

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P6144065

※ 申請日期：P6.11.21

※IPC 分類：B23K 9/23 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

9/16 (2006.01)

含有微量銦的鋳基金屬玻璃塊材的接合方法/

Welding Method For Sc-Zirconium Based Bulk Metallic Glass

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立台灣海洋大學/ National Taiwan Ocean University

代表人：(中文/英文)

李國添/ Kuo-Tien Lee

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(20224)基隆市北寧路二號/ 2 Pei-Ning Road, Keelung 20224,
Taiwan

國籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C.

三、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文)

1. 王星豪/WANG Shing-Hoa
2. 郭倍宏/KUO Pei-Hong
3. 邱柏凱/CHIU Po-Kay
4. 林於隆/LIN Yu-Lon
5. 常孝宗/TSANG Hisao-Tsung
6. 蔡宏營/ TSAI Hung-Yin

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國/R.O.C.

2. 中華民國/R.O.C.
3. 中華民國/R.O.C.
4. 中華民國/R.O.C.
5. 中華民國/R.O.C.
6. 中華民國/R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為：2007 年 07 月 25 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

2. 中華民國/R.O.C.
3. 中華民國/R.O.C.
4. 中華民國/R.O.C.
5. 中華民國/R.O.C.
6. 中華民國/R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為：2007 年 07 月 25 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種金屬玻璃 (metallic glass) 的接合方法，特別是指一種金屬玻璃塊材 (bulk metallic glass, BMG) 的接合方法。

【先前技術】

金屬玻璃亦稱為非晶材料，是液態的熔融金屬急速冷卻且未及結晶而形成，是原子排列結構類似於液態物質的固體物質，故不會產生金屬晶界，性質也不似玻璃般質脆，而具有高強度、高硬度、高彈性、高耐蝕性及高軟磁性等特性，目前投入研發應用的領域產品涵蓋如高爾夫球頭、手機外殼、手術刀、穿甲彈頭、精密齒輪，及光學連接器等，是極受各界矚目的新興材料研究領域之一。

金屬玻璃中，含有微量鈦的鋇基金屬玻璃 (Sc-Zirconium ($Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$)_{1-x}Sc_x, x 是原子百分比) based metallic glass)，除了具有極佳的抗拉強度 (Excellent tensile strength)、抗彎延展性 (Good bending ductility)、高硬度 (High hardness) 等特性之外，同時還具有抗蝕性、耐磨耗、高韌度、一次鑄造成形等特性，被認為極適合用於人工骨骼等生醫領域，更是目前積極的研究對象。

由文獻 (H.S.Shin, Y.J.Jeong, H.Y.Choi, and A.Inoue, J.Alloy Compd,434(2007)102-105.; B.Li, Z.Y.Li, J.G.Xiong, L.Xing, D.Wang, and Y.Li, J.Alloy Compd.,413(2006)118-121.; T. Kawamura, Mat.Sci. Eng. A375-377(2004)112-119. ;

T.Shoji, Y. Kawamura, and Y.Ohno, *Materials Science and Engineering A*,375(2004)394-398. ; S.Kagao, Y. Kawamura, and Y.Ohno, *Materials Science and Engineer A*,375(2004)312-316. ; H.Somekawa, A.Inoue, and K.Higashi, *Scripta Mater.*50,(2004)1395-1399. ; C.H.Wong, and C.H.Shek, *Scripta Mater.*49,(2003)393-397. ; Y. Kawamura, T.Shoji, and T.Ohno, *J.Non-Cryst.Solids*,317(2003)152-157.) 中可知，現今對於塊狀金屬玻璃（塊狀指的是厚度大於 1mm）接合（銲接）的研究，以製程特性來區分，主要是由日本的 Kawamura 教授研究提出的包括有爆炸接合、脈衝放電接合、電子束銲接接合，與摩擦銲接合等等方式；以是否形成液相區分，可以歸類成熔接（將合金加熱至熔點以上），及利用塊狀金屬玻璃於較大過冷液態區間的超塑性（Super plasticity）特性及牛頓流（Newton Flow）的行為來進行接合等兩種方式。而，基於金屬玻璃的結構特性—金屬玻璃的臨界冷卻速率 R_c 介於每秒 $0.1\sim 1000^\circ\text{K}$ 之間（臨界冷卻速率計算是依最小臨界時間 t_c 內，材料有 10^{-6} 分率的結晶形成的冷卻速率），才能使類似於液態的原子分佈散亂的狀態能夠維持至固態。因此，目前利用熔接方式進行接合時，除了僅能採用能量密度較高的昂貴銲接方式，例如雷射銲接或電子束銲接來進行（根據文獻記載，此些方式仍有接合後有結晶相出現的問題待克服）之外，若利用過冷液態區間的超塑性及牛頓流行為的摩擦銲接方式來接合，則必須利用強大的壓力在接合的過程中，同時把界面區形成

