. H.Y. Chan and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, The Study of Brazing Ti-6Al-4V and TZM Alloy Using Pure Silver, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 22, No. 23, December 1, 2003, p. 1659-1663. (SCI/EI) (NSC 92-2216-E-259-001)
2. H.Y. Chan, D.W. Liaw and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, The Microstructural Observation of brazing Ti-6Al-4V and TZM using the BAg-8 braze alloy, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 22, Issue 1, January 2004, p. 27-33. (SCI/EI) (NSC 92-2216- E-259-001)
3. H.Y. Chan, D.W. Liaw and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, Microstructural Evolution of Brazing Ti-6Al-4V

- and TZM Using Silver-based Braze Alloy, *Materials Letters*, Vol. 58, Issue 7-8, March 2004, p. 1141-1146. (SCI/EI) (NSC 92-2216-E-259-001)
4. H.W. Chuang, D.W. Liaw, Y.C. Du and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, Brazing of Mo and Nb Using Two Active Braze Alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 390, Issue 1-2, January 15, 2005. p. 350-361. (SCI/EI) (NSC 92-2216-E-259-001)
  5. D.W. Liaw and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, Infrared Brazing of Mo using the 70Au-22Ni-8Pd alloy, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 23, 2005. (in press) (SCI/EI) (NSC 93-2216-E-002-028)
  6. C.T. Chang and **R.K. Shiue**, Infrared Brazing Ti-6Al-4V and Mo Using the Ti-15Cu-15Ni Braze Alloy, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2005. (in press) (SCI/EI) (NSC 93-2216-E-002-028)
  7. D.W. Liaw and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, Brazing of Ti-6Al-4V and Nb using three silver-base braze alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*. (Revised) (SCI/EI) (NSC 92-2216-E-259-001)
  8. Y.C. Du and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, Infrared Brazing of Ti-6Al-4V Using Two Silver-based Braze Alloys, (submitted to *Materials Letters*). (SCI/EI) (NSC 92-2216-E-259-001)
  9. C.T. Chang and **R.K. Shiue**<sup>\*</sup>, Infrared Brazing of Ti-6Al-4V Using the Ti-15Cu-15Ni Braze Alloy, (submitted to *Journal of Materials Science Letters*) (SCI/EI) (NSC 92-2216-E-259-001)

#### 會議論文

1. 張清桐、**薛人愷**，使用 Ti-15Cu-15Ni 紅外線硬鐸 Ti-6Al-4V 之研究，2004 年材料年會，93 年 11 月 17-18 日，中華民國新竹。
2. 莊蕙文、廖大維、杜宥泉、**薛人愷**，鈿及鈿金屬硬鐸之研究，2004 年材料年會，93 年 11 月 17-18 日，中華民國新竹。
3. 杜宥泉、**薛人愷**，Ti-6Al-4V 紅外線真空硬鐸之研究，2004 年材料年會，93 年 11 月 17-18 日，中華民國新竹。
4. 詹恆宇、廖大維、**薛人愷**，Ti-6Al-4V 及 TZM 鈿合金硬鐸之研究，2004 年材料年會，93 年 11 月 17-18 日，中華民國新竹。

#### 學生畢業論文

1. 詹恆宇，Ti-6Al-4V 及 TZM 鈿合金硬鐸之研究，國立東華大學碩士論文，92 年 6 月。
2. 莊蕙文，鈿及鈿金屬硬鐸之研究，國立東華大學碩士論文，93 年 6 月。

#### 參考文獻

1. W.F. Smith, Structure and Properties of Engineering Alloys, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill Inc., 1993.
2. H.W. Rosenberg, Titanium Alloying in Theory and Practice, The Science, Technology and Application of Titanium, Pergamon Press, 1970.
3. J.R. Davis et. al., Metals Handbook, 10<sup>th</sup> ed., Vol.2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, ASM International, 1990.
4. R. Roger, E.W. Collings, and G. Welsch, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, 1993.
5. 機械工程手冊 3：金屬材料，五南圖書出版公司，1995。
6. D. L. Olson et. al., Metals Handbook, 10<sup>th</sup> ed., Vol. 6 Welding Brazing and Soldering, ASM International, 1990.
7. G. Humpston and D.M. Jacobson, Principles of Soldering and Brazing, ASM International,

1993.

8. M. Schwartz, *Brazing: For the Engineering Technologist*, ASM International, 1995.
9. N.A. Dececco and J.N. Parks, *The brazing of Titanium*, *Welding J.*, Vol. 32, No. 11, 1953, p. 1071-81.
10. N.A. Tiner, *Metallurgical Aspects of Silver Brazing Titanium*, *Welding J.*, Vol. 34, No. 9, 1955, p. 846-50.
11. W.T. Kaarlela and W.S. Margolis, *Development of the Ag-Al-Mn Brazing Filler Metal for Titanium*, *Welding J.*, Vol. 53, No. 10, 1974, p. 629-36.
12. X. Heberard et al., *Low-temperature Brazing to Ti-6Al-4V Titanium Alloy*, *Titanium*, Vol. 80, 1980, p. 2415-22.
13. T. Wantanabe, Y. Higo, T. Miki and A. Yanagisawa, *Brazing of Titanium with Ag-based Filler Metals in Air*, *Quarterly J. of the Japan Welding Society*, Vol. 12, No. 4, 1994, p. 502-8.
14. R.R. Wells, *Low-Temperature Large-Area Brazing of Damage Tolerant Titanium Structures*, *Welding J.*, Vol. 54, No. 10, 1975, p. 348s-56s.
15. T. Takemoto and I. Okamoto, *Intermetallic Compounds Formed During Brazing of Titanium with Aluminum Filler Metals*, *J. Materials Science*, Vol. 23, No. 4, 1988, p. 1301-1308.
16. D.G. Howden and R.W. Monroe, *Suitable Alloys for Brazing Titanium Heat Exchangers*, *Welding J.*, Vol. 51, No.1, 1972, p.31-36.
17. S.W. Lan, *Laminated Brazing Metals for Titanium Assemblies*, *Welding J.*, Vol. 61, No. 10, 1982, p. 23-28.
18. O. Botstein and A. Rabinkin, *Brazing of Titanium-based Alloys with Amorphous 25wt% Ti-25wt%Zr-50wt%Cu Filler Metal*, *Materials Science and Engineering*, Vol. A188, No.1-2, 1994, p.305-315.
19. O. Botstein, A. Schwarzman and A. Rabinkin, *Induction Brazing of Ti-6Al-4V Alloys with Amorphous 25wt%Ti-25wt%Zr-50wt%Cu Brazing Filler Metal*, *Materials Science and Engineering*, Vol. A206, No.1, 1996, p. 14-23.
20. D.L. Olson, B. Mishra and D.W. Wenman, *Welding, Brazing and Joining of Refractory Metals and Alloys*, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 22, No. 1-3, 2001, p. 1-23.
21. A. Rabinkin, H. Liebermann, S. Pounds and T. Tayler, *Amorphous Ti-Zr base Metglas Brazing Filler Metals*, *Scripta Metall.*, Vol. 25, No. 2, 1991, p. 399-404.
22. F.M. Hosking, *Sodium Compatibility of Refractory Metal Alloy-Type 304L Stainless Steel Joint*, *Welding J.*, Vol. 64, No. 7, 1985, p. 181s-190s.
23. T.J. Moore, *Preliminary Study on Pressure Brazing and Diffusion Welding of Nb-1Zr to Inconel 718*, *Welding J.*, Vol. 69, No. 3, 1990, p. 98s-102s.
24. J.J. Stephens, P.T. Vianco, F.M. Hosking, *Active Metal Brazing of TZM Mo and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics*, *JOM*, Vol. 48, No. 1, 1996, p. 54-58.
25. N.C. Cole, R.W. Gunkel and J.W. Koger, *Development of Corrosion Resistant Filler Metals for Brazing Molybdenum*, *Welding Research Supplement*, Oct. 1973, p. 466s-473s.
26. D.C. Dixon, *Zirconia-TZM brazed Joints*, *J. Materials Science Letters*, Vol. 13, No. 7, 1994, p. 472-473.
27. I. Smid, C.D. Croessmann, R.D. Watson, J. Linke and A. Cardella, *Performance of Brazed Graphite, Carbon-Fiber Composite and TZM Materials for Actively Cooled Structures*, *Fusion Technology*, Vol. 19, No. 4, 1991, p. 2035-2040.
28. Y. Hiraoka and S. Nishikawa, *Joining of Single Crystal Mo and Carbon-Ceramics by Using Pd and Pd-Ag Alloy as Brazing Metal*, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 14, No. 5-6, 1996, p. 311-317.
29. T. Momose, K. Nishida, H. Hirayama, T. Toga and H. Ishimaru, *Tungsten-Aluminum Brazed Materials Application on to the Internal Target or Radiation Absorber in Electron Storage Rings*, *Vacuum*, Vol. 47, No. 12, 1996, p. 1491-1494.
30. M.M. McDonald, et al., *The Wettability of Brazing Alloys on Mo and TZM*, *Welding J. Suppl.*, Oct. 1988.
31. N. Lashko and S. Lashko, *Brazing and Soldering of Metals*, MIR Publishers, Moscow, 1977.

