

# 國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

## 碩士論文

鐳後熱處理對Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub>高熵  
合金鐳件性能影響之研究

The Effect of Heat Treatment on the Properties  
of Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub>  
High-Entropy Alloys

研究生:葉延益

指導教授:周長彬 教授

中華民國 九十四 年 十一 月

銲後熱處理對Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub>高熵合金銲件性能影響之研究  
The Effect of Heat Treatment on the Properties of Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub>  
High-Entropy Alloys

研究生：葉延益

Student : An-Yih Yeh

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Pin Chou

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Automation and Precision Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Automation and Precision Engineering

November 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年十一月

# 國立交通大學

## 博碩士紙本論文著作權授權書

(提供授權人裝訂於全文電子檔授權書之次頁用)

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學工學院碩士在職專班精密與自動化工程學程 \_\_\_\_\_ 組，94 學年度第 一 學期取得碩士學位之論文。

論文題目：鐳後熱處理對Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-CO.1鐳件性能影響之研究

指導教授：周長彬

### ■ 同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學圖書館得以紙本收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

本論文為本人向經濟部智慧局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：\_\_\_\_\_，請將論文延至\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日再公開。

授權人：葉延益

親筆簽名：葉延益

中華民國 九十四年 十二月 六 日

# 國家圖書館 博碩士論文電子檔案上網授權書

(提供授權人裝訂於紙本論文本校授權書之後)

ID:GT009269502

本授權書所授權之論文為授權人在國立交通大學工學院碩士在職專班精密與自動化工程學程 94 學年度第二學期取得碩士學位之論文。

論文題目：鐳後熱處理對Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Alx-C0.1鐳件性能影響之研究

指導教授：周長彬

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文(含摘要)，非專屬、無償授權國家圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索 閱覽、下載或列印。

※ 讀者基於非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理

授權人：葉廷益

親筆簽名：葉廷益

民國94年12月6日

# 國立交通大學

## 論文口試委員會審定書

本校 工學院精密與自動化工程 學程碩士班 葉延益 君  
所提論文：

(中文) 鐳後熱處理對 Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub>

高熵合金鐳件性能影響之研究

(英文) The Effect of Heat Treatment on the Properties of

Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub>High-entropy alloys

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：

周志林

陳月祥  
李昇剛

鄭慶民

指導教授：

周志林

班主任：

李如海

中華民國九十四年十一月二十八日

# 鐳後熱處理對 Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件性能影響之研究

學 生: 葉延益

指導教授: 周長彬 教授

國立交通大學工學院精密與自動化工程學程 碩士班

## 摘要

[ 本研究主要係以 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件進行一系列鐳後熱處理研究，探討其機械性質與顯微組織 ]，實驗方法包括 TIG 鐳接，真空熱處理，金相顯微組織觀察，微硬度試驗及成份分析等。

實驗結果顯示，Al 含量具有提升 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件及鐳件室溫強化能力，高熵合金硬度隨 Al 含量增加而提升。此外，800~1000°C 熱處理 0.5~8 小時後空冷，對 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件具有過時效或均質化效果。

整體而言，FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件，於 800~1000°C 持溫 0.5~8 小時熱處理空冷後，仍可維持一定硬度。

# The Effect of Heat Treatment on the Properties of

Fe-Co-Ni-Cr-Cu-Al<sub>x</sub>-C<sub>0.1</sub>

## High-Entropy Alloys

Student: An-Yih Yeh

Advisor: Dr. Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University



This study was aimed at the investigation of the effect of postweld heat treatment on the mechanical properties and microstructures of Gas Tungsten Arc Welding (GTAW or TIG) weldments of newly developed high-entropy alloys. The alloys used were three casting alloys of FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub>, where  $x = 0, 0.5, 1.0$ .

A series experiments included TIG welding, microhardness measurements, metallography, SEM and EDS analysis were conducted in this investigation.

The experimental results show that the aluminum addition can effectively increase the hardness at room temperature. At higher temperatures, the effect of precipitation strengthening can be appeared .

The heat treatments of 800°C - 1000°C for 0.5 - 8 hours can give better annealing and homogenous results. Therefore, these new alloys are good candidates for high temperature application.

## 誌 謝

在這攻讀碩士的期間，首先要感謝的是周長彬老師，由衷感謝老師在這期間的教導與關心，老師對人很親切，做人處世的態度讓我們很尊敬，總是笑口常開，教學時也十分認真負責，是一位很難得的好老師。

再來要感謝林國書博士學長，不管是論文實驗規劃、論文實驗的操作、實驗結果分析討論以及論文的撰寫上，給予許多的指導與幫助，學長待人很親切，是一位很照顧學弟的好學長，真的由衷感謝學長的幫助與指導。

感謝論文計畫口試委員李義剛博士、蘇程裕教授、曾光宏博士，對於論文計畫書內容的指正與實驗的建議。感謝論文口試委員鄭慶民教授、李義剛博士、陳明祥教授等的指教，感謝他們對於論文的指正與評論，使論文能修正缺失。

最後感謝我的父母、太太、三個小孩、大弟的支持，讓我能順利完成碩士學業。

## 目錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
誌謝 .....	iii
目錄 .....	iv
表目錄 .....	vii
圖目錄 .....	viii
一、前言 .....	1
1.1 研究動機 .....	1
1.2 研究目的 .....	3
二、文獻回顧 .....	4
2.1 研究背景 .....	4
2.2 高熵合金的定義 .....	5
2.3 高熵合金的特點 .....	6
2.4 合金元素對高熵合金性質的影響 .....	8
2.5 高熵合金熱處理研究 .....	11
2.6 高熵合金銲接性質研究 .....	11
2.7 TIG銲接紹 .....	12
2.7.1 銲接電弧之構 .....	13
2.7.2 電壓—電流之靜特性 .....	15

2.7.3	G T A W 銲接法	16
2.7.4	銲接參數	18
三、	研究方法與步驟	20
3.1	實驗流程	20
3.2	實驗材	21
3.2.1	銲接母材(basemetal)	21
3.3	實驗步驟	21
3.3.1	T I G 銲接	21
3.3.2	熱處理	23
3.3.3	微硬度量測	23
3.3.4	金相顯微組織觀察	24
3.3.5	E D S 元素分析	25
四、	結果與討論	26
4.1	FeCoNiCrCuAl <sub>x</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件顯微組織研究	26
4.2	熱處理對 FeCoNiCrCuAl <sub>x</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件之影響研究	31
4.2.1	熱處理對 FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件之影響	31
4.2.2	Al 含量對 FeCoNiCrCuAl <sub>x</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件性質之影響	37
4.3	FeCoNiCrCuAl <sub>x</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金銲件研究	40
4.3.1	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金銲件研究	40

4.3.2 FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鍍件研究·····	42
4.3.3 FeCoNiCrCuAlC <sub>0.1</sub> 高熵合金鍍件研究·····	44
4.4 熱處理對 FeCoNiCrCuAl <sub>x</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鍍件之影響·····	46
4.4.1 FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鍍件·····	46
4.4.2 FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鍍件·····	56
4.4.3 FeCoNiCrCuAlC <sub>0.1</sub> 高熵合金鍍件·····	66
4.4.4 Al 含量對 FeCoNiCrCuAl <sub>x</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鍍道性質之影響·····	76
五、結論·····	78
參考文獻·····	79



## 表目錄

表 2-1	G T A W 電流型式及特性	19
表 3-1	$\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鑄件編號及組成成份(at%)	21
表 3-2	高熵合金銲接參數表	22
表 3-3	銲件熱處理實驗參數表	23
表 4-1	$\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$ 高熵合金成份設計與 EDS 量測值比較表	27
表 4-2	$\text{FeCoNiCrCuC}_{0.1}$ 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)	28
表 4-3	$\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)	29
表 4-4	$\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$ 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)	30



## 圖目錄

圖 2-1	不同 Al 含量合金之硬度值 .....	9
圖 2-2	不同 Al 含量高熵合金之降伏強度(低應變速率) .....	10
圖 2-3	不同 Al 含量高熵合金之降伏強度(高應變速率) .....	10
圖 2-4	熔極式電弧銲接 .....	13
圖 2-5	非熔極式電弧銲接 .....	13
圖 2-6	惰氣鎢極電弧銲之電弧結構與電壓降的關係 .....	14
圖 2-7	電壓-電流的靜特性曲線 .....	15
圖 2-8	G T A W 銲槍示意圖 .....	17
圖 3-1	實驗流程圖 .....	20
圖 3-2	銲接母材尺寸示意 .....	22
圖 3-3	微硬度量測試驗(Matsuzawa MHT-1) .....	24
圖 3-4	微硬度試驗量測試示意圖 .....	24
圖 3-5	金相組織觀察位置示意圖 .....	25
圖 4-1	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片 .....	28
圖 4-2	FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片 .....	29
圖 4-3	FeCoNiCrCuAlC <sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片 .....	30
圖 4-4	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片 .....	33
圖 4-5	FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片 .....	34

圖 4-6	FeCoNiCrCuAlC <sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片	35
圖 4-7	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件熱處理硬度變化圖	36
圖 4-8	FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件熱處理硬度變化圖	36
圖 4-9	FeCoNiCrCuAlC <sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件熱處理硬度變化圖	37
圖 4-10	不同 Al 含量之 FeCoNiCrCuAl <sub>x</sub> C <sub>0.1</sub> 母材硬度比較圖	39
圖 4-11	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件金相照片	41
圖 4-12	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件硬度分佈圖	41
圖 4-13	FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件金相照	43
圖 4-14	FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件硬度分佈圖	43
圖 4-15	FeCoNiCrCuAlC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件金相照片	45
圖 4-16	FeCoNiCrCuAlC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件硬度分佈圖	45
圖 4-17	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 800°C 熱處理硬度變化圖	49
圖 4-18	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 800°C 熱處理金相圖	50
圖 4-19	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁道 SEM 照片	51
圖 4-20	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 900°C 熱處理硬度變化圖	52
圖 4-21	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 900°C 熱處理金相圖	53
圖 4-22	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 1000°C 熱處理硬度變化圖	54
圖 4-23	FeCoNiCrCuC <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 1000°C 熱處理金相圖	55
圖 4-24	FeCoNiCrCuAl <sub>0.5</sub> C <sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 800°C 熱處理硬度圖	59

圖 4-25 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $800^{\circ}\text{C}$ 熱處理金相圖	……60
圖 4-26 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鉚道 SEM 照片	……61
圖 4-27 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $900^{\circ}\text{C}$ 熱處理硬度圖	……62
圖 4-28 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $900^{\circ}\text{C}$ 熱處理金相圖	……63
圖 4-29 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $1000^{\circ}\text{C}$ 熱處理硬度圖	…64
圖 4-30 $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $1000^{\circ}\text{C}$ 熱處理金相圖	…65
圖 4-31 $\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $800^{\circ}\text{C}$ 熱處理硬度變化圖	69
圖 4-32 $\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $800^{\circ}\text{C}$ 熱處理金相圖	……70
圖 4-33 $\text{FeCoNiCrCuAlC}_0$ 高熵合金鉚道 SEM 照片	……71
圖 4-34 $\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $900^{\circ}\text{C}$ 熱處理硬度變化圖	72
圖 4-35 $\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $900^{\circ}\text{C}$ 熱處理金相圖	……73
圖 4-36 $\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $1000^{\circ}\text{C}$ 熱處理硬度圖	…74
圖 4-37 $\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$ 高熵合金鉚件經 $1000^{\circ}\text{C}$ 熱處理金相圖	……75
圖 4-38 $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$ 鉚道硬度比較圖	……77

