

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

高強度鈦合金硬鋸之研究(重點研究計畫) 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-057-
執行期間：95年08月01日至96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：博士班研究生-兼任助理：吳政淵、張清桐
碩士班研究生-兼任助理：陳宇翔、邱淳宜、葉子暘

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96 年 08 月 19 日

中文摘要

鈦合金兼具有優異的比強度、韌性及抗腐蝕等性質，近年來被廣泛的應用於航太工業中。而在實際鈦合金的應用中，將可能遭遇到此類合金材料之接合問題，例如：以鈦合金製作飛機機翼內的蜂巢結構、散熱器...等應用。本研究評估使用 Ti-Cu-Ni-(Zr)等填料進行紅外線硬銲 CP-Ti、Ti-6Al-4V、SP-700 及 Ti-15-3 合金。對於 Ti-Cu-Ni 填料而言，在銲道中可觀察到 Cu-Ni rich Ti 及共晶等相。增加硬銲溫度或時間將導致銲道中 Cu-Ni rich Ti 相的減少，且此 Cu-Ni rich Ti 相的存在將導致紅外線硬銲接點的剪力強度下降。此外，Cu-Ni rich Ti 相的數量及形態與硬銲接點中的鎳含量有關。本研究提出一個以 Ni 元素在銲道中擴散為基礎之模型，此與實驗結果相當符合。應用此擴散模式可以選擇適當的硬銲條件以消除銲道中的 Cu-Ni rich Ti 相。上述類似的結果亦可發現於 Ti-Zr-Cu-Ni 的填料中。使用 Ti-20Zr-20Cu-20Ni 填料的硬銲溫度較 Ti-15Cu-15Ni 填料的硬銲溫度低約 70°C。此外，選用適當的硬銲條件將可大幅消除銲道中有害的 Cu-Ni-Zr rich Ti 相。本研究的結果顯示，使用 Ti-Cu-Ni-(Zr)箔片紅外線硬銲高強度鈦合金具有工業應用之潛力。

關鍵詞：硬銲、鈦基填料、鈦合金、潤溼、顯微組織

Abstract

Titanium alloys are widely applied in aerospace industry due to their high specific strength, toughness and excellent corrosion resistance. It is possible that problems are encountered in joining of titanium alloys for engineering applications in airplanes, e.g., honeycomb structure, radiators ...etc. Evaluations on the infrared brazed CP-Ti, Ti-6Al-4V, SP-700 and Ti-15-3 joints using Ti-Cu-Ni-(Zr) braze alloys have been performed. For the Ti-Cu-Ni fillers, there are two readily resolved phases in the brazed joint, including the Cu-Ni rich Ti and eutectic phases. The amount of Cu-Ni rich Ti phase decreases with increasing the brazing temperature and/or time while the presence of Cu-Ni rich Ti phase is associated with deteriorating shear strength of the infrared brazed joint. Additionally, the amount and morphology of Cu-Ni rich phase depends on the Ni concentration in the brazed joint. A diffusion model is proposed to simulate Ni concentration profiles across the infrared brazed joint and shows good agreement with the experimental observation. The diffusion model is useful to develop brazing cycle in order to eliminate the presence of Cu-Ni rich Ti phase in the brazed joint. Similar observation can be obtained from the Ti-Cu-Ni-Zr braze alloy. The brazing temperature of the cold roll-bonded Ti-20Zr-20Cu-20Ni foil is roughly 70°C lower than that of Ti-15Cu-15Ni foil. Moreover, the detrimental Cu-Ni-Zr rich Ti phases can be greatly reduced or eliminated by properly choosing the brazing thermal cycle. This research demonstrates the potential application of Ti-Cu-Ni-(Zr) foils in brazing high-strength titanium alloys.

Keywords: Brazing, Ti-based fillers, Titanium alloys, Wetting, Microstructure

一、前言

近年來結構用高強度鈦合金之需求日益殷切，例如：用於航空器結構之合金，已漸漸自鋁合金轉換為鈦合金。由於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 [1,2]。因此，高強度鈦合金已經成為所有鈦合金中非常重要的一環，例如：SP-700 (Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe)、Ti-6246 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo)、Ti-662 (Ti-6Al-6V-2Sn)、Ti-15-3 (Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn)、Beta-21S (Ti-15Mo-3Al-2.7Nb)...等[3-6]，皆是最近二十年餘來陸續開發的新型鈦合金。實際的工程應用中(如：鈦合金結構件之製作)，將可能遭遇到鈦合金間之接合問題。大部分的鈦合金均可進行銲接，經由適當設計的銲接製程，通常能夠達到令人滿意的接合效率[5]。然而，銲接製程可能並非適合所有鈦合金之接合需求，例如：鈦合金間之大面積接合。舉例而言，波音(Boeing)或空中巴士(Airbus)

的新型客(貨)機中，即大量使用高強度鈦合金製作的散熱器、飛機機翼內的蜂巢結構(honeycomb structure)...等應用。就大面積之接合而言，硬鉲接合製程為較佳的選擇之一。使用 Ti-Cu-Ni-(Zr)合金為 Ti 合金硬鉲的填充合金，可以提高硬鉲接合部位的高溫強度，並且具有優良的抗腐蝕能力。然而於硬鉲接合的製程中，硬鉲接合部位會有複雜的相變態，而且 Ti 合金中的各種合金安定元素，也會影響硬鉲接合部位的相變態，這些問題都值得進一步的研究。

二、研究目的

由於Ti合金本身於熱處理時會產生複雜的相變態，加上於硬鉲接合的製程中，硬鉲接合部位會有凝固的組織產生，而且填充合金與Ti 合金中的各種合金元素，都會影響硬鉲接合部位的顯微組織。因此，本研究中分別選用未合金化的純鈦(CP-Ti)、兩種 α - β Ti合金(Ti-64、SP-700)及一種 β -Ti合金(Ti-15-3)，分別使用Ti-(Cu)-(Ni)-(Zr)填充合金進行基礎潤濕行為之量測。先選用CP-Ti 作為基材，主要是因為CP-Ti可以不受母材本身內其它合金元素的干擾，完整觀察到硬鉲填充內各種合金元素之輸送現象，以作為其它較複雜鈦合金之參考。其後，本研究將分別針對Ti64、SP-700及Ti-15-3等三種高強度鈦合金，以三種鈦基填充料進行真空硬鉲接合之研究，並針對上述硬鉲接合試片之界面，進行定量微觀顯微組織分析、結構分析及剪力強度測試。最終希望能夠藉由本研究發展出，以鈦基填充料接合上述高強度鈦合金的真空硬鉲製程，提供業界參考與使用。

三、文獻探討

有關於 Ti 合金的硬鉲研究，最初由 Dececco 及 Parks 發現，利用 Ag 填充料可以硬鉲接合 Ti 合金，其接點由於硬鉲過程中所生成的 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[7]。隨後 Tiner 研究使用 Ag, Ag-Cu 共晶、Ag-Cu-Sn、Ag-Cu-Zn-Cd、Ag-Mn 等商品化銀基硬鉲填充料[8]。研究中顯示，雖然部分填充料之強度較低，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鉲填充料對 Ti 合金之硬鉲接合進行研究 [9-10]，其中發現使用 Ag-5Al-0.5Mn 填充料所製成之接合件兼具良好的抗腐蝕性及高溫氧化性(425°C)。使用銀基硬鉲填充料的主要優點，在於大部分填充料之熔點均低於 α - β 型鈦合金之 β 相變溫度(視合金的化學組成而定，介於 700-961°C 之間) [2,4]。根據文獻中所記載，若 α - β 型鈦合金之硬鉲溫度高於其 β 相變溫度，則可能造成晶粒過大而損失其韌性；故而應避免 α - β 型鈦合金之熱處理溫度高於 β 相變溫度以上 [6]。因此，使用銀基硬鉲填充料進行鈦合金硬鉲時，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 [6]。

