國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

多元高熵合金與 304 不銹鋼異種銲接研究 The Study of Dissimilar Metal Welding of Multi-component High-entropy Alloys with Stainless Steel 304

研究生: 潘聖富

指導教授: 周長彬 教授

中華民國 九十四 年 六 月

1.1 研究動機

長期以來,合金系統的開發大多以一個金屬元素為主,並添加其他元素 來改良其合金之性質,諸如鐵合金、銅合金、鋁合金等。鑒於以往合金系統 的開發侷限在一個或兩個主要元素,且合金系統發展近年來已面臨瓶頸,清 華大學葉均蔚教授乃開創多主元素之高熵合金新觀念,運用鐵、鋁、金.....等 元素共同組成,每種元素至多不超過 35 at%,經各種元素排列組合後,可組 合成許多種新合金,此新合金可較傳統合金更耐蝕、更耐高溫、硬度高且不 易氧化,除應用其機械特性外,配合化學特性、物理特性(光、電、磁、熱), 其應用範圍甚廣,應用領域包括如下:

- (1) 高硬度的耐磨、耐温、耐蝕工具、模具、刀具。
- (2)利用噴塗、濺鍍、硬銲或鑄造包覆法製作各種構件之硬面,如高爾夫 球頭打擊面、油壓氣壓桿、鋼管壁面及滾壓筒面。
- (3) 變壓器、馬達磁心、磁頭、磁碟、磁光碟等。
- (4) 化學工廠、船艦之耐蝕高強度材料。
- (5) 渦輪葉片、銲接材料、熱交換器及高溫爐之材料。
- (6) 儲氫材料。
- (7) 微機電材料。

銲接為現今工業常用之機械零件接合方式,其依加熱源與作業方式之不
同,包含電弧銲、電阻銲、摩擦銲、軟銲與硬銲、雷射銲等;無論是大型構

件接合,如建築、橋樑、船舶、飛機,甚至太空梭和火箭,或是微小的積體 電路接腳,均需使用銲接方式接合。

然而,高熵合金為近年國內自行開發出來的新材料,為我國獨步全球的 開發與創始,故高熵合金之各種機械、化學、物理特性和製造、加工、接合 方式上,均缺乏相關學術文獻與實務經驗可供參考;因此,本研究針對高熵 合金之銲接性特性進行一系列實驗與結果探討,期望藉由銲接性能之研究, 促進高熵合金之實務應用與擴展其應用範圍。

1.2 研究目的

本研究主要研究目的為探討銲接對高熵合金機械性質與顯微組織之影響,並研究其銲接性能,作為未來實務應用之參考。

本研究預期完成之工作項目包括:

1. 高熵合金與異質材(304 不銹鋼)異種銲接之銲接性能研究。

2. 高熵合金與異質材(304 不銹鋼)銲接熱影響區成分與顯微結構分析。

4111111

3. 高熵合金與異質材(304 不銹鋼)銲件機械性質與微觀組織之關係探討。

2.1 研究背景

傳統上,合金之設計及選擇幾乎都採用一個元素或一個化合物為主,例如 鋼鐵材料以鐵元素為主,鋁合金以鋁元素為主,鎳基超合金以鎳元素為主 [1,2]。傳統合金設計理念限制了合金成份的自由度,並因而限制特殊微結構 及性能的發展。

近年來,日本東北大學 Inoue 教授研究出大尺寸非晶質材料(bulk amorphous materials),在美國受到相當大的重視,已有幾所著名大學與國 家級實驗室,從事此大尺寸非晶質材料的探討[3-7]。其觀念乃利用原子半徑 顯著不同的至少三種元素,從高溫液態冷卻成固態時,仍保持(或大略保持) 液態的狀態(該液態相當於非晶質狀態);由於非晶質合金中沒有晶界及析出 相,且其原子鍵結較一般結晶合金強,因此,非晶質合金具備良好的軟磁性、 永磁性、抗腐蝕性及機械性質等[8-13]。

雖然大尺寸非晶質合金在尺寸上有相當不錯的進展,但其合金設仍不脫離 以一種元素為主的架構。有鑑於此,國立清華大學材料科學工程系「高性能 金屬實驗室」,乃於1995年提出新的合金設計觀念:"高熵合金(high-entropy alloys)",以突破傳統上的限制[14]。傳統合金的單一主元素都至少在 50 % 以上,高熵合金則顛覆此一傳統合金觀念,強調用五個以上的主元素來製作 合金,每個元素含量不超過 35 %。由於主元素很多,高亂度或高熵成為其異 於傳統合金的基本特色。在此一新合金觀念下能產生的合金難以計數,遠超

3

過傳統合金:週期表中有 80 種金屬元素,取 13 種以等莫耳量配製成 5、6、7、 8、9、10、11、12、13 元素的等莫耳合金,即可產生 7099 種合金。以此為基 礎合金,增減成份比例,就可以衍生出 7099 個合金系統。反觀常見的傳統合 金系統,卻僅約 30 種而已。

目前傳統合金的發展已趨於飽和,大部分都已有探討文獻可供參考,很難 再創造新的合金系統或在舊的合金系統中創造新功能合金。欲突破此一瓶 頸,唯有顛覆傳統的合金觀念。如今清華大學材料科學工程系不但提出此一 突破性「多主元素」合金觀念,並且確立此類合金領域是一個可合成、可製 程、可分析、可掌控的領域,具有許多學術及應用價值。就實用性而言,若 無法找到功能合適的傳統合金,那麼高熵合金領域就成為解決問題的機會 [3]。



2.2 高熵合金的定義

所謂高熵合金,就是n個主要合金元素的n元合金,特別是指五元以上的 合金,例如等莫耳比合金(各組成元素之莫耳數相等)即是極端的代表。若 以七元等莫耳合金為例,任取13種元配置,共可產生1716組合,合金數量 之多可見一斑。

高熵合金的自由度大,可選擇的合金元素很多種,其中有輕元素、較重元 素、重元素;有低熔點元素、中熔點元素、高熔點元素;有小原子半徑元素、 中原子半徑元素、大原子半徑元素;有強化合元素、弱化合元素等之差異。 利用這些元素不但可配成同類,或異類不同元素、不同特性的高熵合金,更可額外再添加微量元素(包括類金屬元素)以改質合金[15]。

2.3 高熵合金的特點

就材料科學工程的觀點,高熵合金有其特殊之處,簡述如下:

- (1)就結晶構造而言:由目前的研究顯示[15-18],高熵合金可以形成單一相的BCC或FCC結構。這顯示在沒有主元素的情形下,各種元素會互相固溶成單一結構,這種固溶結構值得深入研究。
- (2)就擴散速率而言:由於熔融時是混亂排列,若凝固要分相,因需多種元素 配合擴散,故新相(new phase)較難成核成長,此不但有助於柰米級微 細相的形成,更有助於非晶質之形成,尤其是在製造塊狀非晶質合金(bulk amorphous materials)方面。
- (3) 就熱力學而言:若以8種元素形成等莫耳比固溶體相(solid solution),
 計算其每莫耳的 configurational entropy change,得ΔS如下:

HILLING

 $\Delta S = -k \ln w = -R \Sigma X_i \ln X_i \quad i = 1 \sim 8 , \quad X_i = 1/8$

 $= R \ln 8 = 3 R \ln 2 \rightleftharpoons 2.08 R$

此一數值甚大,根據 Richards rule,金屬由固態變成液態,其變化 $\Delta S_f = \Delta H_f / T_m = R$,也只有此值之一半。可見高熵合金之亂度是降低自由 能的重大因素。相對於純元素相而言,因其自由能很低,亦有助於形成高 熵的固溶體相。至於 strain energy 造成的 ΔH_s 對 ΔH 有甚大的貢獻,此 時即有助於液態相或非晶質相之安定性,因為液態相或非晶質相對 strain 有鬆弛的效果,不會因此造成自由能的上升。

一般觀念中,非晶質相不是安定相,但在此合金研究中已發現非晶質 可以是安定相,例如傳統鑄造條件下即可形成,以及經1000℃12小時退 火後爐冷亦仍保留非晶質相,此項發現已修正非晶質相不安定的傳統觀念 [19]。

- (4)就強化機構而言:多元高熵合金若為結晶性,將發揮極度地固溶強化 (solution strengthening)效應,差排運動困難(因為所有原子都成了 solute,對差排皆能造成阻擋作用),強度極高;若為非晶質,則因無差 排存在以利滑動變形,或有 shear band 形成,強度更高。先期的研究已 證明,有些高熵合金的硬度可達 Hv1000以上(甚高於石英的硬度 Hv700)。
 (5)就耐溫而言:由於高熵合金亂度大,加以高溫下亂度因素更形重要,高熵 合金無論是結晶或非晶質固溶體都會更安定,仍藉由固溶強化或非晶質效 應,可獲致極高的高溫強度。先期的研究證明[16],高熵合金在 1000℃ 12 小時退火後爐冷,其極高硬度不具回火軟化現象(目前工業上使用的 合金鋼在超過 550℃時即會回火軟化)。
- (6)就應用而言:有潛力的應用將包括 near net shape 成形製程(可省下機 械加工、熱處理及表面處理的費用),製成高硬度耐磨耐溫耐蝕工具、模 具、刀具、機件、爐件,以及利用噴鍍(spray coating)或濺鍍(sputtering coating),製作各種構件之硬面等。至於其它特殊的性質,尚包括電化學、