# 一、前言

## 1.1 研究動機

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，因此，葉氏〔14〕發展高熵合金新觀念，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。此外，多元高熵合金很容易生成奈米結構，因而有獨特而多元的力學、化學、磁光電等物理性質。



高熵合金如同傳統合金一樣，可採用鑄造法、鍛造法、粉末冶金法、噴塗法及鍍膜製程來製作塊材、厚膜、或薄膜。不但自由度大，而且各有特性，各有不同的應用。例如利用其高硬度、高彈性，可用作高爾夫球桿頭；利用其高硬度、高加工硬化、耐磨、耐蝕及耐溫性，可用於低溫高溫的工具、模具、製具、各種構件的硬面以及化工廠、電路板廠、IC 廠、船艦管件、推進葉片等；利用其非晶質及奈米之鐵磁性薄膜可用於高頻磁心、高頻通訊薄膜；利用其硬度及剛性可作為微機電的元件。發現新的學理或有用的材料，就是對人類的貢獻。高熵合金的研究是前瞻性化的，提供許多新的研究機會，由於其應用潛力多元化，面對的產業類別也多元化,因此

合金工業的升級及高科技產業的精進也將有高熵合金發揮的空間。除應用其機械特性外，配合化學特性、物理特性(機、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、耐溫、耐蝕工具、模具、刀具、機件、爐件。
- (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、焚化爐、熱交換器及高溫爐之材料。
- (6)儲氫材料。
- (7)微機電材料。
- (8)高頻磁心、高頻通訊薄膜。
- (9)精密量測之高強度低膨脹材料。
- (10)塗層、耐火骨架等各種相關產業。



銲接為現今工業常用之接合方式，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，因此，在各種機

械、化學、物理特性以及製造加工方式，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後熱處理進行一系列實驗與結果探討，期望藉由此研究，促進高熵合金之實務應用。

## 1.2 研究目的

本研究係探討熱處理對高熵合金鑄件及銲件機械性質與顯微組織之影響，作為未來實務應用之參考，主要研究項目如下：

1. 高熵合金鑄件及銲件之熱處理參數研究。
2. 鋁含量對  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金機械性質及組織的影響。
3.  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金銲件機械性質與微觀組織之關係探討。
4. 熱處理對高熵合金鑄件及銲件機械性質與微觀組織之影響。

## 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、加拿大、法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。傳統合金的單一主元素都至少在 50at% 以上，高熵合金則顛覆此一傳統合金觀念〔14〕，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 35at %。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。高熵合金此一突破性「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  $\Delta S$  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  $\Delta H_s$  對  $\Delta H$  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，其固溶強化 (solution strengthening) 效應極佳，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 (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) 就電化學而言；多元高熵合金中某些元素如 Al、Ti、Cr、Ni 等易形成緻密氧化膜以及此合金具有非晶質、微晶、低自由能等因素，皆有助於產生極佳耐蝕性。
- (7) 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。

## 2.4 合金元素對高熵合金性質的影響 [15-19]

- (1) 合金的硬度與所含元素種類有關。含 Cu 多元合金硬度最低，含 Al 及含 Mo 多元合金則硬度較高。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 [16]。
- (2) 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]。

(3) 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。

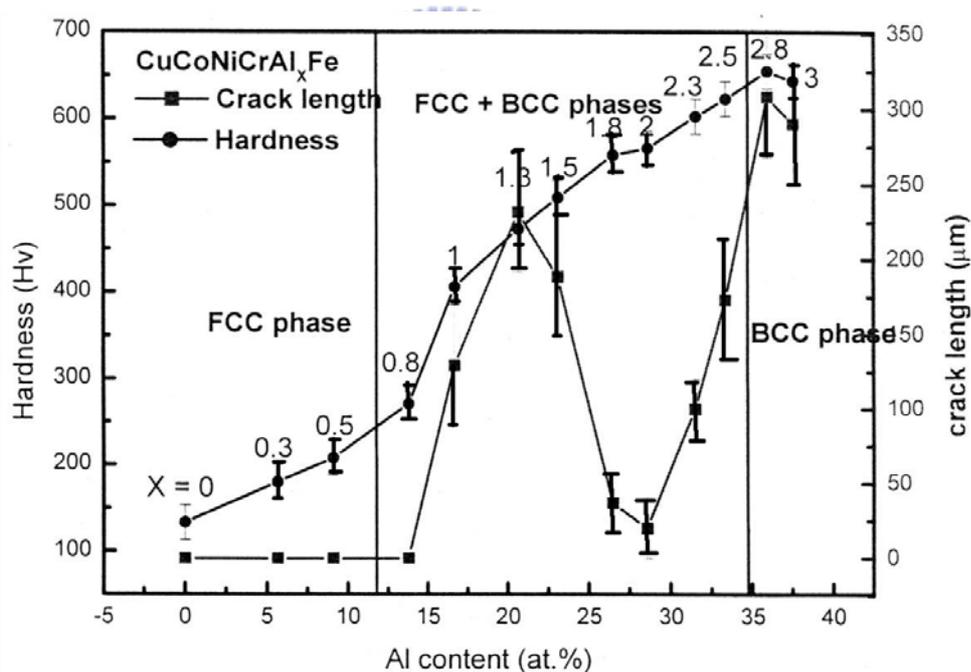


圖 2-1 不同 Al 含量合金之硬度值 [19]

(4) CuCoNiCrAl<sub>0.5</sub>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 CuCoNiCrAl<sub>2</sub>Fe 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 ]。圖 2-3 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 含量越高者，其強度越高，但隨著溫度增加，Al 含量高者強度降低幅度亦較大。

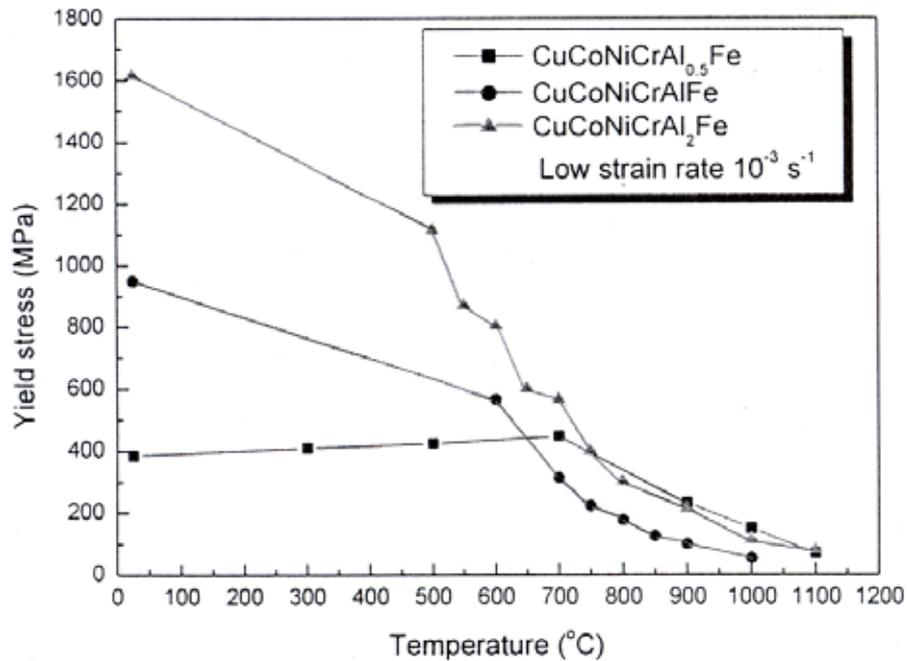


圖 2-2 不同 Al 含量高熵合金之降伏強度與溫度之關係(低應變速率) [ 19 ]

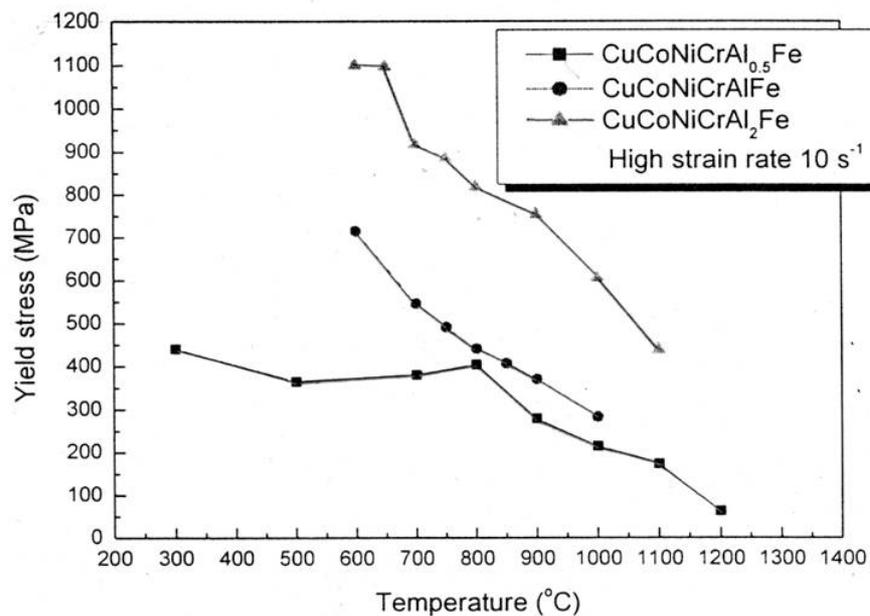


圖 2-3 不同 Al 含量高熵合金之降伏強度與溫度之關係(高應變速率) [ 19 ]

## 2.5 高熵合金熱處理研究〔20〕

蔡氏等人對高熵合金鍛件及鑄件熱處理研究結果如下：

- (1) FeCoNiCrCu 及 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub> 高熵合金鑄件在 700°C 有最佳之析出硬化現象，且合金中含鋁量愈高愈不易過時效，析出相為 BCC 結構。
- (2) 700°C 熱鍛之高熵合金需以 900°C，10 小時以上退火處理方能充分消除加工硬化，此與合金中多元素擴散慢有關。
- (3) 50% 冷軋加工之高熵合金，在 900°C 退火處理須 5 小時以上方能消除加工硬化。
- (4) 隨加工量增加，樹枝狀中產生之針狀結構愈緻密，在 900°C 退火處理後，此針狀結構逐漸消失，被粗大結構取代。



## 2.6 高熵合金銲接性質研究〔23-24〕

本實驗室自近年來，對高熵合金之銲接性能進行多項研究，獲致下列研究成果：

- (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 不銹鋼等三種銲條，對於 304 不銹鋼與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，可獲得良好之銲件強度，超合金 718 銲條銲接高熵合金可獲得最佳伸長率。
- (3) 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  $\text{FeCoNi}_2\text{CrAl}_{0.5}\text{MnC}_{0.1}$  高熵合金鉚件之伸長率為最佳，其次為  $\text{FeCoNiCrCuAlC}_{0.1}$  高熵合金鉚件，以  $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$  高熵合金鉚件之伸長率最差。

(4)  $\text{FeCoNiCrCu}$ 、 $\text{FeCoNiCrCuC}_{0.1}$ 、 $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{CrAl}_{0.5}$  高熵合金鉚件之熱影響區部份，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) 以高熵合金鉚條以及超合金 230、718 鉚條對高熵合金及 304 不銹鋼進行異種鉚接，以高熵合金鉚條施鉚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鉚條對 304 不銹鋼進行異種鉚接，其鉚件之抗拉強度優於 304 不銹鋼。

