

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

銀基填料對高熵合金真空硬鐸特性之研究

The Vacuum Brazing Characteristics of High
Entropy Alloys using Silver-Based Filler Metals



研究生：邱垂昌

指導教授：周長彬教授

中華民國九十四年十一月

一、前言

1.1 研究動機

硬鐸(brazing)係以高於 450°C (840°F) 溫度，且低於母材母材融熔溫度下，使填充金屬融熔，並藉著毛細作用使液化之填充金屬分佈於母材接頭表面之間，使產生結合效果之一種鐸接方法。


硬鐸最大的特點是母材並不會熔解，因此有別於一般之熔鐸，為今日最重要之鐸接方法之一，其接合特性如下：

1. 硬鐸接頭可得甚高之強度。
2. 硬鐸接頭通常具有延展性，可承受相當之衝擊及震動。
3. 硬鐸操作時間短暫快速。
4. 硬鐸適合於異種金屬之接合。
5. 硬鐸基本上是一種一次完成之操作程序，鐸後很少需要再加以研磨、挫削、機械拋光等加工。
6. 硬鐸所需之費用相當經濟。
7. 硬鐸接合部分暴露之面積最少。
8. 硬鐸可高度地配合自動化之操作。

銀合金填充金屬因具有良好之硬鐸特性，故目前已被廣泛使用於鐵類與非鐵類金屬之硬鐸。經由適當之控制，所有的硬鐸加熱方法均可使用，而不會過度地退火或是改變母材之性質。接頭型式一般使用搭接方式，在

接頭強度需求不太嚴格時，則亦可使用於對接式接頭。

傳統上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，葉氏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 %，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，配合化學及物理特性(光、電、磁、熱)，則應用範圍甚廣，其應用領域包括如下：

- 
- (1) 高硬度的耐磨、耐溫、耐蝕等工具、模具和刀具。
 - (2) 利用噴塗、濺鍍、硬鍍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、鍍接材料、熱交換器及高溫爐之材料。
 - (6) 儲氫材料。
 - (7) 微機電材料。

鍍接為現今工業之常用接合機械零件方式，依加熱源與作業方式之不同，可區分為：電弧鍍、電阻鍍、摩擦鍍、軟鍍與硬鍍、雷射鍍等無論是

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，均需使用不同銲接方式接合。

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，對於高熵合金之各種機械、化學、物理等特性，製造和接合等技術上，均缺乏相關學術文獻與實務經驗可供參考。因此，本研究針對銀基硬銲填料運用在高熵合金的真空硬銲特性進行一系列實驗與探討，期望藉由本論文對於其接合特性之研究，促進高熵合金之實務應用範圍。

1.2 研究目的

本研究主要目的係為探討銀基填料對高熵合金硬銲接合之機械性質與顯微組織影響，並評估其真空硬銲接合之特性，俾做為實務運用之參考。

主要研究項目包括：

1. 高熵合金鑄件之機械性質及顯微組織影響。
2. 高熵合金受硬銲製程之熱循環處理後對其機械性質和顯微組織的影響。
3. 銀基硬銲填料對高熵合金同質及異質硬銲之顯微組織探討。

二、文獻回顧

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，但其合金設計仍不脫離以一種元素為主的架構。有鑑於此，洪氏乃於 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。如今國內研究學者葉氏不但提出此一突破性「多主元素」合金觀念[14-18]，並且確立此類合金領域是一個可合成、可製程、可分析和可掌控的領域，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 種元素配置，共可產生 1716 組合，合金數量之多可見一般。

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）以改善合金[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，此不但有助於奈米級微細相的形成，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：

$$\begin{aligned}\Delta S &= -k \ln w = -R \sum X_i \ln X_i \quad i = 1 \sim 8, \quad X_i = 1/8 \\ &= R \ln 8 = 3 R \ln 2 \doteq 2.08 R\end{aligned}$$

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°C 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[17]，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°C 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°C 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、船艦之耐蝕高強度材料。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 高熵合金研究成果

2.4.1 高熵合金特性研究[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，七元及八元薄片基地中的樹枝相是由非晶質所構成。對於六元合金而言，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，越多的組成元素和愈高的冷卻速率，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，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 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，原子尺寸差異愈大，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 CuCoNiCrAlFe 六元非等莫耳合金，發現對 FCC 及 BCC 相改變最大的元素是 Cu 和 Al。其中 Cu 增加促進 FCC 相的形成，而 Al 增加促進 BCC 相的形成。而無 Al 的 CuCoNiCrFe 合金亦呈 FCC 結構，硬度僅為 Hv133；Al 原子半徑較另五種原子大，Al 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 Al 含量增加而增加，Al 含量 3 份的合金硬度是不含 Al 的五倍。

(6) CuCoNiCrAl_{0.5}Fe 合金具有良好延展性及加工硬化能力，其降伏強度可維持至 800°C，至 900°C 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 Al 含量的合金在高應變速率下，其降伏強度對溫度的比較；Al 含量愈高者，其強度愈高，但隨著溫度增加，Al 含量高者強度降低幅度亦較大。

2.4.2 高熵合金銲接性質研究成果

本實驗室自 92 年起，即對高熵合金之銲接性能進行研究，歷屆學長對高熵合金銲接性能研究成果如下：

(1) 選用不銹鋼銲條與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，以超合金 230、718 及 316 不銹鋼等三種鐸條，對於 304 不銹鋼與高熵合金的異種材料 TIG 鐸接，其鐸道表面之巨觀品質為最佳。

(2)超合金 230 鐸條對高熵合金施鐸後，可獲得良好之鐸接件強度，而以超合金 718 鐸條鐸接高熵合金可獲得最佳伸長率。

(3)超合金 718 鐸條鐸接高熵合金可獲得最佳伸長率，其次為超合金 230 鐸條。如以高熵合金的種類作比較，以 $\text{FeCoNi}_2\text{CrAl}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}$ 高熵合金鐸件之伸長率為最佳，其次為 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.1}$ 高熵合金鐸件，以 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鐸件之伸長率最差。

(4) FeCoNiCrCu 高熵合金及 $\text{FeCoNiCrCu}_{0.1}$ 高熵合金鐸件之熱影響區部份，具有類似「析出硬化」的現象，其熱影響區硬度值高於母材部分。

(5)以高熵合金鐸條以及超合金 230、718 鐸條對高熵合金及 304 不銹鋼進行異種鐸接，以高熵合金鐸條施鐸者可獲得最佳之強度及延伸率。

(6) $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{CrAl}_{0.5}$ 高熵合金以同質之高熵合金鐸條對 304 不銹鋼進行異種鐸接，其鐸件之抗拉強度優於 304 不銹鋼。

(7) $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{CrAl}_{0.5}$ 高熵合金鐸接熱影響區硬度較母材及鐸道為高。

2.5 影響硬鐸的要素

2.5.1 填充金屬之液化與母材之潤濕

純金屬在一特定之溫度下溶化，並且流動性良好，而合金則有不同之

特性，一般硬鋸使用之填充金屬，其組成均超過二種以上之元素，期間各種相之關係，亦比純金屬複雜許多，在一系列之合金中，由於各種元素之交互作用，使得大部份均有一溶化溫度範圍，然而有許多填充金屬其熔點或溶化溫度範圍可與欲實施硬鋸之母材相配合，在液相線以上之溫度，所有之合金組成均能如純金屬般具有良好之流動性，因此能在很小之間隙中，藉著毛細作用而達成接合之目的。

因為硬鋸填充金屬其合金之固相與液相溫度一般均不相同，因此從固相線到液相線其組成將伴隨溫度之增加而做等級之變化，如果最初融化之部分流出，則剩餘之填充金屬將比原先之熔點高，甚至不會溶化而殘留於接頭之中，溶化溫度範圍較窄之填充金屬，其先溶化之部分較不易分離，故在極小之接頭間隙中其流動仍十分自由，而有較大溶化溫度範圍之填充金屬則相反，因此使用快速加熱或當母材達到硬鋸溫度時方將填充金屬加入接頭間隙，則可大量減少其分離或液化。

為了達到硬鋸之效果，填充金屬必須將與母材金屬之表面形成合金，不可有不希望之擴散進入母材與母材做相互間之擴散，而產生脆硬之化合物或使母材腐蝕，這些效應將一下列三者而定：

1. 填充金屬與母材金屬間之相互溶解度
2. 填充金屬之組成
3. 硬鋸之時間與溫度

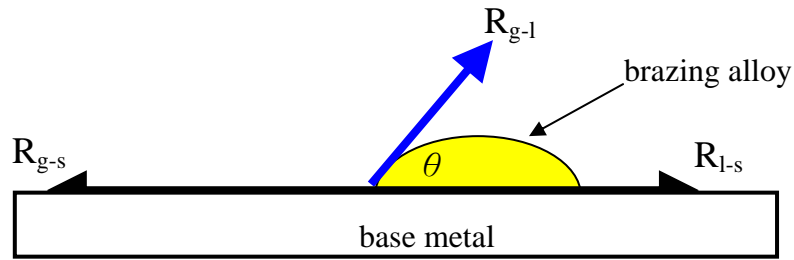
有些填充金屬由於對母材擴散過度，而導致母材金屬性質之改變，因此填充金屬之選用必須謹慎，並且需使用適當之硬鋸熱循環，如果填充金屬對母材金屬之潤溼效果良好，則毛細作用將會加強，當填充金屬必須於接頭中做長程之毛細作用時，若填充金屬與母材金屬相互溶解，則將改變填充金屬之組成，而提高其液相溫度，使得填充金屬在完全填滿間隙之前即以固化，同時此種相互溶解之現象，亦將使母材容易發生腐蝕，有時甚至產生脆硬之金屬中間化合物而降低接頭之延性。

以下將就硬鋸之毛細作用及銀合金填充金屬之組成特性分別加以介紹：

1. 毛細作用

在硬鋸之實施中，除非在可使用預置式填充金屬之狀況下，使填充金屬得以預先置於接頭之間，否則使需利用毛細作用原理，將填充金屬至於接頭周圍，加熱溶化之後，在藉著毛細作用力之驅動，使其填充於接頭之間，並且在此硬鋸溫度範圍中，填充金屬與母材金屬需產生良好之潤濕效果，以其形成中間金屬相(Intermetallic phase)或固溶之交界層。

潤濕性是可測定的，圖 2-1 為填充金屬之熔滴與母材金屬間之作用力示意圖，接觸角 θ 在 0 度到 90 度之間時方可產生潤濕效果，亦即 R_{g-s} 需大於 R_{l-s} ，0 度時最佳，而超過 90 度則無法產生，為達足夠之潤濕效果，接觸角必須在 30 度以內，高溫硬鋸時期接觸角則需更小。



$$R_{g-s} - R_{l-s} = R_{g-l} * \cos \theta$$

R_{g-s} ：母材金屬表面之表面張力

R_{g-l} ：液態填充金屬之表面張力

R_{l-s} ：固液態交介之表面張力

θ ：接觸角

圖 2-1 填充金屬之熔滴與母材金屬間之作用力示意圖

許多專家均證實，當母材金屬表面甚為清潔時，可獲致較高之表面張力，而促進填充金屬之流動，相反的若無法維持乾淨之表面時，則填充金屬將與母材之雜質產生反應，而增加液態填充金屬之表面張力，並減低母材金屬之表面張力，使得潤濕效果降低。

此外，母材金屬表面之氧化物、粗糙度、使用之錫藥、氣氛等亦將影響潤濕之效果，因此在硬錫前對母材表面之處理及填充金屬之選擇需要特別注意，填充金屬所受毛細作用之趨動力 P_k 是潤濕張力 $R_a (=R_{g-l} * \cos \theta)$ 的一個函數。

$$P_k = R_a \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

其中， r_1 及 r_2 代表液體表面之主要曲率半徑

如果二母材之間細垂直並且保持平行，則 P_k 等於液態填充金屬柱之靜壓力，因此理論之毛細高度 $H(\text{theor})$ 便可由其決定。

$$H(\text{theor}) = R_a \frac{\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}{g\delta} = 2 \frac{R_a}{g\delta c} \quad (2)$$

R_a ：潤濕張力

g ：重力加速度常數

δ ：填充金屬之密度

c ：接合間隙之寬度

另外毛細作用亦牽涉到液體流動之速度 V

$$V = \frac{cR_a}{4\eta H} \quad (3)$$

R_a ：潤濕張力

c ：接合間隙之寬度

η ：液體的黏度

H ：毛細高度

綜合(1)(2)(3)之公式可發現如下之事實：

- 填充金屬對母材之潤濕性愈好，則毛細作用愈強
- 接合間隙愈小時，熔融之填充金屬所能滲入之距離則愈大
- 接合間隙愈小時，熔融之填充金屬流入接合面之速度愈慢

2. 銀合金填充金屬之組成特性

銀-鎳-銅-鋅 四元合金冶金相之形成及物理性質之分析，在銀合金填充金屬中佔有相當重要之地位，銅與鐵鈷鎳易形成合金，而銀則否。因此對這些金屬或其合金，銅之潤濕效果很好良好，銀則很差，所以於空氣中實施鋼、不銹鋼、鎳鉻合金及其他金屬銀鐸時，高銀合金含量之銀合金填充金屬將會大幅降低對母材之潤濕性，添加鎳成分於銀-銅-鋅-系統中，戲劇性地降低了填充金屬之熔點及流動溫度，並且鎳亦加強了填充金屬在母材表面之流動性及潤濕作用，然而鎳之毒性甚強且蒸汽壓力亦高，因此應避免使其過熱而產生過度之蒸發，同時亦不適合使用於無鐸藥之硬鐸中。

在低熔點及低流動溫度之銀銅合金中，鋅對於含鐵鈷或鎳等合金母材之潤濕，不論是單獨添加或與鎳錫一起均有很大之助益，然而當鋅與銅之成分合計超過 40%時，則合金之延性將會降低。

另外一個很重要之特性，當銀合金填充金屬添加少量之鎳後，便可改善其抗蝕能力。

2.5.2 影響硬鐸品質之要素

影響硬鐸品質之因素剖多，計有母材、填充金屬、加熱方法接頭設計、接頭表面處理、接頭間隙、鐸藥、鐸件之組合與夾持、硬鐸溫度與時間及鐸後處理等。分述如下：

1. 母材

不同種類之母材其硬鉚要求一有所不同，以沃斯田鐵系不銹鋼為例，如 302 及 304 等非穩定型態(non-stablized types)不銹鋼，若升溫至 800°F 與 1600°F 之間，則將因敏感化(sentization)效應，及過飽和碳素以鉻碳化物(Cr₂₃C₇)之型態析出於結晶粒界上，造成粒界附近之含鉻量減少，而導致抗蝕性能之降低。