的結晶部分擠壓出來，然待接合原材及銲件的尺寸及形狀受限為圓棒，故實際應用範圍上有所限縮。

由上述說明可知，目前塊狀金屬玻璃的接合（銲接），仍需學界持續研究，以供實際產業上的應用。

【發明內容】

因此本發明之目的，即在提供一種簡便接合法且使接合後成品的銲接處如同原基材般保持非晶質狀態、並在外觀上無接合痕跡的含有微量銦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法。

本發明一種含有微量銦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，以惰性氣體保護鎢極脈衝電弧作用在待接合的兩塊含有微量銦的鋇基金屬玻璃塊材的抵接處，並保持其臨界冷卻速率大於每秒 200°K ，而使該兩塊待接合的含有微量銦的鋇基金屬玻璃塊材自體熔融接合成一體，且接合凝固後的一銲道金屬區域仍保持非晶結構。

本發明的功效在於：利用簡易、經濟便宜的脈衝電弧銲接方法，配合適當的冷卻速率，即可方便、快速地接合含有微量銦的鋇基金屬玻璃塊材，且接合後仍保持原有塊材的非晶質結構特徵且無銲接痕跡，有效提昇銲接後塊材的品質均勻性、美觀性與耐用性。

【實施方式】

有關本發明之前述及其他技術內容、特點與功效，在以下配合參考圖式之一個較佳實施例的詳細說明中，將可清楚的呈現。

本發明一種含有微量鈦的鋳基金屬玻璃塊材的接合方法的一較佳實施例，適用於組成式是 $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{100-x}Sc_x$ ，其中 x 是原子百分比，且 $0.01 \leq x \leq 0.8$ ，的含有微量鈦鋳基金屬玻璃塊材的接合。其熔點溫度 (T_l) 與玻璃轉化溫度 (T_g) 的差值不小於 $442^\circ K$ ，且玻璃轉化溫度 (T_g) 與再結晶溫度 (T_x) 的差值不小於 $62^\circ K$ ，同時其玻璃結構形成能力參數 (glass forming ability γ ， $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$) [參考文獻：Z. P. Lu, C. T. Liu, *Intermetallics*, 12, 1035 (2004)，及 Z. P. Lu, C. T. Liu, *Acta Mater.*, 50, 3501 (2002)]，及/或 γ_m ， $\gamma_m = (2T_x - T_g) / T_l$ [參考文獻：X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, *J. Appl. Phys.*, 101, 086108 (2007)]， $\gamma \geq 0.42$ ，及/或 $\gamma_m \geq 0.72$ 。以惰性氣體保護鎢極脈衝電弧作用，並配合臨界冷卻速率大於每秒 $200^\circ K$ ，即可使兩塊待接合的微量鈦的鋳基金屬玻璃塊材熔融後，再以非晶結構的狀態接合成一體。

【詳細實驗】

參閱圖 1，待接合的含有微量鈦鋳基金屬玻璃塊材 100 是一種合金，其非晶質合金原子百分比組成為 $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.98}Sc_{0.02}$ ，經惰性氣體高壓模鑄 (high pressure die casting) 成直徑 5mm，長度 8~10cm 的桿狀體，並由示差掃描熱量測定 (DSC, Differential Scanning Calorimetry)，得知玻璃轉化溫度 T_g 為 $680^\circ K$ 、再結晶溫度 T_x 為 $742^\circ K$ 、熔點溫度 T_l 為 $1122^\circ K$ ，換算得知熔點溫度 (T_l) 與玻璃轉化溫度 (T_g) 的差值為 $442^\circ K$ (不小於 $442^\circ K$)

)，轉化溫度與再結晶溫度的差值 $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ 為 62°K (不小於 62°K)，擁有極佳的熱穩定性。

參閱圖 2，將兩塊待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 置放於一鑲設於一鋁製載台 101 上且以冰水 (7°C) 循環冷卻的銅製模槽 102 中，四周並以具有高於待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 高度的圍籬 103 框圍，待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 前後各放置一段直徑與待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 相同之廢料犧牲材做為起收弧之用。