## 2.7 TIG 鉚接介紹 [ 21-22 ]

電弧鉚接(arc welding)的最初方法是使用碳棒作為電極，當二支碳棒接上適當電源(最初使用直流電源)，連接於負極之碳棒，稱為陰極(cathode)，連接於正極之碳棒稱為陽極(anode)；當兩極接觸後立即分離，在兩極間之空氣被電離而產生光束即稱之為電弧(arc)，電弧之溫度可達  $3000^{\circ}\text{C}$  以上，可將兩鉚件之接合部及填充料熔化而接合，後來經過改良而有各種電弧鉚法的發明，然其原理都是一樣的，其示意圖如圖 2-4 及 2-5 所示，電弧可視為在具有一定電壓的兩電極間或電極與工件間在氣體介質中產生強烈且持久之放電現象。換言之，電弧是一種可以控制的「局部氣體長時間穩定之

導電現象」。值得注意的是，由於電弧在放電或導電的過程中，除了會產生大量的熱能外，同時亦會形成強烈的弧光，因此在進行銲接工作時必須要注意銲接電弧的高溫與強光危害。

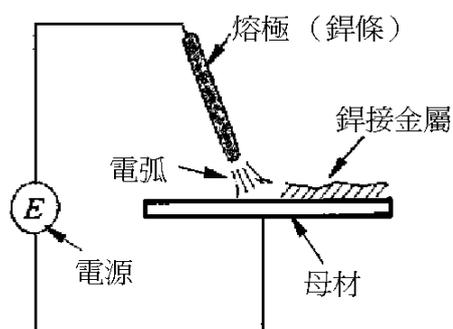


圖 2-4 熔極式電弧銲接[22]

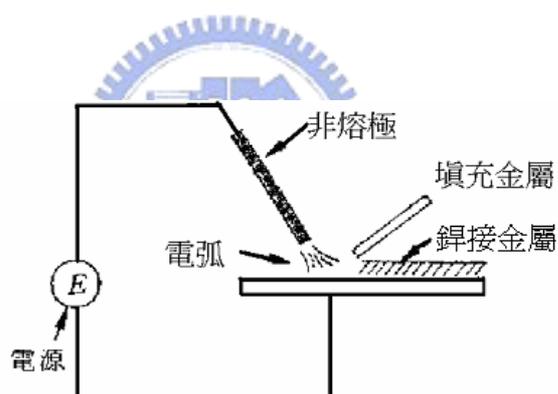


圖 2-5 非熔極式電弧銲接[22]

### 2.7.1 銲接電弧之結構

如圖 2-6 所示，為一惰氣鎢極電弧銲之電弧結構與電壓降的關係圖。由圖中可明顯得知銲接電弧之結構主要可分為陰極區(cathode zone)、弧柱區(arc column zone)及陽極區(anode zone)等三大部分，茲將其重要特性簡述如下[21，22]：

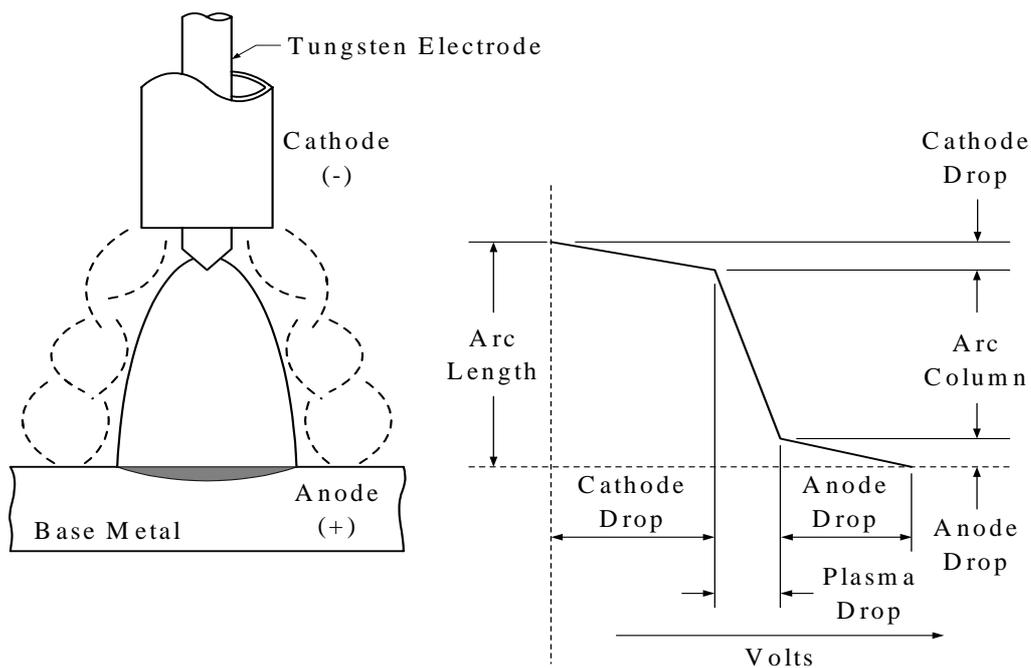


圖 2-6 惰氣鎢極電弧銲之電弧結構與電壓降的關係[21]

### (1) 陰極區

此區域的範圍約為  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  cm 左右。由於陰極區之帶電離子呈不均勻的分佈狀態，因此會形成一陡峭的電壓降，此稱為陰極壓降(cathode drop)。

### (2) 弧柱區

此區域介於陰極區與陽極區之間。一般所稱的電弧長度(arc length)其實就是指弧柱長度。由於弧柱區之帶電離子呈均勻的分佈狀態，因此會形成一趨於線性的電壓降，此稱為電漿壓降(plasma drop)。

### (3) 陽極區

此區域的範圍約為  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  cm 左右。由於陽極區(工件)之帶電離子亦呈不均勻的分佈狀態，因此也會形成一陡峭的電壓降，此稱為陽極壓降

(anode drop)。

存在於兩電極間或電極與工件間的電壓降特稱為電弧電壓 (arc voltage)。其中，電弧電壓即為陰極壓降、電漿壓降及陽極壓降三者之總合電壓降。值得一提的是，當電極或銲條材料、電源種類、電流極性及保護氣體等皆維持定值的情況下，電弧電壓值的高低主要係決定於電弧長度的大小(亦即當電弧長度增加時其電弧電壓值將會隨之提高；反之當電弧長度縮短時其電弧電壓值將會隨之降低)。

### 2.7.2 電壓－電流之靜特性

當電極或銲條材料種類、保護氣體型式及電弧長度大小等皆維持定值，且亦保持銲接電弧穩定性的情況下，電弧電壓與銲接電流變化的關係即稱為電壓-電流靜特性(static volt-ampere characteristic)。

如圖 2-7 所示為電壓-電流的靜特性曲線。由圖中可明顯得知電壓-電流之靜特性曲線呈 U 形分佈，茲將其重要特性簡述如下：

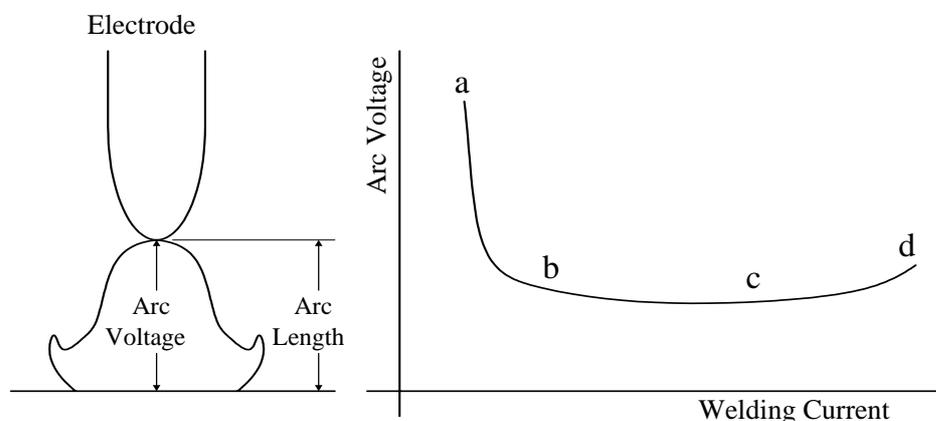


圖 2-7 電壓-電流的靜特性曲線[21]

### (1) 下降特性曲線 (a-b 線段)

在較低的銲接電流區間內，當銲接電流增加時其電弧電壓將隨之降低。

### (2) 水平特性曲線(b-c 線段)

在較高的銲接電流區間內，無論銲接電流增加或減小其電弧電壓近乎保持一定位。

### (3) 上升特性曲線(c-d 線段)

在極高的銲接電流區間內，當銲接電流增加時其電弧電壓將隨之提高。至於影響電壓-電流靜特性之主要因素則有下列兩方面：

#### (1) 電弧長度之影響

當電弧長度增加時，由於電弧電壓值將會提高，因此電壓-電流的靜特性曲線也會隨之提升。



#### (2) 保護氣體之影響

主要係取決於保護氣體之熱傳導性。舉例而言， $\text{CO}_2$  比 Ar 氣體會產生較高的電弧電壓值，亦即會提升電壓-電流的靜特性曲線位置。由於  $\text{CO}_2$  氣體的高溫熱傳導性優於 Ar 氣體，因而會造成  $\text{CO}_2$  氣體有較高的熱量損失率，進而使得單位電弧長度上要有較高的 IE 值與其保持平衡。因此當銲接電流在維定值的情況下，其電弧電壓勢必要提高。

## 2.7.3 GTAW(Gas Tungsten Arc Welding)銲接法

惰氣鎢極電弧銲法(GTAW)。此銲接法屬非消耗式電極之銲接。俗稱

TIG(tungsten inert gas)。保護氣體從鐳槍供給來防止電極、鐳池、電弧及鄰近受熱區域之氧化現象。熱源之產生是出電流通過離子化之保護氣體所發生之電弧。其中電弧在鎢電極與母材之間產生。可添加填料於電弧之間，使填料熔化。鐳炬另通出氬、氦惰性氣體(如圖 2-8 所示)，以保護熔融狀之鐳道，使其不被氧化，待凝固後即形成鐳道。

TIG 適用於手鐳及自動鐳接，可進行連續鐳接鐳、間歇鐳及點鐳。由於此屬非消耗式電極所以可視需求加添或不加熔填金屬。TIG 適用於薄板之鐳接，從 0.13mm 至 6mm 皆可。

適於 TIG 鐳接之金屬包含：碳鋼、合金鋼、不銹鋼、熱阻合金(耐熱合金)、高溫金屬、鋁合金、鍍、銅、鎂、鎳、鈦及鈳。可鐳接但需特殊程序之金屬、含鋼及其他鍍有鉛、鋅、錫、鎳或鋁之金屬。唯鉛與鋅極易氣化不易鐳接。

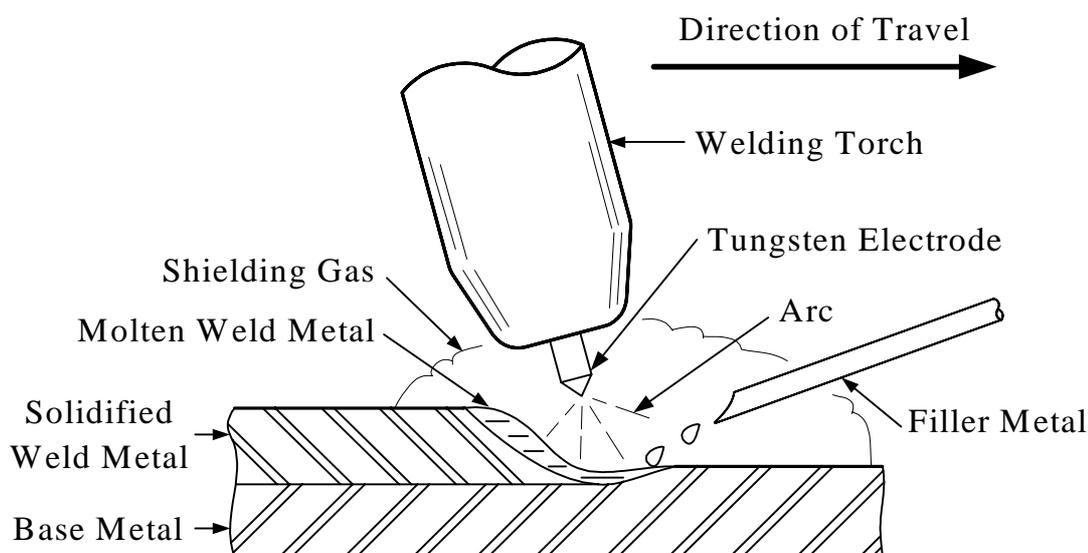


圖 2-8 GTAW 鐳槍示意圖[21]