32. C.C. Liu, C.L. Ou and R.K. Shiue, The Microstructural Observation and Wettability Study of Brazing Ti-6Al-4V and 304 Stainless Steel Using Three Braze Alloys, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, No. 11, 2002, p. 2225-2235.
33. R.B. Chen and R.K. Shiue, The Microstructural Observation and Wettability Study of Active Brazing Beryllium Copper and 304 Stainless Steel, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 20, No. 15, 2001, p. 1435-1437.
34. R.K. Shiue, S.K. Wu, J.M. O, and J.Y. Wang, Microstructural Evolution at the Bonding Interface during the Early-Stage Infrared Active Brazing of Alumina, *Metall. Mater. Trans.*, Vol. 31A, No. 10, 2000, p. 2527-2536.
35. R. K. Shiue, S.K. Wu and C.M. Hung, Infrared Repair Brazing of 403 Stainless Steel with a Nickel Based Braze Alloy, *Metall. Mater. Trans.*, Vol. 33A, No. 6, 2002, p. 1765-1773.
36. T.Y. Yang, S.K. Wu and R.K. Shiue, Interfacial Reaction of Infrared Brazed NiAl/Al/NiAl and Ni<sub>3</sub>Al/Al/Ni<sub>3</sub>Al Joints, *Intermetallics*, Vol. 9, No. 4, 2001, p. 341-347.
37. R.K. Shiue, S.K. Wu and S.Y. Chen, Infrared Brazing of TiAl Intermetallic Using BAg-8 Braze Alloy, *Acta Materialia*, 2003 (in press).
38. T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1990.
39. P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1995.
40. D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, 1992.
41. I. Amato, P.G. Cappelli, and G. Fenoglio, Some Developments in Stainless Steel Heat Exchangers Brazing Technology, *Welding Research International*, Vol. 7, No.1, 1977, p.434-52.
42. J.M. Howe, Bonding, Structure, and Properties of Metal/Ceramic Interfaces: Part II Interface Fracture Behavior and Property Measurement, *International Materials Reviews*, Vol. 38, No.5, 1993, p. 257-71.
43. M.M. Schwartz, *Ceramic Joining*, ASM International, 1989.
44. K.S. Ravichandran, Thermal Residual Stresses in a Functionally Graded Materials System, *Materials Science and Engineering*, Vol. A201, 1995, p. 269-76.
45. S. Suresh, A.E. Giannakopoulos, and M. Olsson, Elastoplastic Analysis of Thermal Cycling: Layered Materials with Sharp Interfaces, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 42, No. 6, 1994, p. 979-1018.
46. J.V.S. Krishna Rao and N. Hasebe, Axially Symmetric Thermal Stress of an External Circular Crack under General Thermal Conditions, *Archive of Applied Mechanics*, vol. 65, 1995, p. 374-89.
47. M.Y. He and A.G. Evans, The Strength and Fracture of Metal Ceramic Bonds, *Acta Metall. Mater.*, Vol. 39, No.7, 1991, p. 1587-93.
48. A.G. Evans and M.C. Lu, Some Aspects of the Mechanical Strength of Ceramic/Metal Bonded Systems, *Acta Metall.*, Vol. 34, No. 8, 1986, p. 1643-55.
49. R. K. Shiue, S. K. Wu and S. Y. Chen: *Acta Mater.*, 2003, vol. 51, no. 7, pp. 1991-2004.
50. R. K. Shiue, S. K. Wu and C. M. Hung: *Metall. Mater. Trans. A*, 2002, vol. 33A, no. 6, pp. 1765-73.
51. R.K. Shiue, S.K. Wu and C.H. Chan: *J. Alloy. Comp.*, 2004, vol. 372, p. 148-157.
52. H.Y. Chan, D.W. Liaw and R.K. Shiue: *Inter. J. Refract. M. Hard. M.*, 2004, vol. 22, pp. 27-33.
53. T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 1990.