導電、導磁、熱膨脹、熱傳導及吸氫等,將可能有諸多領域的應用:變壓器、馬達之磁心、磁屏蔽、磁頭、磁碟以及喇叭等。化學工廠、船鑑之耐 蝕高強度材料。超合金、銲接材料、高溫爐以及焚化爐之材料。精密量測 之高強度低膨脹材料、電阻、熱電偶元件、儲氫材料。

此外,高熵合金似乎對成份中雜質元素的容忍度較大,將可由不同的金屬回收料或較不純料來配製,有助於降低成本及促進回收利用[15]。

2.4 高熵合金研究論文回顧

2.4.1 高熵合金性能研究[15-19]

- (1) 合金的硬度與所含元素種類與個數有關。含Cu多元合金硬度最低,含Al 及含Mo多元合金則較高。隨著合金元素增多,硬度也會跟著提昇,但九 元合金的硬度反而下降。硬度的提昇可歸因於高度的固溶強化效應、鍵結 增強效應、微晶強化及非晶質無差排的綜合表現。含Al 多元合金硬度高, 是因為Al 能增強鍵結及高晶格應變。含Mo 比含Cu 多元合金硬度高,是 因為Mo 能增強其它三種強化效應[16]。
- (2)利用捶擊法所製得的薄片中,七元及八元薄片基地中的樹枝相是由非晶質 所構成。對於六元合而言,必須在相當高冷卻速率才能獲得非晶質相。然 而七元及八元合金在較低冷卻速率下,就能夠獲得非晶質相。因此,越多 的組成元素和越高的冷卻速率,都有助於非晶質結構的存在。另外,在五

元至八元合金的薄片中,硬度值在六元時達到最大值(Hv1049)[17]。

- (3) 高熵合金 FCC 系統的非晶質區域,硬度可低至 Hv255,高至 Hv1007。例如添加 Si 的 FCC 九元合金,可大幅增進非晶質銀色區域的硬度值高達 Hv1007,硬度較未添加 Si 的系統 Hv255 增加達加 395%。BCC 系統的非晶 質基地相硬度介於 Hv470 至 Hv624,含 Nd 比含 Y 系統較具軟化作用[18]。
- (4) 多元合金的硬度隨元素個數增加而增加,合金元素越多,原子尺寸差異越 大,固溶強化效果應越強,再加上微晶強化,鍵結增強及非晶質無差排綜 合表現,使多元合金都有極高的硬度值。退火後非晶質相雖消失,但硬度 只輕微下降,顯示高固溶強化的多元相,與高固溶的非晶質相硬度相差不 大[15]。
- (5)由 CuCoNiCrAIFe 六元非等莫耳合金之實驗結果,發現對 FCC 及 BCC 相改 變最大的元素是 Cu和A1。其中 Cu增加促進 FCC 相的形成,而A1增加促 進 BCC 相的形成。而無A1的 CuCoNiCrFe 合金亦呈 FCC 結構,硬度僅為 Hv133;A1原子半徑較另五種原子大,A1增加時,FCC 晶格膨脹,內應力 增加,進而增加固溶強化,增至0.8份時,開始有較開放且較強的 BCC 相形成,此時隨 BCC 體積比增加,硬度亦上升[19]。如圖 2-1所示,可明 顯看出合金硬度隨 A1 含量增加而增加,A1含量 3 份的合金硬度是不含 A1 的五倍。



(6) CuCoNiCrAl₀.₅Fe 合金具有良好延展性及加工硬化能力,其降伏强度可維持 至 800℃,至 900℃才開始大幅掉落,顯示其耐溫性極佳,如圖 2-2 所示。 CuCoNiCrAlFe 及 CuCoNiCrAl₂Fe 合金在低溫時皆具有高強度,但隨溫度上 升,強度逐漸下降[19]。如圖 2-3 所示,為不同 A1 含量的合金在高應變 速率下,其降伏強度對溫度的比較;A1 含量越高者,其強度越高,但隨 著溫度增加,A1 含量高者強度降低幅度亦較大。



圖 2-3 不同 A1 含量高熵合金之降伏強度(高應變速率)

2.4.2 高熵合金銲接性質研究[20]

過去本實驗室學長對高熵合金異種銲接性能之研究結果如下:

- (1)選用四種不銹鋼銲條與二種超合金銲條進行高熵合金異種銲接後,由銲道 外觀品質結果,其銲條之優劣排序為230、718、316、310、307、308; 其中以230、718及316等三種銲條,對於304不銹鋼與六種高熵合金的 異種材料TIG銲接,其銲道表面之巨觀品質為最佳。
- (2) 超合金 230 銲條對高熵合金施銲後,其銲件的抗拉強度值最佳,其次為不 銹鋼 316 銲條。
- (3) FeCoNi₂CrAl_{0.5}MnC_{0.1}高熵合金銲件之最大抗拉強度值為最佳,唯不適用不 銹鋼 316 銲條。其次,以FeCoNiCrCuAlC_{0.1}高熵合金之銲件,適用各種不 銹 鋼 及 超 合 金 銲 條,且可得極 高之 銲 件 最 大 抗 拉 強 度。以 FeCoNiCrCuAl_{0.5}C_{0.1}高熵合金銲件之最大抗拉強度值最差。
- (4) 超合金 718 銲條銲接高熵合金可獲得最佳伸長率,其次為超合金 230 銲條。如以高熵合金的種類作比較,以FeCoNi2CrAl0.5MnC0.1高熵合金銲件之伸長率為最佳,其次為 FeCoNiCrCuAlC0.1高熵合金銲件,以 FeCoNiCrCuAl0.5C0.1高熵合金銲件之伸長率最差。
- (5)以FeCoNiCrCu 高熵合金母材之微硬度最高,其次為FeCoNiCrCuCu1高熵 合金。FeCoNiCrCuA10.5C0.1高熵合金母材之微硬度最低。
- (6) FeCoNiCrCu 高熵合金及 FeCoNiCrCuCul 高熵合金銲件之熱影響區部份,具 有類似「析出硬化」的現象,故其熱影響區硬度值高於母材部分。

2.5 銲接熔池凝固理論

2.5.1 熔池凝固特性介紹[21]

一般而言,電弧銲接熔池與鑄造鋼錠冷卻凝固之過程大致相同,均為使 材料熔融後,在冷卻過程中成核和晶核長大,但是銲接熔池的凝固與鑄件之 凝固又有下列之差異:

- (1) 熔池凝固是在連續冷卻條件下的非平衡結晶:熔池的體積小,在手工電弧 銲的條件下,約為10~30cm³,其質量僅為6~100g,而鑄錠可達幾噸至幾 十噸重。由於熔池的體積小,一般認為,其周圍處於冷態的母材相對於熔 池是無限大的吸熱器,所以,熔池的冷卻速度較鑄錠大,平均冷卻速度約 為4~100 ℃/s;而鑄鋼錠的平均冷卻速度因其形狀和尺寸不同,約為 (3~150) x10⁻⁴ ℃/s。由此可見,熔池的平均冷卻速度要比鑄鋼錠約大10⁴ 倍。由於熔池體積小,冷卻速度大,又處在無限大的母材上,所以,熔池 凝固過程是在連續冷卻條件下的非平衡結晶過程。
- (2) 熔池金屬處於過熱狀態: 銲接熔池中各點的溫度不同,電極中心處的溫度 最高,熔池邊緣是金屬母材熔點的溫度,呈現溫度遞減,所以,熔池中心 部分溫度高,過熱度很大。用電弧銲在低碳鋼或低合金鋼上施銲時,熔池 的平均溫度為 1770±100 ℃,而熔滴的溫度約為 2300±200℃。一般鑄鋼錠 的溫度很少超過 1550℃,因此,熔池金屬處於過熱狀態。

熔池中各點的溫度不同,中間高,邊緣低,且處於過熱狀態,又由於熔池體積小,所以,熔池中的溫度梯度很大。在熔池凝固過程中熔池邊緣

的溫度梯度可比鑄件高 10³~10⁴ 倍[21]。

- (3)母材金屬猶如熔池的"模壁":處於冷態的母材金屬包圍著銲接熔池,猶如 熔池金屬的"模壁",但又與真正的鑄模不同,在"模壁"和熔池金屬之間並 不存在空隙,因此,熔池在凝固過程中的散熱條件較鑄錠更為有利。
- (4) 熔池在運動狀態下凝固:鑄造時,熔融之鋼液浇入鑄模後是在靜止狀態下 凝固,而一般電弧熔銲時熔池隨熱源等速移動,在熔池中金屬的熔化和凝 固過程可視為同時進行,在熔池的前半部分進行著熔化過程,而熔池的後 半部分則進行著凝固過程。熔池中的溫度分布也不均勻,前部高後部低。 這將促使液態金屬從低溫區向高溫區流動,在熔池中造成對流。此外,銲 接過程中無論是銲條或銲線擺動、惰性氣體吹入、熔滴下落、熔池內氣體 逸出等都對熔池有攪拌作用,故熔池中熔融之金屬液在完全凝固前均呈現 運動狀態[21]。