## 2.7.4 銲接參數

GTAW 操作過程中主要的銲接變數如下：

### (1) 電流(I)：

電流越大則熱輸入量越高，電弧壓力增大，可增加熔透效率。常見之電流型態有 DCEN、DCEP 與 AC 三種，如表 2-1 所示。

### (2) 電壓(V)

電壓和保護氣體、電弧長度、與電極幾何形狀有關。實驗時，上述三個變數皆為定值，電壓大小變化不大。

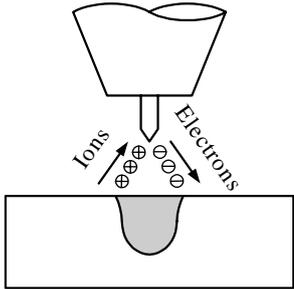
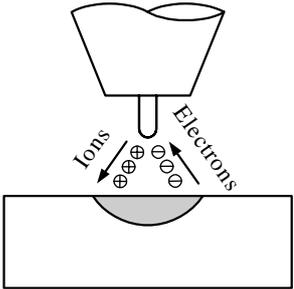
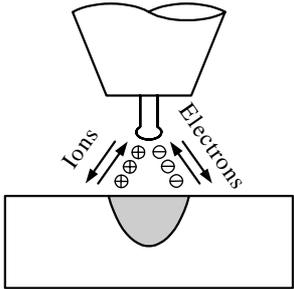
### (3) 銲接走速(S)

銲接速度愈快，熱量集中在銲道，熔解效率高，銲接速度愈慢，熱量由母材吸收，熔解效率低。但速度愈快則易生成 undercut 及 centerline crack。

### (4) 熱輸入量(Q)：

在同一銲接速度下，熱輸入量愈大，則熔透量愈多，不同之電流、電壓與銲接走速之組合，可得相同之熱輸入量。但其熔融狀態和熔解效率隨著銲接速度加快而增加。

表 2-1 GTAW 電流型式及特性[21]

Current Type	DCEN	DCEP	AC(Balanced)
Electrode Polarity	Negative	Positive	
Electron and Ion Flow			
Penetration Characteristics			
Oxide Cleaning Action	No	Yes	Yes-Once Every Half Cycle
Heat Balance in the Arc(Approx.)	70% At Work End 30% At Electrode End	30% At Work End 70% At Electrode End	50% At Work End 50% At Electrode End
Penetration	Deep ; Narrow	Shallow ; Wide	Medium
Electrode Capacity	Excellent e.g.,1/8in.(3.2mm)400A	Poor e.g.,1/4in.(6.4mm)120A	Good e.g.,1/8in.(3.2mm)225A

### 三、研究方法與步驟

#### 3.1 實驗流程

本研究係以  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金( $x=0,0.5,1$ )鑄件及銲件進行不同溫度及持溫時間之熱處理實驗後，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。

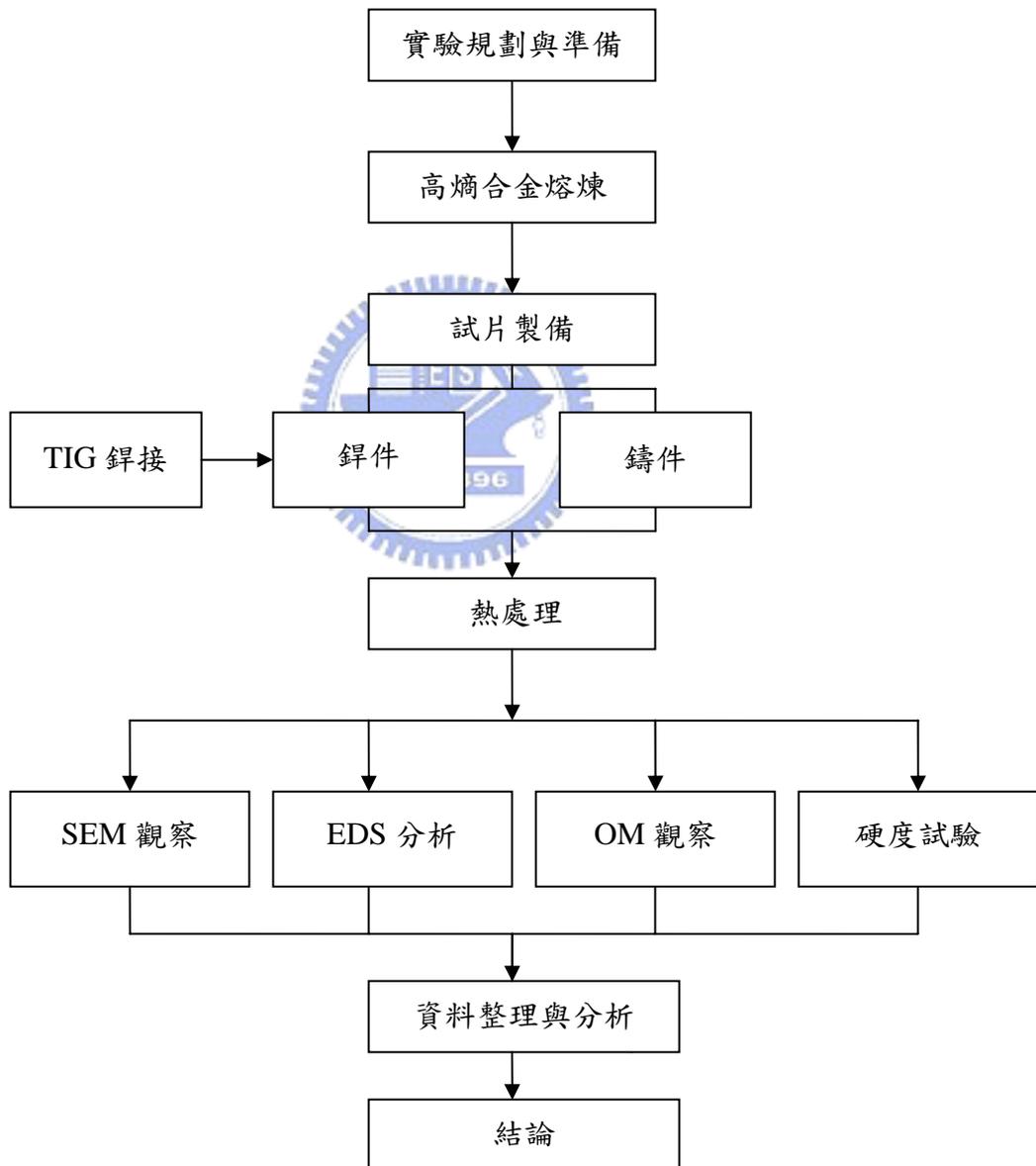


圖 3-1 實驗流程圖

## 3.2 實驗材料

### 3.2.1 銲接母材(base metal)

本研究之銲接母材為不同鋁含量之  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金鑄件，係以高週波電弧爐熔煉而成，表 3-1 為高熵合金之編號與成份表，研究過程中將高熵合金進行加工成所需尺寸後，進行銲接及銲後熱處理研究。

表 3-1  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金鑄件編號及組成成份(at%)

編號	合金成份	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al	C
1	成份比例	1	1	1	1	1	0	0.1
	成份含量(at%)	19.61	19.61	19.61	19.61	19.61	—	1.96
2	成份比例	1	1	1	1	1	0.5	0.1
	成份含量(at%)	17.86	17.86	17.86	17.86	17.86	8.93	1.79
3	成份比例	1	1	1	1	1	1	0.1
	成份含量(at%)	16.39	16.39	16.39	16.39	16.39	16.39	1.64

## 3.3 實驗步驟

### 3.3.1 TIG 銲接

本研究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  $60\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  之高熵合金薄板，進行銲接研究，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、氬氣鋼瓶、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。本實驗採用 TIG 以無填料之方式直接對高熵合金板材進行銲接，銲接前先以丙酮去除表面之水份或油漬，再依表 3-2 所列之銲接參數進行銲接試驗，圖 3-2 為銲接母材接合示意。

表 3-2 高熵合金銲接參數表

銲接電流 (A)	銲接走速 (mm/min)	氬氣流量 (l/min)	鎢棒直徑 (mm)
60	140	10	2.4

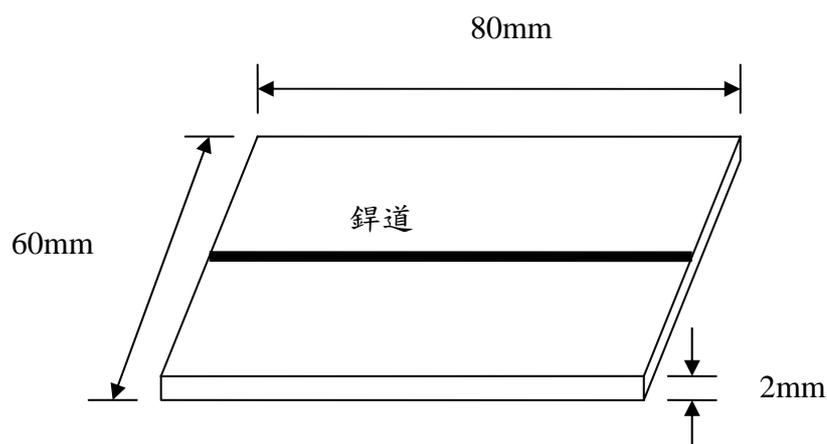


圖 3-2 銲接母材尺寸示意

### 3.3.2 熱處理

高熵合金鋁件熱處理實驗係利用真空熱處理爐將試片置於 800°C~1000°C 溫度下，持溫 0~8 小時後，取出後空冷，表 3-3 為熱處理實驗參數表(升溫條件：每分鐘升 20°C)。

表 3-3 鋁件熱處理實驗參數表

溫度(°C)	時間(hr)
800 900 1000	0.5
	2
	4
	8

### 3.3.3 微硬度量測

本實驗以 Vickers 硬度試驗法量測硬度值。試片經由切取、鑲埋後，由砂紙研磨至 1500#，再以 0.3 $\mu$ m 之氧化鋁粉液拋光。硬度實驗機採用 Matsuzawa MHT-1 微硬度量測試驗機，如圖 3-4 所示。實驗過程中使用荷重 300gf、加壓時間 10 sec 之量測參數，由鋁道中心向右側每隔 0.5mm 量測一點，如圖 3-5 所示，共量測 20 點，涵蓋鋁道、熱影響區及母材。此外，並單獨對鑄件再量測 5 點硬度值並求取其平均值。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，以瞭解高熵合金鑄件、鋁件以及經熱處理後之硬度變化情形。



圖 3-3 微硬度量測試驗機(Matsuzawa MHT-1)