敏感化可使用很短之硬鉚熱循環予以降低，在短時間之硬鉚中，非穩定型態之沃系不銹鋼可實施硬鉚，而不會有嚴重的耐蝕性能損失，至於母材之熱處理型態，硬鉚時亦需要特別注意，冷加工強化之母材於硬鉚溫度達到其退火範圍時將退火軟化，而硬鉚鉚件並不適合在與以冷加工硬化，固若需要母材在硬鉚實施之後，其強度高於退火狀態，則須選擇可熱處理之母材，析出硬化行者，其硬鉚與溶解處理可同時完成，而油淬或空冷者，其硬鉚與硬化處理則可同時獲分開操作，硬化之母材於硬鉚時，若使用低溫填充金屬，並盡量縮短時間，則硬鉚之後仍可維持其機械性質。

當母材強度超過填充金屬便無法產生變形及橫向收縮，因此母材強度對硬鉚接頭強度有很大影響，一般而言，母材強度愈高則接頭強度也愈高。

2. 填充金屬

填充金屬之選擇首應考慮其與母材之配合性，否則便無法得到良好之

硬鋸效果，同時鋸件之機械性質，使用溫度及環境等亦須列入考慮。

至於同一系列之填充金屬，其使用狀況亦有差別，以 BAg-2 BAg-3 為例 BAg-2 具有較大之熔融溫度範圍，故有利於接頭間隙無法作精確調整或較不規則之情況下使用，而 BAg-3 則因含鎳成分，因此使用於不銹鋼硬鋸時，可阻止界面腐蝕之產生，並且其較窄之熔融溫度範圍及較低之流動性，適合使用較大之間隙及填角之建立，不銹鋼可使用之填充金屬很多，包括有銀合金、銅合金、鎳合金及金合金，參見附表，而不銹鋼硬鋸之填充金屬應用最廣泛者係為銀基合金，其鋸件之使用溫度可達 700°F。

銅及銅合金之硬鋸一般可使用銀合金、銅-磷合金、金合金、銅-鋅合金、鋅合金為硬鋸填充金屬。至於銅合金與不銹鋼之異種金屬硬鋸亦可再適當之填充金屬下實施，如銀合金、金合金。此外填充金屬依其填充方式可分預置式與非預置式二種，一般而言，預置型鋸片有助於減少硬鋸接著面之空孔及接著不完全等缺陷。

3. 加熱方法

不銹鋼及銅合金均可使用各種硬鋸加熱方法實施硬鋸，如噴炬式硬鋸 (torch brazing)、爐式硬鋸(furnace brazing)、電感式硬鋸(induction brazing)、浸入式硬鋸(dip brazing)等，其中以噴炬式硬鋸及爐式硬鋸較為常用。

噴炬式硬鐸提供大範圍之熱量控制，可使用各種燃料，一般為氧乙炔之混合氣，通常可使用噴炬式硬鐸之填充金屬有鋁-矽、銀、銅-磷、銅-鋅、鎳等，之合金，其中除了磷-銅合金外，其餘均需使用鐸藥以除去接頭表面之氧化物。

將氧乙炔火焰調整為碳化焰，可避免因母材過熱而產生氧化物，並且內焰心不可直接接觸接頭表面，因為母材之溶解與填充金屬之稀釋將增加其液相線之溫度，而使得填充金屬流動不易，另外鐸藥亦可能因為過熱而導致毛細作用之降低，同時一些熔點較低之金屬亦會因蒸發而損失。

爐式硬鐸一般於控制氣氛(controlled atmosphere)或真空中實施，其中以真空設備使用較廣，因其不需使用鐸藥故可得清潔之鐸件並避免因鐸藥引起之損壞，



通常不同之加熱方法所得之硬鐸品質一有不同，需視實際之需要而定。

4. 接頭設計

硬鐸接頭設計基本上有二種：(1)搭接接頭 (2)對接接頭 參見附圖
搭接接頭再一起一般硬鐸中較為常用，因為它提供了最好的接合效率及容易製造的特性，若如果接頭之金屬厚度增加，則於搭接之邊緣便容易產生應力集中之現象，如圖 2-2 所示，此時則須稍微變更設計。

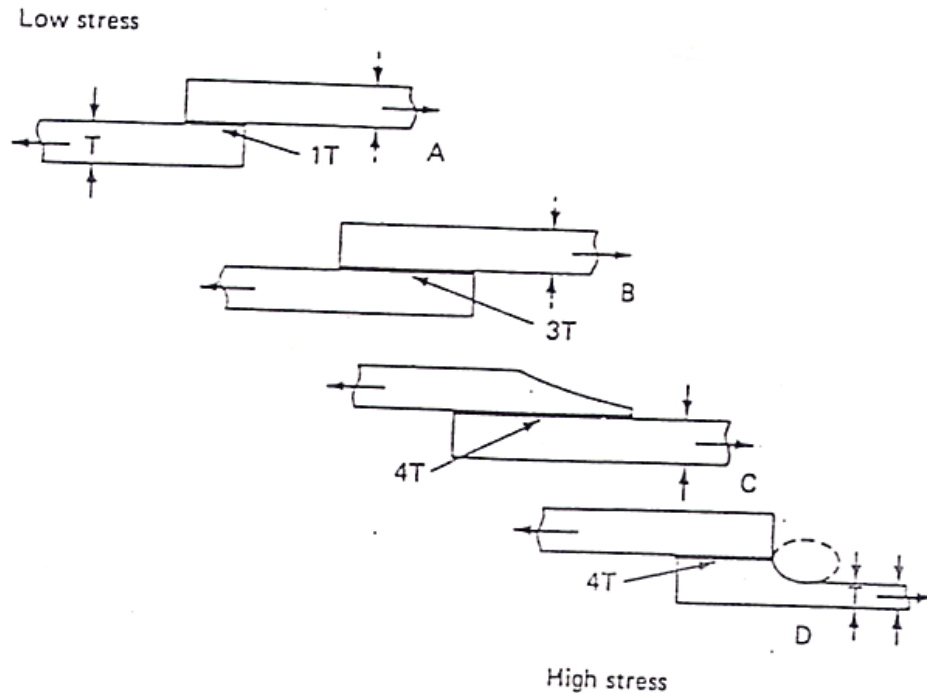


圖 2-2 使用於高應力及低應力之搭接接頭設計

(C、D 可經由母材分散負荷)

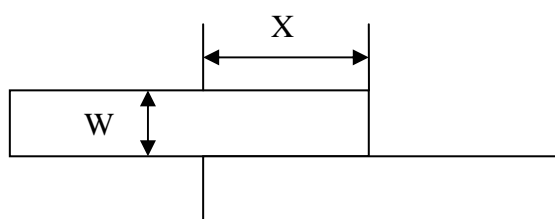
對接接頭一般使用於搭接接頭之厚度不被接受之場合，其接合效率較差，尤其當填充金屬之強度比母材弱很多時，因此對銲接缺陷需予嚴格控制。

影響硬銲接頭型式之選擇因素有使用之硬銲方法，硬銲前母材之製造技術，硬銲之元件數目，填充金屬之施用方法及最高之使用要求等，於設計之前均須做適當之考慮。

搭接接頭其搭接面積可調整至使強度達到最高，對於較薄之母材其搭

接長度(overlap distance)至少須為母材厚度之三倍，以期產生最大之接合效率，此臨界距離除了以實際之經驗求得外，以下尚有二公式可供參考

(1) 平面接頭之臨界搭接距離計算公式：圖 2-3 為板材搭接接頭之示意圖。



$$X = \frac{YTW}{L}$$

X=搭接距離

Y=需要之安全係數

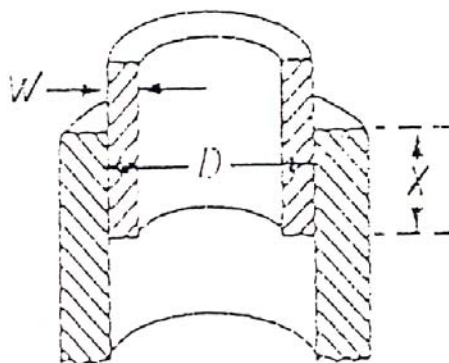
W=較薄母材之厚度

L=填充金屬之剪力強度

T=較薄母材之抗拉強度

圖 2-3 平面接頭之臨界搭接距離計算公式

(2) 管狀接頭之臨界搭接距離計算公式：圖 2-4 為管狀搭接接頭示意圖。



$$X = W(D - W) \frac{YT}{LD}$$

X=搭接距離

Y=需要之安全係數

W=較薄母材之厚度

L=填充金屬之剪力強度

T=較薄母材之抗拉強度

D=搭接區之直徑



圖 2-4 為管狀搭接接頭示意圖

安全係數增為原來之二倍並不代表銲件強度亦增為原來二倍，此點需特別注意 在大部分之狀況中 Y=1 是適當的，而 Y=2 則可提供較高度之保護，至於若 Y 需大於 3，則接頭必須重新設計較高之初始強度。

5. 接頭表面處理

清潔而無氧化物之接頭表面是得到良好硬銲品質之第一個要素，油脂、灰塵及氧化物將使得硬銲，填充金屬無法完整的流動與接合，並造成

銲藥之作用不良，而產生空孔及介在物(Inclusion)，因此必須以機械或化學方法予以除去。

不銹鋼具有高的含鉻量，故硬銲時母材潤濕較為困難，並且固著於其表面之鉻化物亦較難除去，因此不銹鋼接頭表面處理需特別謹慎。

同時接頭表面之粗糙度對於毛細作用與接頭強度有重要之影響，如果接頭表面太光滑則填充金屬無法自行分佈於接頭之中，因此會留下空孔，反之如果接頭表面太粗糙則僅有各突出點受到硬銲，使得接頭強度降低，一般接頭表面粗度在 0.7 到 2 RMS 是接受的。

6. 接頭間隙



接頭間隙對銲件接頭之影響有：

- a. 由於較高強度之母材金屬而限制填充金屬產生塑性流動之純機械效應
- b. 熔渣陷入之可能性
- c. 產生空孔之可能性
- d. 配合填充金屬分佈與毛細作用之關係
- e. 當擴散產生時填充金屬與母材金屬擴散之量

間隙太大或太小時均無法得到良好的接頭強度，當間隙太小時，填充金屬無法完全地分佈於整個接頭，反之如果接頭間隙太大則接頭強度將降至僅及金屬本身之強度，同時毛細作用亦會降低。

7. 錫藥

錫藥之使用需依母材之種類，填充金屬之組成，硬錫方法及加熱速率而定，硬錫所使用之錫藥其型式有粉狀，糊狀及液狀等，其選擇需依各別之工作需要，硬錫方法及硬錫程序而定，一般以糊狀者最常使用，因為容易施用於小的錫件並較易固定位置，如果能再使用量不一太少，最好有 25% 到 40% 超過表面覆蓋之量，錫藥太少則容易達到飽和而失去效果，同時錫後亦較難除去。近年來，因真空技術發達，在真空環境下進行硬錫之方式，已逐漸取代錫藥之使用，但無法在真空環境下操作之火焰硬錫等，則仍需要錫藥來保護錫道。



8. 錫件之組合與夾持

最簡單的錫件夾持方法是利用錫件本身之重力或在錫件上增加負荷，否則便使用夾具，夾具之設計應盡量減輕重量，其與錫件之接觸面積亦應減少，以避免熱量因傳導而散失，同時材料之選用最好為不良之熱導體，如不銹鋼、超合金或陶瓷，並且熱膨脹宜小。

9. 硬錫之熱循環(Brazing Cycle)

一般而言，硬錫過程中於較高溫度時加入填充金屬可使得缺陷之數目及尺寸減少，然過熱對於硬錫來說卻是依大致命傷，不但使錫藥失去作用，

並且亦使用填充金屬中某些元素因而散失，因此欲得良好的硬鉚品質，便需有效地控制加熱之溫度及時間。

10. 鉚後處理

硬鉚完成之鉚件其鉚後處理是否完善，亦將影響鉚件之品質，一般之鉚後處理通常可分成二個步驟進行。

(1) 除去殘留之鉚藥

鉚藥會對接頭產生化學腐蝕，若不除去則可能降低接頭強度，一般之鉚藥均可溶於水，因此最簡單的方法是將接頭浸泡熱水(120°F)中，有時當鉚藥使用之量不足或是硬鉚時過熱，則鉚藥會與氧化物形成飽和狀態，而成為綠色或是黑色，如此則很難將其除去，此時可使用一溫和之酸性溶液，如 25%之氫氯酸水溶液，加熱至 140-160°F，浸泡 30 秒到 2 分鐘便可溶解大部分難以去除之殘留鉚藥，