在上述之四種熔池凝固特性中,前三種對熔池凝固後銲件特性是不利 的,只有第四種特性有利於銲件。其中熔池的體積小、冷卻速度大,使得含 碳量高或含較多合金元素之鋼材,於銲後產生脆硬組織,甚至在銲道上產生 裂紋;由於熔池金屬處於過熱狀態,合金元素的燒損現象比較嚴重,使得溶 池中的非自發晶核的質點大為減少;由於熔池的冷卻速度快、溫度梯度大、 冷態之母材金屬有利散熱,並且是合金元素凝固時的現成表面,這就使得銲 道金屬中的柱狀晶特別發達,而等軸晶受到限制,只在銲道頂部有少量等軸 晶。熔池在動態下凝固有利於排除氣體和夾雜物,從而得到緻密佳和性能良 好的銲道組織。

2.5.2 熔池凝固的一般規律[21]

熔池凝固的過程實質上是熔池中的液態金屬結晶的過程。熔池金屬的凝固過程和一般金屬結晶一樣,也是一個成核和晶核長大的過程。

(1)熔池中晶核的形成:結晶過程必須在過冷的條件下進行,成核的熱力學條件是由於過冷所造成的自由能降低,結晶的動力學條件是自由能降低的程度。這兩個條件在銲接過程中都是具備的。

根據金屬學得知,成核方式有兩種:均勻成核和非均勻成核。均勻成 核的晶格尺寸必須超過某一臨界值 rk 才能穩定存在,否則又要重新熔回 液態金屬中去。過冷度越小,rk 值越大,就越不容易成核。由於熔池金屬 處於過熱狀態,在凝固初始階段過冷度一般不會太大,均勻成核的可能性 是極其微小的,在過熱度最大的熔池中心區域尤其困難。盡管熔池邊緣區 域的過熱度較低,但均勻成核的可能性依然不大,因為這裡有現成的固相 界面存在,是非均勻成核的良好位置,又因為非均勻成核所需要的成核能 量比均勻成核為低,所以,均勻成核在此不大可能進行。

非均匀成核對銲接熔池的凝固起著主要作用。銲接熔池中有兩種現成 的固相界面:一是合金元素或雜質的懸浮質點(一般情況下作用不大);另 一種是熔池邊界被加熱到半熔化狀態的母材晶粒表面,非均勻晶核就依附 在這種表面上,以柱狀晶的形式向熔池中心成長,形成所謂交互結晶,又 稱聯生結晶,如圖 2-4 和圖 2-5 所示。



圖 2-4 銲道熔線區母材晶粒上成長的柱狀晶



圖 2-5 不銹鋼潛弧銲時之交互結晶

(2)熔池中之晶核成長:晶核成長為金屬原子從液相向晶核表面的堆積過程。 熔池中晶核形成後,液相中的金屬原子就向晶核表面堆積,促使晶核成 長,並不斷向較慢冷卻之熔池中心延伸。熔池凝固主要靠其中的非均匀晶 核一熔池邊界被加熱到半熔化狀態的母材晶粒,亦即熔池凝固之機制為晶 核由靠近熔線處的母材為起點聯生成長。但是成長的趨勢各不相同,有的 可伸展到銲道中心,呈現明顯的柱狀;有的卻在長大時中途停止,不再繼 續成長;有少數沒有明顯地長大。

熔池中聯生晶的成長趨勢決定於母材晶粒的優先成長方向和熔池的 散熱方向之間的關係。母材晶粒的優先成長方向是由母材金屬晶格類型所 決定的,是母材本身的固有屬性。對於立方系晶格之材料來說,優先成長 方向是<100>晶向族,因為在這個晶向上原子排列最少,且原子間隙大, 因而晶核易於長大。

熔池主要靠已結晶的固態晶粒散熱,垂直於熔池邊界方向上的溫度梯 度最大,因而導熱最快,晶粒散熱條件最好,成長條件最有利。

當晶粒優先成長方向與最大散熱方向一致時,則最有利於晶粒長大, 晶粒便優先發展,可一直長到熔池中心,形成粗大的柱狀晶。對於某些晶 粒,初期這兩個方向比較接近,晶粒得以成長,但是在成長的過程中這兩 個方向之間的差距越來越大,最後兩者相互垂直,或相互阻礙使得晶粒停 止成長,這就是那些在凝固中途停止成長的晶粒。如果在熔池凝固初期, 這兩個方向就幾乎垂直,那麼晶粒就沒有明顯長大。如圖 2-6 所示,銲道 中晶體的這種成長方式稱為柱狀晶選擇成長。

16



圖 2-6 銲道中柱狀晶的選擇成長

2.5.3 熔池結晶的線速度[21]

實驗證明,熔池凝固時的結晶方向和結晶速度對銲接質量有很大的影響,尤其是對裂紋、夾雜、氣孔等缺陷的產生影響更大。

銲接熔池的邊界是橢球形的曲面,這個曲面就是結晶等溫面,熔池的最 大散熱方向必垂直於結晶等溫面;因此,晶粒的成長方向也應垂直於結晶等 溫面。但是,由於熔池隨著銲接熱源的移動而前進,最大散熱方向在已成長 晶粒的前沿處不斷改變方向,如圖 2-7 所示,Q 表示散熱方向,下標表示變化 的順序。由於散熱方向改變,晶粒成長的主軸將是彎曲的,即圖中的 AB 曲線。 這一點已為國外研究學者所證實。



圖 2-7 晶粒的彎曲主軸形成圖



圖 2-8 晶粒成長線速度分析圖

在圖 2-7 中 AB 線上任取一個小區域,如圖 2-8 所示。晶粒主軸 AB 上任 一點 C 的瞬時成長方向處於 C 點的切線 SS'上,過 C 點做直線平行於銲接方向, 與另一相鄰熔池輪廓線交於 D, 那麼 θ 角就是晶粒成長方向與銲接速度方向間 的夾角。過 D 點向 SS' 做垂線 DE, 與晶粒主軸 AB 交於 E'。如果結晶等溫面(即 熔池邊界)在dt時間內沿 X 軸移動了dx,此時結晶面從 C 點移到 D 點。同時晶 粒主軸由 C 點長到 E' 點。因 dt 時間很短,且 dx 極小,故可認為 CE' 弧等於 CE。 在直角△CDE 中有:

 $CE' \cong CE = dx \cos\theta$

等式兩邊除以dt,可得:

 $CE/dt = dx \cos\theta/dt$ $\mathbb{E} v_c = v \cos\theta \qquad (2-1)$

式中 v_c - 晶粒成長的平均線速度(m/h);

v −銲接速度(m/h)。

由式(2-1)可以看出: (1) 晶粒的平均線速度是變化的:由於晶粒主軸是彎曲的,在熔線附近, θ = $90^{\circ}, v_c = 0;$ 而在熔池中心 $\theta = 0, 则v_e = v$ 。這就是說,從熔線開始到熔 池中心部分, θ 角自 90° 變到 $0^{\circ},$ 而 v_c 由0變到銲接速度。在熔線上晶粒 成長的平均線速度最小,而在銲道中心部位最大。

(2) 銲接操作參數對晶粒成長方向及平均線速度均有影響:當銲接速度很大時, cos θ = v_c/v ≅ 0, θ ≅ 90°,因此,晶粒成長主軸的方向就近似垂直於 銲道熔線,如圖 2-9(a)所示。相反,當銲接速度越小時,則晶粒成長主 軸的方向越彎曲,如圖 2-9(b)所示。然而,採用過大的銲接速度施銲時, 由於晶粒主軸垂直於熔線,易於在銲道中心部位形成脆弱的結合面而導致 縱向裂紋。銲接沃斯田鐵鋼和鋁合金時應予以特別注意。



圖 2-9 銲接速度對晶粒成長的影響 (a)銲接速度很大時 (b)銲接速度較小時

2.5.4 熔池結晶的形態[21]

對銲道斷面進行巨觀組織分析,發現銲道中的晶體形態主要是以聯生結 晶形成之柱狀晶和少量等軸晶所構成。此外,利用金相顯微鏡進行微觀分析, 可發現在不同的銲接條件下各柱狀晶的成長方式不同;因此,晶內的共晶形 態也不同(如平面晶、胞晶或樹枝狀晶等)。等軸晶內一般都呈現樹枝狀晶。

柱狀晶內共晶的不同形態是由熔池內液相成分的微觀不均勻性造成的。 銲道金屬中所出現的共晶類型決定於結晶前沿的形態。而熔池結晶前沿又受 其液相成分和結晶參數的影響。所謂結晶參數就是結晶方向上的溫度梯度 G 與結晶前沿的成長速度 R 之比。這些因素對結晶形態的影響如圖 2-10 所示; 圖 2-11 所示為晶粒以不同形態成長時的結晶示意圖。



結晶參數G/R

圖 2-10 熔池凝固時控制晶粒成長形態的因素



圖 2-11 結晶形態

(a)平面成長(b)胞狀成長(c)胞-樹枝狀成長(d)柱形樹枝狀成長

(箭頭所指為晶粒優先成長方向,對於鋼為<100>)