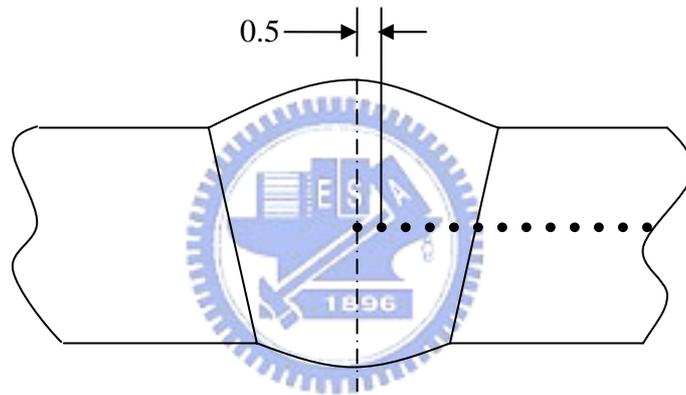


圖 3-4 微硬度試驗量測試示意圖(單位:mm)

### 3.3.4 金相顯微組織觀察

將高熵合金銲接之試片，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，觀察其銲道、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 3-6 所示。本實驗所使用之腐蝕液為王水 (10ml 硝酸+30ml 鹽酸)，腐蝕時間約為 5 至 10 秒鐘。

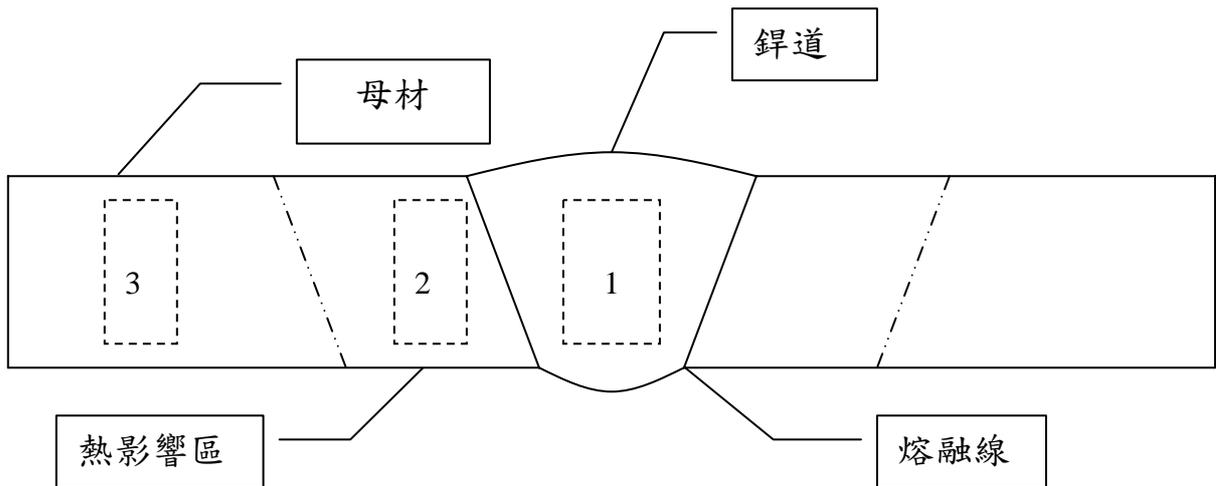


圖 3-5 金相組織觀察位置示意圖

### 3.3.5 EDS 元素分析

元素分析以 SEM 附設之 EDS 系統分析不同鋁含量之高熵合金鑄件成份分佈狀況，以了解鑄造過程之成份組織狀態與程度，並將分析結果與機械性質試驗之實驗結果，以了解鋁元素含量對高熵合金機械性質之影響。

## 四、結果與討論

### 4.1 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件顯微組織研究

本研究探討不同 Al 元素含量對 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金(X=0、0.5、1)鑄件及鍛件之機械性質與顯微組織之影響，其母材經 EDS 成份分析其結果如表 4-1 所示，其鑄件成份與設計之比例相近。

圖 4-1 為不含 Al 元素之 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金的 SEM 顯微組織觀察照片，其結構由樹枝組織與樹枝間組織所構成，於圖 4-1(b)中可觀察得樹枝組織基地中有微小析出物存在，而在樹枝間組織中則有顆粒狀結構，經 EDS 成份分析結果可知，樹枝組織中之元素成份以高熔點的 Cr、Fe、Co、Ni 等元素為主，熔點較低之 Cu 元素大量偏析於樹枝間組織結構中，而 C 元素則平均分佈於樹枝組織與樹枝間組織中，如表 4-2 所示。

當 Al 元素添加比例增加為 X=0.5 時，由其 SEM 照片可以發現樹枝組織亦有析出物存在，而富銅之偏析組織內則呈現顆粒狀與針狀結構，如圖 4-2 所示。表 4-3 為 EDS 元素分佈分析結果，其中，樹枝組織中同樣以高熔點元素為主，而樹枝間組織中則以較低熔點之 Cu 及 Al 元素偏析為主，而 C 元素則主要分佈於樹枝間組織中。

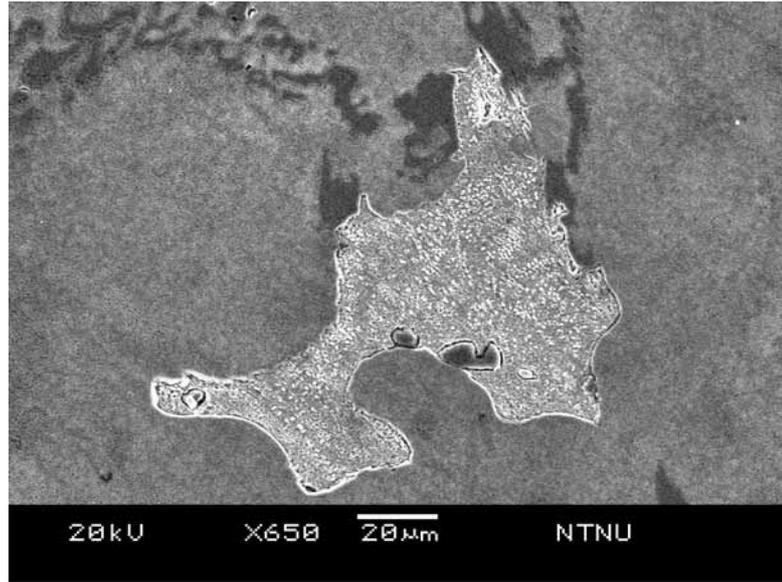
當 X=1.0 時，FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件呈現板牆狀週期交錯之結構，如圖 4-3 所示。經 EDS 分析後，其板牆狀樹枝狀結構以高熔點 Cr、Fe、Co、Ni 等元素以及 C 元素所組成，如表 4-4 所示。板牆間之樹枝間組

織，則因受王水大量腐蝕且樹枝間寬度過窄，無法以 EDS 量測其成份含量，但以樹枝組織之成份分佈狀態，以及高熵合金鑄造態之元素偏析特性，可推斷其樹枝間組織應以較低熔點之 Cu 及 Al 元素為主。

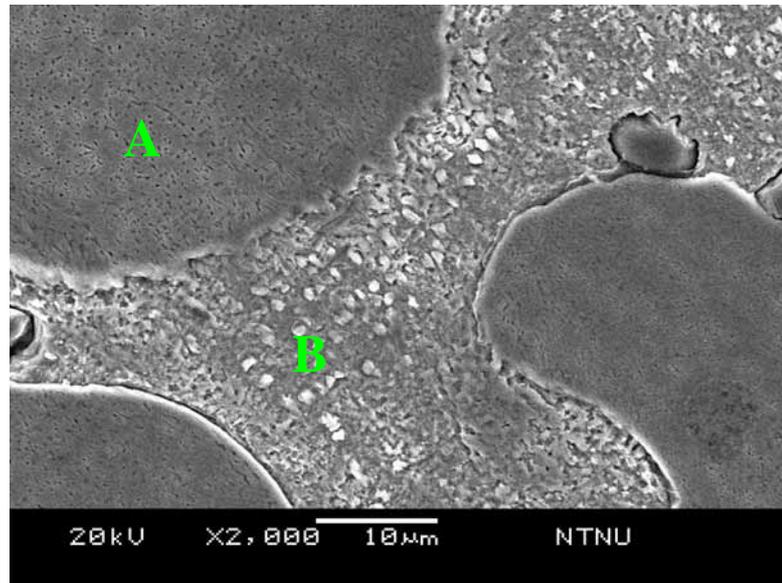
由 EDS 成份分析結果可知，在  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金鑄造態顯微組織中，樹枝組織 Cr、Fe、Co、Ni 的含量較高，但 Cu 含量則明顯偏低，樹枝間組織則為富 Cu 組織，在此七元高熵合金之組成元素中，熔點高低順序為 C、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Al，而 Cu 與其他原子配對時，除了 Cu-Al 之外，都是吸熱（正值），亦即 Cu 不易與 Cr、Fe、Co、Ni 結合，Al 則與其他五個元素配對都是放熱，亦即易與其他五個元素結合，因此，在凝固時，高熔點元素優先凝固，而 Cr、Fe 的熔點較高，所以優先凝固，而造成樹枝組織的 Cr、Fe、含量較高。而 Cu 不易與較高熔點的 Cr、Fe、Co、Ni 結合，所以在樹枝組織中較少；再者 Cu 為屬於較低熔點元素，較慢凝固，故大量偏析於樹枝間組織。

表 4-1  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金成份設計與 EDS 量測值比較表(at%)

No.		Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al	C <sup>註1</sup>
1	設計值	19.61	19.61	19.61	19.61	19.61	—	1.96
	EDS	15.81	15.85	17.21	16.80	19.10	—	13.28
2	設計值	17.86	17.86	17.86	17.86	17.86	8.93	1.79
	EDS	16.29	16.38	17.60	15.90	13.56	9.02	11.25
3	設計值	16.39	16.39	16.39	16.39	16.39	16.39	1.64
	EDS	15.93	15.98	15.52	14.07	12.44	15.96	10.09
註 1：C 元素含量值為參考								



(a)

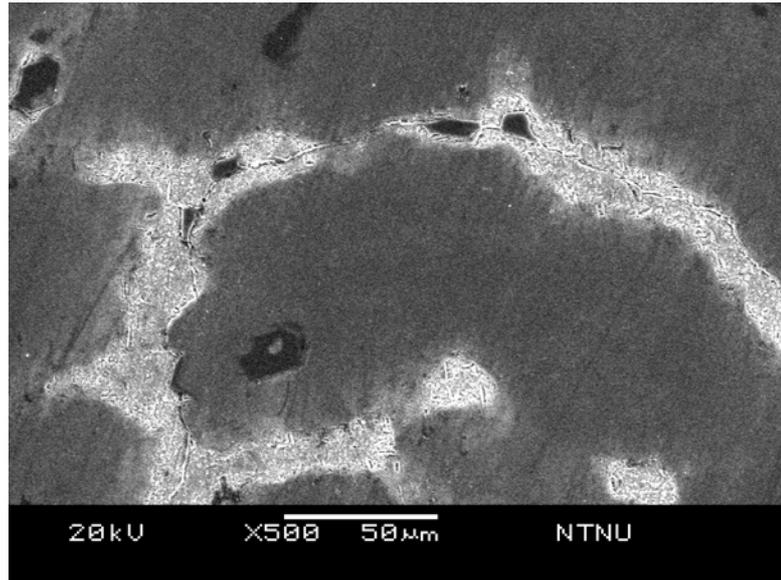


(b)