(2) 用稀酸清洗因加熱而形成之氧化物

鉚件上未受鉚藥覆蓋之部分於鉚時所形成氧化物，可用特定之稀酸予以去除 並避免浸泡時間過長。

三、研究方法與步驟

3.1 實驗流程

本研究係以銀基硬鋁填料進行高熵合金同質及異質硬鋁研究，並探討其機械性質與顯微組織，進行一系列研究分析，實驗流程如圖 3-1 所示。

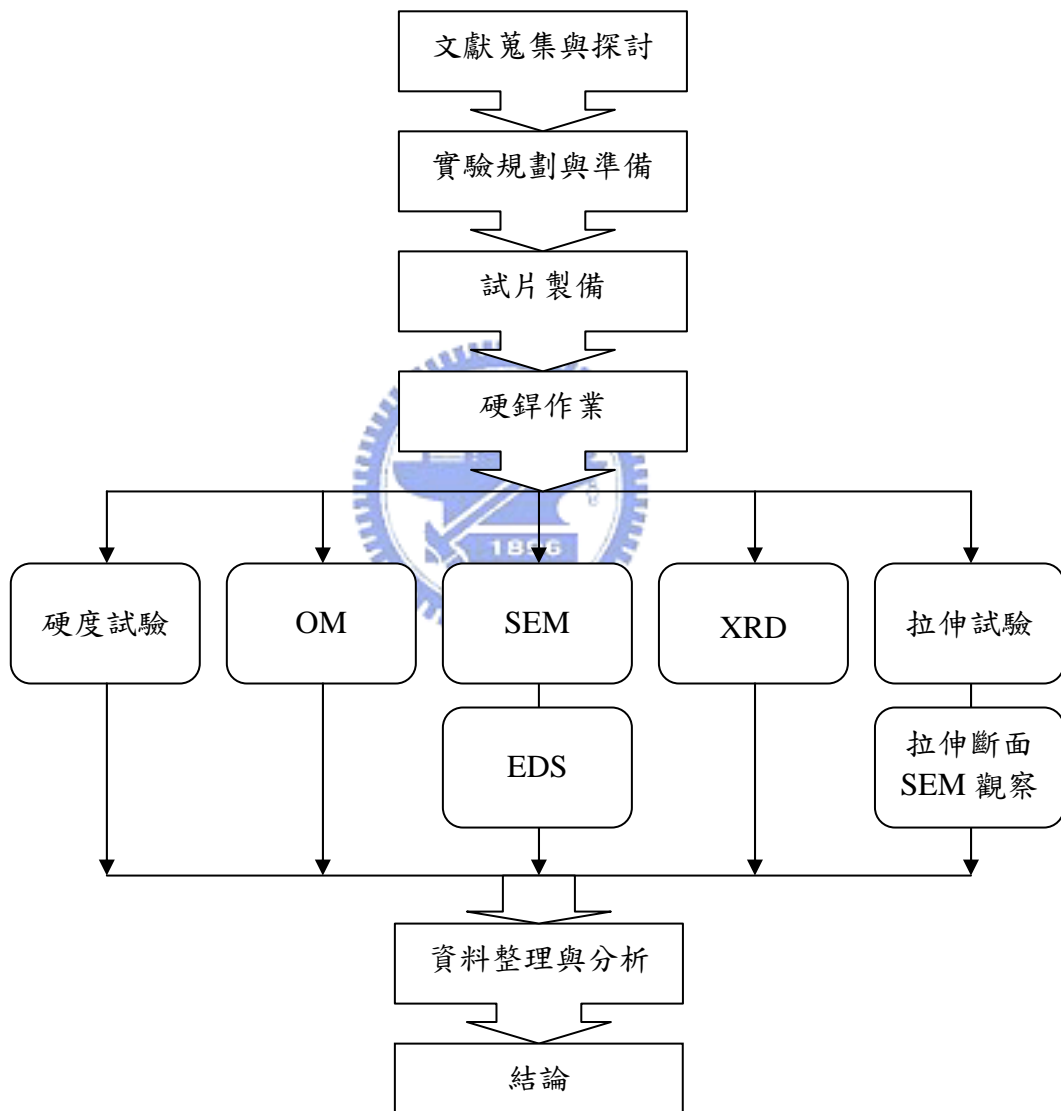


圖 3-1 實驗流程圖

3.2 實驗材料

3.2.1 銲接母材

本研究之銲接母材(base metal)為二種不同成份之高熵合金，其合金成份如表 3-1 所示，其中 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件依過去研究為單相 FCC 結構，而 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金之合金設計主要為去除或減少 FCC 相促進元素，故合金成份中無 Cu 元素且 Ni 元素之比例則減半，希望能獲得 FCC+BCC 雙相結構或單相 BCC 結構之高熵合金。本研究中之高熵合金係在大氣氣氛下以高週波電爐熔煉後，澆鑄於精密脫蠟殼模而成，與其他研究學者採用真空熔煉後，鑄造於水冷銅模中凝固不同。研究過程中將高熵合金以水刀加工成所需尺寸後，進行硬銲研究。

表 3-1 高熵合金鑄件編號及組成成份(at%)

合金.	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al
FeCoNiCrCuAl _{0.5}	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	9.09
FeCoNi _{0.5} CrAl _{0.5}	25	25	12.5	25	--	12.5

3.2.2 填料金屬

本研究中所使用之銀基硬銲填料金屬(filler metal)如表 3-2 所示，其中 BAg-2 填料規格為 0.08 mm×30 mm(厚度×寬度)之銀基填料捲帶，其固相線溫度為 607°C，液相線溫度為 702°C；BAg-3 填料規格為 0.08 mm×50 mm(厚度×寬度)之銀基填料捲帶，其固相線溫度為 646°C，液相線溫度為 688°C。

表 3-2 銀合金填料金屬化學成份表(wt%)

成份	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni	固相線	液相線
B _{Ag} -2	36.15	25.68	18.24	20.35	--	607°C	702°C
B _{Ag} -3	49.3	15.83	14	17.91	2.96	646°C	688°C

3.3 實驗步驟

3.3.1 試片製備

本研究所探討之兩種高熵合金鑄件，係以高週波電弧爐熔煉而成，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 30 mm × 30 mm × 2 mm 之高熵合金薄板，進行真空硬鋅研究，硬鋅實驗前將母材以砂紙研磨至#400，去除表面氧化物後，置於丙酮溶液中以超音波震盪清洗 15 分鐘，去除試片表面油脂，以清水及乙醇沖洗後烘乾。

此外，本研究中所使用之銀基硬鋅填料係為 0.08mm 之薄片捲帶，以剪切方式將填料製成 30 mm × 30 mm × 0.08 mm 之薄片，並以#1200 砂紙研磨去除氧化層後，再以丙酮及乙醇沖洗後烘乾。

3.3.2 硬鋅實驗

本研究中以真空管式高溫爐進行高熵合金異種硬鋅實驗，真空爐之真空度可達 10^{-1} Torr，實驗中將試片及填料依表採用『三明治方式』依序放置，

如圖 3-2 所示以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率升溫，為使母材及填料之溫度均勻，故升溫至 650°C 後，持溫 5 分鐘，再升溫至 750°C 。當溫度升溫至 750°C ，持溫 15 分鐘後爐冷，圖 3-3 為本實驗之硬鉚溫度曲線。

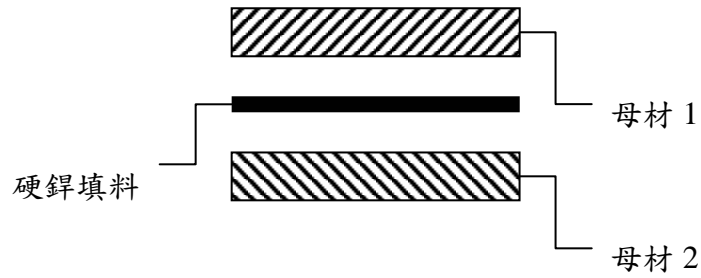


圖 3-2 硬鉚試片夾持示意圖

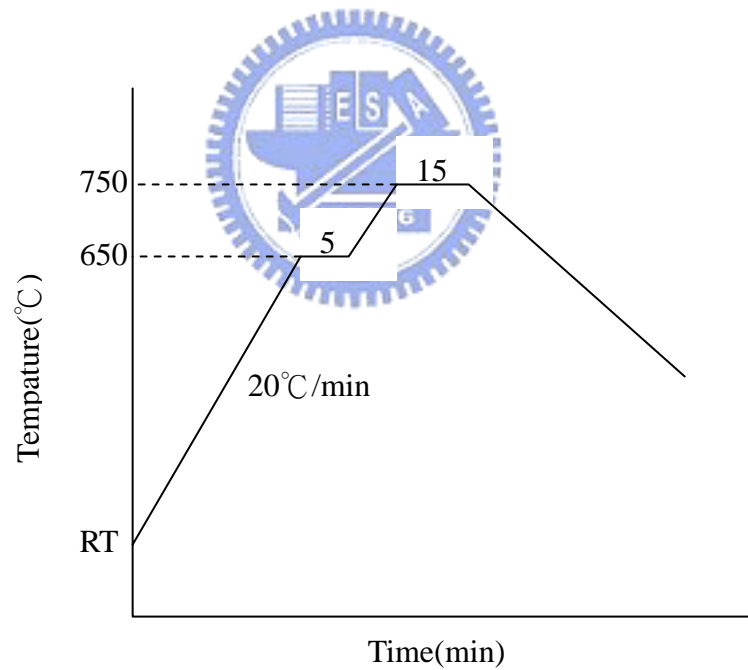


圖 3-3 硬鉚溫度循環曲線圖

3.3.3 拉伸試驗

本研究中為了解二種不同成份高熵合金之機械性質，依 ASTM-E8 規範製作板狀拉伸試驗試片，如圖 3-4 所示。考量高熵合金不易以傳統機械加工法進行加工，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，每一組高熵合金拉伸試驗製作三片拉伸試驗用之試片，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)及應力－應變曲線等機械性質。此外，為了解高熵合金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。

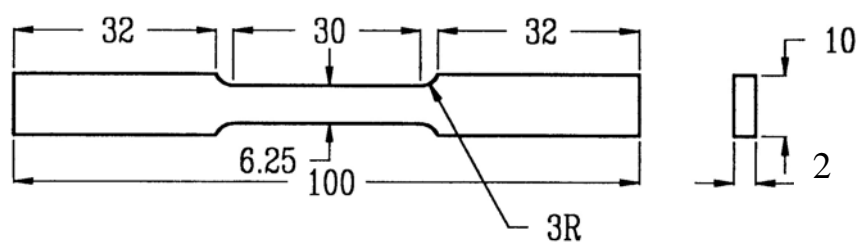


圖 3-4 剪強度試驗試片尺寸(單位:mm)

3.3.4 微硬度量測

本實驗以 Vickers 硬度試驗法量測二種不同材質之高熵合金鑄造態及經硬鋸熱循環影響後之硬度值。試片經由切取、鑲埋後，由砂紙研磨至 1500# 與 2000#，再以 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。實驗過程中使用荷重 50gf、反應時間 10 sec 之量測參數，每一試片量測 15 點以求取其平均值，為避免量測點過近，影響量測結果，每一量測點最小間隔為 0.5mm。

3.3.5 金相顯微組織觀察

本研究中，將硬鋸接合之試片，以水冷式砂輪切割機切取金相觀察試片，所得之試片經鑲埋→研磨→拋光→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，觀察其鋸道、熔融線等區域附近之微觀組織，實驗所使用之腐蝕液為王水（20ml 硝酸 + 30ml 鹽酸），腐蝕時間約為 10 至 15 秒鐘。

3.3.6 EDS 元素分析

本實驗中以 SEM 附設之 EDS 系統進行異種鋸接試片之成份分析，以 line scan 方式分析其成份分佈狀態，及其接合界面之成份，並與顯微組織及機械性質測試結果進行綜合討論。

3.3.7 X-ray 繞射分析

將鑄造狀態及經硬鉚熱循環處理後之試片，利用 X-ray 繞射分析其繞射峰及繞射圖形，以判斷其晶體結構，以 Cu 靶 X 射線光源進行鉚道、熱影響區與母材之繞射量測，操作電壓為 30kV，操作電流為 20mA，掃描範圍由 20 至 90 度，掃描速度為 4degree/min，分析所得結果與 SEM 觀察及 EDS 元素分析結果進行比對和探討。



四、結果與討論

4.1 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金性質研究

4.1.1 鑄件及受硬鉚熱循環熱處理之微結構分析

本研究中 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件之成份經 EDS 成份分析結構如表 4-1 所示，其中 Al 元素含量略低於設計成份，因為本研究所使用之高熵合金鑄件係為大氣熔煉鑄造而成，Al 元素在熔煉過程易形成氧化物附著於爐壁，而未如預期熔入合金中所致。

表 4-1 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件成份表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al
設計比例	1	1	1	1	1	0.5
設計成份	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	9.09
EDS 分析	19.06	18.79	18.32	18.43	20.54	4.86

(1) 金相分析

圖 4-1 為 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件及經熱處理後之金相圖，圖 4-1(a) 為其鑄造態金相照片，呈現胞-樹枝狀組織，其中黑色部分為其樹枝間相，為合金成份偏析組織，此外，FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金經熱處理後之金相圖(b) 與鑄件無明顯差異。

(2) XRD 分析

將 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件及經熱處理後之試片分別進行 X-Ray 繞射分析如圖 4-2 所示。由圖 4-2(a)可得知 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件為 FCC 相及微量 BCC 相所組成，由 X-Ray 之繞射峰角度可計算出 FCC 之晶格常數為 3.59Å，BCC 晶格常數為 2.87Å，此點與其他學者研究相同成份之高熵合金鑄件可得單相 FCC 結構之結果不同，其原因為其他學者係採用真空鑄造於水冷銅模之材料，而本研究所使用之鑄件材料則為大氣熔煉，鑄錠由液態空冷方式緩冷至室溫而凝固，故有較多之時間使 Cu 元素偏析，亦使高溫呈現固溶狀態之 BCC 相有足夠之時間析出。

圖 4-2(b)為 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件經熱處理之 X-Ray 繞射圖，其結構與鑄件同樣為 FCC 相+BCC 相，惟經硬鋅熱循環 750°C 持溫 15 分鐘熱處理後，其 BCC 相之繞射強度明顯增強，顯示經此硬鋅熱循環處理後之 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件基地有更多之 BCC 相析出。