表 1 所有硬鍍試片的剪力強度

Braze Alloy (wt%)	Brazing Type	Temperature (°C)	Time (sec)	Shear Strength (MPa)	Average Shear Strength (MPa)	Standard Deviation (MPa)
100Ag	Infrared	1000	60	174.0	173.0	1.0
	Infrared	1000	60	172.0		
72Ag-28Cu	Furnace	1000	1200	124.2	117.5	6.8
	Furnace	1000	1200	110.7		
	Infrared	850	60	212.9	224.1	11.2
	Infrared	850	60	235.3		
	Furnace	800	600	159.6	164.5	4.9
	Furnace	800	600	169.3		
	Furnace	800	1200	136.0	142.4	6.4
	Furnace	800	1200	148.8		
	Furnace	850	600	120.1	130.3	10.2
	Furnace	850	600	140.4		
Furnace	850	1200	117.4	108.7	8.7	
Furnace	850	1200	100.0			
95Ag-5Al	Infrared	950	60	174.7	172.8	1.9
	Infrared	950	60	170.9		
	Furnace	900	1200	---	---	---
	Furnace	900	1200	---	---	---

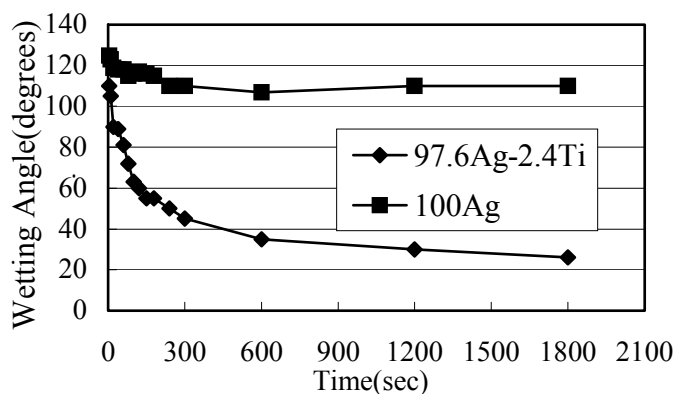


圖 1— 純 Ag 與 97.6Ag-2.4Ti (wt%)於 1000°C 持溫 0-1800 秒在 Nb 基板上之動態潤濕角量測。

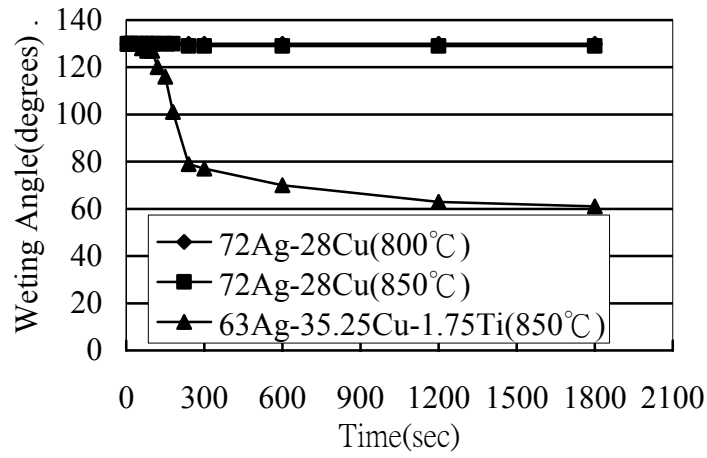


圖 2—72Ag-28Cu 與 63Ag-35.25Cu- 1.75Ti 硬銲填料於 800、850°C 持溫 0-1800 秒在 Nb 板上之動態潤濕角量測。

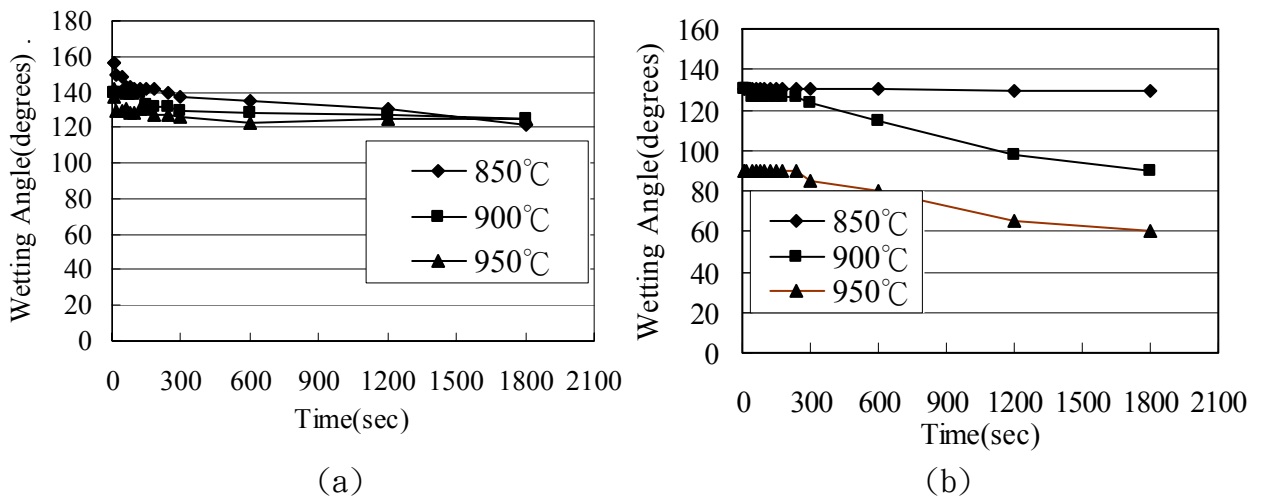
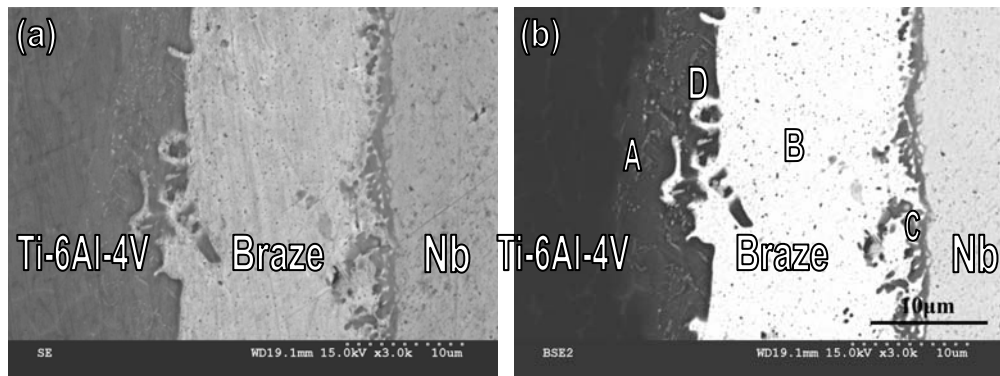
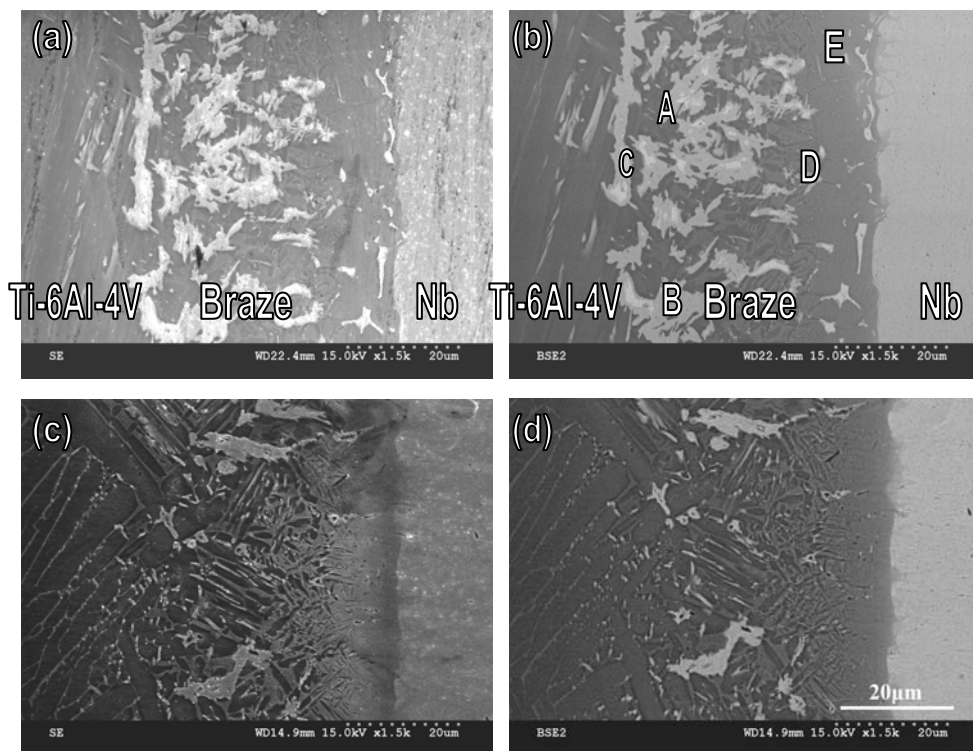