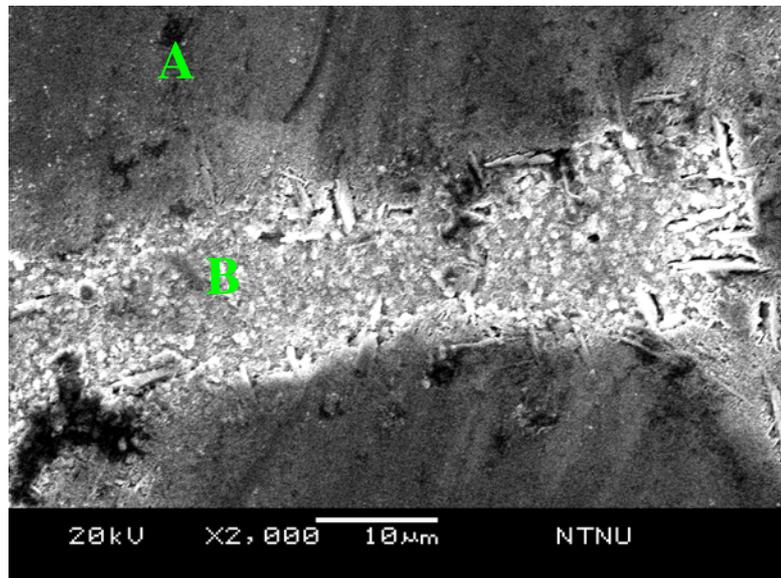
圖 4-1 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片(a)650 倍；(b)2000 倍

表 4-2 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al	C
A:樹枝組織	20.36	19.69	19.76	18.19	7.70	—	14.14
B:樹枝間組織	3.63	3.44	7.44	1.6	69.89	—	13.42



(a)

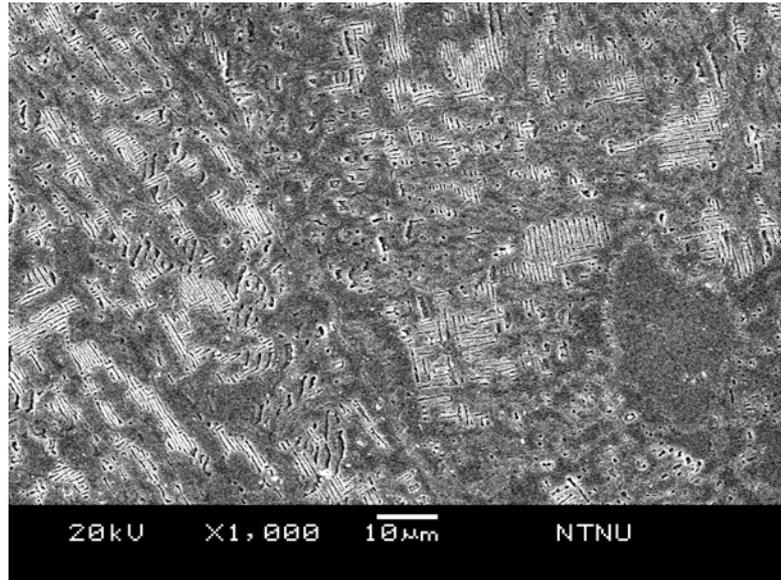


(b)

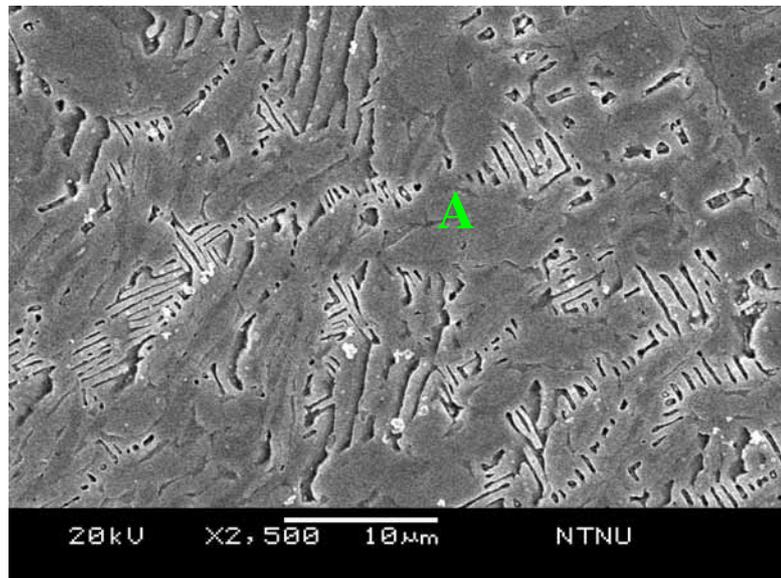
圖 4-2 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片(a)500 倍；(b)2000 倍

表 4-3 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al	C
A:樹枝組織	20.91	20.76	16.16	19.45	8.35	6.47	7.9
B:樹枝間組織	3.37	3.54	12.47	2.12	47.86	13.02	17.60



(a)



(b)

圖 4-3 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片(a)1000 倍；(b)2500 倍

表 4-4 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 EDS 成份分析表(at%)

	Fe	Co	Ni	Cr	Cu	Al	C
A:樹枝組織	10.67	10.56	9.21	8.08	5.01	3.52	52.96

## 4.2 熱處理對 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件之影響研究

### 4.2.1 熱處理對 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件之影響

本研究對 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件施以 800~1000°C 且保持不同時間之熱處理，圖 4-4 為 800°C 熱處理不同持溫時間後空冷之 SEM 照片，其中 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件於 800°C 熱處理 2 小時及 8 小時後，其樹枝狀結構無明顯變化，而在富銅之樹枝間組織中，鑄造態之顆粒狀結構，隨熱處理時間之增長，有逐漸球化之趨勢，且出現少許微小之顆粒物。

圖 4-5 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件施以 800°C 不同時間熱處理之顯微組織 SEM 照片，其中樹枝狀結構經 800°C 熱處理後，無明顯變化，而富銅樹枝間組織結構，由鑄造態之針狀及顆粒狀結構，隨熱處理時間增長，顆粒狀結構逐漸消失，而針狀結構則逐漸增加，於 800°C 熱處理 8 小時後，僅留下針狀結構。

圖 4-6 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件於 800°C 不同時間熱處理之顯微組織 SEM 照片，其中，樹枝組織之板狀結構於 0.5 至 8 小時熱處理後，無明顯之結構變化。

在硬度變化方面，FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件經 800°C 熱處理 2 小時後，其硬度由鑄造態硬度 Hv215 提升至 Hv258，硬度增加約 20%，類似高溫析出硬化效應。而在 800°C 熱處理超過 2 小時後，硬度則逐漸下降，應為過時效所致，如圖 4-7 所示。當提高熱處理溫度至 900°C 及 1000°C 時，

FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件在 0.5 小時左右即可獲得最高硬度，於較長之熱處理持溫時間下(2~8 小時)，其硬度則呈現下降趨勢。

比較 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件於不同溫度熱處理後之硬度變化則可以發現，隨熱處理溫度之提升，高熵合金獲得析出硬化及過時效所需之時間愈短。

圖 4-8 為不同熱處理溫度及時間之硬度變化，其中 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件經 800°C 熱處理，隨處理時間之增長，硬度有上升之趨勢，於熱處理 8 小時後，硬度由鑄造態之 Hv268 上升至 Hv280，硬度上升 4.5%，且未有過時效而使硬度下降之趨勢。當熱處理溫度提高至 900°C 時，在熱處理 2 小時後，則可獲得與 800°C 熱處理 8 小時相近之硬度，此後硬度隨熱處理時間增長而逐漸下降。在 1000°C 溫度下進行熱處理時，則在 0.5 小時即獲得最高硬度，由此可知，FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件隨熱處理溫度之提升，析出硬化所需之時間愈短。

圖 4-9 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件受不同熱處理溫度及時間作用後空冷之高熵合金鑄件硬度變化圖，其中鑄件在 800°C 鑄件短時間(0~2 小時)及較長時間(8 小時)進行熱處理其硬度值略為下降，類似一般鑄件退火效應之變化，在 4 小時持溫後空冷可得到與原鑄件相近之硬度；而以 900°C 及 1000°C 熱處理之試片，在較短之熱處理時間時，其硬度值亦下降，但延長處理時間，其硬度則有上升之趨勢。