如果熔池中的液態金屬成分保持不變,隨著比值 G/R 的減小,晶內的樹 枝狀共晶增多,而隨著結晶時間的增長樹枝狀晶間的間距增大。當凝固即將 終了時,結晶時間已經足夠長,樹枝狀晶能在某些點處成核,而生成等軸晶。 對於銲接熔池來說,結晶速度 R 等於晶粒成長的平均線速度 Vc,即

 $R = v_c = v \cos \theta$

對於三向熱流,熔池尾端點的溫度梯度為:

$$G = T_m/x_1$$

式中 Tm-母材熔點;

X1-熱源中心和熔池尾端點間的距離。



因為 X1 隨著銲接速度的增加而增大,所以,隨著銲接速度的增大,結晶參數 G/R 減小。而在熔線附近 cos $\theta = 0$, R = 0, 故 G/R 的理論值為無窮大。

當銲接速度不變時,銲道中心的結晶參數 G/R 保持不變;而熔線近處的 G/R 為無窮大,又因為結晶速度 R 自熔線到銲道中心位置逐漸增大到銲接速 度,所以,結晶參數 G/R 自熔線到銲道中心部位逐漸由無窮大減小到定值 (Tm/x1)x(1/v)。這就是說,自熔線向銲道中心伸展,銲道金屬內的樹枝狀晶 增多,以至全部成為等軸樹枝狀晶(銲道中心部位),如圖 2-12 所示。

總之, 熔池金屬的結晶形態主要取決於三個因素: 熔池的液相金屬成分、 結晶參數和熔池的形狀。



圖 2-12 銲道結晶形態的變化

(1-平面晶 2-胞狀晶 3-樹枝柱狀晶 4-等軸晶)



三、研究方法與步驟

3.1 實驗流程

本研究係以 AISI 304 沃斯田鐵不銹鋼與四種不同成份之高熵合金進行異種銲接,並探討其機械性質與顯微組織,進行一系列異種銲接研究分析,實驗流程如圖 3-1 所示。



圖 3-1 實驗流程圖

3.2 實驗材料

3.2.1 銲接母材(base metal)

本研究之銲接母材為 AISI 304 沃斯田鐵不銹鋼與四種不同成份之高熵合 金鑄件;其中,高熵合金係以大氣熔煉而成之鑄件,AISI 304 沃斯田鐵不銹 鋼則為商用熱軋鋼板。表 3-1 為高熵合金之編號與合金成份表,表 3-2 則為 AISI 304 沃斯田鐵不銹鋼之成份表。研究過程中將高熵合金與 AISI 304 不銹 鋼進行加工成所需尺寸後,進行異種銲接研究。

No.		Fe	Со	Ni	Cr	Cu	A1	Mn	С	В	Mo
HA	設計比例	1	1		1		0.5				
	設計成份	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	9.09				
HB	設計比例	1	1	0.5		111112	0.5				
	設計成份	25	25	12.5	25		12.5				
ИС	設計比例	1.5		0.5	1	0.3		1			
nc	設計成份	34.88		11.62	23. 25	6.97		23. 25			
HD	設計比例	1	1	2	1		1				0.5
	設計成份	15.38	15.38	30.76	15.38		15.38				7.69

表 3-1 高熵合金鑄件編號及組成成份(at%)

表 3-2 AISI 304 不銹鋼之化學成份(wt.%)

成份	С*	Si	Mn	Ρ*	S*	Cr	Ni	Fe
含量 wt.%	0.08	0.44	0.95	0.04	0.04	18.7	8.16	Balance
(註:*表示最大值)								

3.2.2 填料金屬(filler metal)

本研究中,考量高熵合金為高 Ni 合金(Ni 元素含量>11.62at%)且 304 不 銹鋼中亦含 Ni 之成份,選用含 Ni 成份之銲條應可獲得良好之銲接性能,並 參考過去本實驗室學長之研究成果,選用超合金 230 及 718 銲條,作為本次 高熵合金與 304 不銹鋼 TIG 異種銲接時之填料,以探討高熵合金與不銹鋼異 種銲接之性能與微觀組織。表 3-3 為超合金 230 及 718 銲條之化學成份表。 此外,為探討高熵合金與 AISI 304 直接進行異種銲接之性能,且了解高熵合 金在銲接過程之流動性與銲接性,以作為未來開發高熵合金銲條之參考,故 本研究中亦將四種高熵合金鑄件製成銲條,作為實驗之銲條。



表 3-3 填料金屬化學成份表(wt.%)

		Ni	Cu	Fe	В	Ti	Со	Al	W	Mo	Cr	S	Р	Si	Mn	Nb	С
HAVADO	MIN							0.2	13	1	20			0.25	0.3		0.05
230*	MAX	REM	0.5	3	0.00 3	0.1	3	0.5	15	3	24	0.01 5	0.03	0.75	1		0.15
INCONEL	MIN	50				0.65		0.2		2.8	17					4.75	
718**	MAX	55	0.3	REM	0.00 6	1.15	1	0.8		3. 3	21	0. 01 5	0. 01 5	0.35	0.35	5.5	0.08
*REF : AMS 5839A																	
**REF : AMS 5832F																	

3.3 實驗步驟

3.3.1 TIG 異種銲接

本研究所探討之四種高熵合金鑄件,係在大氣環境下以高週波電爐熔煉 而成,鑄錠尺寸約為 70 mm ×80 mm ×140 mm,鑄件利用銑床及磨床等工具機 將其表面整平後,再以線切割加工加工成尺寸 70 mm ×80 mm ×2 mm 之高熵合 金薄板,進行異種銲接研究。此外,AISI 304 不銹鋼係為商用滾軋鋼板,經 加工為尺寸 70 mm ×80 mm ×2 mm 之薄板後,與高熵合金作異種材料銲接性能 研究。

本實驗採用 HITACHI INVERTER PAIR 300GP 之交直流兩用 TIG 銲接 機,其主要設備包括:銲炬、鎢極棒、氫氣鋼瓶、氣體調節器、空冷水冷兩 用冷卻系統以及氣體導管水導管等。

銲接採用直流正極性(DCEN) 銲接,即銲件接正極, 鎢極把手接負極。 如此銲接過程中將有 70 % 的熱量會集中於銲接母材, 30 % 的熱量集中在鎢 棒上,因此可得到深且窄之銲道形狀,亦可銲接較厚之板材。

表 3-4 為本研究中所使用之 TIG 異種銲接參數表,依此表進行銲接實驗後,進行一系列研究探討,以了解高熵合金與 AISI 304 不銹鋼異種銲接之性 能與顯微組織之關係。

27

但拉	四 井	组络纸粉	銲接電流	銲接走速	氫氣流量	鎢棒直徑
纤按体例		新保健领	(A)	(mm/min)	(1/min)	(mm)
	HA	230				2. 4
		718		140	5	
		HA				
	HB	230				
ALCI 904		718				
AISI 304		HB	65			
八州田鐵	HC	230	00			
- N 325 34M		718				
		HC				
	HD	230				
		718				
		HD				

表 3-4 高熵合金異種銲接參數表

willing.

本實驗採用 TIG 平頭對接, 銲接前先對各種高熵合金及不銹鋼薄板,利 用銑床及磨床將其銲接表面整平,並以丙酮去除表面之水份或油漬,圖 3-2 為銲接母材接合示意,試片製備完成後,依表 3-4 所列之銲接參數進行 TIG 異種銲接試驗。



圖 3-2 銲接母材尺寸示意

3.3.2 拉伸試驗

銲接試驗完成後,依ASTM-E8 規範製作板狀拉伸試驗試片,如圖 3-3 所
示。為考量高熵合金不易以傳統機械加法進行加工,且考量傳統機械加工對
試片之應力及熱之影響,故採以無加工應力及加工熱影響之水刀加工法切製
拉伸試片。每一組銲接試驗製作三片拉伸試驗用之試片,如圖 3-4 所示,進
行量測並求取平均值。以 MTS 型萬能材料試驗機進行拉伸試驗,試驗進行中
配合個人電腦(PC)將相關試驗資料儲存並列印,由此試驗可獲得經銲接材料
後銲道之極限抗拉強度(UTS)、降伏強度(YS)、伸長率(elongation, EL)及應
カー應變曲線等機械性質。此外,為了解高熵合金與不銹鋼異種銲接後之拉
伸破斷原因與型態,將拉伸試片破斷部份取下,以清水及酒精經超音波震盪
器清洗且烘乾後,以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)
進行破斷面觀察。



圖 3-3 ASTM-E8 規範拉伸試驗試片尺寸(單位:mm)



圖 3-4 拉伸試片取樣示意圖

3.3.3 微硬度量测

本實驗以 Vickers 硬度試驗法量測硬度值。將高熵合金與 AISI 304 沃斯 田鐵不銹鋼異種銲接後之試片,先經由切取、鑲埋後,再由砂紙研磨至 2000#, 最後以 0.3µ 之氧化鋁粉液拋光、烘乾。硬度實驗機採用 Matsuzawa MHT-1 微硬度量測試驗機,如圖 3-5 所示。實驗過程中使用荷重 300 gf、反應時間 10 sec 之量測參數,量測範圍由銲道中心為起點,各向高熵合金與 304 不銹 鋼端每隔 0.5mm 打一點,各量測 10mm 長之範圍,量測範圍總長 20mm,如圖 3-6 所示。共計 41 點,量測範圍涵蓋銲道、熱影響區及未受銲接熱影響之母 材。然後將所有量測到之硬度值,做位置座標與硬度值之分佈曲線,以瞭解 試片經銲接後之硬度變化情形。