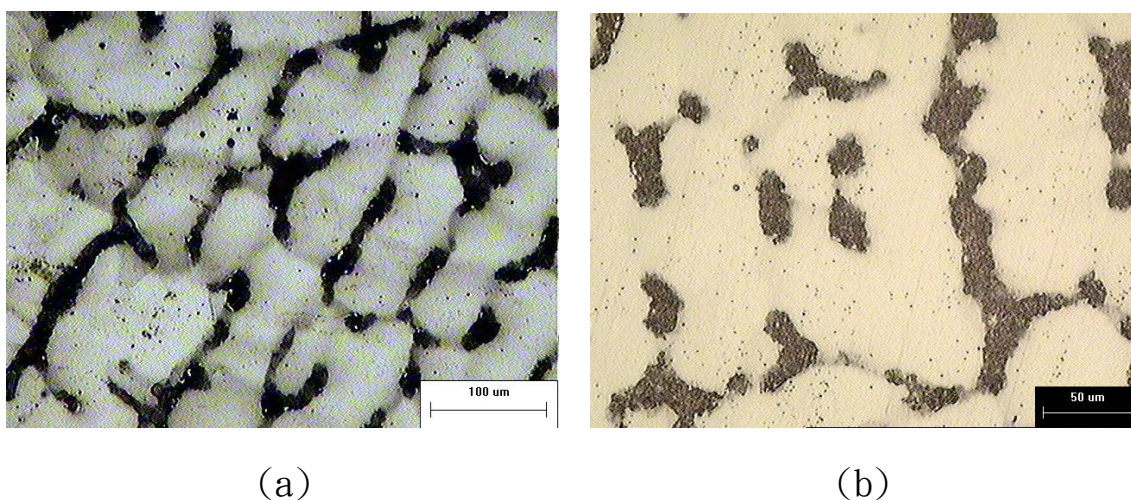
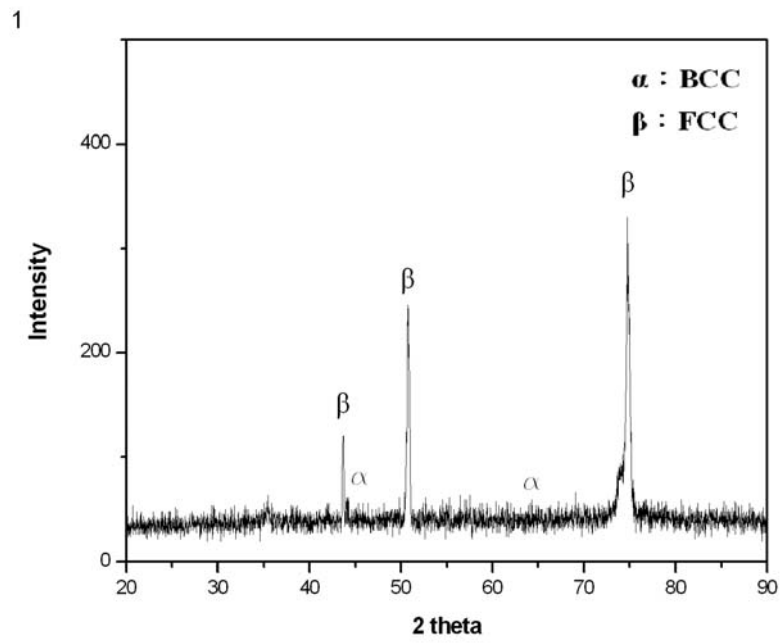
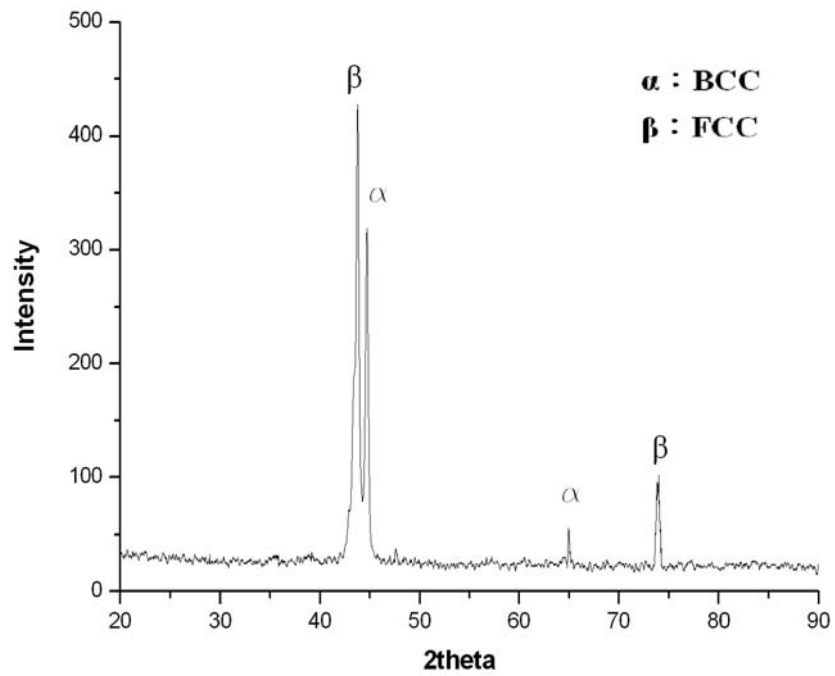


圖 4-1 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金金相照片(a)鑄造態；(b)熱處理



(a)



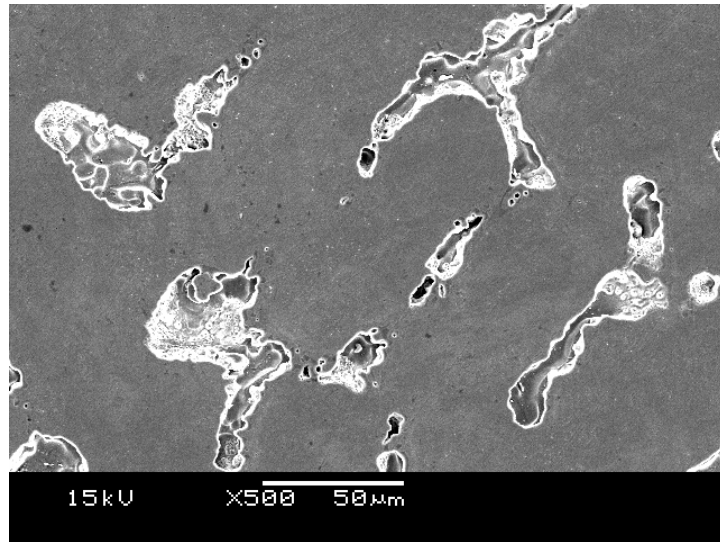
(b)

圖 4-2 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金 X-Ray 繞射圖(a)鑄造態；(b)熱處理

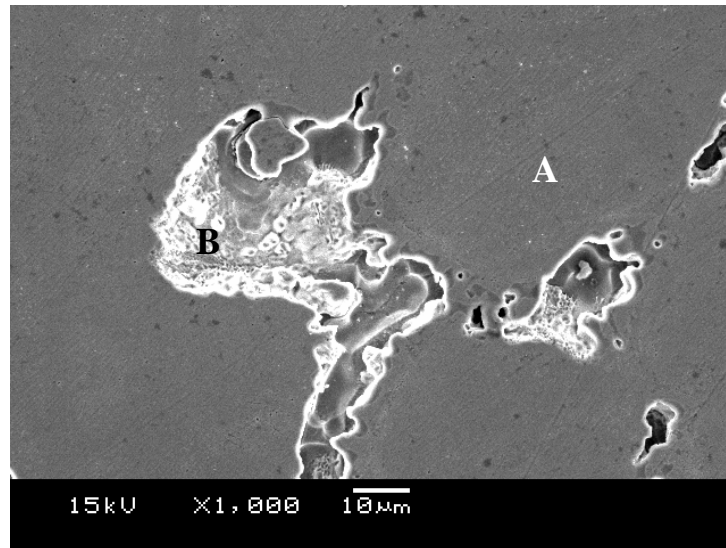
(3)SEM 及 EDS 微結構分析

圖 4-3 為 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件之 SEM 照片，其鑄造態結構由樹枝相及樹枝間偏析相所組成，其中樹枝相應為 FCC 結構，而樹枝間相中可觀察得顆粒狀結構，應為共晶相。表 4-2 則為樹枝相及樹枝間相 EDS 成份分析表，由分析結果可知樹枝相之 Cr、Co 及 Fe 元素含量高於樹枝間相，因鑄件在凝固過程中，高熔點元素 Cr、Co 及 Fe 等元素優先凝固形成樹枝相；樹枝間相之富 Cu 偏析相，係因 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。

圖 4-4 則為鑄件經熱處理後之 SEM 照片，與鑄造態同為樹枝相與樹枝間相同存，惟樹枝間相中除顆粒狀結構外，亦出現大量條狀結構，經 EDS 分析後，其樹枝相仍為富銅之偏析相。而 XRD 分析所得之 BCC 相應為熱處理過程，使過飽和之鑄造態產生析出現象。



(a)

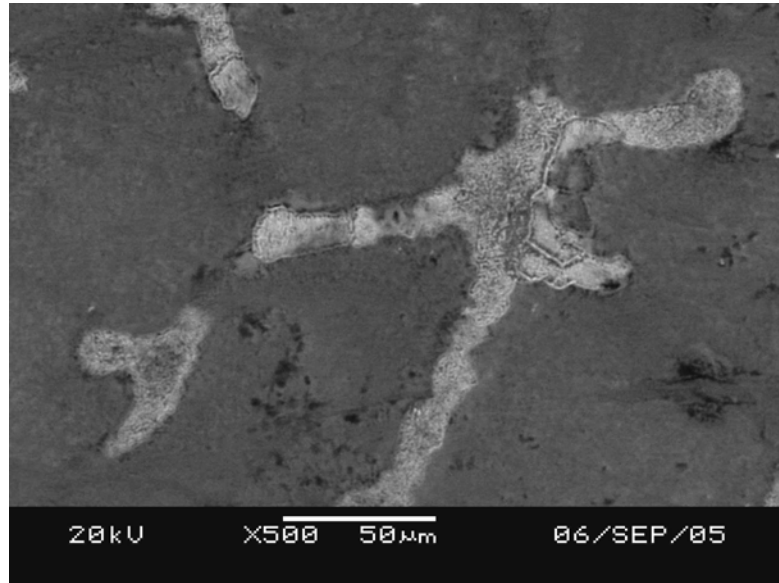


(b)

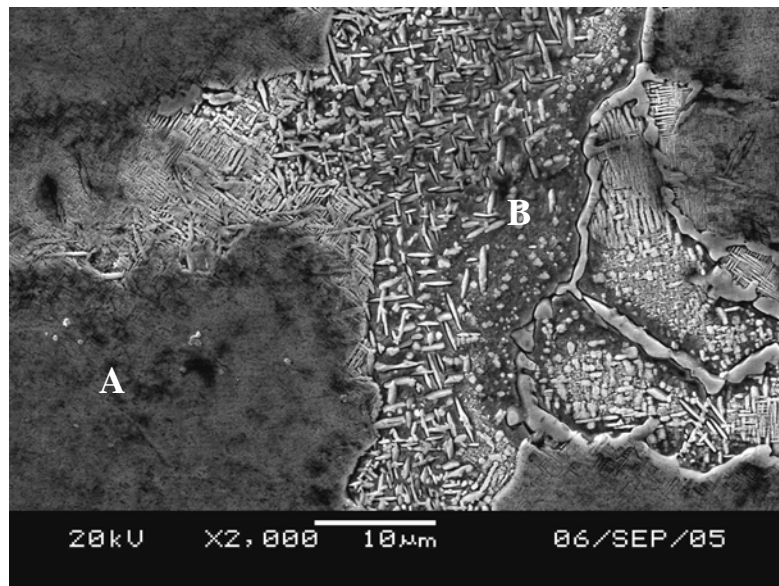
圖 4-3 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件 SEM 照片(a)500 倍；(b)1000 倍

表 4-2 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件 EDS 分析表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al
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



(a)



(b)

圖 4-4 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件經熱處理後之 SEM 照片

(a)500 倍；(b)2000 倍

表 4-3 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件經熱處理後之 EDS 分析表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al
樹枝相 A	21.67	24.32	20.52	18.91	12.62	1.97
樹枝間相 B	3.32	5.25	16.76	2.23	69.04	3.41

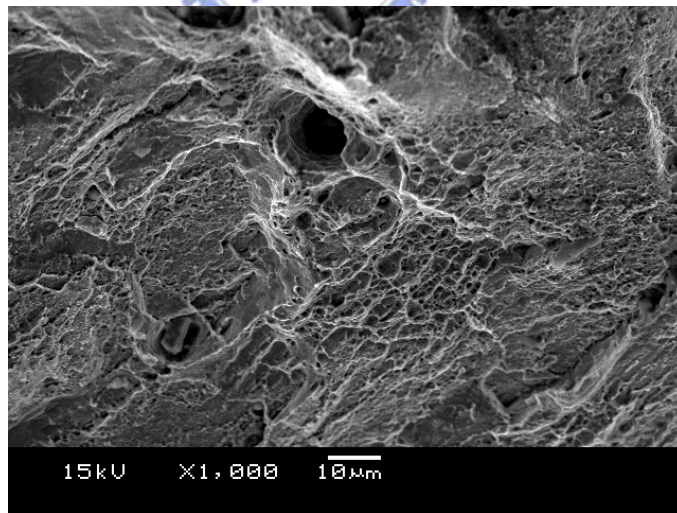
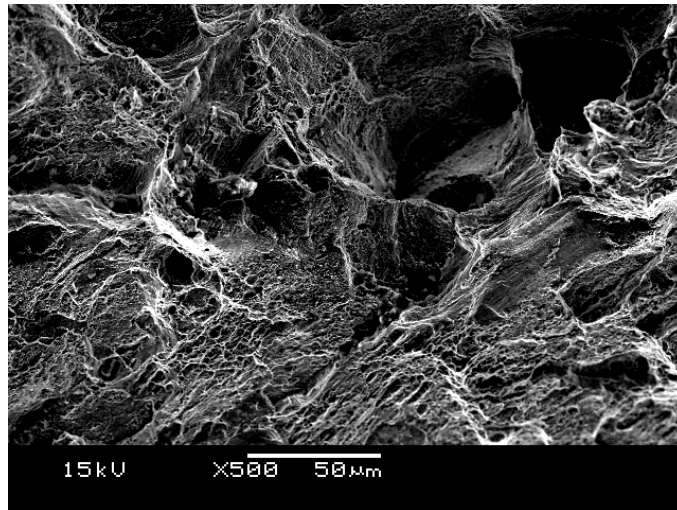
4.1.2 鑄件及受硬鋅熱循環熱處理之機械性質研究

本研究中進行 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件拉伸機械性質試驗，其結果如表 4-4 所示，由結果可以發現其鑄件延伸率為 22.32%，具良好之延展性，以 SEM 觀察其拉伸破斷面，為典型渦穴組織之延性破斷型態，如圖 4-5 所示。

此外，以微硬度試驗比較 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件及熱處理後之硬度值，鑄造態之硬度值平均為 Hv240，而熱處理後之硬度值平均為 Hv235.5，此相差應仍在實驗誤差範圍內，如圖 4-6 所示。因此，可視為鑄件及經硬鋅熱循環 750°C 持溫 15 分鐘熱處理後之硬度無變化，故可知本研究中，FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件經熱處理後，雖然在 X-Ray 繞射分析及 SEM 微結構觀察中發現與純鑄造態有所差異，但以硬度分析其差異不大，其原因應該為本研究所使用之鑄件為緩慢空冷，其基地飽和濃度較低，且熱處理時間僅 15 分鐘，無足夠時間產生明顯析出硬化效果，故無法如其他學者使用水冷銅模冷卻鑄件，再於 800°C 熱處理 12 小時之後，可得明顯析出硬化之效果。

表 4-4 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件拉伸機械性質表

降伏強度 (kg/mm ²)	最大抗拉強度 (kg/mm ²)	延伸率(%)
35.3	54.4	22.32



(b)