相較於上述銀基硬鉲填充料，鋁基硬鉲填充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鉲製程中 [11]。美國波音公司曾經將鋁基硬鉲合金應用於鈦合金之硬鉲接合，做過相當廣泛的研究 [12,13]。例如：使用 3003 鋁合金為填充料，硬鉲溫度約為 660-680°C，可以得到不錯的接合效果 [12]。但是使用鋁基硬鉲合金時必須注意的是，整個硬鉲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 [6,11]。此外，Ti-15Cu-15Ni 硬鉲填充料其熔點約為 902-932°C，亦為常見的鈦合金硬鉲填充料；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[14,15]。而文獻中亦有各種新發展的硬鉲填充料合金，應用於各種鈦合金硬鉲製程之中，如：25Ti-25Zr-50Cu 等非晶質填充料即為一例 [16-19]。

由於鈦合金具有相當大的活性，易與其它金屬形成硬脆的介金屬化合物，故在選擇硬鋸填料及設計硬鋸製程時，應儘可能的避免(或減少)此類硬脆的介金屬化合物生成於硬鋸界面之上，以增進接點的可靠度 [2,6]。此外，鈦元素不僅易發生氧化，也會與環境中的 H₂ 或 N₂ 發生反應而生成化合物。故就硬鋸製程而言，使用高真空硬鋸的方式製作鈦合金接點，為較理想的選擇之一 [5,6]。為儘可能的避免(或減少)在硬鋸填料與母材的界面上，形成具有脆性的介金屬化合物。

如前所述，銀基硬鋸填料可以使用在硬鋸鈦合金之中[5-7]。由於實驗以真空硬鋸為主，故銀基填料內應避免含有易揮發的元素(如：Zn、Cd)。本人先前曾使用許多銀基填料，如：Ag、72Ag-28Cu、95Ag-5Al、63Ag-35.2Cu-1.75Ti 及 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti...等，進行鈦合金的同種或異種合金之硬鋸接合[20-24]。自本人的研究結果可得知，Ti 元素極易與 Cu 在硬鋸製程中發生反應，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 [23,24]。此外，銀基硬鋸填料最高的使用溫度僅約 400°C，故此類填料的應用將受限於較低的使用溫度 [5,6]。

本研究將選用鈦基系列填料合金為研究的重點。相較於銀基系列填料，此類合金的最高的使用溫度約為 800°C，遠高於上述銀基硬鋸填料 [4]。此外，由於此類填料之化學組成主要是以鈦元素為主，故預期於硬鋸製程之中與基材發生反應，而生成介金屬化合物的機會亦相對降低。目前有 Ti-Cu-Ni 及 Ti-Zr-Cu-Ni 兩個系列的合金。雖然 Ti 與 Zr 之間可以完全互溶，不會有介金屬化合物生成的問題。然而，此合金內含有 Cu 及 Ni 元素，這將可能於硬鋸製程中形成具脆性的鈦銅、鈦鎳、鈦銅鎳...等介金屬化合物於接合界面上而損害接點強度[6,25]。由於 Cu 及 Ni 元素添加於鈦基合金中將有助於降低鈦基填料的熔點，故於鈦基硬鋸填料的設計上，Cu 及 Ni 元素均為不可或缺的熔點降低元素(Melting Point Depressants, MPDs)[4,26,27]。然而，其添加比例與鋸道顯微組織及機械性質之關聯，尚欠缺有系統的研究。

四、研究方法

實驗中所使用的各種鈦合金母材，經加工製成 15×15×3(mm³)大小試片。經由後續之研磨，將所要接合試片之表面研磨至粒度 800 號後，經過丙酮超音波震盪清洗、烘乾供後續接合實驗使用。本研究中所使用的三種不同鈦基填料，分別為 Ti-15Cu-15Ni、Ti-15Cu-25Ni、Ti-20Cu-20Ni-20Zr 等組成，

研究中進行之紅外線硬鋸接合實驗，採用的是日本 ULVAC SINKO-RIKO RHL-P816C 型之紅外線加熱爐體。其最高工作溫度可達約 1300°C，輸入功率(Rating)為 24.0 kW。試片採用簡易之三明治型接合方式，即是在兩片金屬基材間置入硬鋸填料，上下再輔以夾具定位後進行接合。實驗中皆是處於真空 (<3×10⁻³Pa) 狀態下進行，以避免金屬基材或是填料內活性元素因氧化而影響試片接合品質。將接合好的試片利用 Shimadzu 公司生產的 AG-10 型萬能試驗機，以壓縮速率每分鐘 0.5mm 的方式，量測接合試片的剪應力強度，然後將試片以慢速切割機切取其橫截面並經鑲埋、研磨拋光，再利用 SEM 與 EDS 進行破裂面與破斷路徑之顯微組織觀察與成分分析。研究中亦將使用 EPMA 進行部分試片之定量成分分析。

五、結果與討論

圖 1 為使用硬鋸填料 Ti-15Cu-15Ni 在 970°C 及 1000°C 時，分別對 Ti-6Al-4V 及 Ti-15-3 兩種基板從 0 ~ 2400sec 的動態潤濕角觀測結果。由圖 1(a)中得知，當測試溫度在 970°C 時，Ti-15Cu-15Ni 對 Ti-6Al-4V 即開始顯示出很好的潤濕性(潤濕角約 38°)。然而 Ti-15Cu-15Ni 對 Ti-15-3 於 970°C 的潤濕角約 70°(如圖 1(b))，因此潤濕性較 Ti-6Al-4V 差。對於 Ti-15-3

基材而言，當測試溫度升高到至 1000°C 時，開始顯示出有較佳的潤濕性。使用 Ti-15Cu-25Ni 填料亦可發現類似的結果。由於 Ti-20Zr-20Cu-20Ni 填料的熔點較低，故其動態潤濕角測試溫度將大幅低於 970 及 1000°C。依據實驗結果在 900°C 的測試溫度下，即可達到上述的潤濕目標，故此填料的硬鉚溫度將以 900°C 為基準。

圖 2 (a)是使用 Ti-15Cu-15Ni 作為硬鉚填充合金，於 970°C 持溫 300s 紅外線硬鉚 CP-Ti 的 SEM 顯微結構觀察。由圖中得知，硬鉚結合部位至少包含兩相；一為含較高 Cu 及 Ni 含量的白色 Ti-rich 相，如圖 2(a)標示的 A；另一個是較低 Cu 及 Ni 含量的黑色 Ti-rich 相，如圖 2 標示的 B、C。Ti-15Cu-15Ni 填充合金化學成分的原子百分比是 74.8% Ti、12.1% Cu 及 13.1% Ni，接近白色 Ti-rich 相的化學成分分析結果。根據 Cu-Ti 二元相圖顯示，相圖中 Ti-rich 的部分由液相到固相是包晶(Peritectic)反應[26]。Ni-Ti 二元相圖中 Ti-rich 的部分則是共晶(Eutectic)反應[26]。此外，Cu 與 Ni 又可以完全固溶。

Cu-Ni-Ti 三元相圖的 Ti-rich 端對於本研究是很重要的資訊，圖 3 為 Cu-Ni-Ti 三元相圖 Ti-rich 端的液相投影圖及 800°C 的橫溫截面圖[27]。實驗中所使用填充合金 Ti-15Cu-15Ni 和 Ti-15Cu-25Ni 的化學成分，由相圖上可以得知有一個的共晶反應式如下[27]：



方程式(1)中的 Ti(HT)是代表固溶 Cu 及 Ni 的 β -Ti 合金相。由於最初熔化後鉚道的化學成分於紅外線真空硬鉚時，將會時發生 Ti 合金基材溶解進入鉚道，及鉚道中的 Cu 和 Ni 於硬鉚中逐漸擴散進入基材，造成鉚道中 Cu 和 Ni 化學成分分析的含量逐漸降低。因此，可以預期硬鉚後鉚道的化學成分，是朝向 Cu-Ni-Ti 三元相圖的 Ti-rich 端移動。因此，在長時間硬鉚時，推論硬鉚接點是以恆溫凝固取代共晶凝固。