圖 3—(a) 95Ag-5Al 與 (b) 92.6Ag-5Al-2.4Ti (wt%) 硬銲填料於不同溫度條件下持溫 0-1800 秒在 Nb 基板上之動態潤濕角量測。



Location (phase) / at%	Ti	Ag	Al	V	Nb
A (Ti-rich)	81.8	8.1	7.3	2.7	0.0
B (Ag-rich)	0.4	96.5	3.1	0.0	0.0
C (Ti-rich)	71.8	3.6	8.0	0.3	16.3
D (TiAg)	41.6	51.5	4.9	2.1	0.0

圖 4—紅外線硬銲接合 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 於 1000°C 持溫 60 秒之 SEM (a) SEI, (b) BEI 與 EPMA 化學成分分析結果。



Location (phase) / at%	Ti	Ag	Al	V	Nb
A (Ti-rich)	82.8	6.1	9.5	0.8	0.8
B (TiAg)	49.7	49.3	0.5	0.3	0.2
C (Ag-rich)	29.9	69.5	0.4	0.2	0.1
D (Ti-rich)	68.7	3.5	7.7	0.4	19.7
E (Ti-rich)	67.3	3.5	7.3	0.4	21.5

圖 5—傳統真空硬銲接合 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 之 SEM 與 EPMA 化學成分分析結果：(a) SEI, (b) BEI (1000°C×600 秒)；(c) SEI, (d) BEI (1050°C×600 秒)。

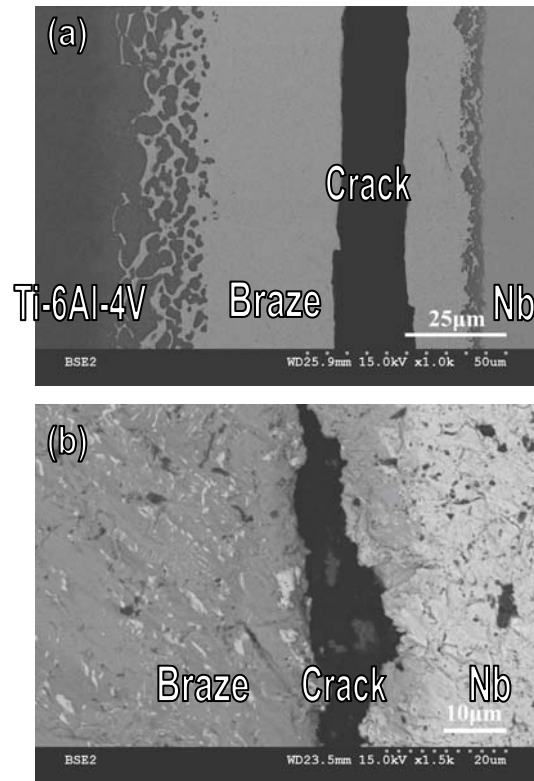


圖 6—硬鋁接合 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 經剪力測試後之 SEM 破斷橫截面路徑圖：(a) BEI， $1000^{\circ}\text{C}\times 60$  秒(紅外線硬鋁)，(b) BEI， $1000^{\circ}\text{C}\times 1200$  秒(傳統真空硬鋁)。

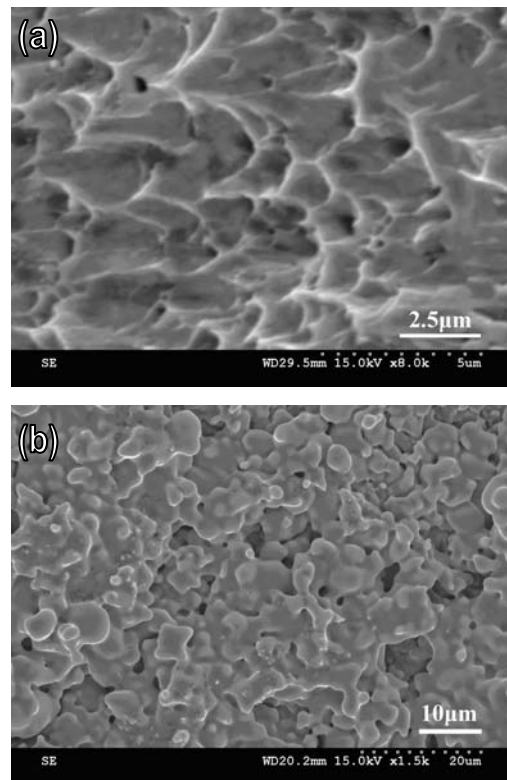
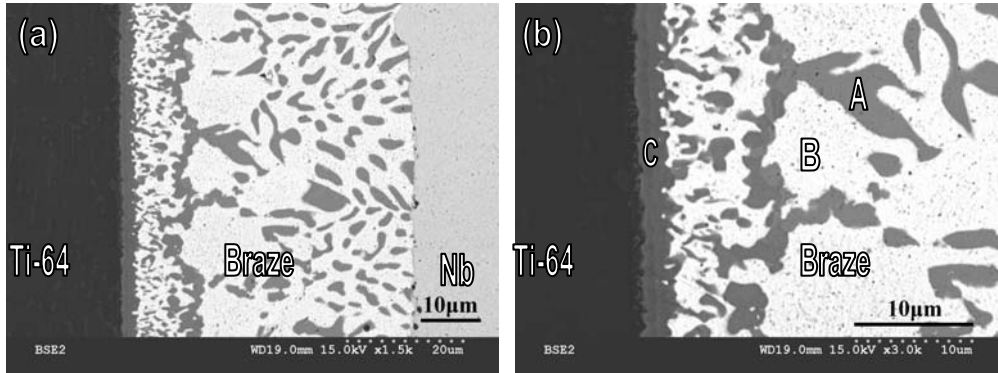