圖 3-5 微硬度量測試驗機(Matsuzawa MHT-1)



圖 3-6 微硬度試驗量測試示意圖(單位:mm)

3.3.4 金相顯微組織觀察

本研究中,將高熵合金與 304 不銹鋼異種銲接之試片,以臥式鋸床鋸切 取金相觀察試片,所得之試片經鑲埋→研磨→抛光→腐蝕後,再以清水與酒 精洗淨並烘乾後,再以光學顯微鏡(Optical Microscopy,OM)及 SEM,觀察其 銲道、熔融線、熱影響區及銲接母材等區域附近之微觀組織,觀察位置如圖 3-7 所示,其中 AISI 304 不銹鋼為商用鋼板,為工業界常用且穩定之金屬材 料,已有眾多專家學者研究之文獻可供參考,且非本研究之探討主題,故其 母材之金相在本研究中不再探討,而本研究中金相觀察位置說明如表 3-5 所 示。本實驗所使用之腐蝕液為王水(10ml 硝酸+30ml 鹽酸),腐蝕時間因異 種銲件各部位腐蝕電位有所不同,約為5至120秒鐘。



表 3-5 金相組織觀察位置說明

位置編號	材料種類	位置
1	304 不銹鋼	熱影響區
2	304 不銹鋼/填料	熔融線
3	填料	銲道
4	填料/高熵合金	熔融線
5	高熵合金	熱影響區
6	高熵合金	母材

3.3.5 EDS 元素分析

EDS 元素分析以 SEM 附設之 EDS 系統分析異種銲接試片之局部成份,主要利用 EDS 之點分析功能,量測銲接區域至母材之主要成份分佈,以了解異種

銲接過程中異種合金元素熔合、擴散、稀釋等效應之狀態與程度,並將分析 結果與拉伸試驗及硬度試驗之實驗結果,進行交叉比對與綜合探討,以了解 高熵合金與不銹鋼異種銲接過程中,其合金成份變化對機械性質之影響。



四、結果與討論

4.1 HA 高熵合金異種銲接研究

4.1.1 HA 高熵合金銲件拉伸試驗

HA 高熵合金銲件經拉伸試驗後,結果如表 4-1 所示,可發現以 HA 母材製 成銲條施銲之試片,可獲得最佳之抗拉強度(UTS)及延伸率(EL),其抗拉強度 最大可至 48 kg/mm²,延伸率則為 23 %;而以 718 銲條施銲者其抗拉強度及延 伸率次之,230 銲條施銲者其抗拉強度及延伸率皆最差。而以 HA 同質銲條進 行施銲者,其抗拉及降伏強度均略低於鑄件母材強度,但其銲件延伸率則與 鑄件母材相當。在本研究中,HA 高熵合金無論以何種銲條施銲,拉伸試驗後, 其破斷位置均在高熵合金端之銲道邊緣處,且 304 不銹鋼母材均呈現明顯之 頸縮現象;而 HA 高熵合金母材則以 HA 同質銲條施銲者產生少許之頸縮,此 點應為高熵合金鑄件本身之降伏強度高於本研究中之銲件,故需要較高之應 力,方使其產生塑性變形。

試片編號	降伏強度 (kg/mm²)	最大抗拉強度 (kg/mm ²)	延伸率(%)	破斷位置
230-НА	21.52	40.22	9.94	高熵合金端熱影響區
718-HA	22. 89	42.74	17.89	高熵合金端熱影響區
НА-НА	24. 29	48.06	23.13	高熵合金端熱影響區
НА	35. 3	54.4	22. 32	

表 4-1 HA 高熵合金拉伸機械性質與破斷位置表

4.1.2 HA 高熵合金銲件拉伸破斷型態 SEM 分析

HA 高熵合金經不同銲條填銲後,以 SEM 觀察其異種銲件之拉伸破斷面。 以230 銲條異種銲接 HA 高熵合金與304 不銹鋼後,其破斷位於高熵合金母材 端之熔線附近,拉伸破斷面 SEM 照片如圖 4-1 所示;其中,由圖 4-1(a)可觀 察得其拉伸破斷面為以脆性破斷為主,且具有少部分渦穴狀延性破斷之脆性-延性複合之破斷型態,圖 4-1(b)為高倍率(2000x)之延性破斷面照片,呈現明 顯之旋渦狀破斷型態。圖 4-2 為以 718 銲條異種銲接後之拉伸破斷照片,由 圖 4-2(a)低倍率(500x)之 SEM 破斷觀察照片可得其為延性拉伸破斷型態,由 圖 4-2(b)高倍率(2000x)照片可明顯觀察其破斷為典型渦穴組織之延性破斷 型態。圖 4-3 為 HA 高熵合金銲條異種銲接之試片拉伸破斷照片,由圖 4-3(a) 可得其為延性破斷型態,圖 4-3(b)則為 SEM 高倍率(2000x)之拉伸破斷照片。 故以 718 超合金銲條與 HA 高熵合金銲條填銲後, HA 高熵合金異種銲件之拉伸 破斷為延性破斷,而以 230 銲條填銲者則為脆性破斷,此點與實際拉伸試驗 中,以HA 同質銲條及 718 銲條填銲者之延伸率優於 230 銲條填銲者之結果相 符合。




(b)





圖 4-2 718-HA 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片



圖 4-3 HA-HA 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片

4.1.3 HA 高熵合金銲件微硬度試驗

HA 高熵合金經超合銲條與 HA 高熵合金同質銲條銲接後, 微硬度之變化如 圖 4-4 所示。HA 高熵合金母材之微硬度值無明顯變化,無法明顯區隔熱影響 區域及未受銲接熱影響之母材,母材之硬度值介於 Hv200~276 之間,此點與 過去學者研究熱處理對高熵合金性質影響中,發現部分高熵合金經1000℃退 火處理後,無退火軟化之現象相似;以230超合金銲條施銲者,其銲道硬度 介於之硬度值 Hv160~210 之間,愈接近高熵合金母材處之硬度值高於接近 304 不銹鋼母材端;以 718 超合金施銲者,其銲道硬度則以銲道中央處為硬度最 高,硬度值約 Hv180~200,向高熵合金與 304 不銹鋼二端延伸,其銲道硬度逐 漸下降,約為Hv170~180;以HA高熵合金銲條施銲者,其銲道硬度分佈較超 合金銲條施銲者為均勻,硬度值介於Hv160~180之間,惟接近304不銹鋼端 之硬度值仍較接近高熵合金端為低。整體而言,718 銲條對 HA 高熵合金與 304 不銹鋼施銲後,其銲道平均硬度值略高於230 與HA 銲條,而718 與230 銲條 施銲後之銲道硬度變化與高熵合金母材之距離有關,應為高熵合金母材成份 影響銲道成份分佈,導致硬度變化。

37



圖 4-4 HA 異種銲件硬度值變化圖



40000

4.1.4 HA 高熵合金銲件金相顯微組織

圖 4-5 至圖 4-7 為 HA 高熵合金經不同銲條異種銲接之銲件金相圖。HA 母 材之鑄造組織呈柱狀樹枝狀結構,經填入 230 及 718 超合金銲條與 HA 同質銲 條後,其銲道組織呈現細緻之柱狀晶結構,且明顯較母材為緻密,凝固方向 係由熔線向熔池中心凝固。一般金屬材料於銲接後,接近融熔區之母材受銲 接熱之影響,結構產生變化,受銲接熱影響而產生組織變化之區域稱為熱影 響區(HAZ,heat-affected-zone)。而在本實驗中,觀察 HA 高熵合金經異種 銲接後銲件之母材金相結構,無法區隔熱影響區與非熱影響區之差異,此點 與一般金屬有所不同。













4.1.5 HA 高熵合金銲件 SEM 與 EDS 成份分析

圖 4-8 為 HA-HA 銲件之母材 SEM 照片,實驗中對母材之樹枝相及樹枝間 相進行 EDS 成份分析,其分析結果如表 4-2 所示。其中樹枝相之 Cr 及 Fe 含 量高於樹枝間相,此為鑄件在凝固過程中,高熔點元素優先凝固,而 Cr 及 Fe 元素之熔點較其他元素為高,故優先凝固形成樹枝相。此外,樹枝間相之 Cu 含量則高於樹枝相,此點為 Cu 元素不易與高熔點元素結合且其熔點亦較低, 故在冷卻過程中,較慢凝固而大量偏析於樹枝間相中。上述現象於 HA 高熵合 金以同質銲條施銲後,銲道之 EDS 成份分析中亦有相似之結果,如表 4-3 所 示。此外,觀察銲道之 SEM 照片(如圖 4-9 所示)可以發現,銲道組織較母材 為緻密,且在成份比例上,銲道因同時熔入高熵合金及 304 不銹鋼母材之合 金成份,而 304 不銹鋼之主要成份為鐵、鎳、銘三種合金元素,故無論在樹 枝相或樹枝間相,此三種元素之相對比例較母材為高,而使鈷、鋼、鋁三種 元素之成份比例下降。