圖 4(a)、4(b)是使用 Ti-15Cu-25Ni 作為填充合金，於 970°C 持溫 300s 紅外線硬鉚 CP-Ti 的 SEM 顯微組織觀察。Ti-15Cu-25Ni 填充合金化學成分的原子百分比是 65.5% Ti、12.3% Cu 及 22.2% Ni(如圖 3 所標示的 B)。由於 Ti-15Cu-25Ni 合金中的 Ni 含量比 Ti-15Cu-15Ni 較高。硬鉚接合部位的 Cu-Ni rich Ti 相明顯的增加，如圖 4(b)為較高倍率的鉚道放大。圖 4 (c)-4(h)是將硬鉚後的試片，置於紅外線加熱爐進行 900°C 高溫退火，持溫時間分別為 1h、4h、12h。900°C 是在純 Ti 的 β 轉換溫度(β transus temperature)883°C 以上，所以在硬鉚後的退火製程中 β -Ti 是安定的。而 β -Ti 在 900°C 的退火製程可以重新再溶解 Cu 和 Ni，故 Cu 和 Ni 在硬鉚接點的重新分佈，與鉚道未退火前的顯微結構有密切關係。如前面所提，Cu-Ni rich 的 Ti 相快速溶解進入 Ti 基材，鉚道的寬度明顯地從 50 μm (圖 4(a))變寬到 1000 μm (圖 4(g))。而且硬鉚接合部位的 Cu 和 Ni 平均濃度，降低到 2.5 at% 以下，如圖 4(d)、(f)和(h)所標示的 D-J 點。此外，隨著退火時間增加，針狀 α 相的大小也持續增加。

圖 5 是使用 Ti-15Cu-15Ni 硬鉚填充合金，對 Ti-6Al-4V 及 SP-700 基材，在各種不同製程條件下，進行紅外線真空硬鉚，硬鉚後試片的 SEM 顯微結構觀察及 EDS 化學成分分析結果。在較低的倍率可以觀察到，硬鉚接點主要有兩相存在。較黑色的的基地相為內含較低 Cu 和 Ni 成分的 Ti-rich 相，如圖 5(a)標示的 B 和 G。另一個相則是較高 Cu 和 Ni 含量的白色 Ti-rich 相，如圖 5(a)標示的 A。實驗中所使用填充合金 Ti-15Cu-15Ni 的化學成分是 74.8% Ti、12.1% Cu 及 13.1% Ni(原子百分比)，標示於圖 3 中 Cu-Ni-Ti 三元液相投影圖的 A 點。與前述的研究結果一致，當提高硬鉚溫度及硬鉚持溫時間，白色 Cu-Ni rich Ti 相會很快減少，最後整個硬鉚接點幾乎都是灰色的 Ti-rich 相(如圖 5)。

表 1 是紅外線硬鉚 Ti-6Al-4V/Ti-15Cu-15Ni /SP-700 剪力試片，在各種不同溫度下持溫 180s 的剪力試驗結果。實驗顯示紅外線硬鉚接點的平均剪力強度，將隨著硬鉚溫度增加而增加。圖 6 是 Ti-6Al-4V/Ti-15Cu-15Ni/SP-700 紅外線硬鉚試片，在各種不同溫度下持溫 180s，於剪力試驗後破斷面及橫斷面的 SEM 觀察。除了紅外線硬鉚 1060°C 持溫 180s 是破壞在基材外，大部份的硬鉚試片皆是沿著硬鉚接點破壞。當硬鉚溫度從 970°C 增加到 1060°C 時，硬鉚接點的破壞型態，從 cleavage 為主的型態(圖 6(a))轉換到 quasi-cleavage 出現(圖

6(b))，最後演變成延性為主的 dimple 破壞型式(圖 6(c))。對於紅外線硬銲後的剪力試片，其破壞行為的改變，與硬銲接點的顯微結構之演化關係密切。硬銲接點上 Cu-Ni rich Ti 相的出現，不只會降低硬銲接點的剪力強度，其剪力的破壞形態亦屬於脆性的模式。

對於硬銲接點的破壞而言，表現延性的 dimple 破斷面，會比 quasi-cleavage 或 cleavage 為佳。從本研究可以瞭解，硬銲接點的破壞型式，與硬銲接點中是否存在 Cu 和 Ni-rich 的 Ti 相有密切關係。研究中所使用的兩種 Ti-Cu-Ni 填充合金，當硬銲接點中 Cu 和 Ni 的成分降到一定含量以下時，硬銲接點的破壞型式，是延性的 dimple 破斷面。對於 Ti-15Cu-15Ni 填充合金而言，紅外線硬銲的剪力試片，從 cleavage 破斷面(970°C 持溫 180s)，到延性的 dimple 破壞(較高的硬銲溫度及持溫時間)。然而這種破斷面轉變的現象，在 Ti-15Cu-25Ni 填充合金的剪力試片中幾乎是看不到的，銲道必需經過高溫退火才可以發現此類轉變。硬銲後的試片經過高於 β -transus 溫度進行退火製程，對於所有的硬銲試片，均能夠充分的達到硬銲接點均質化(Homogenization)的目的，並且在硬銲接點處可以獲得較高的剪力強度及延性的 dimple 破壞特徵。

在 Ti-Cu-Ni 的填充合金中，Cu 和 Ni 的添加是作為熔點降低成分(Melting Point Depressants, MPDs)[2,4,5]。在 Ti 合金的硬銲中，保持較低的硬銲溫度，可避免 Ti 合金母材中的晶粒過度成長，而造成 Ti 合金基材的機械性質產生不良的影響。藉由適當的設計硬銲製程參數，使得硬銲接點中 Cu 和 Ni 的化學組成降到一定含量，以期獲得最佳的硬銲接點強度。圖 7 為使用 Ti-15Cu-15Ni、Ti-15Cu-25Ni 填充於銲道中，Ni 元素濃度之分佈分別使用擴散模擬及 EPMA 量測結果。與前述的顯微組織觀察結果比對，在硬銲接點處當 Ni 元素最大濃度分佈含量低於 5 at% 時，Cu-Ni rich Ti 相幾乎消失。故對於如何選擇適當的硬銲溫度及時間，以消除 Cu-Ni rich Ti 有害相於硬銲接點出現，本研究提出一個具體的標準。

圖 8 是使用 Ti-20Zr-20Cu-20Ni 硬銲填充合金，對 Ti-6Al-4V 及 SP-700 基材，在各種不同製程條件下進行紅外線真空硬銲，硬銲後試片的 SEM 顯微結構觀察及 EDS 化學成分分析結果。在較低的倍率可以觀察到，硬銲接點主要有 3 相存在，包含：白色 Cu-Ni-Zr rich Ti(圖 8(b)中點 A)、Ni-rich Ti phase(圖 8(b)中點 B)及黑點(圖 8(b)中點 C)。至於界面上灰色的相(圖 8(a)中點 D、E)為 Ti-rich 相中固溶少量的 Cu、Ni、Zr 元素。與前述的研究結果類似，此白色的 Cu-Ni-Zr rich Ti 相之存在不利硬銲接點強度。當提高硬銲溫度或硬銲持溫時間，銲道中白色的 Cu-Ni-Zr rich Ti 相會很快減少，最後整個硬銲接點幾乎都是灰色的 Ti-rich 相(如圖 8(c)、8(d))。圖 9 為使用 Ti-20Zr-20Cu-20Ni 填充於銲道中 Zr 元素濃度之分佈，分別使用擴散模擬及 EPMA 量測之結果。與前述 Ti-Cu-Ni 填充的結果類似，銲道中 Cu-Ni-Zr rich Ti 相的消失與 Zr 元素的擴散相符合。實驗結果證明，使用 Ti-20Zr-20Cu-20Ni 填充的硬銲溫度較 Ti-15Cu-15Ni 填充的硬銲溫度低約 70°C，且選用適當的硬銲條件將可大幅消除銲道中有害的 Cu-Ni-Zr rich Ti 相。

圖 10(a)為 Ti-15-3/Ti-15Cu-15Ni/Ti-15-3 試片紅外線硬銲於 900°C×600s 時，銲道顯微組織之觀察。銲道中 Cu-Ni rich Ti 相的數量，隨著銲後 750°C 退火 50 小時而大幅減少(圖 10(b))，最後甚至於完全消失(750°C 退火 50 小時、圖 10(c))。此與前述實驗結果相符合。故本研究的結果顯示，使用 Ti-Cu-Ni-(Zr)箔片紅外線硬銲高強度鈦合金，應有工業應用之潛力。