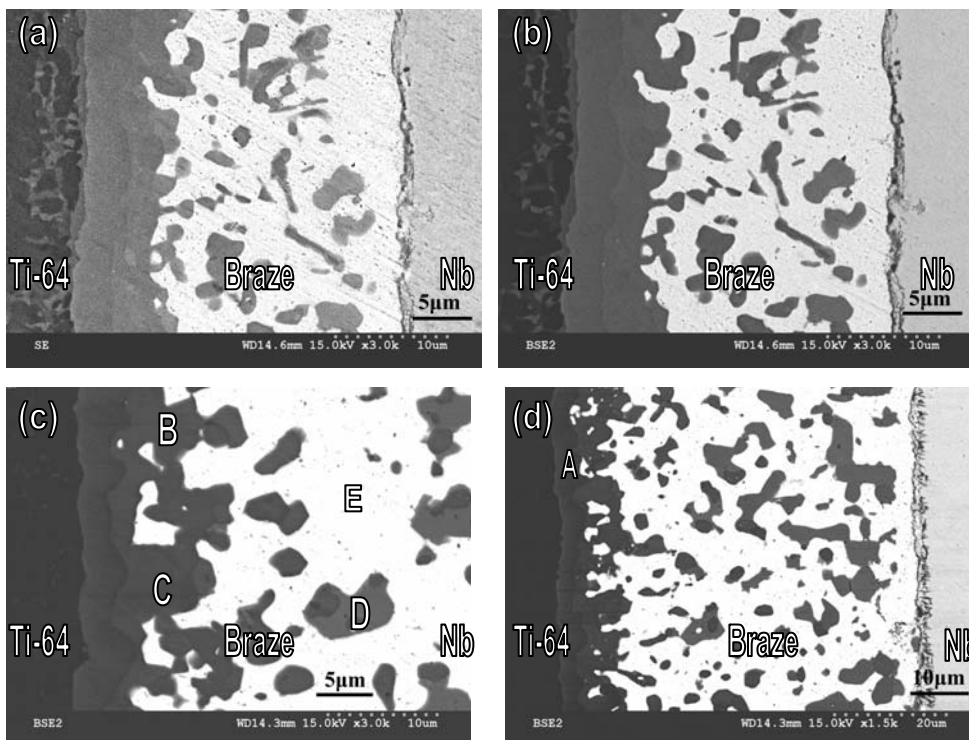
圖 7—硬鋁接合 Ti-6Al-4V/Ag/Nb 經剪力測試後之 SEM 破斷表面分析：(a)  $1000^{\circ}\text{C}\times 60$  秒(紅外線硬鋁)，(b)  $1000^{\circ}\text{C}\times 1200$  秒(傳統真空硬鋁)。





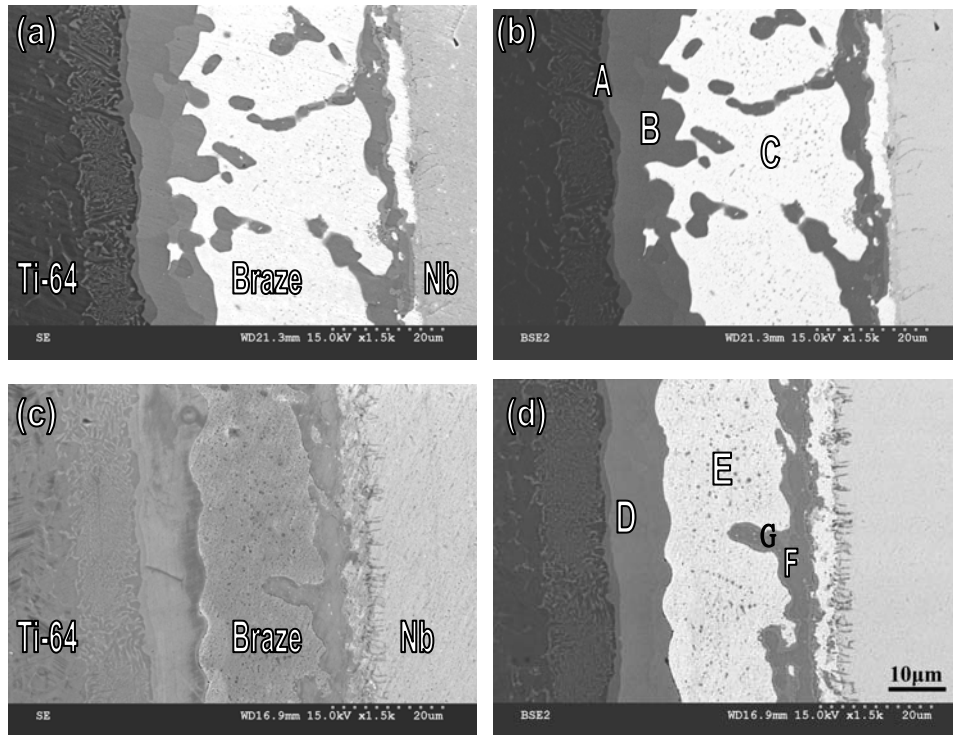
Location (phase) / at%	Ti	Ag	Cu	Al	V	Nb
A (Cu-rich)	1.3	4.4	92.9	1.4	0.0	0.0
B (Ag-rich)	0.3	86.3	11.4	1.9	0.0	0.0
C (Ti <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> )	42.3	1.6	55.0	0.3	0.7	0.0

圖 8—紅外線硬鉚接合 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 於 850°C 持溫 60 秒之 SEM (a) SEI , (b) BEI 與 EPMA 化學成分分析結果。