表 4-2 HA 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)

	Fe	Со	Ni	Cr	Cu	A1
樹枝相(A)	21.32	21.92	19.71	21.32	12.24	3.20
樹枝間相(B)	6.71	7.1	15.37	6.18	59.5	5.14





(b)

圖 4-9 HA-HA 銲件之銲道 SEM 照片

	Fe	Со	Ni	Cr	Cu	A1
樹枝相 A	41.85	13.90	13.14	20.69	8.19	1.36
樹枝間相 B	20.28	7.56	14.69	11.03	40.19	4.91

表 4-3 HA-HA 銲件之銲道 EDS 成份分析表(at%)

4.1.6 HA 高熵合金異種銲接綜合討論

HA 高熵合金與 304 不銹鋼於三種不同銲條填銲後,其高熵合金端母材於 熔線附近,無明顯受銲接熱影響而產生組織變化之區域,而由微硬度試驗結 果亦無法觀察得母材有受銲接熱影響而使硬度產生變化之區域。因此,HA 高 熵合金鑄件於 TIG 銲接後,其母材不受銲接之熱影響而產生變化,此點與清 華大學對高熵合金之先期研究中證明部分高熵合金於 1000℃ 退火處理 12 小時 後爐冷,其硬度仍不具回火軟後之現象相符,亦可說明 HA 高熵合金應具良好 之高溫強度。



4.2 HB 高熵合金異種銲接研究

4.2.1 HB 高熵合金銲件拉伸試驗

以 HB 母材製成銲條之試片可得最佳之抗拉強度和延伸率,如表 4-4 所 示。以 230 及 718 銲條施銲之試片,其抗拉強度和延伸率量測值相近,且低 於 HB 銲條施銲之試片。以 HB 銲條施銲者,其拉伸後斷裂於 304 不銹鋼母材, 經比較其抗拉強度與延伸率與一般學者專家研究 304 不銹鋼之值(304 之抗拉 強度為 70~80 kg/nm²,延伸率為 40 %以上)相近;此外,HB 高熵合金鑄件之 抗拉強度為 71 kg/nm²,與 HB-HB 高熵合金銲件抗拉強度(74 kg/nm²)相近,然 而 HB 高熵合金鑄件之降伏強度為 49.5 kg/nm²,高於 304 不銹鋼之降伏強度 (24.6 kg/nm²),故在拉伸試驗之過程中,304 不銹鋼優先產生變形頸縮現象, 其母材截面積逐漸減少,而達到破斷應力後即斷裂,故在本研究中,HB-HB 銲 件拉伸破斷位置在 304 不銹鋼處。

試片編號	降伏強度 (kg/mm ²)	最大抗拉強度 (kg/mm ²)	延伸率(%)	破斷位置
230-НВ	33. 82	68.35	24. 38	高熵合金端之熱影響區
718-HB	28.2	63. 53	22. 71	高熵合金端之熱影響區
HB-HB	36. 72	74.00	47.84	304 不銹鋼母材
HB	49.5	70.8	1.28	

表 4-4 HB 高熵合金拉伸機械性質與破斷位置表

4.2.2 HB 高熵合金銲件拉伸破斷型態 SEM 分析

觀察 HB 高熵合金經以 230 銲條異種銲接後之拉伸破斷型態,如圖 4-10 所示,可觀察得其拉伸破斷型態為明顯之劈裂脆性破斷型態。4-11為718銲 條對 HB 高熵合金與 304 不銹鋼異種銲接之拉伸破斷觀察照片,圖 4-11(a)為 其低倍率(500x)觀察照片,可得拉伸破斷型態以劈裂為主之脆性破斷型態。 由圖 4-11(b)高倍率(2300x)照片可觀察得沿高熵合金鑄件樹枝狀結構脆性破 斷而殘留之樹枝狀結構。以 HB 高熵合金銲條對 HB 高熵合金與 304 不銹鋼異 種銲接之試片拉伸破斷照片,如圖 4-12 所示。其異種銲件經拉伸試驗後破斷 於 304 不銹鋼材質處,故在本實驗中拉伸破斷面 SEM 觀察面為 304 不銹鋼材 質之破斷面,且其觀察得之破斷型態呈現常見之渦穴狀延性破斷型態,與其 他學者之研究相同。此外,雖然 230 銲條與 718 銲條填銲者之拉伸破斷型式 分別為脆性破斷及脆性-延性複合破斷型式,但因此二組異種銲接試件之抗拉 強度高,約為 60~70kg/mm²,與 304 不銹鋼之抗拉強度(70~80 kg/mm²)相近, 故由其拉伸試件之巨觀觀察,可得異種銲件經拉伸試驗後,304不銹鋼母材呈 現拉伸頸縮現象,故此二組試件之延伸率仍可達20%以上。











(a)

圖 4-11 718-HB 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片



圖 4-12 HB-HB 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片

4.2.3 HB 高熵合金銲件微硬度試驗

以HB 銲條施銲後,銲道熔融區之硬度值明顯高於230 與718 銲條之銲道, 如圖 4-13 所示。此外,在銲道與高熵合金母材交界之熔線附近有明顯之硬度 升高現象(max Hv495),此硬度值升高現象隨著遠離銲道而逐漸下降,當距離 熔線約 2~3mm 後,HB 高熵合金之硬度值趨於平穩而呈現母材之硬度值,其母 材之硬度值介於 Hv 270~340 之間,而以230 及718 銲條施銲亦有類似現象, 熔線附近之硬度值以230 銲條者最高,HB 銲條次之。

而觀察 304 不銹鋼側之硬度值之變化可發現,以HB 銲條施銲後,其熔線 附近之硬度值亦明顯升高(Hv430),230 及 718 銲條施銲者則無此一現象。此 外,觀察三種銲條施銲後之銲道硬度變化,以 230 銲條施銲者,其銲道硬度 無劇烈之變化,其銲道硬度值介於Hv 150~165 之間,而以 718 銲條施銲者, 其銲道中央之硬度值為最低,約為 Hv 155~160,然愈接近高熵合金母材,其 銲道硬度提昇為 Hv 175~195,而在銲道與高熵合金母材交界之熔線附近,其 硬度則升高至 Hv380;以HB 高熵合金銲條施銲者,其銲道硬度值明顯高於 304 不銹鋼母材之硬度,然其硬度值呈現劇烈之變化,介於 Hv 260~430。本實驗 中 HB 高熵合金在熱影響區附近之硬度明顯升高之現象與其他學者研究部分成 份之高熵合金在 800~1000℃退火處理後有硬度升高之高溫時效現象相似。

49



圖 4-13 HB 異種銲件硬度值變化圖

4.2.4 HB 高熵合金銲件金相顯微組織

圖 4-14-4-16 為 HB 高熵合金銲件金相圖。HB 高熵合金母材之金相組織為 針狀樹枝狀結構,以 230 及 718 超合金銲條填銲後,其銲道結構呈現細長柱 狀晶結構,而以 HB 同質銲條填銲後,其銲道組織則為細緻之羽毛狀結構。此 外,觀察 HB 高熵合金銲件於熔線附近之母材部份,其中,以 230 銲條及 HB 銲條填銲者,可觀察得明顯之熱影響區域,如圖 4-14 及圖 4-16 之位置 4 中 標示 A 之區域,而以 718 銲條填銲者則其熔線區附件之母材則呈現細緻柱狀 樹枝結構,如圖 4-15 之位置 4。此點與硬度試驗結果相比較,在 HB 同質銲條 及 230 銲條填銲者其熱影響區之最高硬度大於 718 銲條填銲之銲件,應為 HB



圖 4-14 230-HB 銲件金相圖



圖 4-15 718-HB 銲件金相圖





4.2.5 HB 高熵合金銲件 SEM 與 EDS 成份分析

圖 4-17 為 HB 高熵合金母材顯微組織之 SEM 照片。表 4-5 為其 EDS 成份 分析表,由其成份分析結果可知 A1 元素在樹枝相中之含量較樹枝間相之含量 為低,此點應為 A1 元素之熔點較其他元素為低,故在鑄件冷卻過程中較慢凝 固而偏析於樹枝間相中。圖 4-18 為以 HB 高熵合金同質銲條施銲之銲道顯微 組織之 SEM 照片,表 4-6 為銲道 EDS 成份分析表;其中,樹枝狀組結構之 Fe 元素含量較母材為高,主要原因為本研究採用平頭對接之銲接方式,故在銲 接過程中,銲道熔入 304 不銹鋼母材,而使銲道之 Fe 元素含量提高;此外, 銲道冷卻速度較鑄造為快,故銲道組織緻密且均勻,可得到良好之機械性能。







(b)

圖 4-17 HB 高熵合金母材 SEM 照片

表 4-5	HB 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)	

	Fe	Со	Ni	Cr	A1
樹枝相 A	29.67	27.98	13.56	27.61	1.18
樹枝間相 B	27.16	26.20	14.18	23.37	9.09





(b)

圖 4-18 HB-HB 銲件之銲道 SEM 照片

表 4-6 HB-HB 銲件之銲道 EDS 成份分析表(at%)