六、結論與建議

應用 Ti 基硬銲填充料(如：Ti-15Cu-15Ni、Ti-15Cu-25Ni、Ti-20Zr-20Cu-20Ni)於 Ti 合金硬銲時，由於其硬銲製程中所選擇的硬銲溫度幾乎都在 β transus 附近，這將會造成部分 Ti 合金母材於硬銲過程中發生相變態，大幅增加 Ti 合金硬銲製程中接合部位及基材顯微結構的複雜性，而填充合金中所含 Cu、Ni 的量，亦會影響到硬銲接點的機械性質，以下是本研究所歸納出的重要結論：

1. 對 CP-Ti 而言，硬銲期間填充合金中 Cu 和 Ni 的含量，因基材的溶解及擴散逐漸消耗，最後硬銲接點的顯微組織是朝 Ti-Cu-Ni 三元相圖的 Ti-rich 端移動，硬銲接點是以恆溫

凝固取代共晶凝固。在冷卻過程中硬銲接點會有過共析反應發生，且硬銲接合部位包含初析的 Cu-Ni rich Ti 相及共析的基地相。對於硬銲後退火 900°C 的試片，銲道中 Cu-Ni rich Ti 相會隨著退火時間增加而逐漸減少，最後會完全消失。

2. 與前述 CP-Ti 的結果相同，Ti-6Al-4V/ SP-700 的紅外線硬銲接點處包含了至少兩相：一為 Cu-Ni rich Ti 相，另一為 Ti-rich 相。其中 Cu-Ni rich Ti 相的數量與填充合金中 Cu 和 Ni 的含量、硬銲溫度及持溫時間有密切的關係。此外，硬銲接點中 Cu-Ni rich Ti 相的出現，對剪力強度及硬銲接點的破壞模式有不利的影響。尤其是當 Cu-Ni rich Ti 相以連續的層狀出現在硬銲接點內之影響最為嚴重。紅外線硬銲試片隨著增加硬銲溫度及時間的增加，試片的平均剪力強度也跟著提高。此時剪力試片的破壞模式，也隨著硬銲溫度及時間的增加，試片的破斷將從脆性為主的 cleavage 破壞轉換成為延性為主的 dimple 破壞形態。
3. 硬銲接點 Cu-Ni rich Ti 相的數量及形態與銲道中 Ni 元素的濃度分佈有密切關聯。研究中建立了一個以擴散為基礎的分析模型，對於 Ni 元素濃度分佈與硬銲接點是否出現 Cu-Ni rich Ti 相，提出與實驗互相驗證的模擬計算結果。此擴散模型的建立，亦可推廣於模擬其餘填充合金內的元素(如：Zr 元素)於 Ti 合金母材內的擴散行為。根據實驗結果顯示，在硬銲接點處當 Ni 元素最大濃度分佈含量低於 5 at% 時，Cu-Ni rich Ti 相幾乎消失。故對於如何選擇適當的硬銲溫度及時間，以消除 Cu-Ni rich Ti 相出現於硬銲接點，本研究提出一具體可行之準則。
4. 使用 Ti-20Zr-20Cu-20Ni 填料除了其硬銲溫度較 Ti-15Cu-15Ni 填料硬銲溫度低約 70°C 之外，其它的結果類似於前述 Ti-Cu-Ni 硬銲填料。此外，選用適當的硬銲條件將可大幅消除銲道中有害的 Cu-Ni-Zr rich Ti 等相。研究結果顯示，使用 Ti-Cu-Ni-(Zr) 箔片紅外線硬銲高強度鈦合金應有工業應用之潛力。

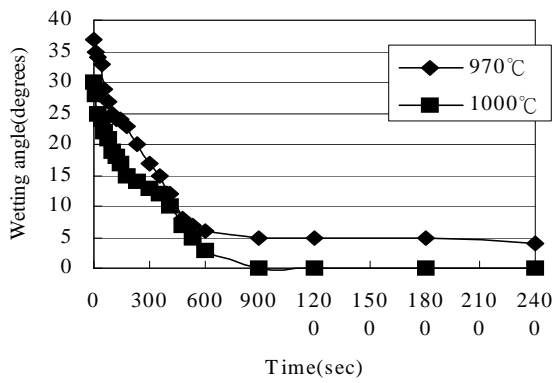
參考文獻

1. R. Roger, E.W. Collings, and G. Welsch, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, 1993.
2. W.F. Smith, Structure and Properties of Engineering Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill Inc., 1993.
3. D. L. Olson et. al., Metals Handbook, 10th ed., Vol. 6 Welding Brazing and Soldering, ASM International, 1990.
4. 張清桐，Ti-6Al-4V 硬銲之研究，國立東華大學材料系博士論文。
5. M. Schwartz, Brazing: For the Engineering Technologist, ASM International, 1995.
6. G. Humpston and D.M. Jacobson, Principles of Soldering and Brazing, ASM International, 1993.
7. N.A. Dececco and J.N. Parks, The brazing of Titanium, Welding J., Vol. 32, No. 11, 1953, pp. 1071-81.
8. N.A. Tiner, Metallurgical Aspects of Silver Brazing Titanium, Welding J., Vol. 34, No. 9, 1955, pp. 846-50.
9. 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, pp. 629-36.
10. X. Heberard et al., Low-temperature Brazing to Ti-6Al-4V Titanium Alloy, Titanium, Vol. 80, 1980, pp. 2415-22.
11. 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, pp. 502-8.
12. R.R. Wells, Low-Temperature Large-Area Brazing of Damage Tolerant Titanium Structures, Welding J., Vol. 54, No. 10, 1975, pp. 348s-56s.
13. T. Takemoto and I. Okamoto, Intermetallic Compounds Formed During Brazing of Titanium with Aluminum Filler Metals, J. Materials Science, Vol. 23, No. 4, 1988, pp. 1301-1308.
14. D.G. Howden and R.W. Monroe, Suitable Alloys for Brazing Titanium Heat Exchangers,

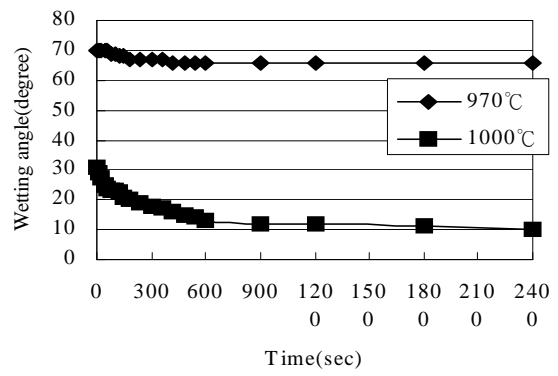
- Welding J., Vol. 51, No.1, 1972, pp. 31-36.
15. S.W. Lan, Laminated Brazing Metals for Titanium Assemblies, Welding J., Vol. 61, No. 10, 1982, pp. 23-28.
 16. O. Botstein and A. Rabinkin, Brazing of Titanium-based Alloys with Amorphous 25wt% Ti-25wt%Zr-50wt%Cu Filler Metal, Materials Science and Engineering, Vol. A188, No.1-2, 1994, pp. 305-315.
 17. 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, pp. 14-23.
 18. 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, pp. 1-23.
 19. A. Rabinkin, H. Liebermann, S. Pounds and T. Tayler, Amorphous Ti-Zr base Metglas Brazing Filler Metals, Scripta Metall., Vol. 25, No. 2, 1991, pp. 399-404.
 20. 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, pp. 2225-2235.
 21. H.Y. Chan and R.K. Shiue, 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, pp. 1659-1663.
 22. H.Y. Chan, D.W. Liaw and R.K. Shiue, 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, pp. 27-33.
 23. R.K. Shiue, S.K. Wu and C.H. Chan, Infrared Brazing Cu and Ti Using the 95Ag-5Al Braze Alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 35A, No. 10, 2004, pp. 3177-3186.
 24. R.K. Shiue, S.K. Wu and C.H. Chan, The Interfacial Reactions of Infrared Brazing Cu and Ti with Two Silver-Based Braze Alloys, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 372, Issue 1-2, 2004, pp. 148-157.
 25. T.Y. Yang, R.K. Shiue and S.K. Wu, Infrared Brazing of Ti₅₀Ni₅₀ Using Pure Cu and Ti-15Cu-15Ni Foils, Intermetallics, Vol. 12, No. 12, 2004, pp. 1285-1292.
 26. T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1990.
 27. P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1995.