待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 位置調整就緒，傾入液態氮至圍籬框圍的容槽中且液態氮的高度不能淹過待接合塊材 100 的高度，控制惰性氣體保護鎢極脈衝電弧銲槍 104 的銲接峰值電流在 15~25 安培，背景電流不大於 1 安培，銲接平均電壓在 15~25 伏特，且作用於該待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 的行走速度不大於每秒 2 公厘，同時避免銲接過程中熄弧中斷，以及隨時補充液態氮以維持在固定高度，持續地強制冷卻待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 熔融處，最後在尾端的犧牲材上收弧完成接合製程。

參閱圖 3，由預先埋設的 R-type 型熱電偶記錄溫度變化可知，整個熔接過程對桿狀體的冷卻速率每秒高達 1000°K ，確可使待接合的含有微量鈦鋇基金屬玻璃塊材 100 在熔接時，銲池於凝固後其金屬原子保持液態時的散亂無序非晶狀態。

參閱圖 4，熔接固化後的含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材的橫切面外觀，並無熱影響區的存在，證實接合後整體具有一定的強度與保固的可靠度。

參閱圖 5，再以微束 X-ray 分析鐸道區（電弧作用區域）與原始待接合的含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材 100（母材區）的結晶結構。由 X 光繞射結果顯示，待接合的含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材 100 冷卻同時採用冰水冷卻銅模以及液態氮加速冷卻，兩者的鐸道金屬區與未熔接前的含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材 100（母材區）的結晶結構，均呈現單一擴散駝峰狀的非晶繞射，證實熔接後的鐸道金屬區為非晶質結構；另外，也可由圖中上部的兩繞射強度曲線得知，僅採用冰水冷卻銅模的鐸道金屬區與母材區的結晶結構，均呈現少許 Zr_2Ni 及 $Zr_2(Cu,Al)$ 的結晶析出物出現。

依圖 3 實施熔接時實際記錄鐸道金屬區溫度隨時間變化的情形，鐸件冷卻採用冰水冷卻銅模的升降溫度變化之熱循環曲線，及鐸件冷卻採用冰水冷卻銅模加上液態氮加速冷卻的升降溫度變化之熱循環曲線，並結合圖 5 的 X 光繞射結果與圖 6、圖 7 金相微觀組織觀察（由場發射電子探針微分析儀（Field Emission-Electron Probe Microanalyzer，FE-EPMA）得到的背向散射電子（Backscattered Electron，BSE）影像），證明鐸件冷卻採用冰水冷卻銅模加上液態氮冷卻下，確實無結晶析出物出現，推測出如圖 8 所示的動態連續冷卻結晶相變態區，說明只要待接合的含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材 100 熔接時的臨界冷卻速率大於每秒

200°K，即不會有結晶相 $Zr_2(Cu,Al)$ 及 Zr_2Ni 生成。事實上，在本實驗中液態氮加速冷卻銲件（冷卻速率每秒高達 1000°K），待接合的含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材 100 熔接後的銲道金屬區域與未熔接前的原始待接合的含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材 100（母材）在結構上均未有所改變，也沒有任何的結晶相產生，故證實熔接固化後的兩塊含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材 100 機械性質與原始未熔接前相同，形成機械性質均勻之銲件。不同於傳統的金屬玻璃塊材銲接後，其銲道金屬區域的機械性質與原始基材（母材）機械性質有極大差異，導致銲件非常容易斷裂破損，故在應用上結合銲件結構不僅可承受較高的使用應力，同時也具有較長的使用壽命。

金屬玻璃塊材（或稱非晶質合金），特別是含有微量鈦的鋯基金屬玻璃塊材，因為具有高彈性能、高強度、耐衝擊、耐磨耗及其於過冷液態區間具有超塑性等特性，是未來工業發展之重要的新材料之一。但因為其室溫塑性變形能力較一般傳統合金低，於冷加工成形上十分困難，且若在加工的過程中產生部分結晶或是結晶，則會大幅的降低其機械強度，並同時失去上述各種優異的材料性質。本發明利用普通常用的惰性氣體保護鎢極脈衝電弧再配合冷卻速率大於每秒 200°K（實驗例高達每秒 1000°K）的急速冷卻過程，可使含有微量鈦之鋯基金屬玻璃塊材在銲件銲池凝固期間避開結晶的開始變態區，並且由液態凝固成固態期間，讓紊亂的液態原子沒有足夠的時間排列成有序的結

晶結構，導致塊材於接合後的鐸道金屬區域仍如同未熔接前基材（母材）一般保有非晶質結構，同時也無鐸接熱影響區的存在，外觀上也看不出接合痕跡。鐸件機械性質和物理性質保有與原材一致的均勻性，大幅地增進金屬玻璃塊材實際用於產業的可能性，確實達到本發明的創作目的。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一示差掃描熱量測定圖，說明本案含微量鈦之鋇基金屬玻璃塊材的各相變態溫度；