圖 4-5 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件拉伸破斷面 SEM 照片

(a)500 倍率；(b)1000 倍率

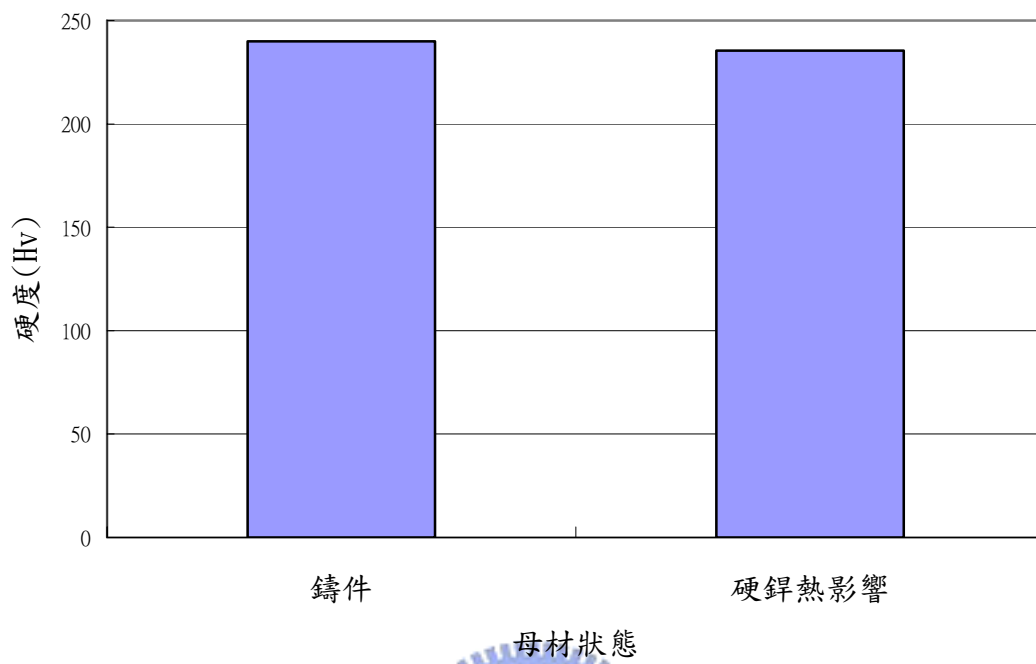


圖 4-6 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件及熱處理後硬度比較圖



4.2 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金性質研究

4.2.1 鑄件及受硬鋅熱循環熱處理之微結構分析

本研究中 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件成份經 EDS 成份分析，如表 4-5 所示。此組高熵合金與 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金最大差異在於其不含促進 FCC 相形成之 Cu 元素，且同樣為 FCC 相形成促進元素之 Ni 元素含量比例亦減半，期望可獲得 BCC 單相或 FCC+BCC 雙相共存之高熵合金。

表 4-5 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件成份表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al
設計比例	1	1	0.5	1	—	0.5
設計成份	25	25	12.5	25	—	12.5
EDS 分析	25.80	25.84	13.70	23.77	—	10.88

(1) 金相分析

圖 4-7 為 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件及經熱處理後之金相圖，圖 4-7(a) 為其鑄造態金相照片，其鑄造態由柱狀樹枝組織及樹枝間組織所構成，經熱處理後，其樹枝狀結構無明顯變化。

(2) XRD 分析

將 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件及經熱處理後之試片分別進行 X-Ray 繞射分析如圖 4-8 所示，其中 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件為 FCC 相及 BCC

相所組成，其 FCC 及 BCC 相之晶格常數與 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件相同。BCC 相產生原因除本研究所使用之鑄件為緩慢冷卻凝固，有較多之時間使 BCC 相析出外，本研究之 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金之成份元素，較一般學者經常研究之 FeCoNiCrCuAl_x($x=0\sim 2.0$) 高熵合金系統中缺少 FCC 相促進元素之 Cu，且同樣為 FCC 相促進元素之 Ni 亦減半，故在凝固過程較易形成 BCC 相。

圖 4-8(b) 為 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件經硬鉚熱循環 750°C 持溫 15 分鐘熱處理後之 X-Ray 繞射圖，其結構與鑄件同樣為 FCC 相+BCC 相雙相同存。由 X-Ray 繞射實驗中可知，Cu 及 Ni 元素為高熵合金重要之 FCC 相促進元素，此點與其他學者研究相符。

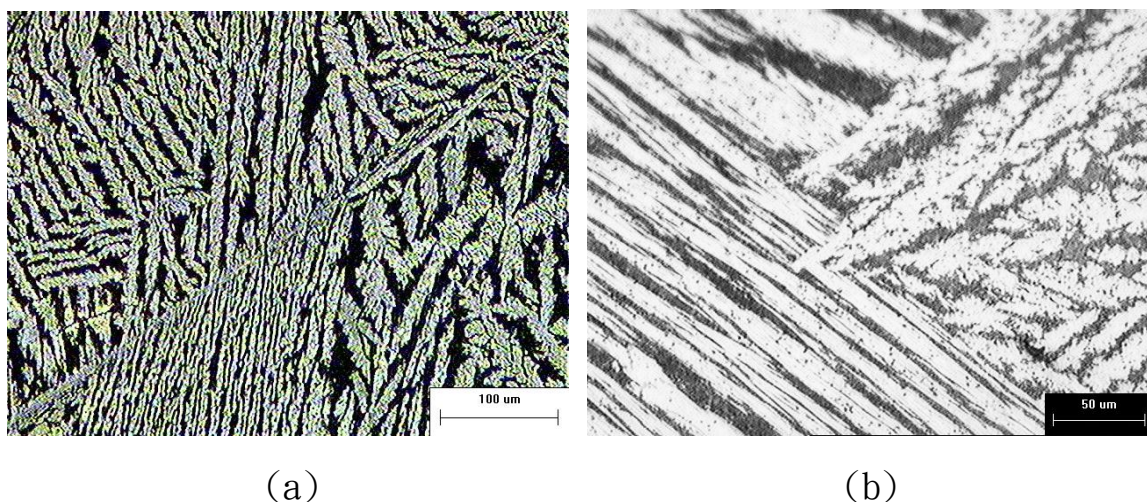
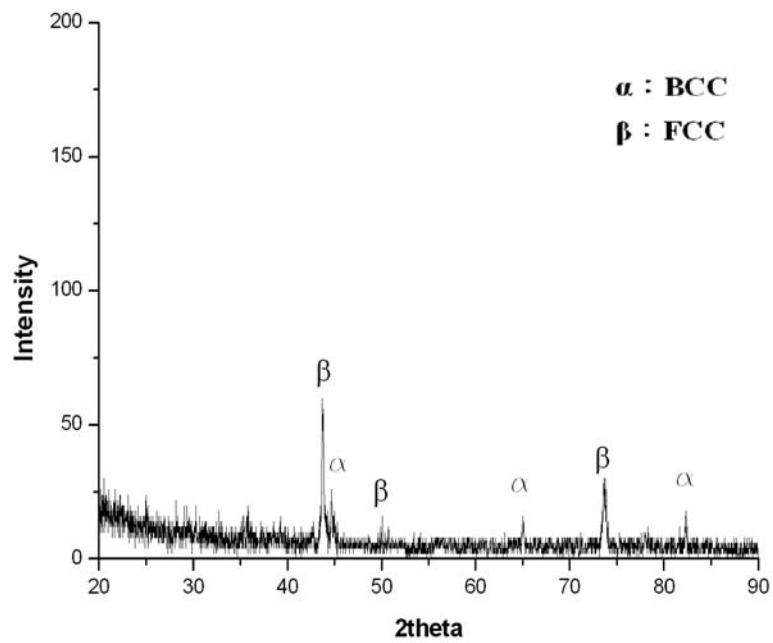
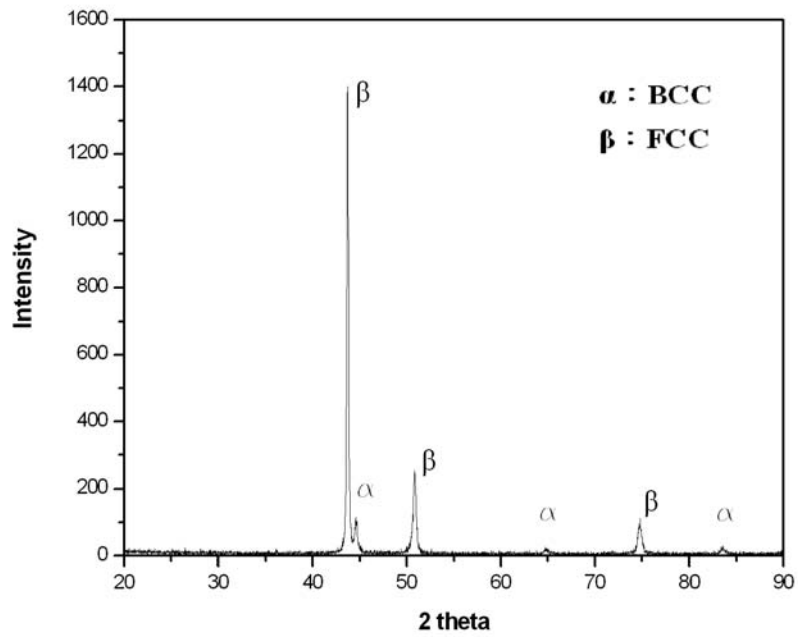


圖 4-7 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金金相照片(a)鑄造態；(b)熱處理



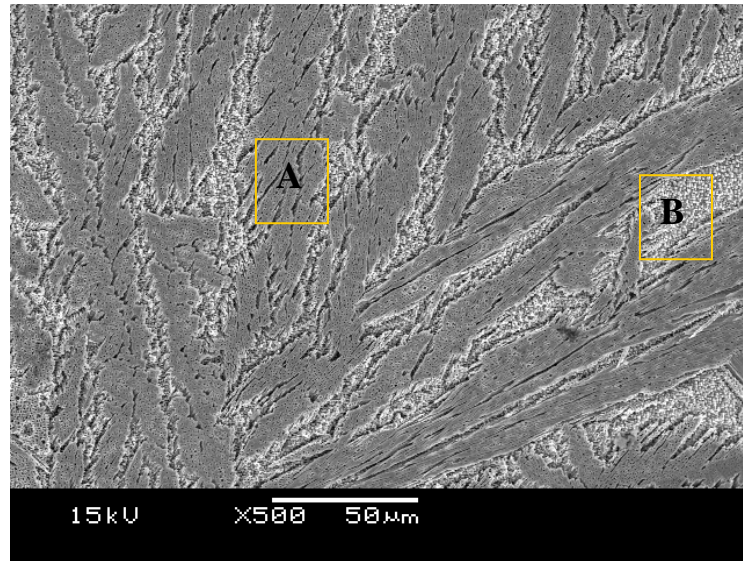
(b)

圖 4-8 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金 X-Ray 繞射圖(a)鑄造態；(b)熱處理

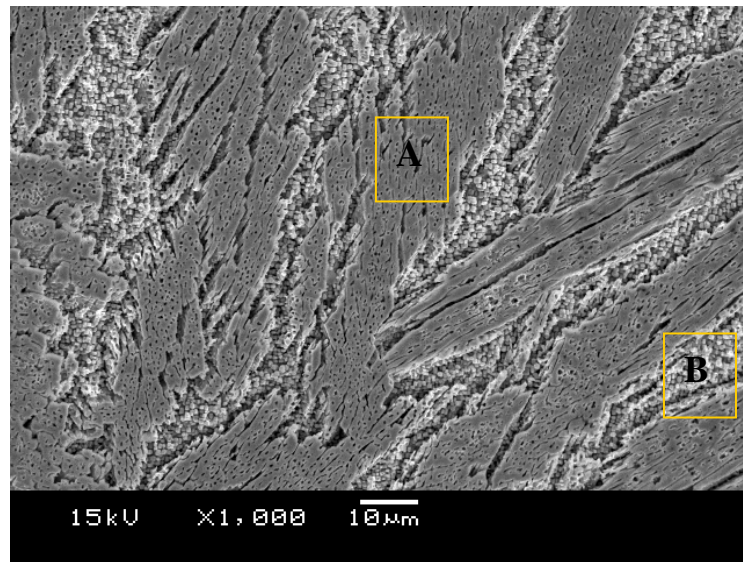
(3)SEM 及 EDS 微結構分析

圖 4-9 為 $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{CrAl}_{0.5}$ 高熵合金鑄造態之 SEM 照片，其鑄造態結構由樹枝相及樹枝間偏析相所組成，其樹枝間相則由微小顆粒所構成，經 EDS 成份分析(如表 4-6)可知樹枝間相為富 Al 相，而樹枝相中之 Al 含量則較少，此為鑄件在凝固過程中，高熔點元素 Cr、Co 及 Fe 元素優先凝固形成樹枝相，而 Al 元素熔點較低，故在冷卻過程中，較慢凝固而大量偏析於樹枝間相中。

圖 4-10 則為鑄件經熱處理後之 SEM 照片，與鑄造態同為樹枝相與樹枝間相同存，樹枝間相中之微小顆粒狀結構在經熱處理後有互相融合之現象，由表 4-7 之 EDS 分析結果可知，樹枝相及樹枝間相之 Al 元素含量差異較小，但仍以樹枝間相之 Al 含量為高，應為 750°C 熱處理對本研究之 $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{CrAl}_{0.5}$ 高熵合金鑄件具有使 Al 元素擴散之效果。



(a)

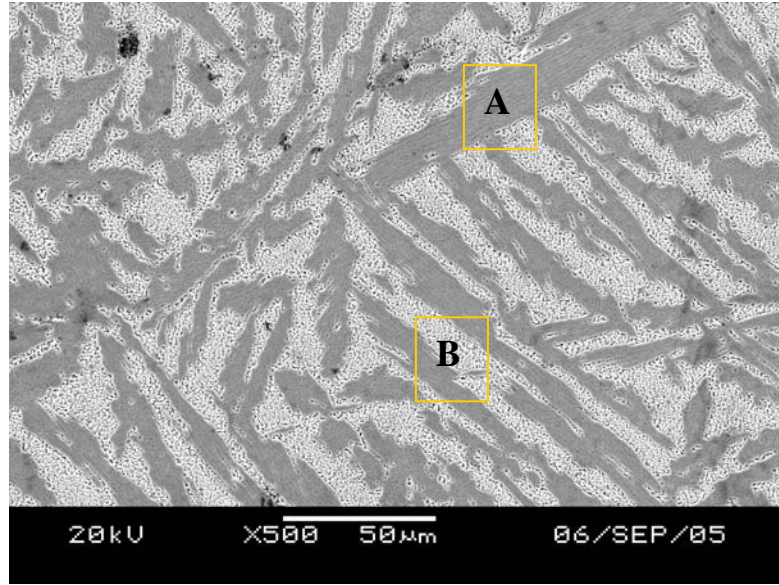


(b)