表 1 Ti-6Al-4V/Ti-15Cu-15Ni/SP-700 各種硬鋸條件下硬鋸試片的剪力強度

Temp (°C)	Time (sec)	Shear Strength (MPa)	Average Shear Strength (MPa)
970	180	294	288
	180	282	
1000	180	311	314
	180	316	
1030	180	328	329
	180	330	
1060	180	---	Fracture of the Substrate
	180	---	



(a)



(b)

圖 1 硬鋁填料 Ti-15Cu-15Ni 對(a) Ti-6Al-4V 及(b) Ti-15-3 基板於 970°C 及 1000°C 的動態潤濕角測試結果。

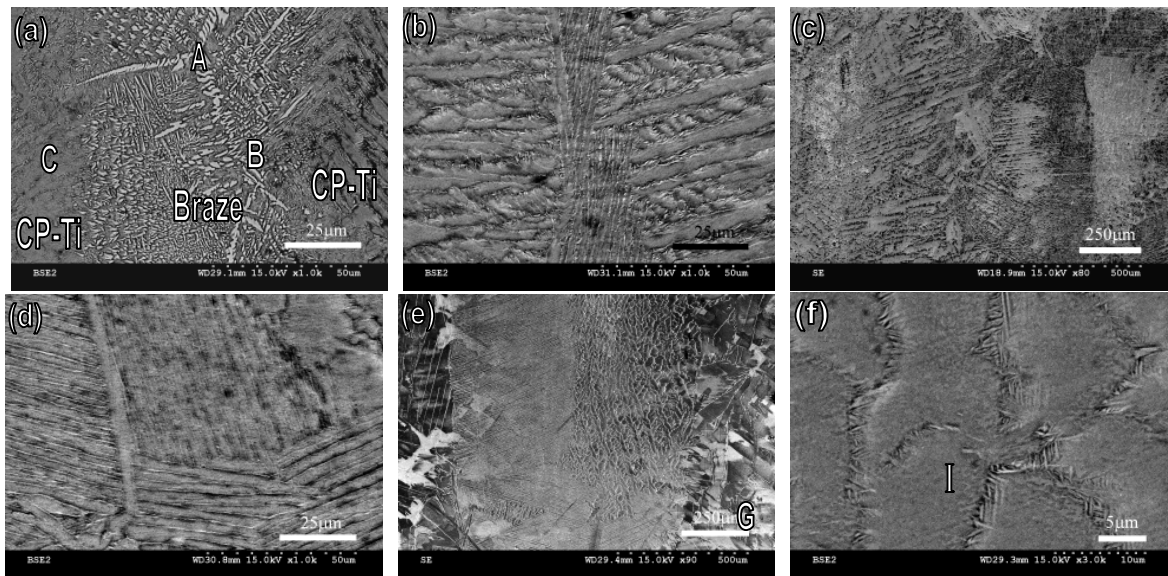


圖 2 CP-Ti/Ti-15Cu-15Ni/CP-Ti 紅外線硬鋁 970°C 持溫 300s 的 SEM 顯微結構觀察及 EDS 元素化學組成分析結果: (a) BEI、紅外線硬鋁, (b) BEI、900°C 退火 1h, (c) SEI, (d) BEI、900°C 退火 4h, (e) SEI, (f) BEI、900°C 退火 12h。