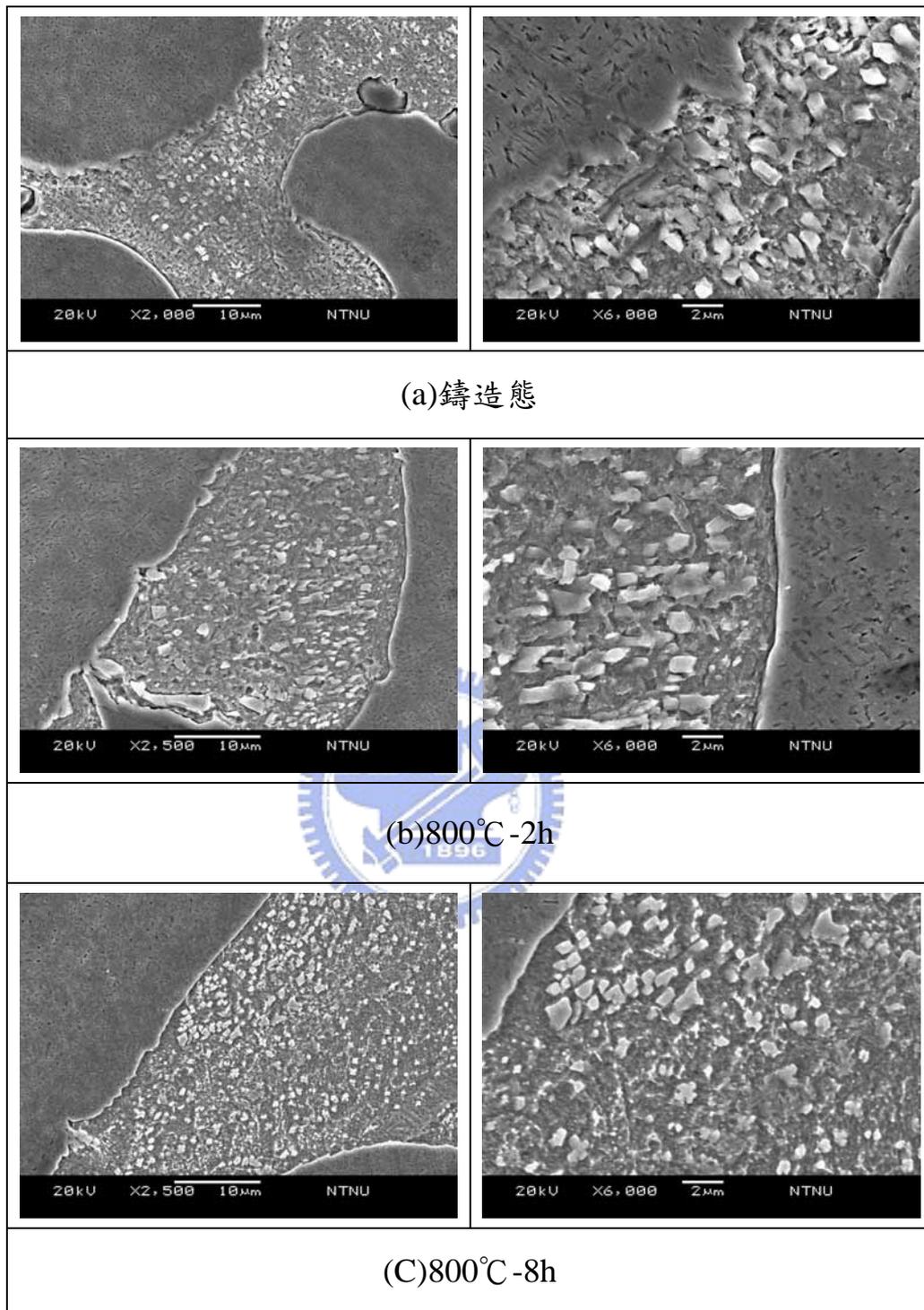


圖 4-4 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片

(a) 鑄造態 (b) 800°C - 2h (c) 800°C - 8h

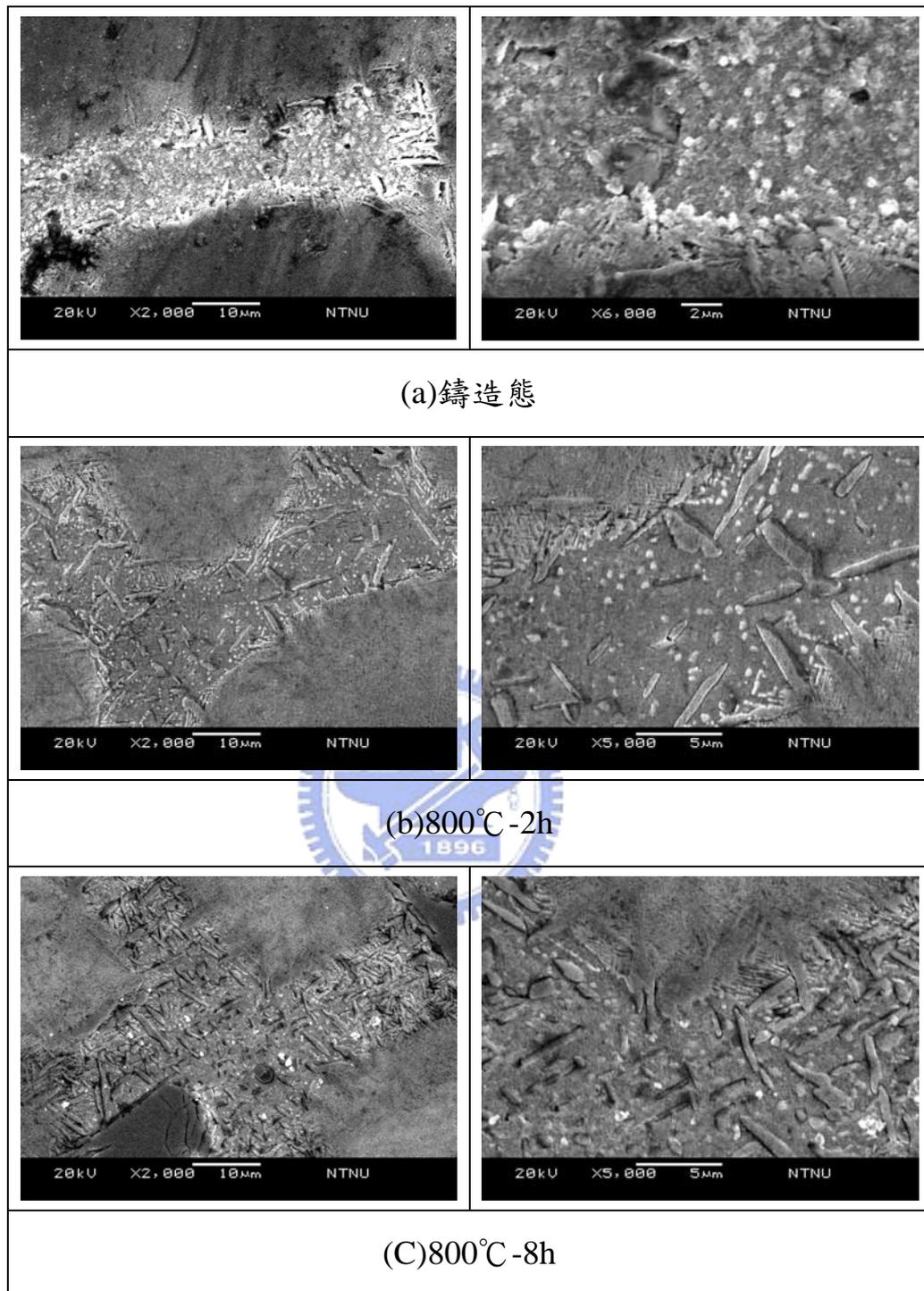


圖 4-5 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片

(a)鑄造態(b)800°C -2h(c)800°C -8h

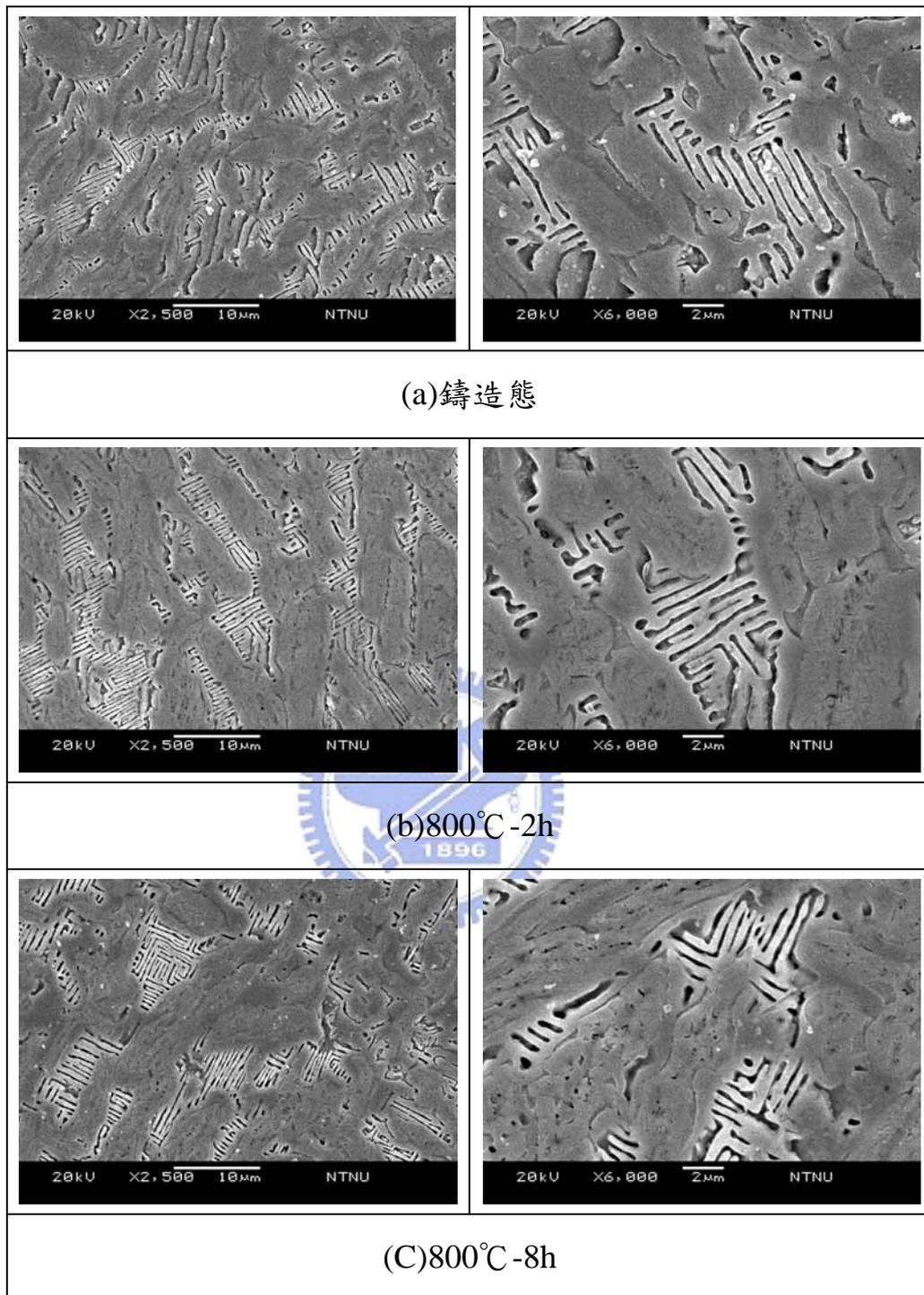


圖 4-6 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金母材 SEM 照片

(a)鑄造態(b)800°C -2h(c)800°C -8h

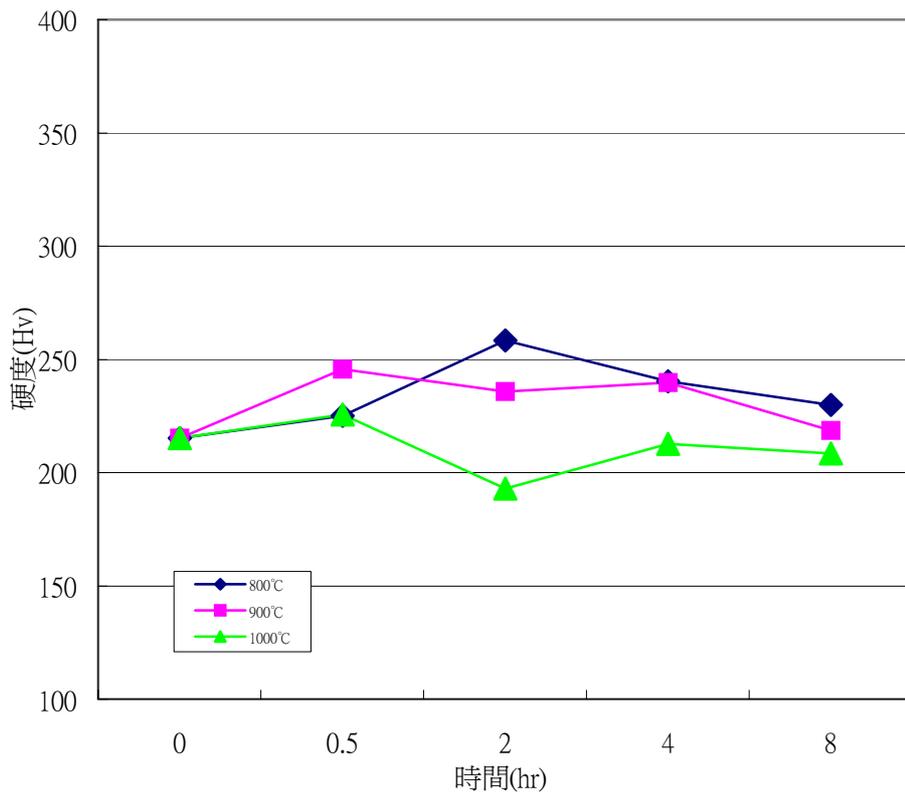


圖 4-7 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件熱處理硬度變化圖

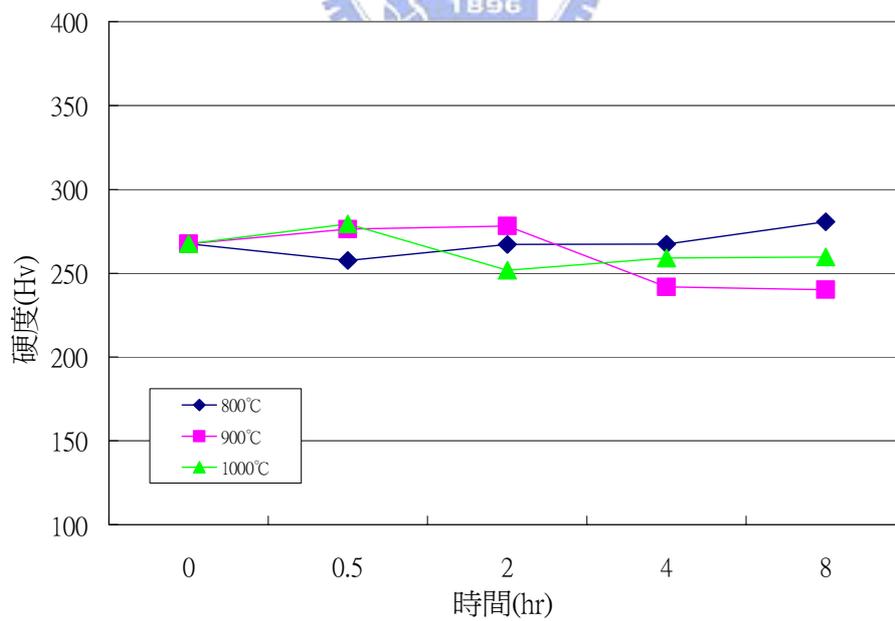


圖 4-8 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件熱處理硬度變化圖

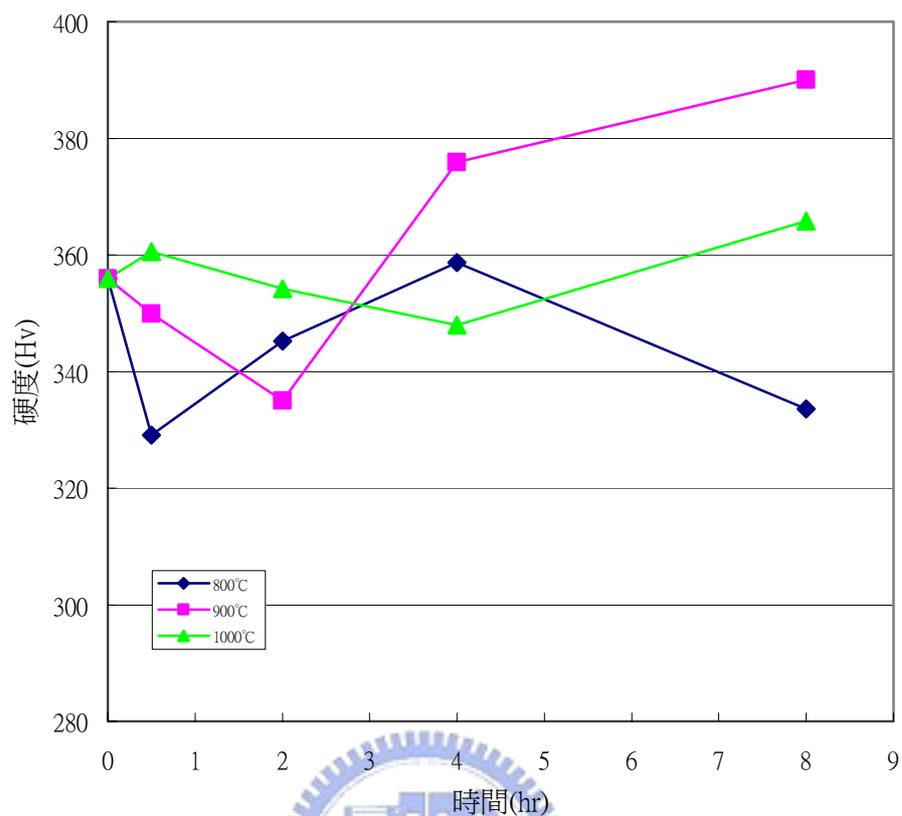
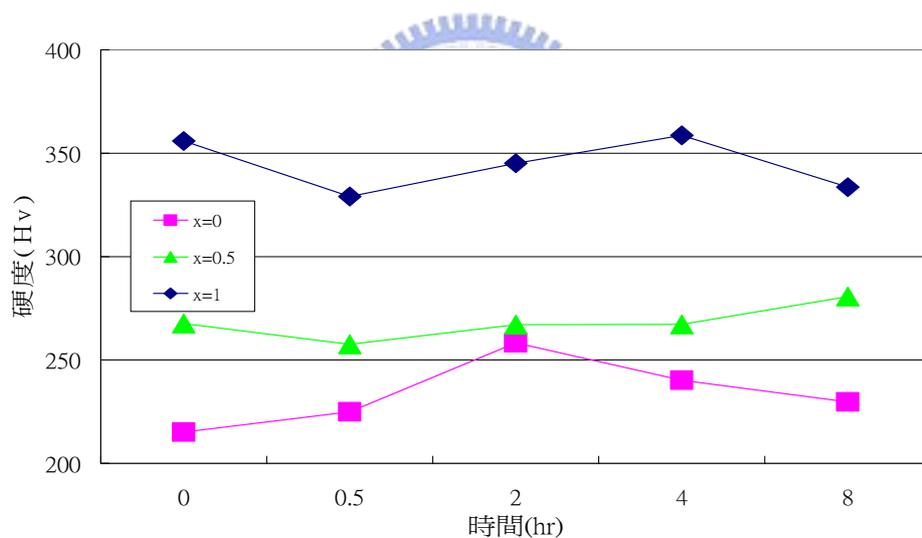


圖 4-9 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件熱處理硬度變化圖

#### 4.2.2 Al 含量對 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件性質之影響

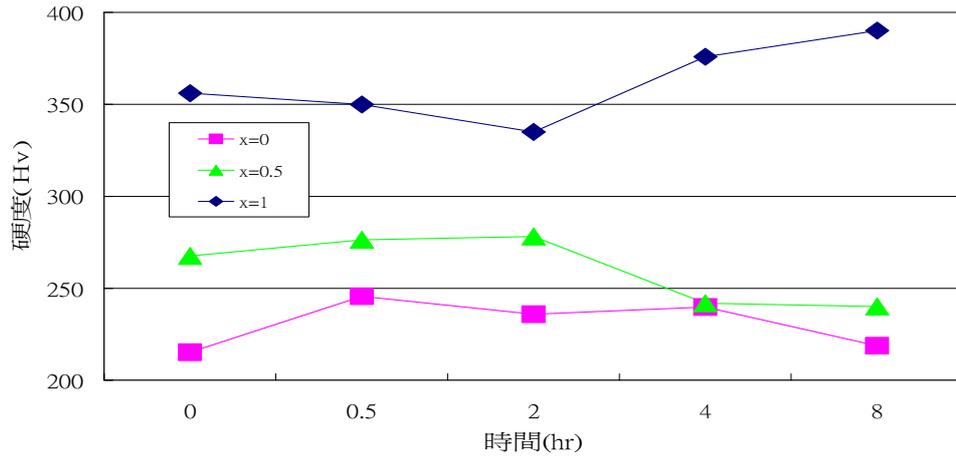
本研究比較不同 Al 元素含量之 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件及經不同熱處理後之硬度，如圖 4-10 所示，其中 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件之硬度值隨 Al 元素含量之增加，其硬度值明顯增加，此點與其他學者進行之 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub> 六元高熵合金鑄件及鍛件之結果相符，顯示 Al 元素在高熵合金中扮演機械性質強化之重要角色。[19]