	Fe	Со	Ni	Cr	A1
樹枝相	33.71	19.36	11.69	24.86	9.95

4.2.6 HB 高熵合金異種銲接綜合討論

HB 高熵合金經 230 超合金銲條與 HB 高熵合金同質銲條施銲後,熔線附近 可觀察得母材受銲接熱影響之區域,且此二組銲件之硬度於熔線附近高於母 材,且隨著達離銲道而逐漸下降至母材之硬度範圍。此現象與部分析出硬化 型金屬之銲接結果相近,且與其他學者研究高熵合金有高溫析出強化現象相 類似。此外,718 銲條施銲後,熔線附近之組織變化現象較 230 超合金銲條及 HB 同質銲條不明顯,且熔線附近硬度升高現象亦較 230 及 HB 銲條為低,應為 熔線附近之母材與 718 銲條之合金成份發生熔入或擴散等反應,使硬度下降。 以 HB 同質銲條填銲者,其拉伸斷裂發生於 304 不銹鋼之母材上,且拉伸機械 性質與 304 不銹鋼機械性質相近;此外,HB 高熵合金鑄件之強度優於 304 不 銹鋼,且銲道及高熵合金端之熱影響區和母材硬度亦高於 304 不銹鋼,故拉 伸時破斷於機械性質較差之 304 不銹鋼母材處,此點亦可說明 HB 高熵合金銲 條可強化 304 不銹鋼之銲接強度。

4.3 HC 高熵合金異種銲接研究

4.3.1 HC 高熵合金銲件拉伸試驗

HC 高熵合金鑄件抗拉強度為 44 kg/nm²,降伏強度則為 42.9 kg/nm²,與 抗拉強度相當接近,而其延伸率僅 1.88 %,如表 4-7 所示。經以不同銲條進 行 HC 高熵合金及 304 不銹鋼異種銲接後,三組異種銲件之拉伸破斷位置均於 銲道上,整體而言,本研究中,HC 高熵合金以不同銲條銲接 304 不銹鋼後, 其銲件抗拉強度由高至低排序則為 HC-HC > 718-HC > 230-HC,而三種銲件之 延伸率均低於 6 %,延伸率之排序與抗拉強度相同。此外,HC-HC 銲件之抗拉 強度與 HC 高熵合金鑄件之抗拉強度相近,但銲件之降伏強度較低,故在拉伸 試驗中,較易產生塑性變形,故可獲得較鑄件為佳之延伸率。



試片編號	降伏強度 (kg/mm²)	最大抗拉強度 (kg/mm ²)	延伸率(%)	破斷位置
230-НС	17.77	30. 45	1.11	銲道
718-HC	18. 73	36.99	3.0	銲道
НС-НС	24. 23	44. 31	5.48	銲道
НС	42.9	44.0	1.88	

表 4-7 HC 高熵合金拉伸機械性質與破斷位置表

4.3.2 HC 高熵合金銲件拉伸破斷型態 SEM 分析

本研究中,三種不同銲條銲接之 HC 高熵合金異種銲件,拉伸破斷位置均 位於銲道上,其拉伸破斷面之 SEM 觀察照片,如圖 4-19~圖 4-21 所示。其中, 230-HC 銲件之拉伸破斷面可觀得劈裂型態之脆性破斷面,如圖 4-19 所示;而 以 718 銲條或 HC 高熵合金銲條銲接者,觀察其拉伸破斷面,如圖 4-20 及圖 4-21,此二組銲件破斷面均可觀得渦穴狀之延性破斷型態,故由破斷面觀察 結果可知 718-HC 及 HC-HC 二組銲件可獲得較 230-HC 銲件為佳之延伸率,且 與拉伸試驗結果相符合。













(a)

圖 4-20 718-HC 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片



圖 4-21 HC-HC 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片

4.3.3 HC 高熵合金銲件微硬度試驗

以 HC 銲條施銲者之銲道硬度明顯高於 230 及 718 超合金銲條施銲之試 片,如圖 4-22 所示,而三種銲條施銲後之銲道硬度變化,均呈現以接近 HC 高熵合金母材而逐漸昇高之趨勢,且其熔線附近之硬度值明顯高於銲道(約 Hv390~430),逐漸向高熵合金方向移動,其硬度值亦逐漸下降,於距離熔線 約 3~3.5mm 處,其硬度值方趨於平緩,故可判斷 HC 高熵合金母材受銲接熱影 響之區域寬度約為 3~3.5mm。本研究中,HC 高熵合金母材之硬度值介於 Hv210~280 之間,有高低起伏之現象,應為此合金鑄件組織為雙相結構,硬度 差異所致。



圖 4-22 HC 異種銲件硬度值變化圖

4.3.4 HC 高熵合金銲件金相顯微組織

圖 4-23~4-25 為 HC 高熵合金異種銲接銲件金相圖,其中 HC 高熵合金鑄 件母材為樹枝結構及呈現黑色之基地所構成,當以三種不同銲條填銲後,於 熔線附近可觀察得熱影響區,如圖 4-23~4-25 照片中之位置 4 中標示 A 之區 域。以 230 及 718 超合金填銲後,銲道呈現緻密之組織,而以 HC 高熵合金同 質銲條填銲後,其銲道組織類似於母材之羽毛狀樹枝結構,但銲道組織較母 材組織為緻密。









圖 4-24 718-HC 銲件金相圖





4.3.5 HC 高熵合金銲件 SEM 與 EDS 成份分析

在硬度試驗中可發現 HC 高熵合金之母材硬度有起伏現象,經 SEM 觀察其 母材之顯微組織如圖 4-26 所示(圖 4-26(b)為樹枝相之高倍率 3000x 照片)。 其顯微組織由標示 A 之樹枝狀結構及標示 B 之基地結構所構成,經 EDS 成份 分析結果如表 4-8 所示;其中,A 相之 Fe 元素含量較 B 相者為高,而其 Ni 元 素含量則較 B 相為低,其餘元素則相近,分別形成富 Fe 相及富 Ni 相,此一 雙相結構即為使母材硬度分佈產生明顯變化之主因。

而當以 HC 高熵合金銲條填銲後,其銲道之 SEM 照片如圖 4-27 所示。由 銲道結構觀察銲道為單相結構。表 4-9 為銲道組織經 EDS 成份分析結果,其 中銲道成份之含鐵量較母材為高,主要為 304 不銹鋼熔入所致。







(b)

圖 4-26 HC 高熵合金母材 SEM 照片

表 4-8 HC 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)

	Fe	Ni	Cr	Cu	Mn
樹枝相 A	35.36	18.81	16.03	0.61	29.18
基地相 B	17.35	42.24	10.75	0.93	28.73





(b)

圖 4-27 HC-HC 銲件之銲道 SEM 照片

表 4-9 HC-HC 銲件之銲道 EDS 成份分析表(at%)

	Fe	Ni	Cr	Cu	Mn
樹枝相 A	46.69	10.72	22.43	0.78	19.37

4.3.6 HC 高熵合金異種銲接綜合討論

HC 高熵合金母材為雙相結構,經 EDS 分析後,此雙相結構由富 Fe 元素之 樹枝狀結構及富 Ni 元素之基地相結構所組成,因此二相結構成份差異大,故 母材硬度值有明顯之起伏現象。當 HC 高熵合金以不同成份之銲條與 304 不銹 鋼施銲後,以 HC 高熵合金銲條施銲之銲件可獲得最佳之機械性質,但其強度 較鑄件為差,且破斷於銲道處。此外,三種銲件之銲道組織均較母材為細緻, 且以 HC 高熵合金銲條施銲者,其銲道為單相之樹枝狀結構。



4.4 HD 高熵合金異種銲接研究

4.4.1 HD 高熵合金銲件拉伸試驗

HD 高熵合金鑄件之拉伸機械性質如表 4-10 所示,其抗拉強度及降伏強度 優於三種不同之 HD 高熵合金異種銲件,惟延伸率較此三種銲件為差。此外, 在本研究中,三種 HD 高熵合金銲件之拉伸破斷位置均位於高熵合金端之熱影 響區,而機械性質以 HD-HD 銲件為最佳,而以 230-HD 銲件為最差。

試片編號	降伏強度 (kg/mm²)	最大抗拉強度 (kg/mm ²)	延伸率(%)	破斷位置
230-HD	26. 56	55.89	13.09	高熵合金端之熱影響區
718-HD	27. 52	60 1896	18.74	高熵合金端之熱影響區
HD-HD	28.01	62, 24	19.14	高熵合金端之熱影響區
HD	50.9	70.2	2.4	

表 4-10 HD 高熵合金拉伸機械性質與破斷位置表

4.4.2 HD 高熵合金銲件拉伸破斷型態 SEM 分析

本研究中,HD高熵合金經異種銲接後,三組銲件拉伸破斷位置均位於高 熵合金端之熱影響區,圖 4-28 為 230-HD 銲件拉伸破斷面之 SEM 照片,其破 斷型態呈現以劈裂狀之脆性破斷為主,附帶少量之渦穴狀延性破斷之複合破 斷型式。而以 718 銲條施銲者,如圖 4-29 所示,其破斷型式與 230-HD 銲件 相類似,惟其渦穴狀延性破斷之比例較高。HD-HD 銲件,如圖 4-30 所示,則 呈現完全之劈裂破斷型。故三組 HD 高熵合金異種銲接件之拉伸破斷型態為脆 性+延性複合破斷或是純脆性破斷,惟此三組銲接之抗拉強度較高,故銲件在 到達破斷強度前,已具足夠拉伸應力使 304 不銹鋼產生塑性變形,而使銲件 整體延伸率可達 13~20%。