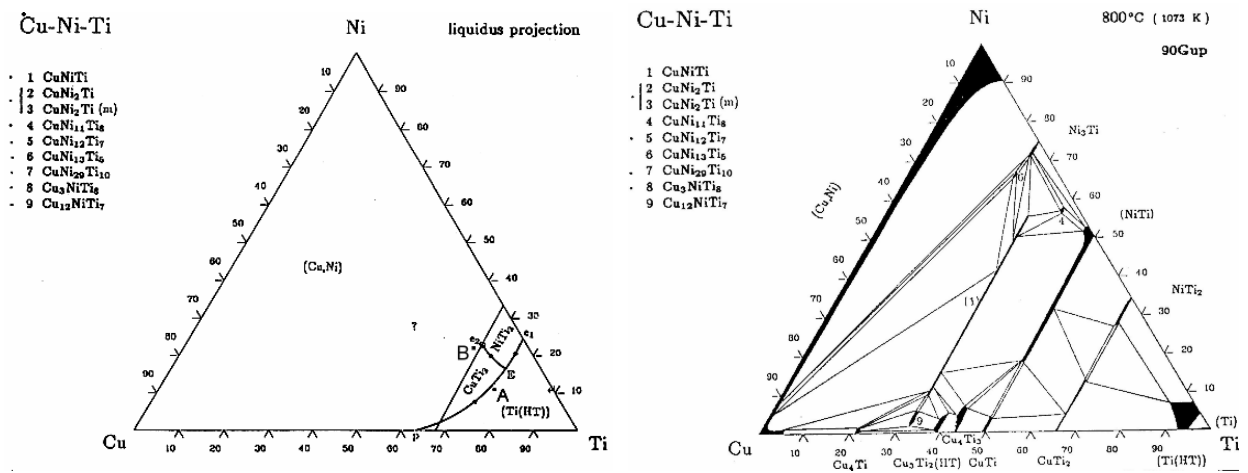


圖 3 Cu-Ni-Ti 三元相圖: (a)液相投影面、(b) 800°C 恆溫截面 [27]。

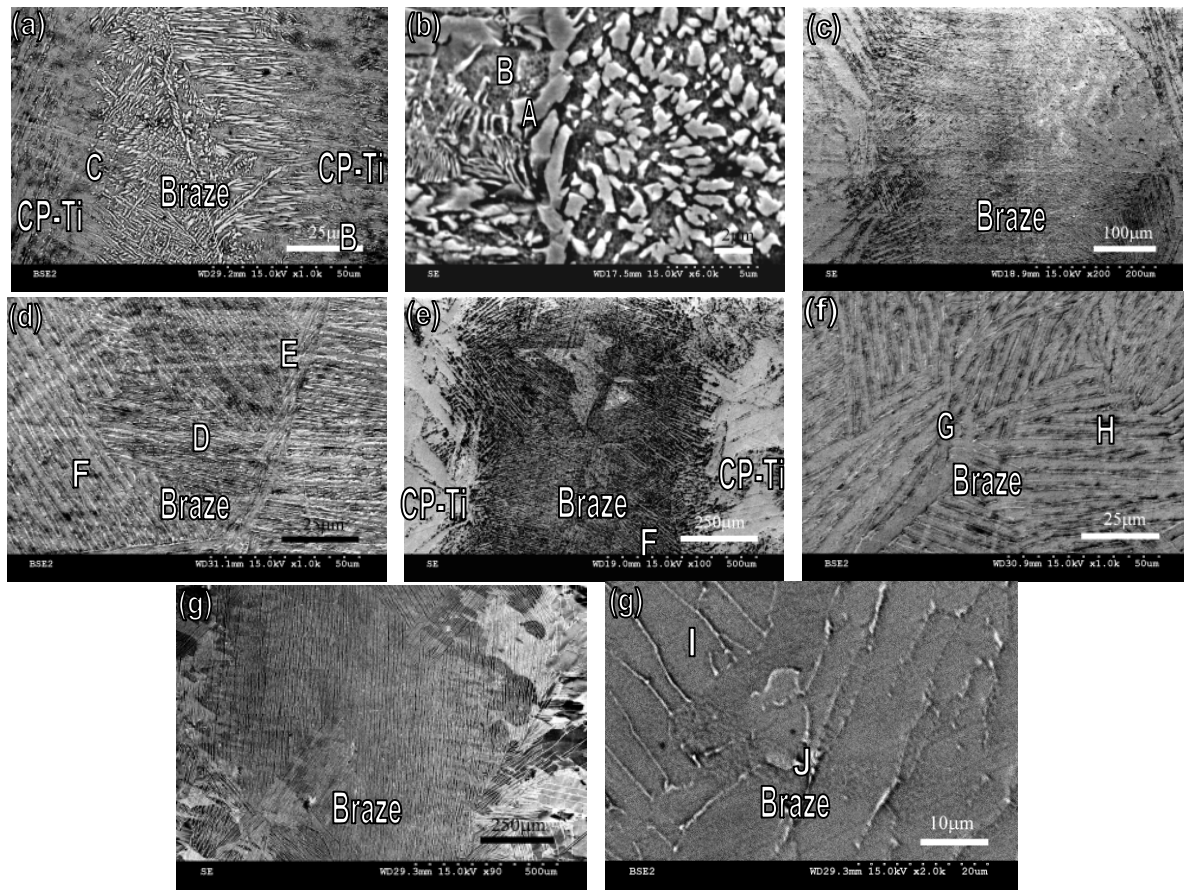


圖 4 CP-Ti/Ti-15Cu-25Ni/CP-Ti 紅外線硬鋅 970°C 持溫 300s 的 SEM 顯微結構觀察及 EDS 元素化學組成分析結果: (a) BEI, (b) SEI (紅外線硬鋅), (c) SEI, (d) BEI (900°C 退火 1h), (e) SEI, (f) BEI (900°C 退火 4h), (g) SEI, (h) BEI (900°C 退火 12h)。

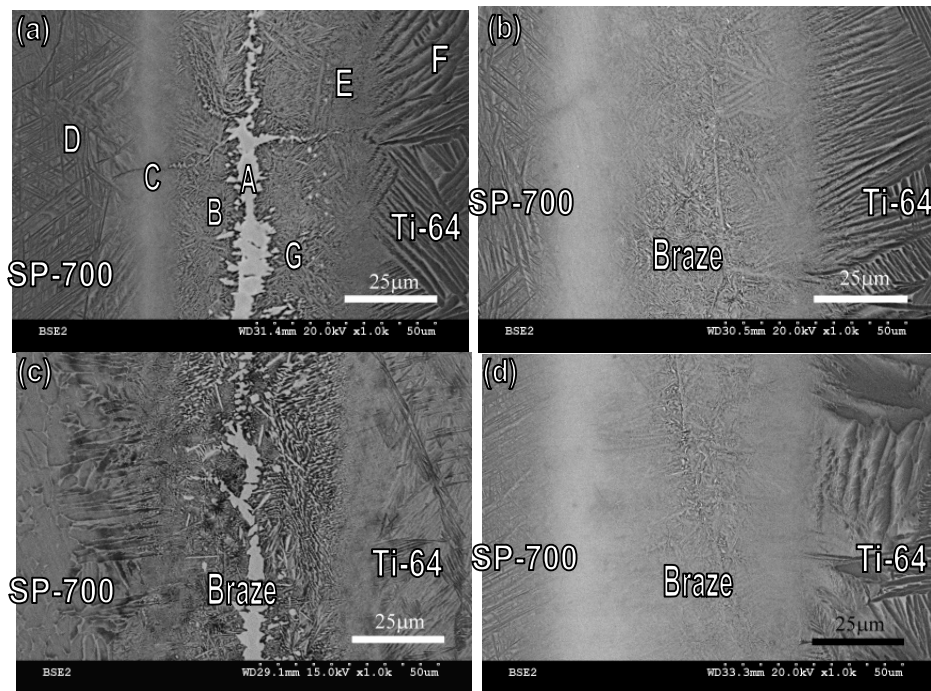


圖 5 Ti-6Al-4V/Ti-15Cu-15Ni/SP-700 不同條件下紅外線硬鋅的 SEM 顯微結構觀察及 EDS 元素化學組成分析結果: (a) 970°C×180s, (b) 970°C×300s, (c) 1000°C×180s, (d) 1000°C×300s。

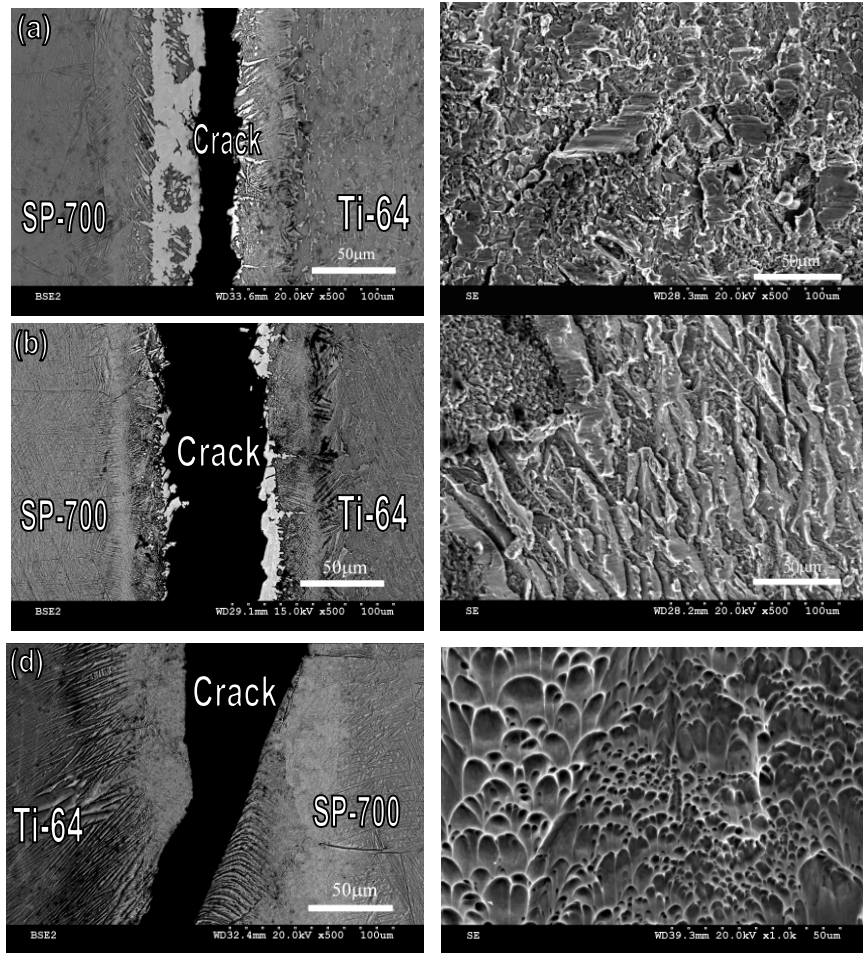


圖 6 Ti-6Al-4V/Ti-15Cu-15Ni/SP-700 紅外線硬鋅試片於剪力試驗後破斷面及橫斷面的 SEM 觀察：(a) 970°C×180s, (b) 1000°C×180s, (c) 1060°C×180s。