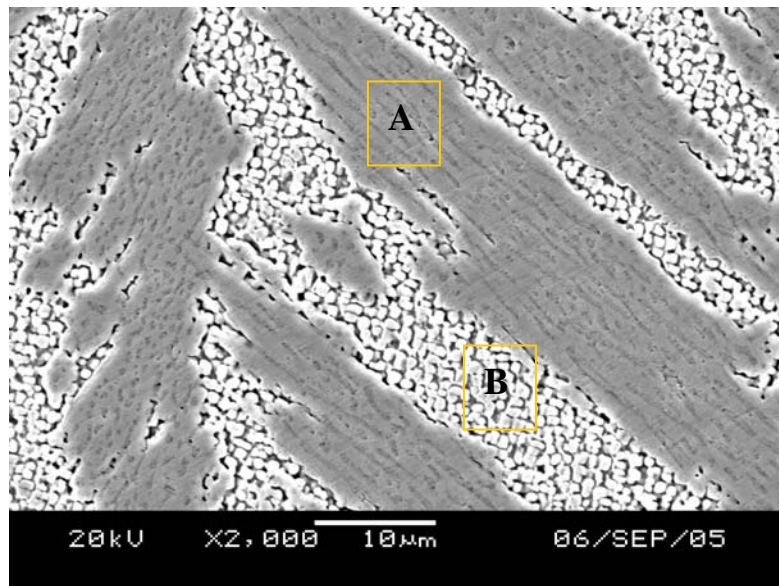
圖 4-9 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件 SEM 照片(a)500 倍；(b)1000 倍

表 4-6 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件 EDS 分析表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Al
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



(a)



(b)

圖 4-10 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件經熱處理後之 SEM 照片

(a)500 倍；(b)2000 倍

表 4-7 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件熱處理 EDS 分析表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Al
樹枝相 A	27.84	30.21	16.86	22.19	2.89
樹枝間相 B	25.72	28.16	16.79	24.76	4.57

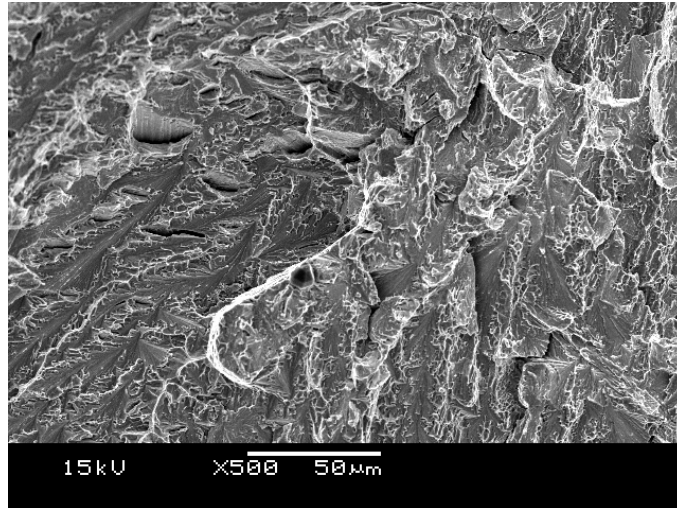
4.2.2 鑄件及受硬鋅熱循環熱處理之機械性質研究

本研究中進行 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件拉伸機械性質試驗，其結果如表 4-8 所示，由結果可以發現 FCC+BCC 雙相結構之高熵合金鑄件可以獲得良好之拉伸強度，以 SEM 觀察其拉伸破斷面，如圖 4-11 所示，其破斷結構以脆性劈裂結構為主，故其延伸率較拉伸破斷面呈現延性破斷之 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄件為差，延伸率僅 1.28%

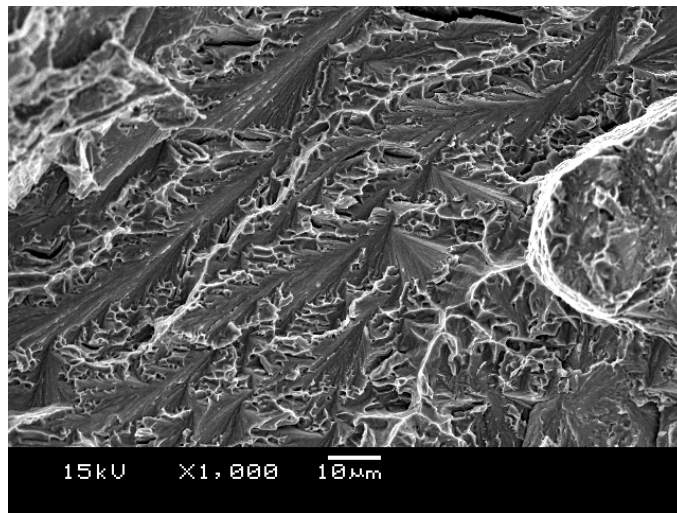
此外，以微硬度試驗比較 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件及熱處理後之硬度值，如圖 4-12 所示，鑄造態之硬度值平均為 Hv310，而經硬鋅熱循環 750℃ 持溫 15 分鐘熱處理後之硬度值平均為 Hv402，熱處理後之硬度值提昇近 30%，由此可知 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件除具有良好之抗高溫軟化效果外，於 750℃ 短時間持溫後爐冷，仍可獲得良好之析出強化效果

表 4-8 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件拉伸機械性質表

降伏強度 (kg/mm ²)	最大抗拉強度 (kg/mm ²)	延伸率(%)
49.5	70.8	1.28



(a)



(b)

圖 4-11 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件拉伸破斷面 SEM 照片

(a)500 率；(b)1000 率

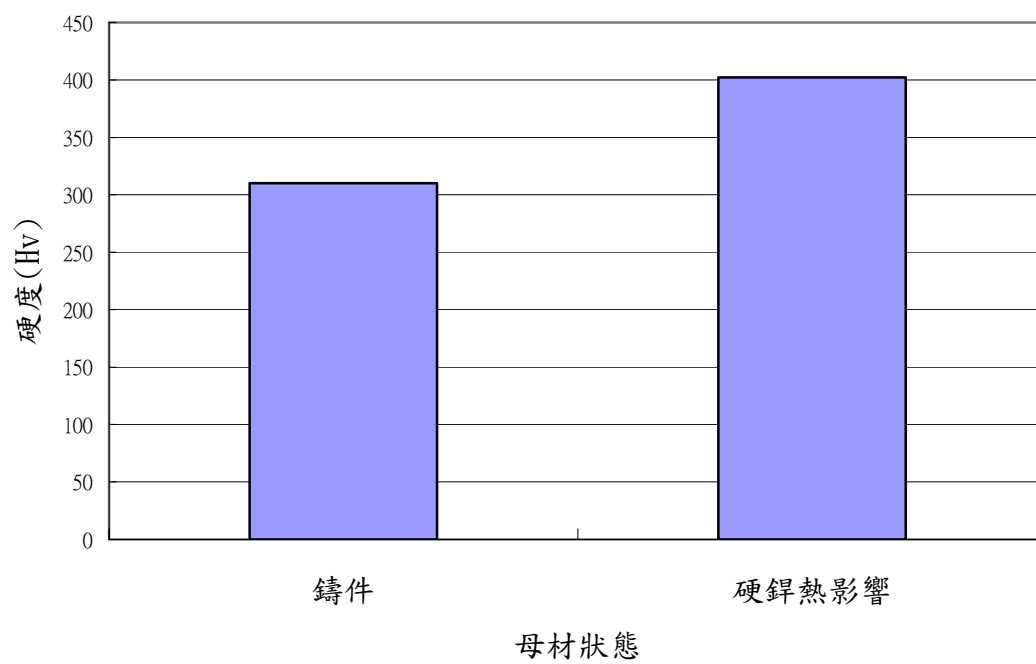


圖 4-12 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件及熱處理後硬度比較圖



4.3 銀基真空硬鋅微結構研究

4.3.1 銀基硬鋅填料金相觀察

研究中以 BAg-2 及 BAg-3 二種銀基硬鋅填料對 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件於 750°C 持溫 15 分鐘進行真空硬鋅，圖 4-13 為 BAg-2 硬鋅填料鋅片未硬鋅前之金相照片，其中顆粒狀組織為 Cu-Zn 組織，基地則為 Ag-Cd 成份所組成。圖 4-14 則為 BAg-3 硬鋅填料鋅片之金相照片，其基地組織與 BAg-2 硬鋅填料同為 Ag-Cd 相組織，而分散於基地中之組織則為 Cu-Zn-Ni 混合相。

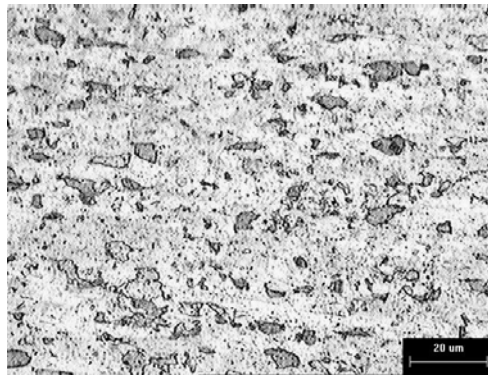


圖 4-13 BAg-2 硬鋅填料鋅片未硬鋅前之金相照片

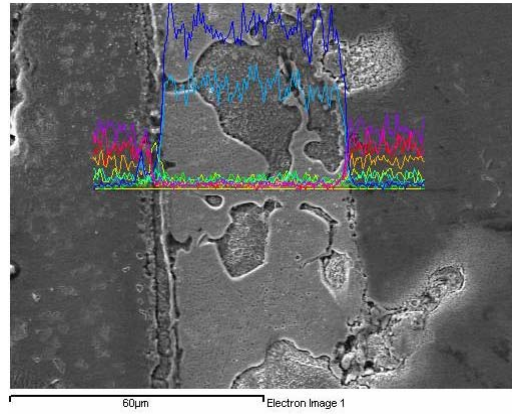


圖 4-14 BAg-3 硬鋅填料鋅片未硬鋅前之金相照片

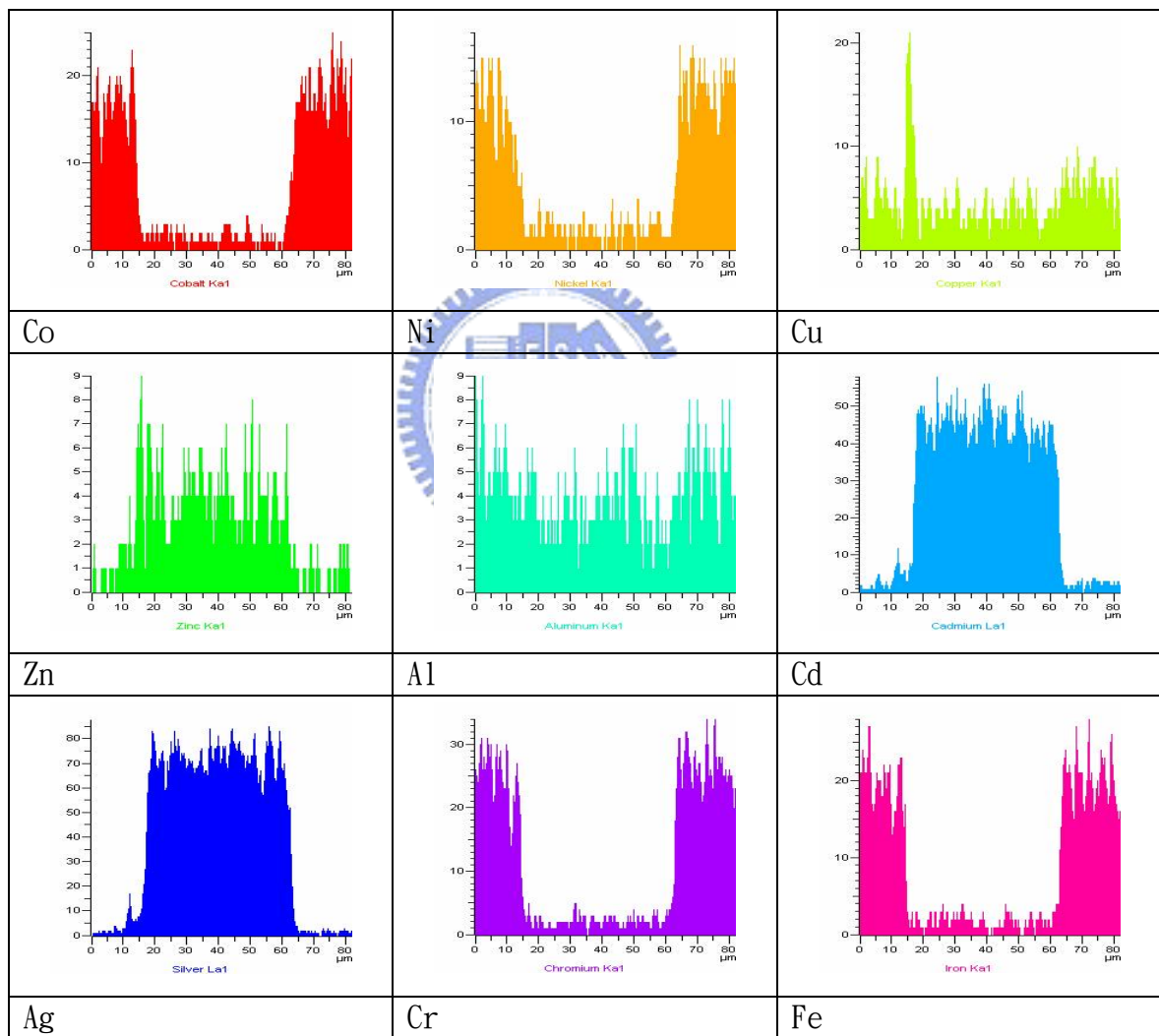
4.3.2 FeCoNiCrCuAl_{0.5}高熵合金鑄件硬鉚研究

研究中以 BAg-2 及 BAg-3 二種銀基硬鉚填料對 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金進行硬鉚實驗，圖 4-15 為以 BAg-2 填料硬鉚之鉚道 SEM 照片，由 EDS 成份分析可知基地組織為 Ag-Cd 合金，顆粒狀則為 Cu-Zn 合金，而在 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金與填料接合界面形成之帶狀組織亦以 Cu-Zn 合金為主，可知鉚料成份中之 Cu-Zn 與 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金親合性較佳，此外，以 BAg-2 填料真空硬鉚 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金無界面化合物產生，亦無明顯母材元素擴散或熔入現象。

圖 4-16 則為以 BAg-3 填料硬鉚之 SEM 照片，其中鉚道無樹枝狀組織，此為 BAg-3 填料金屬成份接近共晶組成，且此成份組成之過冷度較小所致，其基地相依 EDS 分析結果為 Ag-Cd 基地組織，而分散於基地中之顆粒狀化合物則為 Cu-Zn-Ni 之化合相，此外，在 EDS 成份分析中可知，FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金母材成份元素中 Fe、Ni、Cr、Co 在接合過程中熔入接合區域之交界處中，且交界處之填料成份以 Ag-Cd 基地組織為主。