Location (phase) / at%	Ti	Ag	Cu	Al	V	Nb
A (TiCu)	49.8	2.9	45.5	1.0	0.9	0.0
B (Ti <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> )	41.4	1.3	55.8	0.3	1.3	0.0
C (Ti <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> )	42.7	1.2	54.6	0.3	1.2	0.0
D (Cu-rich)	21.2	1.3	75.3	1.5	0.7	0.0
E (Ag-rich)	0.4	87.5	11.0	1.0	0.0	0.1

圖 9—傳統真空硬鉚接合 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 之 SEM 與 EPMA 化學成分分析結果：(a) SEI , (b) BEI (800°C×600 秒)；(c) (d) BEI (800°C×1200 秒)。



Location (phase) / at%	Ti	Ag	Cu	Al	V	Nb
A (Ti <sub>2</sub> Cu)	65.2	1.7	29.0	3.3	0.9	0.0
B (TiCu)	50.2	5.3	42.5	1.2	0.8	0.0
C (Ag-rich)	0.6	94.9	2.7	1.7	0.0	0.1
D (TiCu)	49.5	2.8	46.2	0.7	0.8	0.0
E (Ag-rich)	0.4	82.3	14.8	2.3	0.2	0.0
F (Ti <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> )	42.0	1.3	53.9	0.7	0.4	1.8
G (Cu-rich)	17.4	1.3	77.1	1.0	0.6	2.6

圖 10—傳統爐硬銲接合 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 之 SEM 與 EPMA 化學成分分析結果：(a) SEI，(b) BEI (850°Cx600 秒)；(c) SEI，(d) BEI (850°Cx1200 秒)。

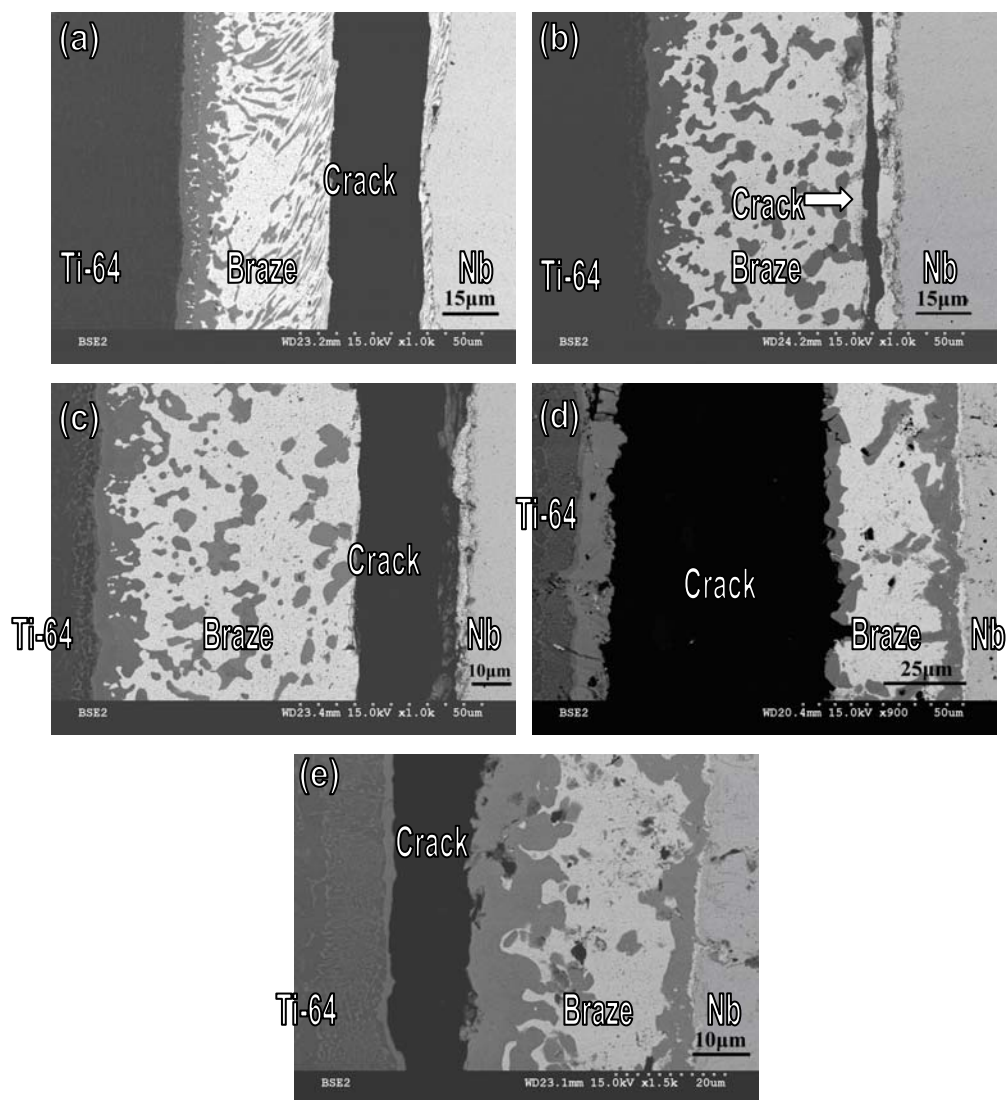


圖 11—硬銲接合 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 經剪切測試之 SEM BEI 破斷橫截面路徑圖：(a) 850°C×60 秒 (紅外線)，(b) 800°C×600 sec (傳統爐)，(c) 800°C×1200 sec (傳統爐)，(d) 850°C×600 sec (傳統爐)及(e) 850°C×1200 sec (傳統爐)。