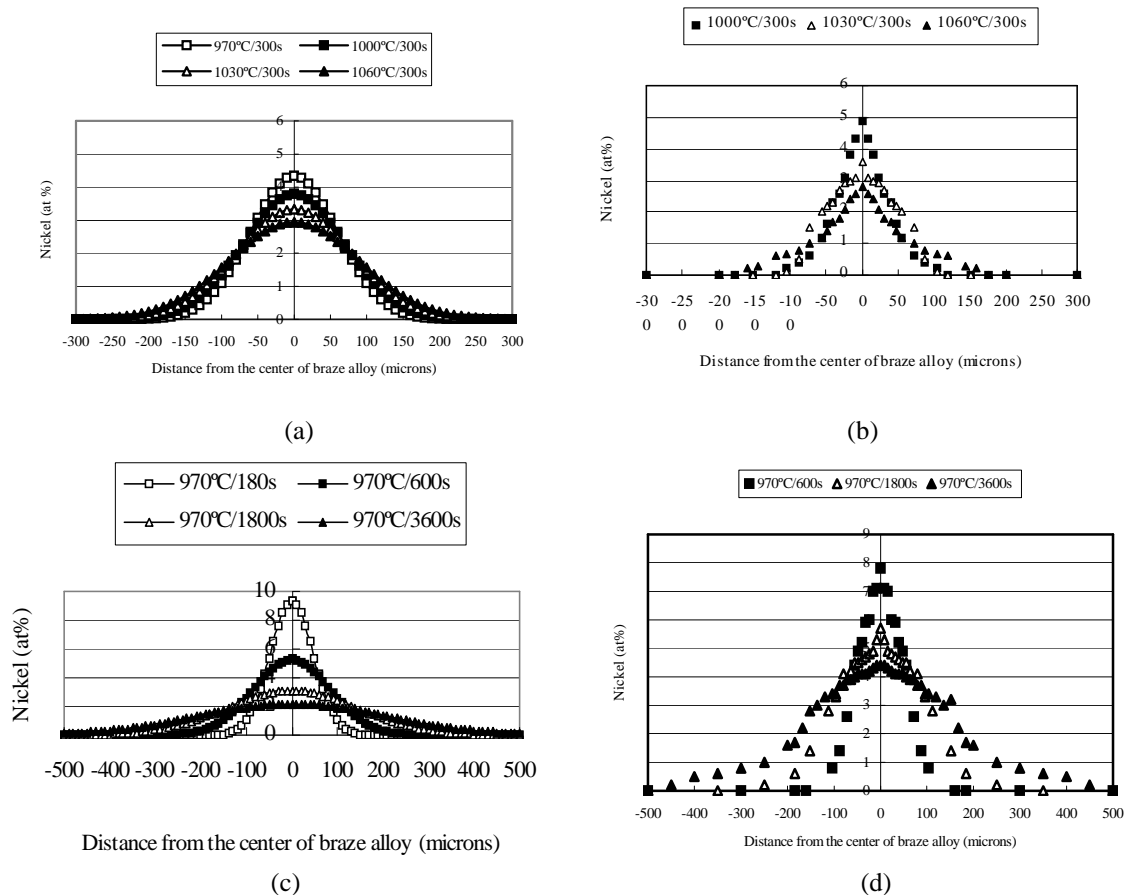


圖 7 Ti-15Cu-15Ni 填料於鋅道中 Ni 元素濃度之分佈：(a)擴散模擬、(b)EPMA 量測；Ti-15Cu-25Ni 填料於鋅道中 Ni 元素濃度之分佈：(c)擴散模擬、(d)EPMA 量測。

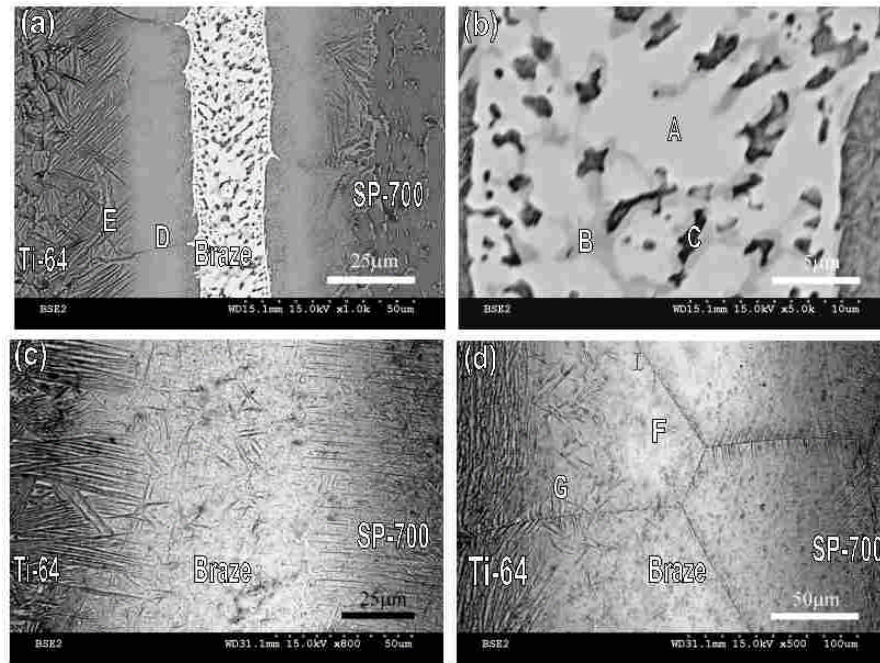


圖 8 Ti-6Al-4V/Ti-20Zr-20Cu-20Ni/SP-700 紅外線硬鋸試片於剪力試驗後破斷面及橫斷面的 SEM 觀察：(a,b) 900°C×600s, (b) 900°C×3600s, (c) 990°C×3600s。

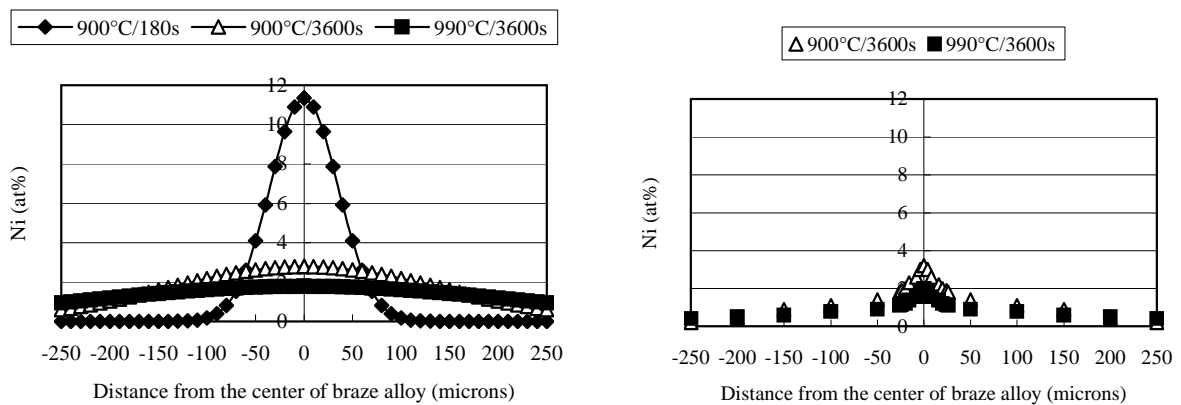


圖 9 Ti-20Zr-20Cu-20Ni 填料於鋸道中 Zr 元素濃度之分佈：(a)擴散模擬、(b)EPMA 量測。

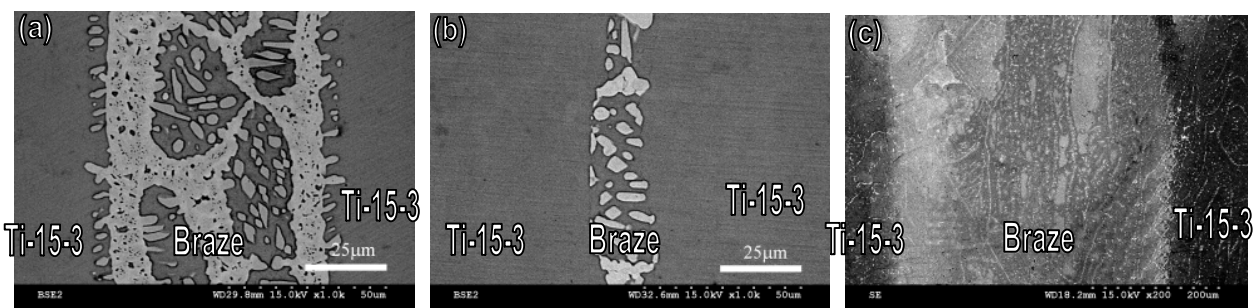


圖 10 Ti-15-3/Ti-15Cu-15Ni/Ti-15-3 試片：(a)紅外線硬鋸 900°C×600s, (b) 750°C 退火 50 小時, (b) 750°C 退火 150 小時。