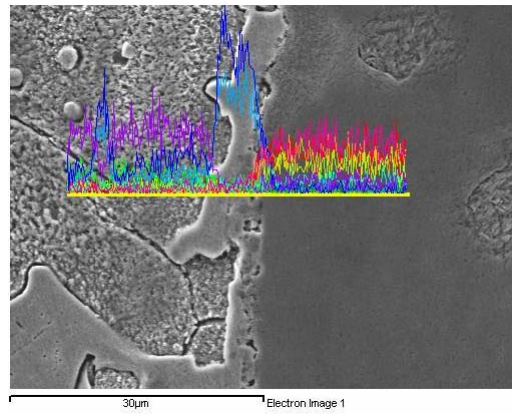


(a)

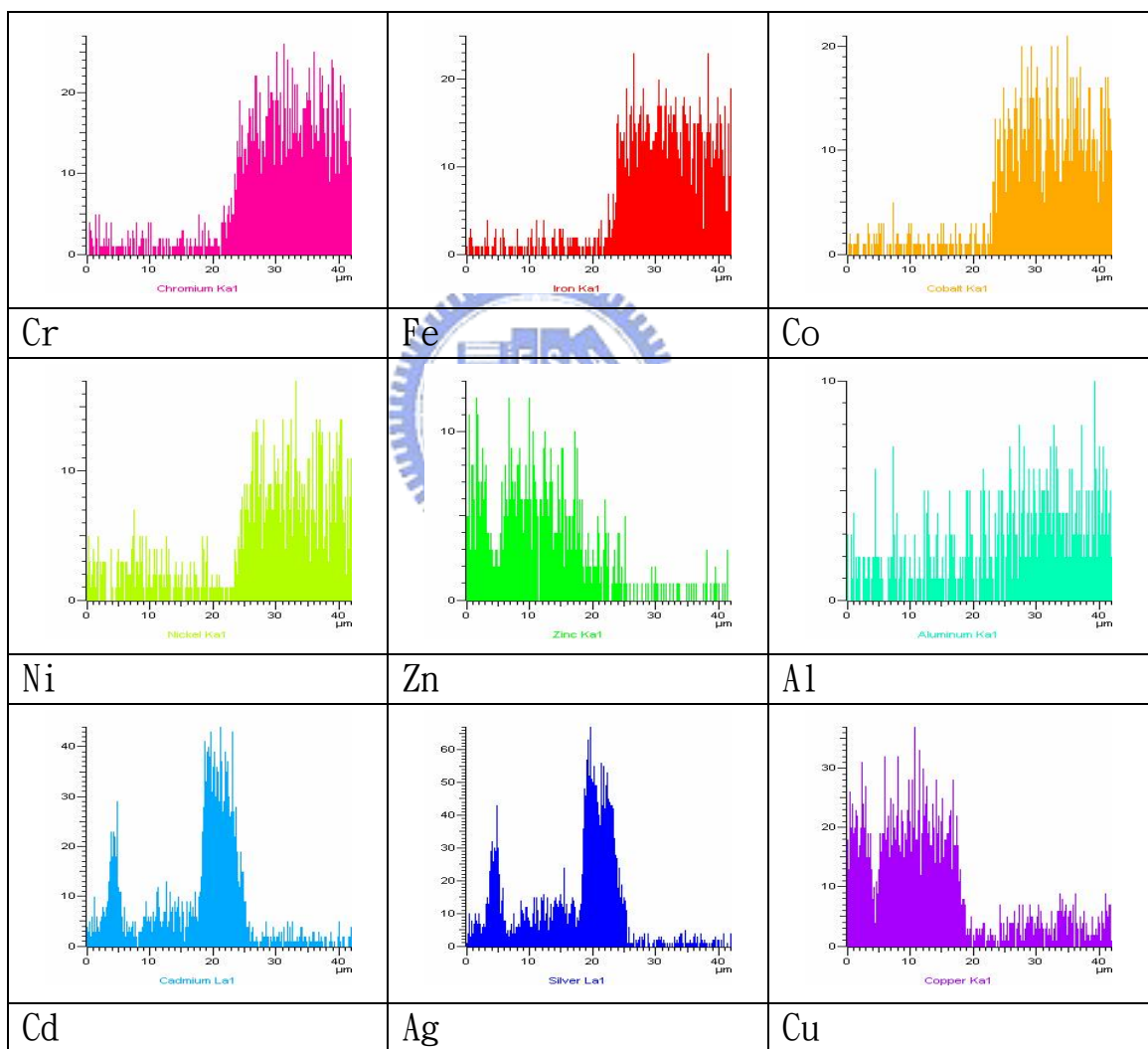


(b)

圖 4-15 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金 BAg-2 鋅料硬鋅鋅道(a)SEM 照片；(b)各元素 EDS 分析圖



(a)



(b)

圖 4-16 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金 Bag-3 鋅料硬鋅鋅道(a)SEM 照片；(b)各元素 EDS 分析圖

4.3.3 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件硬鉚研究

利用 SEM 及 EDS 對以 BAg-2 及 BAg-3 二種銀基硬鉚填料進行 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金硬鉚實驗之接合區域進行分析，由圖 4-17 之 BAg-2 填料硬鉚之鉚道 SEM 照片及 EDS 成份分析結果可知基地組織以 Ag-Cd 合金為主，顆粒狀則以 Cu-Zn 合金為主，而觀察在 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金與填料接合界面附近之成份分佈，以填料中之 Cu 及 Zn 元素為主，可知鉚料成份中之 Cu 及 Zn 與 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金親合性較佳，此外，以 BAg-2 填料真空硬鉚 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金無界面化合物產生，亦無明顯母材元素擴散或熔入現象。


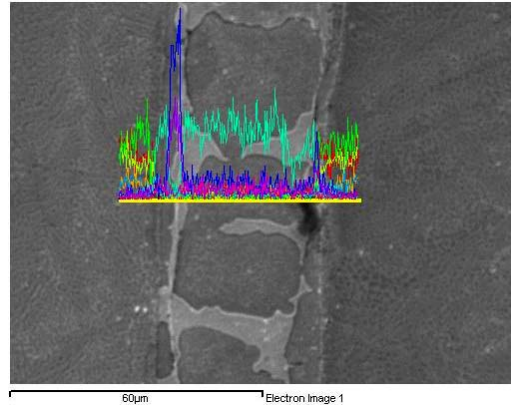
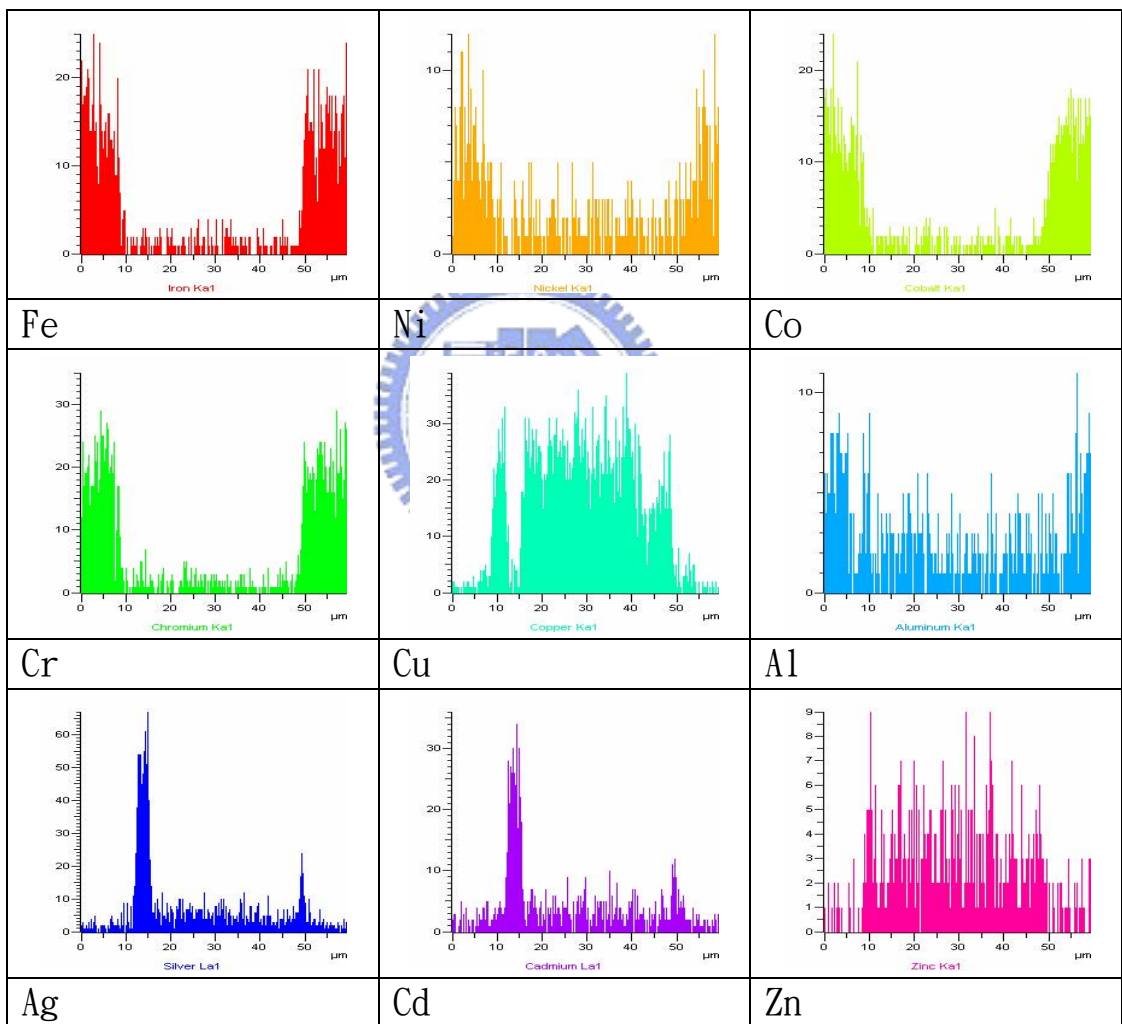


圖 4-18 則為以 BAg-3 填料硬鉚之 SEM 照片及 EDS 分析元素分佈狀態，其中基地相依 EDS 分析結果為 Ag-Cd 基地組織，而顆粒狀化合物則為 Cu-Zn-Ni 之化合相。觀察接合區域之成份分佈可知，接合區域與高熵合金母材介面附近有 Fe、Ni、Cr、Co 等元素熔入之現象，此點與 BAg-3 填料硬鉚 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金之結果相同，故可知 BAg-3 填料在硬鉚接合過程中易與含有 Fe、Ni、Cr、Co 等元素之高熵合金產生化合反應。此外，在接合區域之介面附近，填料成份分部無論是 BAg-2 或 BAg-3 均以 Cu-Zn 相組織為主，此點與 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金硬鉚時以 Ag-Cd 相為主有不同。

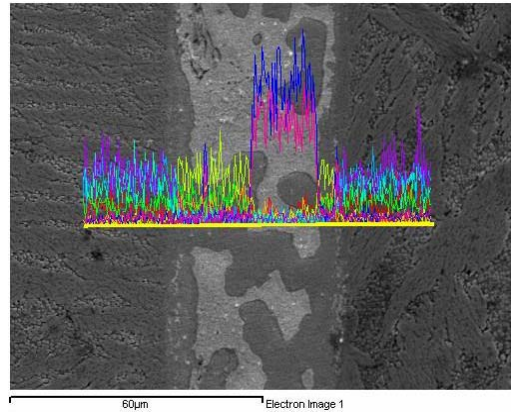


(a)

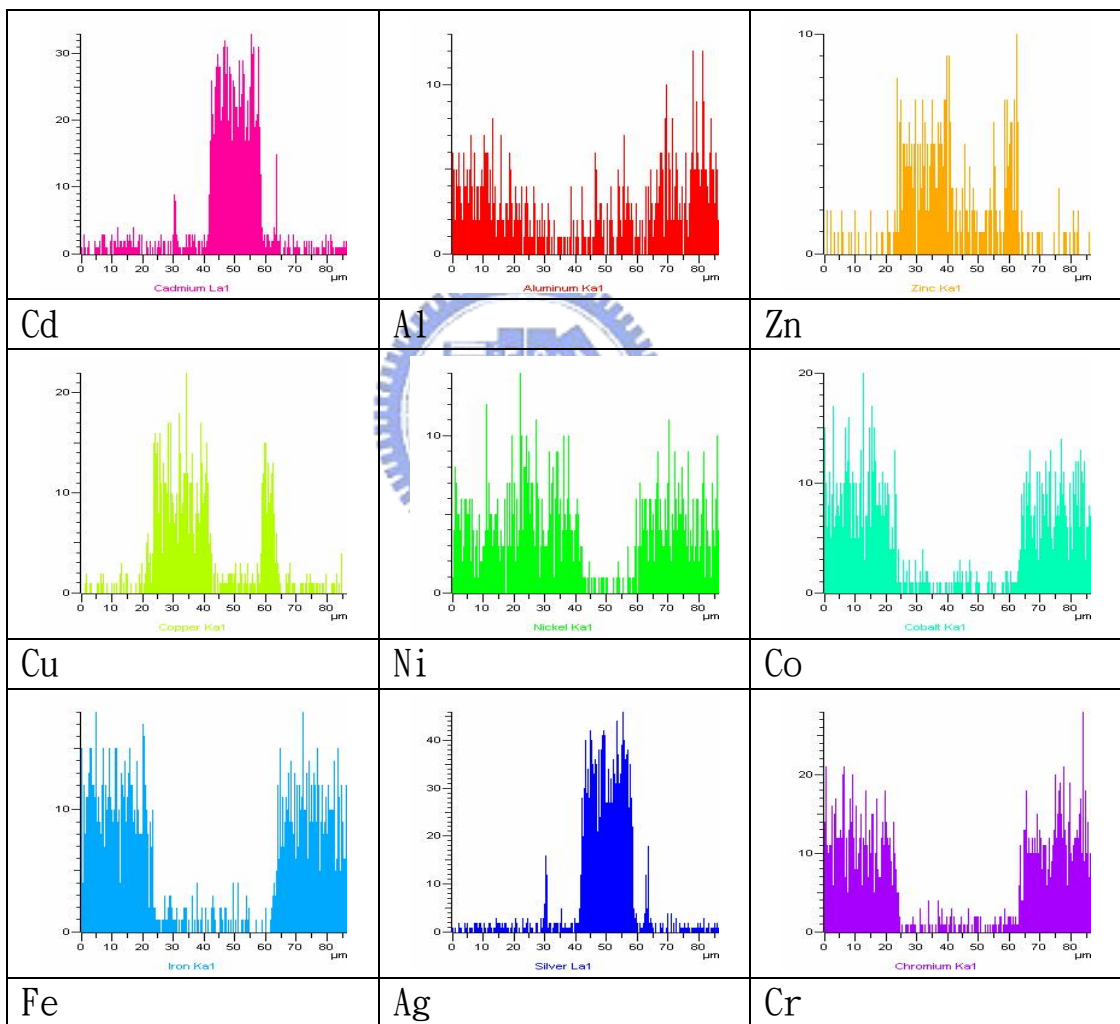


(b)