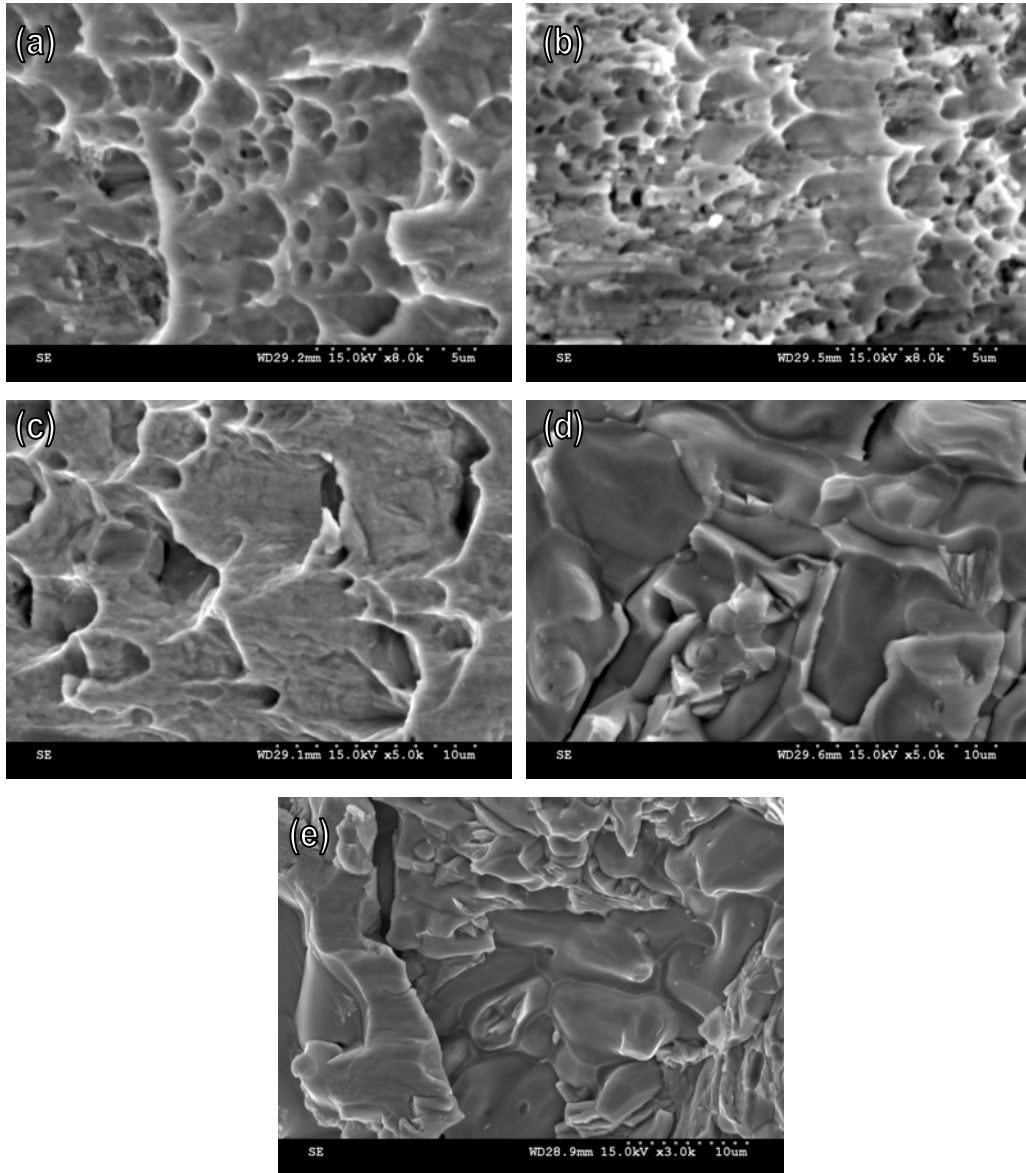
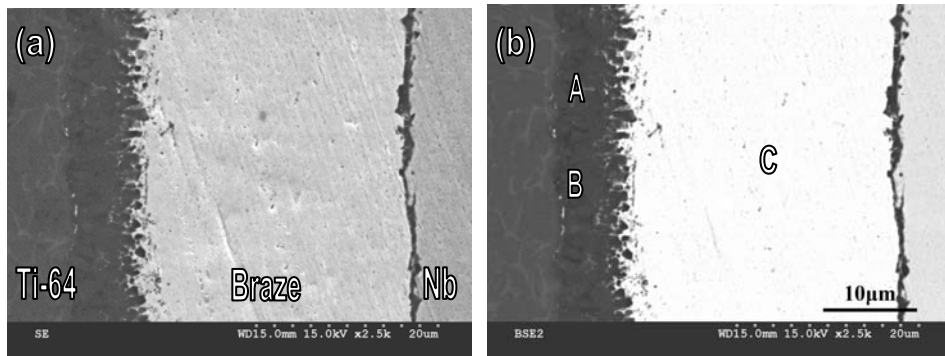
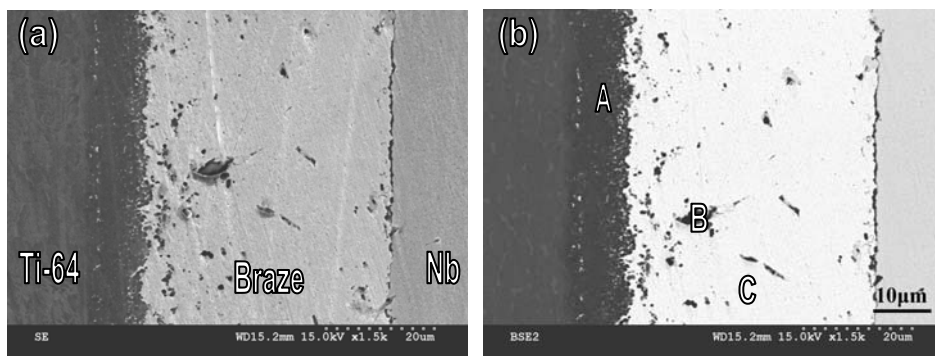


圖 12—硬銲接合 Ti-6Al-4V/72Ag-28Cu/Nb 經剪切測試之 SEM 破斷表面觀察：(a) 850°C×60 秒 (紅外線)，(b) 800°C×600 sec (傳統爐)，(c) 800°C×1200 sec (傳統爐)，(d) 850°C×600 sec (傳統爐)及(e) 850°C×1200 sec (傳統爐)。



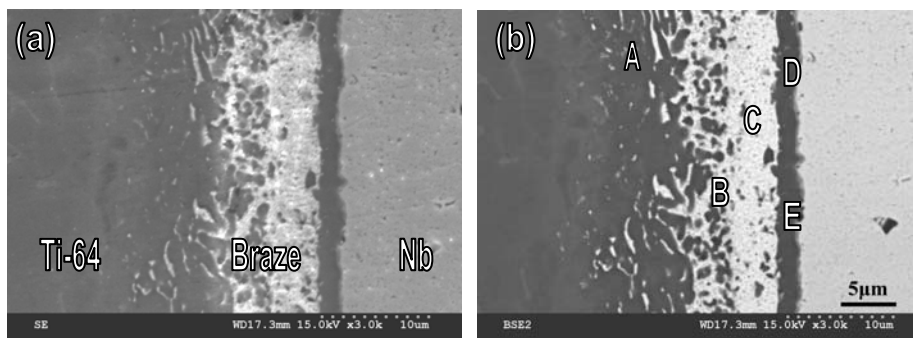
Location (phase) / at%	Ti	Ag	Al	V	Nb
A (TiAl)	50.9	3.8	43.4	1.8	0.0
B (TiAl)	50.0	2.9	43.9	3.2	0.0
C (Ag-rich)	0.5	87.3	12.0	0.2	0.0

圖 13—紅外線硬銲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 於 950°C 持溫 60 秒之 SEM (a) SEI·(b) BEI 與 EPMA 化學成分分析結果。