圖 2 是一示意圖，說明實施本發明時的惰性氣體保護鎢極脈衝電弧鐸槍，及裝置急速冷卻用的載台；

圖 3 是一溫度隨時間變化曲線圖，說明本發明之實驗例的熱循環溫度變化曲線，其中實線部分是鐸件冷卻僅使用冰水冷卻銅模的熱循環冷卻曲線，虛線是鐸件冷卻採用冰水冷卻銅模加上液態氮冷卻的熱循環冷卻曲線；

圖 4 是一巨觀圖，說明本發明之實驗例熔接後的截面；

圖 5 是一 X-ray 繞射圖，說明本發明之實驗例的含微量鈦之鋇基金屬玻璃塊材熔接後，鐸件在不同冷卻情況下，鐸道金屬區域與未熔接前的原始基材（母材）區域，分別

呈現少許 Zr_2Ni 及 $Zr_2(Cu,Al)$ 的結晶析出物的繞射圖形（用冰水冷卻銅模冷卻），及單一擴散駝峰狀的非結晶結構繞射圖形（採用冰水冷卻銅模加上液態氮冷卻）；

圖 6 是鋁件採用冰水冷卻銅模加上液態氮加速冷卻下鋁道金屬區的背向散射電子影像；

圖 7 是鋁件採用冰水冷卻銅模加上液態氮加速冷卻下原基材(母材)區的背向散射電子影像，配合圖 6 證明鋁件結構無結晶析出物出現；及

圖 8 是一曲線圖，說明本發明的實驗例中，含微量鈦之鋁基金屬玻璃塊材的實際臨界冷卻速率與推測動態連續冷卻結晶相變態區（continuous cooling kinetic transformation）的相互關係。

【主要元件符號說明】

100 含有微量鈦鋯基金屬玻璃塊材

101 鋁製載台

102 銅製模槽

103 圍籬

104 脈衝電弧鐳槍

五、中文發明摘要：

本發明提供含有微量鈦的鋳基金屬玻璃塊材 ($(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{100-x}\text{Sc}_x$ ，其中 x 是原子百分比，且 $0.01 \leq x \leq 0.8$) 的接合方法，在保持待熔接的金屬玻璃塊材的臨界冷卻速率大於每秒 200°K 的條件下，以惰性氣體保護鎢極脈衝電弧作用在該待接合的兩塊塊材抵接處進行自體熔融銲接，接合凝固後的銲道金屬區域仍保持與原金屬玻璃塊材相同的非晶微結構狀態，且接合區域的機械強度仍與母材相同，故大幅地增加金屬玻璃塊材於接合結構及封裝上的應用範疇。

六、英文發明摘要：

This invention provides a welding method for Sc-Zirconium based ($(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{100-x}\text{Sc}_x$, $0.01 \leq x \leq 0.8$ in atomic percent) bulk metallic glass (BMG). The method shows the bead on rod can be conducted by using pulsed gas tungsten arc welding coupled with a critical cooling acceleration $\geq 200^\circ\text{K}$ on the surface of rod or joining two piece of rods. The process can produce successfully an amorphous weld metal, without crystallization in the fusion zone, same as the parent amorphous metal of Sc-zirconium based BMG. In addition, this methodology provides a BMG welds having a uniform microstructure and mechanical property. This invention extends significantly to the application of BMG in structural joining and packaging.

十、申請專利範圍：

1. 一種含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，包含：

以惰性氣體保護鎢極脈衝電弧作用在待接合的兩塊含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的抵接處，並保持其臨界冷卻速率大於每秒 200°K ，而使該兩塊待接合的含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材自體熔融接合成一體，且接合凝固後的一銲道金屬區域仍保持非晶結構。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，其中，待接合的含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材是 $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10})_{100-x}\text{Sc}_x$ ，其中 x 是原子百分比，且 $0.01 \leq x \leq 0.8$ 。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，其中，待接合的含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的熔點溫度與玻璃轉化溫度的差值不小於 442°K ，且玻璃轉化溫度與再結晶溫度的差值不小於 62°K 。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述之含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，其中，待接合的含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的玻璃結構形成能力參數 γ 不小於 0.42。
5. 依據申請專利範圍第 3 項所述之含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，其中，待接合的含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的玻璃結構形成能力參數 γ_m 不小於