七、計畫成果自評

目前已完成三種鈦基硬鉲填料(Ti-15Cu-15Ni、Ti-15Cu-25Ni 及 Ti-20Zr-20Cu-20Ni)，分別進行紅外線硬鉲接合 CP-Ti、Ti-6Al-4V、SP-700 與 Ti-15-3 合金全部接合試片的潤溼角、橫截面顯微組織觀察、EPMA 微區元素成分分析、剪力測試、破壞分析及最佳製程參數研究，如期達成計劃預設之目標。研究中亦建立了一個以擴散為基礎的分析模型，對於 Ni、Zr 元素濃度分佈與硬鉲接點是否出現 Cu-Ni rich Ti、Cu-Ni-Zr rich Ti 等相，提出與實驗互相驗證的模擬計算結果。根據實驗結果顯示，在硬鉲接點處當 Ni 元素最大濃度分佈含量低於 5 at%時，Cu-Ni rich Ti 相幾乎消失。故對於如何選擇適當的硬鉲溫度及時間，以消除 Cu-Ni rich Ti 相出現於硬鉲接點，本研究提出一具體可行之準則。自本研究中可以確認，上述三種鈦基硬鉲填料均可有效接合各種鈦合金，並獲得不錯的強度，此結果可供工業界參考與推廣。截至目前為止，本研究計劃初期之研究成果已完成 1 篇 SCI 期刊論文、2 篇 SCI 期刊論文投稿中、1 篇國際會議論文及完成 1 篇博士論文，詳如下所列。

期刊論文

1. C.T. Chang, Z.Y. Wu, **R.K. Shiue*** and C.S. Chang, Infrared Brazing Ti-6Al-4V and SP-700 Alloys Using the Ti-20Zr-20Cu-20Ni Braze Alloy, Materials Letters, Vol. 61, No. 3, February 2007, pp. 842-845 .
2. C.T. Chang, Z.Y. Wu, **R.K. Shiue*** and C.S. Chang, Infrared Brazing High-strength Ti Alloys Using the Ti-20Zr-20Cu-20Ni Foil, (submitted to Metals and Materials International).
3. C.T. Chang, **R.K. Shiue*** and C.S. Chang, Infrared Brazing Ti-6Al-4V and SP-700 Using Two Ti-based Braze Alloys, (submitted to ISIJ International).

會議論文

1. C.T. Chang, **R.K. Shiue** and C.S. Chang, Infrared Brazing High Strength Titanium Alloys Using the Ti-20Zr-20Cu-20Ni Foil, The 11th World Conference on Titanium (Ti-2007), The Japan Institute of Metal (JIM), June 3-7, 2007, Kyoto, Japan.

學生畢業論文

1. 張清桐，Ti-6Al-4V 硬鉲之研究，國立東華大學博士論文。

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：96年8月19日

<p>國科會補助計畫</p>	<p>計畫名稱：高強度鈦合金硬鋸之研究(重點研究計畫) 計畫主持人：薛人愷 計畫編號：NSC 95-2221-E-002-057 學門領域：合金與複合材料</p>
<p>技術/創作名稱</p>	<p>高強度鈦合金硬鋸方法</p>
<p>發明人/創作人</p>	<p>薛人愷</p>
<p>技術說明</p>	<p>中文： 本技術以紅外線真空硬鋸接合鈦合金為主。實驗中使用三種鈦基硬鋸填料(Ti-15Cu-15Ni、Ti-15Cu-25Ni、Ti-20Zr-20Cu-20Ni)成功進行各種鈦合金硬鋸試片。</p>
	<p>英文： The technology is primarily focused in infrared vacuum brazing Ti alloys. Three Ti-based braze alloys, Ti-15Cu-15Ni, Ti-15Cu-25Ni, Ti-20Zr-20Cu-20Ni, are successfully applied in brazing various Ti alloys.</p>
<p>可利用之產業 及 可開發之產品</p>	<p>實際的工程應用中(如：鈦合金結構件之製作)，將可能遭遇到鈦合金間之接合問題。大部分的鈦合金均可進行鋸接，經由適當設計的鋸接製程，通常能夠達到令人滿意的接合效率。然而，鋸接製程可能並非適合所有鈦合金之接合需求，就大面積之接合而言，硬鋸接合製程為較佳的選擇之一。舉例而言，波音(Boeing)或空中巴士(Airbus)的新型客(貨)機中，即大量使用高強度鈦合金利用硬鋸製作的散熱器、飛機機翼內的蜂巢結構(honeycomb structure)...等。本技術將可應用於航太及國防工業中。</p>
<p>技術特點</p>	<p>本技術使用三種鈦基硬鋸填料(Ti-15Cu-15Ni、Ti-15Cu-25Ni、Ti-20Zr-20Cu-20Ni(wt%))，分別對 CP-Ti、Ti-6Al-4V、SP-700 及 Ti-15-3 等四種具代表性的合金進行紅外線真空硬鋸接合。實驗結果證明，使用鈦基填料均能有效接合上述合金，並獲得相當優異的接合強度。</p>
<p>推廣及運用的價值</p>	<p>由於鈦及鈦合金擁有高的比強度及優良的抗腐蝕能力，因此其被廣泛運用於航太及化學工業上。隨著鈦合金使用上的增加，各種鈦合金的接合技術也變得越來越重要。本研究的結果顯示，使用 Ti-Cu-Ni-(Zr)箔片紅外線硬鋸高強度鈦合金有工業應用與推廣之價值。</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。

出席國際學術會議心得報告

計畫編號	NSC 95-2221-E-002-057
計畫名稱	高強度鈦合金硬鋸之研究(重點研究計畫)
出國人員姓名 服務機關及職稱	薛人愷教授 國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所
會議時間地點	June 3-7, 2007, Kyoto, Japan
會議名稱	The 11 th World Conference on Titanium (Ti-2007) The Japan Institute of Metal (JIM)
發表論文題目	Infrared Brazing High Strength Titanium Alloys Using the Ti-20Zr-20Cu-20Ni Foil

一、參加會議經過

本次會議為第 11 屆全球鈦合金國際會議，此為鈦合金研究及應用領域中最重要之年度盛事，故大部分鈦合金領域中之重要學者及業界均參與本研討會。本研討會有來自美國、歐洲、日本、俄羅斯、中國...等世界各國的人員，研討會中除可增加與國外學者交流的機會外，對當前發展之趨勢及未來研究之重點，亦能提供重要之參考。會議中本人共發表兩篇研究論文，其中一篇為本人主持國科會計劃之研究成果，另一篇為本人與國立臺灣大學材料系吳錫侃教授所共同主持的國科會計劃之研究成果，內容是關於使用紅外線硬鋸製程，進行異質接合 Ti-6Al-4V 與 17-4PH 不銹鋼的研究成果。本次會議細分為 11 個子議題，總計發表論文四百餘篇，幾乎本研究領域中所有重要的人員均參與了本次會議。本人在和與會學者的討論中感到受益良多。此外，本次會議來自臺灣的研究人員參與不多，本人於會議中遇到了來自陽明大學的黃何雄教授。

二、與會心得

本會議在日本京都舉行，會議包含：提煉冶金、鍛造、合金性質、元件製作、航空應用、運動器材應用、汽車應用、醫工應用、海洋工程應用、表面改質等主題，範圍廣泛，涵蓋全部鈦合金之相關議題。此外，目前世界上鈦合金之相關大廠，均派人參與本研討會，並展出最新產品，如：汽機車、發動機、海水淡化、建築外牆等應用。由各國材料、工業界各專家學者與會發表學術論文，本人亦藉此了解目前主要研討團隊所擁有之研發資源，並已建立溝通管道，更利用本機會面對面討論，相互交流研究成果及經驗交換，期望能對未來互相進一步的合作奠定良好的基礎。

此外，本人發現當前在日本研究的重點，以低楊氏係數 Ti-Nb-X 形狀記憶合金於醫工方面的應用為主，而國內材料界在此方面的著墨較少。本人與這些研究團隊的學者溝通後發現，除了製作方面的研究外，接合製程亦為不可或缺的一環，且此方面的研究較少。這提供了本人在這個研究領域的一些新方向，這點應該是本人此行的最大收穫。