Location (phase) / at%	Ti	Ag	Al	V	Nb
A (TiAl)	51.5	3.4	43.5	1.6	0.0
B (TiAl)	48.0	8.3	41.1	2.6	0.0
C (Ag-rich)	1.4	96.5	1.8	0.2	0.0

圖 14—傳統爐硬銲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 於 850°C 持溫 600 秒之 SEM (a) SEI·(b) BEI 與 EPMA 化學成分分析結果。



Location (phase) / at%	Ti	Ag	Al	V	Nb
A (Ti <sub>3</sub> Al)	71.6	1.4	24.2	2.7	0.0
B (Ti <sub>3</sub> Al)	66.8	3.8	27.0	2.4	0.0
C (Ag-rich)	1.4	96.5	1.8	0.2	0.0
D (Ti <sub>3</sub> Al)	70.8	1.1	26.1	1.9	0.0
E (Ti <sub>3</sub> Al)	68.6	2.7	25.4	2.2	1.2

圖 15—傳統爐硬銲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 於 900°C 持溫 600 秒之 SEM (a) SEI·(b) BEI 與 EPMA 化學成分分析結果。

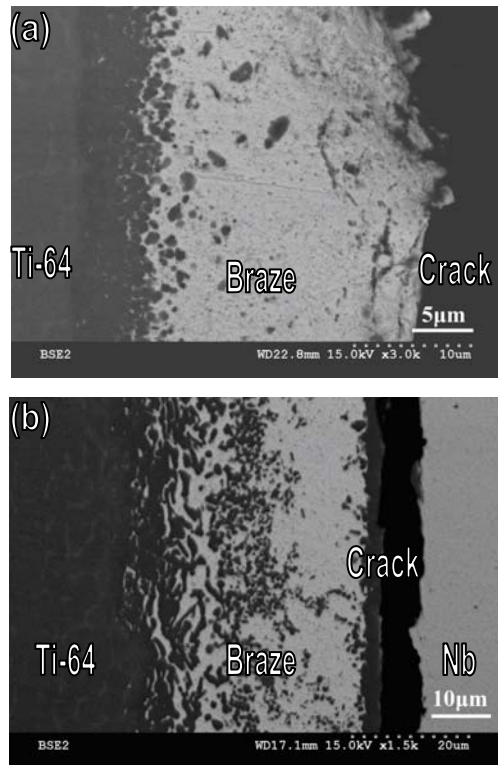


圖 16—硬銲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 經剪切測試之 SEM BEI 破斷橫截面路徑圖：  
 (a) 950°C×60 秒 (紅外線)，(b) 900°C×1200 秒 (傳統爐)。

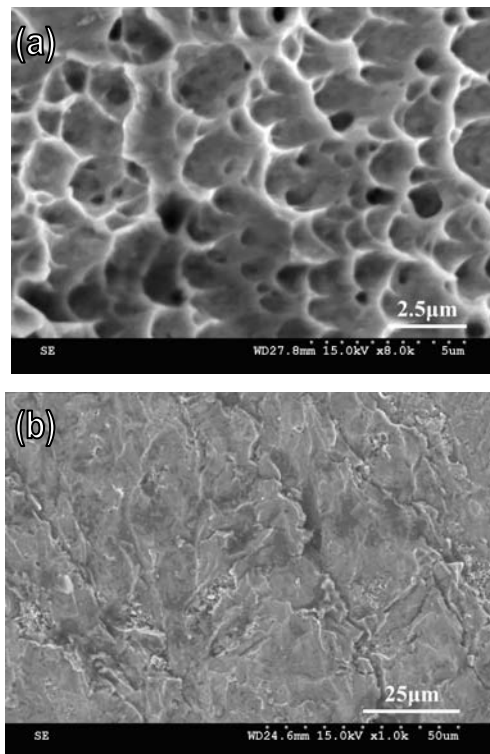


圖 17—硬銲接合 Ti-6Al-4V/95Ag-5Al/Nb 經剪切測試之 SEM 破斷表面觀察：(a)950°C×60 秒 (紅外線硬銲)及(b)900°C×1200 秒(傳統爐硬銲)。



# 可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：94年5月31日

<p><b>國科會補助計畫</b></p>	<p>計畫名稱：Ti-6Al-4V 與異種金屬硬鋁之研究(2/3)                  計畫主持人：薛人愷                  計畫編號：NSC 93-2216-E-002-028 學門領域：合金與複合材料</p>
<p><b>技術/創作名稱</b></p>	<p>Ti-6Al-4V 與鈮金屬(紅外線)真空硬鋁技術</p>
<p><b>發明人/創作人</b></p>	<p>薛人愷</p>
<p><b>技術說明</b></p>	<p>中文：                  本研主要究針對 Ti-6Al-4V 及鈮金屬發展出真空硬鋁接合技術，以供國內使用此類材料之業者參考。研究中藉由接合界面微觀顯微組織的觀察及剪力測試，以瞭解製程變數(如：硬鋁溫度及時間…等)對於鋁後接點之品質的影響，並自實驗中進行最佳化，以求得較佳之製程參數。</p> <p>英文：                  This research is primarily focused in developing the technology of vacuum brazing Ti-6Al-4V and Nb metal for reference of domestic users. With aid of interfacial microstructural observations and shear tests, the effect of process variables, e.g., brazing temperature and time ... etc., on the quality of brazed joint will be evaluated. Additionally, the process is optimized in the experiment, and better process variables are obtained.</p>
<p><b>可利用之產業及可開發之產品</b></p>	<p>由於 Ti-6Al-4V 及鈮金屬均具有相當優異的性質，故於實際的工程應用之中，將可能遭遇到此兩類材料間之接合問題。舉例而言，在製做火箭的燃燒室時，燃燒室的部分主要是以鈮合金為主，而火箭內部的主結構體可以是 Ti-6Al-4V 合金。此技術可供國防及航太等相關產業參考。</p>
<p><b>技術特點</b></p>	<p>已建立使用銀基硬鋁填料進行 Ti-6Al-4V/鈮金屬之(紅外線)硬鋁技術資料庫。研究中分別使用紅外線硬鋁及傳統真空硬鋁兩種硬鋁技術，將可提供國內使用此材料之單位參考。</p>
<p><b>推廣及運用的價值</b></p>	<p>建立 Ti-6Al-4V/鈮金屬之最佳真空硬鋁製程參數(包含：傳統真空硬鋁及紅外線真空硬鋁)。對於上述硬鋁氣密接點分別於中、低溫之應用，均有相對應之填料可供選擇，並可提供國內使用此材料之單位參考。此外，對於發展其他類似材料之接合製程(例如：Ti-6Al-4V/Ta 及 Ti-6Al-4V/W)亦可提供參考，並有助於真空硬鋁製程於國內工業之推廣。</p>

※ 1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位(如技術移轉中心)。

※ 2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。

※ 3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。