0.72。

6. 依據申請專利範圍第 4 或 5 項所述之含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，其中，該惰性氣體保護鎢極脈衝電弧的銲接峰值電流在 15~25 安培，背景電流不大於 1 安培，銲接平均電壓在 15~25 伏特，且脈衝電弧作用於該塊材的行走速度不大於每秒 2 公厘。
7. 依據申請專利範圍第 6 項所述之含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材的接合方法，其中，是將待接合的含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材置於一鑲設於鋁製載台且以冰水循環冷卻的銅製模槽中，並同時灌注液態氮，且灌注的液態氮液面高度不超過該含有微量鈦的鋇基金屬玻璃塊材。

十一、圖式：

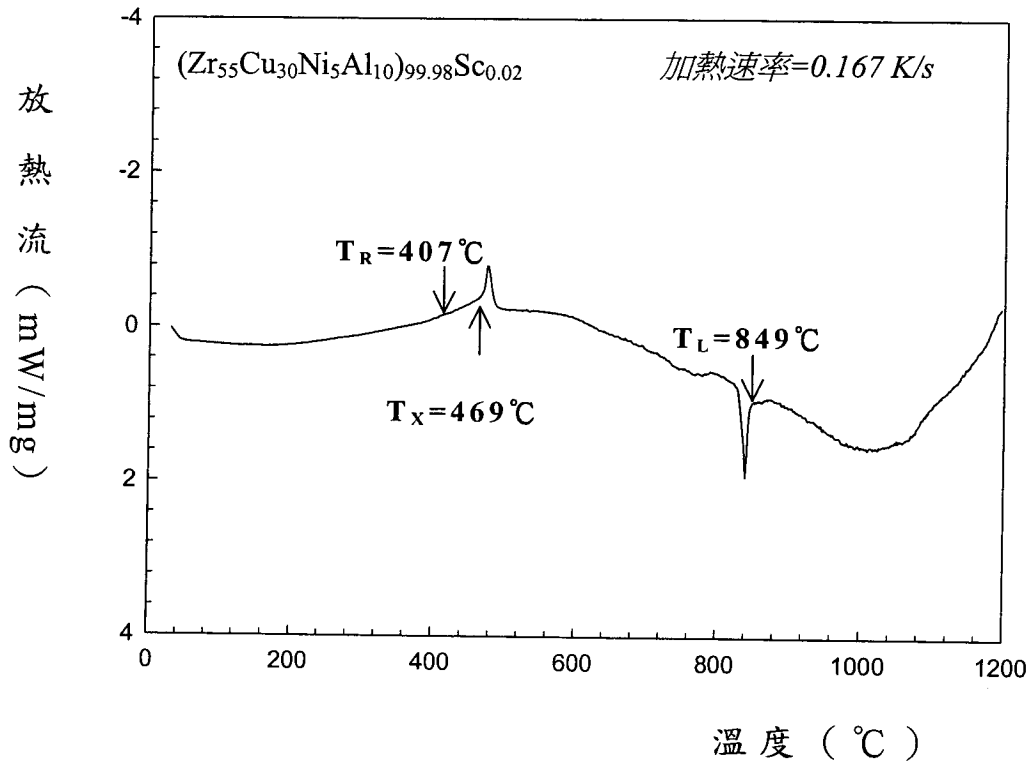


圖 1

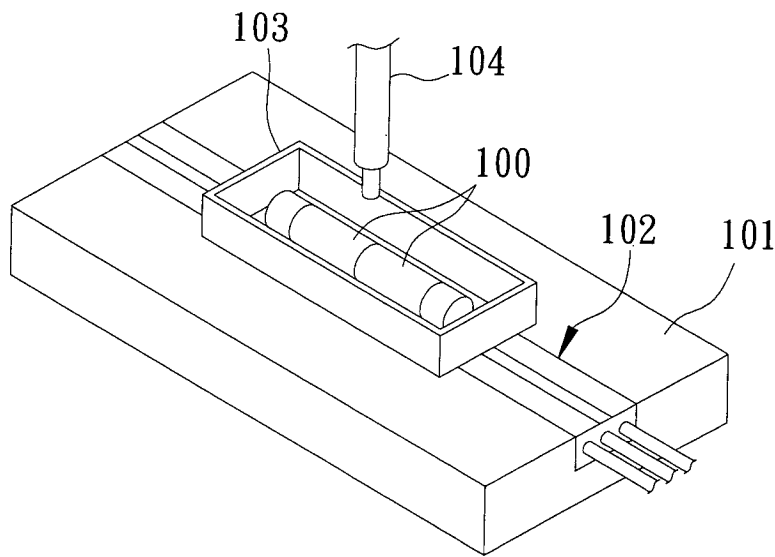


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：