圖 4-28 230-HD 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片



(a)

圖 4-29 718-HD 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片



圖 4-30 HD-HD 銲件拉伸破斷型態 SEM 照片

4.4.3 HD 高熵合金銲件微硬度試驗

觀察三種銲條對 HD 高熵合金施銲後之硬度值,如圖 4-31 所示,高熵合 金母材硬度約介於 Hv410~460 之間穩定變化,而銲道熔線起約 3mm 之範圍內, 母材之硬度值略為下降,約介於 Hv390-440 之間。而以 718 超合金銲條施銲 者,其銲道硬度值(Hv 205~250)略高於 304 不銹鋼母材,且呈現平穩無劇烈 變化,以銲道中央為硬度最高。以 230 銲條施銲者,其銲道硬度以銲道中央 為最低,接近高熵合金與 304 不銹鋼端則呈現逐漸提升,其中,靠近高熵合 金端其硬度逐漸提升至高熵合金母材硬度值。以 HD 銲條施銲者,其銲道硬度 高於 304 不銹鋼母材,且呈劇烈之硬度變化,其銲道硬度最高值與 HD 高熵合 金母材硬度值相近。





4.4.4 HD 高熵合金銲件金相顯微組織

圖 4-32~4-34 為 HD 高熵合金銲件金相圖,其母材為柱狀結構與顆粒狀結 構所構成(如圖 4-32~4-34 之位置 5 及位置 6),當 HD 高熵合金以 230 及 718 超合金填銲後,其銲道組織呈現細緻之柱狀晶結構,而以 HD 高熵合金同質銲 條填銲後,其銲道組織呈現細長之柱狀樹枝結構。





圖 4-32 230-HD 銲件金相圖



圖 4-33 718-HD 銲件金相圖



圖 4-34 HD-HD 銲件金相圖

4.4.5 HD 高熵合金銲件 SEM 與 EDS 成份分析

圖 4-35 為 HD 高熵合金之母材顯微組織 SEM 照片,表 4-11 為其 EDS 成分 析表。由其 SEM 照片及 EDS 成份分析表可發現其母材鑄件為樹枝狀之 A 相及 顆粒狀之 B 相所組成。其中,樹枝狀 A 相之 Cr 及 Mo 含量較顆粒狀之 B 相為 高,因為此二種成份之熔點較高,優先凝固;而顆粒狀 B 相則以 Fe 及 Ni 元 素含量較高,故可判斷鑄件在冷卻過程中,部分高熔點元素優先凝固形成樹 枝狀結構,其樹枝間殘留金屬液熔點較低,故較慢凝固而形成顆粒狀 B 相。 此外,觀察以HD 高熵合金進行銲接之銲道顯微組織(如圖 4-36)與成份分析(如 表 4-12)結果,其銲道成份中 Fe 元素含量明顯較母材為高。





(a)



(b)

圖 4-35 HD 高熵合金母材 SEM 照片

						
	Fe	Со	Ni	Cr	A1	Mo
樹枝相 A	19.65	16.76	14.6	28.20	2.59	18.21
顆粒相 B	23.77	19.49	29.44	19.21	3.17	4.92

表 4-11 HD 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)







(b)

圖 4-36 HD-HD 銲件之銲道 SEM 照片

	Fe	Со	Ni	Cr	Al	Mo
樹枝相	40.07	11.08	23.47	17.76	3.84	3. 78

表 4-12 HD-HD 銲件之銲道 EDS 成份分析表(at%)

4.4.6 HD 高熵合金異種銲接綜合討論

HD 高熵合金經不同銲條填銲後,熱影響區硬度值略低於母材硬度,研究 中以 HD 同質銲條施銲,其銲道硬度有明顯之起伏,但銲道之最高硬度值可達 與母材硬度相當,且硬度值高於以 230 及 718 銲條施銲者。此外,HD 高熵合 金異種銲件之拉伸破斷位於熱影響區上,破斷型態為脆性+延性複合破斷或脆 性破斷為主,而銲件之延伸率值則主要由 304 不銹鋼發生頸縮現象所供獻。

HD 高熵合金鑄件之微觀組織主要由樹枝狀結構及樹枝間顆粒狀之結構所 組成,經EDS分析可知,在樹枝狀結構中,具高熔點特性之 Cr 及 Mo 元素含 量較顆粒狀結構為高,應較顆粒狀結構優先凝固。分析 HD-HD 銲件之銲道成 份可發現,Fe 元素含量明顯增加,銲道之硬度與高熵合金母材相當。

五、結論

本研究中以 230 及 718 超合金銲條與高熵合金自製銲條對四種不同之高 熵合金及 304 不銹鋼進行異種銲接研究,研究結果如下:

- 四種不同材質之高熵合金以相同成份之銲條與304 不銹鋼異種銲接後,其 機械性質優於以230 及718 超合金銲條銲接之銲件。
- FeCoNiCrCuAl_{0.5}高熵合金(HA 高熵合金)經銲接熱影響後,其硬度值無明顯 變化,與過去學者研究部分高熵合金不具有高溫退火之效應相符合。
- FeCoNi0.5CrAl0.5高熵合金(HB高熵合金)及Fe1.5Ni0.5CrCu0.3Mn高熵合金(HC高 熵合金)經銲接熱影響後,其熱影響區具有硬度提高現象。
- 4. FeCoNi0.5CrAl0.5 高熵合金(HB 高熵合金)以相同成份之高熵合金銲條進行與 AISI 304 不銹鋼異種銲接,其銲件具有良好之機械性質,銲後其銲道強度 甚至優於 AISI 304 不銹鋼商用板材之強度。
- FeCoNi₂CrA1Mo_{0.5} 高熵合金(HD 高熵合金)銲件之熱影響區硬度略低於母材
 硬度,拉伸破斷位置以熱影響區為主。
- 6. 高熵合金與相同成份之銲條銲接性能佳,與AISI 304 不銹鋼進行異種銲接 亦可獲得相當之銲件強度,未來高熵合金薄板銲接可嘗試無填料銲接或開 發同系列高熵合金銲條施銲,以獲得良好之銲件機械性質。

參考文獻

- 1. Metals Handbook, Vol. 1, 10th Edition, ASM International, USA, 1990.
- 2. Metals Handbook, Vol. 2, 10th Edition, ASM International, USA, 1990.
- 3. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, Japan J. Applied Physics Part 2-Letters, 27, 10, pp. 1796-1799, (1998).
- 4. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Materials Transactions, JIM, 30, 9, pp. 722-725, (1989).
- Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Materials Transactions, JIM, 31, 3, pp. 177-183, (1990).
- 6. Akihisa Inoue, Tao Zhang, Min Wei Chen and Toshio Sakurai, Materials Transactions, JIM, 40, pp. 1382–1389, (1999).
- 7. Akihisa Inoue, Tao Zhang, Junji Saida and Mitsuhide Matsushita, Materials Transactions, JIM, 41, pp. 1511-1520, (2000).

ES

8. H. S. Chen, H. J. Leamy and C. E. Miller, , Annual Review of Materials Science, 10, 363-391, (1980).

44000

- B. Prasad, T. R. Anantharaman, A. K. Bhatnagar, D. Ganesan and R. Jagannathan, Journal of Non-crystalline Solids, 61-2, Jan, 391-395, (1984).
- 10. Carlisle and H. Ben, Machine Design, 58, 1, 24-30, (1986).
- 11. H. Jones, Rapid Solidification of Metals and Alloys, Inst. of Metallurgists, London, 1982.
- 12. F. G. Yost, Journal of Materials Science, 16, 11, 3039-3044, (1981).
- 13. P. Haasen, "Metallic Glasses", Journal of Non-Crystalline Solids,

56, 1-3, 191-199, (1983).

- 14. <u>http://www.nsc.gov.tw</u>
- 15. 洪育德, "Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si-Ti 高亂度合金之探討", 國立清華大 學材料科學工程研究所碩士論文, 2001.
- 16. 黃國雄, "等莫耳比多元合金系統之研究", 國立清華大學材料科學工程 研究所碩士論文, 1996.
- 17. 賴高廷, "高亂度合金微結構及性質探討", 國立清華大學材料科學工程 研究所碩士論文, 1998.
- 18. 許雲翔, "以 FCC 及 BCC 元素為劃分配製等莫耳多元合金系統之研究", 國立清華大學材料科學工程研究所碩士論文, 2000.
- 19. 童重縉, "Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe 高熵合金變形結構與高溫特性之研究", 國立清華大學材料科學工程研究所碩士論文, 2002.
- 20. 黃處明, "高熵合金與 304 不銹鋼之異種銲接研究",國立交通大學工學 院精密與自動化工程學程碩士論文,2004.
- 21. 天津大學, 中國石油化工總公司第四建設公司, <u>工程焊接冶金學</u>, 北京, 機 械工業出版社, 1997.