圖 4-17 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金 BAg-2 錫料硬錫錐道(a)SEM 照片；(b)各元素 EDS 分析圖



(a)



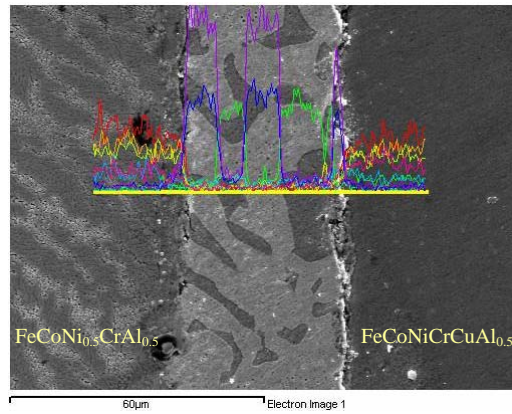
(b)

圖 4-18 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金 BAg-3 錫料硬錫錐道(a)SEM 照片；(b)各元素 EDS 分析圖

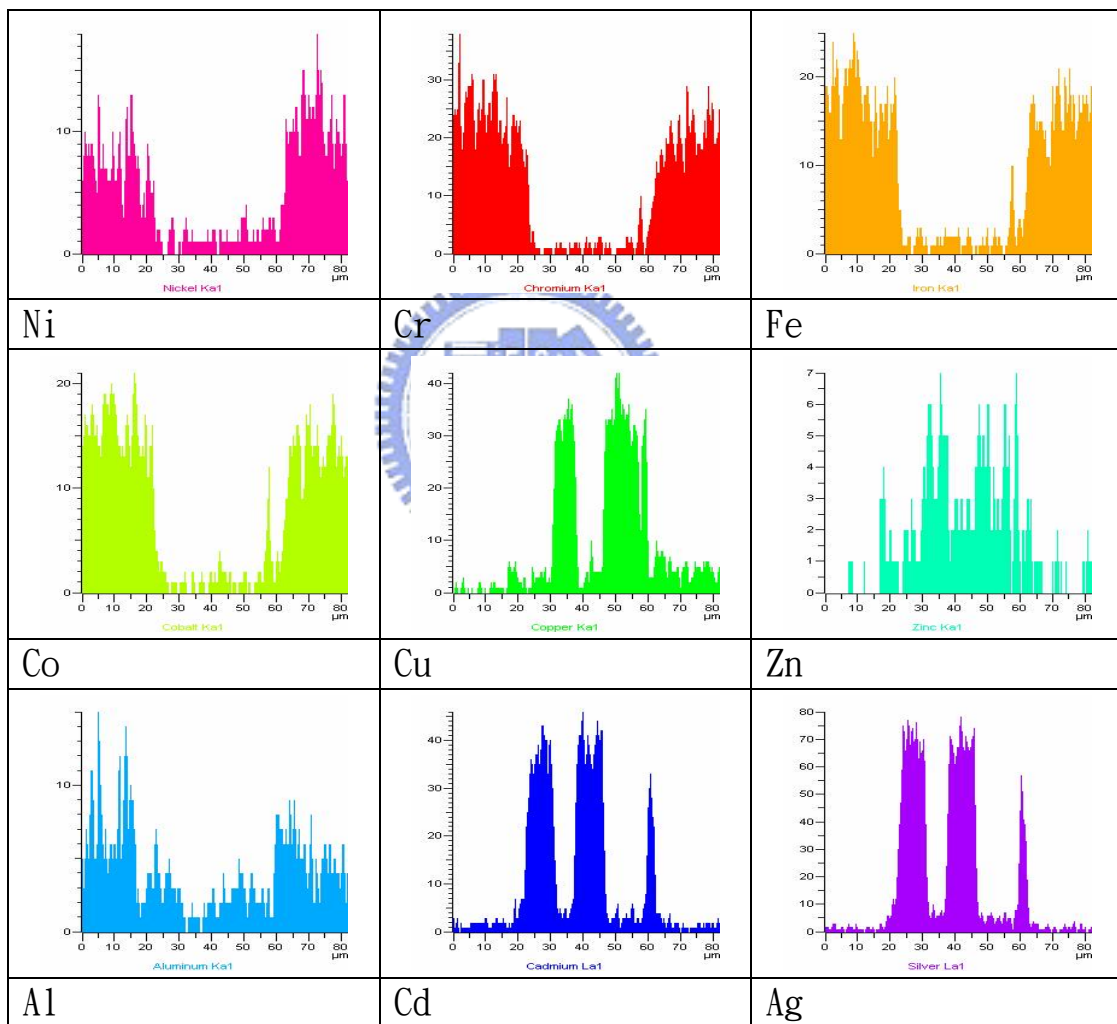
4.3.4 FeCoNiCrCuAl_{0.5}及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金異種硬鉚研究

本研究中除以 BAg-2 及 BAg-3 二種銀基硬鉚填料分別對 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件進行硬鉚試驗外，亦嘗試對此二種高熵合金進行異種硬鉚，以了解其中之差異。

圖 4-19 為以 BAg-2 鉚料進行異種硬鉚之 SEM 照片及 EDS 分析結果，其成份分佈狀態與單獨進行硬鉚之結果相似。而圖 4-20 則為以 BAg-3 鉚料進行異種硬鉚後之分析結果，由其接合區域成份分佈結果可以發現，FeCoNiCrCuAl_{0.5} 及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄件之成份均有明顯滲入接合區域之現象，此點與單一高熵合金母材進行硬鉚試驗之結果相符，而在 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金端之接合介面以高熵合金成份滲入 Ag-Cd 基地中為主，而在不含 Cu 成份之 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金端之接合介面則有明顯之鉚料中之 Cu 元素滲入現象。



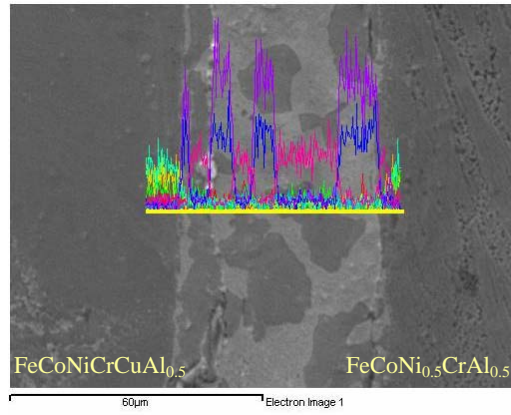
(a)



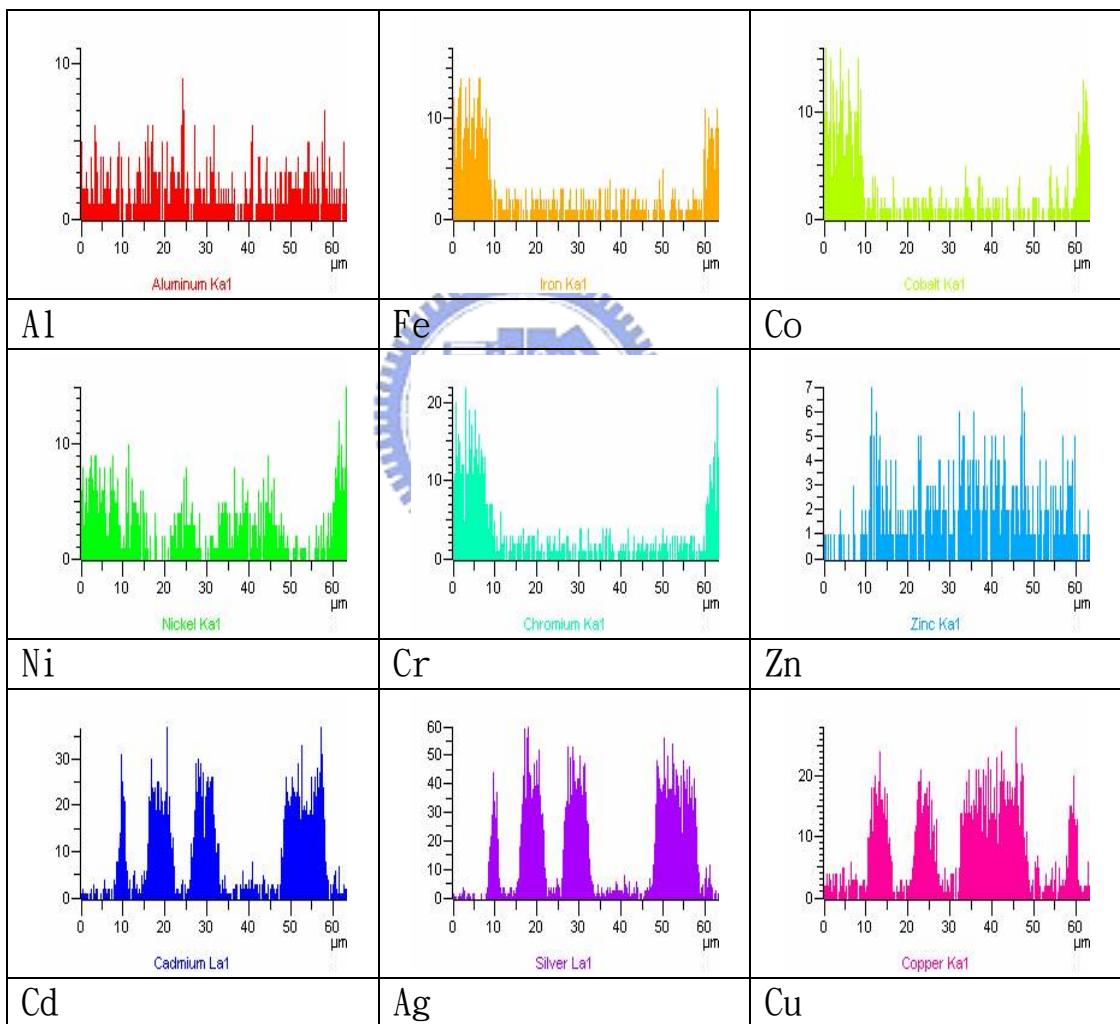
(b)

圖 4-19 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金 BAg-2 鋁料異種硬鋁

鋁道(a)SEM 照片；(b)各元素 EDS 分析圖



(a)



(b)

圖 4-20 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金 BAg-3 錫料異種硬錫

錫道(a)SEM 照片；(b)各元素 EDS 分析圖

五、結論

本研究主要為探討 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金以銀基填料進行硬鉚試驗後，對機械性質及顯微組織之影響，結論如下：

1. FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金鑄造態及經硬鉚後，Cu 元素大量偏析於樹枝間相中。其鑄件結構為 FCC 相及微量 BCC 相所組成，經硬鉚熱循環 750°C 持溫 15 分鐘熱處理後，基體有更多之 BCC 相析出。在機械性質方面，FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金經硬鉚熱循環處理後，無明顯析出硬化效果且無高溫軟化現象。
2. FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金鑄造態及經硬鉚後，Al 元素大量偏析於樹枝間相中。其鑄造態及經硬鉚後之結構均由 FCC 相及 BCC 相所組成。經 750°C 硬鉚熱循環處理 15 分鐘後之硬度值提昇近 30%，具有良好之析出強化效果。
3. 以 BAg-2 銀基填料真空硬鉚 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 及 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金，接合區域均無界面化合物產生，亦無明顯母材元素擴散或熔入現象。而以 BAg-3 銀基填料進行真空硬鉚，高熵合金母材成份元素中 Fe、Ni、Cr、Co 在接合過程中熔入接合區域之交界處中。
4. 以 BAg-2 或 BAg-3 銀基填料硬鉚 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金其接合區域之介面附近，填料成份分佈以 Ag-Cd 相組織為主，而以 FeCoNi_{0.5}CrAl_{0.5} 高熵合金硬鉚時則以 Cu-Zn 相為主。

六、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.
5. 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.
8. H. S. Chen, H. J. Leamy and C. E. Miller, , Annual Review of Materials Science, 10, 363-391, 1980.
9. 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. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 童重縉, "Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe 高熵合金變形結構與高溫特性之研", 國立清華大學材料科學工程研究所碩士論文, 2002.
19. H. B. Cary, Modern Welding Technology, Fourth Edition, Prentice Hall, 1998.
20. 周長彬、蔡丕椿、郭央謙 編著, 銲接學, 全華圖書公司, 1999。
21. R. G. Baker : Philos. Trans. R. Soc., A282, 207. 1976.
22. 潘家君, 鎳基超合金的銲接性, 機械月刊第 23 卷第 6 期, 頁 304-316, 1997
23. P. A. Kammer, K. Masubuchi, R. E. Monoe, "Cracking in High-Strength Steel Weldments—A Critical Review ", DMIC Report 197, Feb., 1964.
24. B. Hemsworth, T. Bohiszewski, N. F. Eaton, "Classification and Definition of High Temperature Welding Cracks in Alloys ", Metal Construction & Brit. W. J. 1(2), pp5-16. 1969.

25. F. Matsuda, "Hot Crack Susceptibility of Metal", Advances in Welding Metallurgy, JWS, pp.26-58, 1990.
26. R. Kume, H. Okabayashi, M. Amano, "Susceptibility to Underclad Cracking-combined Effects of Residual Strain and Heat-Affected Zone Ductility ", J. of Engineering Materials and Technology, 98(10), pp. 348-356.1976.
27. R. E. Dolby, G. G. Saunders, "Underclad Cracking in Nuclear Vessel Steel ", Metal Construction, PART 1-9(9), pp. 562-566.1977.
28. A. A. Bochvar, Z. A. Sidevskaya, "Failure of Castings Caused by Shrinkage Stresses During Crystallization, as Related to Cosition ", Izvest Akad, NAVK SSSR, Otcl. Teckhn, NAVK, No. 3.1947.
29. J. C. Borland, R. N. Younger, "Some Aspects of Cracking in Welded Cr-Ni Austenitic Steels ", British Welding J. 7(1), pp. 22-59.1960.
30. J. C. Borland, "Generalized Theory of Super-Solidus Cracking in Welds (and Casting)", British Welding J. Vol. 7, NO. 8, pp. 508-512. 1960.
31. K. E. Easterling, "Introduction to the Physical Metallurgy of welding ", Oxford, Boston: Butterworth Heinemann, 2nd ED., pp. 205.1992.
32. KOU. SINDO, "Welding Metallurgy", New York, John Wily & Sons, pp. 528-540~722-739.1987.