比較不同 Al 含量之  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  高熵合金鑄件在  $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  進行不同持溫時間熱處理之硬度值，可以發現 Al 含量比例較低時 ( $x=0,0.5$ )，其硬度隨處理溫度和持溫時間之增長而下降，而 Al 含量比例  $x=1$  時，在  $800^\circ\text{C}$  熱處理 8 小時後，因受退火效應而硬度下降外，在  $900^\circ\text{C}$  長時間 ( $>2$  小時) 熱處理可明顯得到析出強化之效應，此外，在  $1000^\circ\text{C}$  熱處理時，在持溫時間 8 小時內，無明顯硬度下降或軟化之現象，顯示在高熵合金系統中，Al 元素含量除有提升室溫硬度之效果外，對高溫軟化抵抗能力及高溫析出強化均有相當之影響。

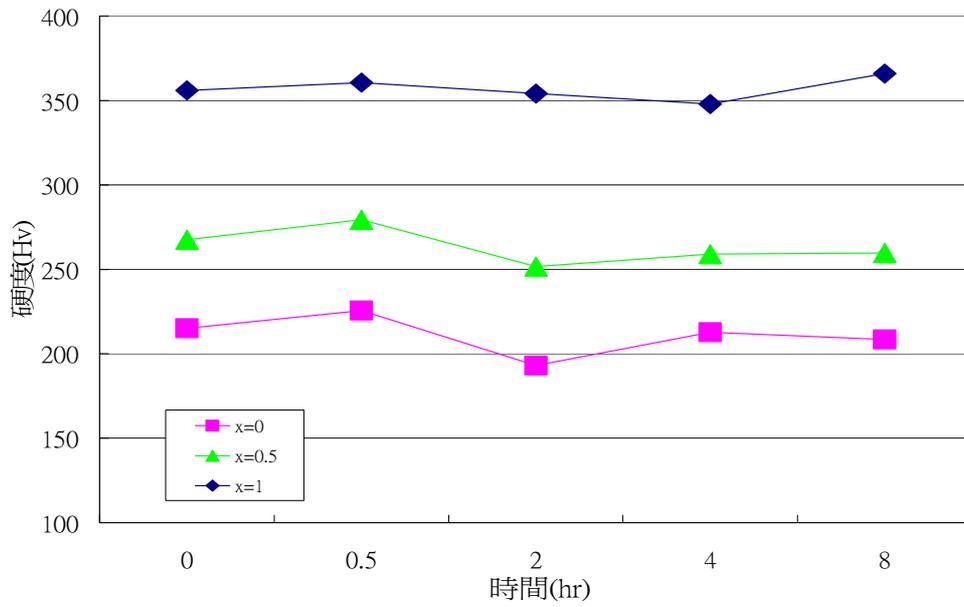


(a)  $800^\circ\text{C}$  熱處理，持溫時間 0~8h

圖 4-10 不同 Al 含量之  $\text{FeCoNiCrCuAl}_x\text{C}_{0.1}$  母材硬度比較圖



(b) 900°C 熱處理，持溫時間，0~8h



(c) 1000°C 熱處理，持溫時間，0~8h

圖 4-10 不同 Al 含量之 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 母材硬度比較圖(續)

### 4.3 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件研究

#### 4.3.1 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件研究

本研究於 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件板材上進行無填料 TIG 鉚接，圖 4-11 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件經 TIG 鉚接後之金相照片，其中圖 4-11 (a) 為鉚道金相組織，呈現細緻之樹枝狀結構，圖 4-11(b) 則為母材距離鉚道熔線 1~2mm 左右之金相照片，圖 4-11(c) 則為遠離鉚道之母材金相照片，比較圖 4-11(b) 與圖 4-11(c)，二者同為細小之樹枝狀結構及球形偏析組織所構成，顯示鉚接熱影響對 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件之金相結構無明顯影響。



圖 4-12 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件硬度分佈圖，其中鉚道硬度介於 Hv220~250 之間，於熔線附近開始下降，母材之硬度約在 Hv200 左右，由此硬度分佈圖無法明顯判斷熱影響區之範圍，此點應為鉚接過程中母材受熱時間非常短暫，且由 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件熱處理研究中亦得知其具有相當良好之高溫軟化抵抗能力，故受鉚接熱影響無明顯硬度變化。此外，由硬度分佈中可知其母材硬度在 Hv160~250 間變化，此乃其鑄件組織主要由富高熔點元素之樹枝組織及富 Cu 之偏析組織所構成，兩種結構之硬度值差異大所致。

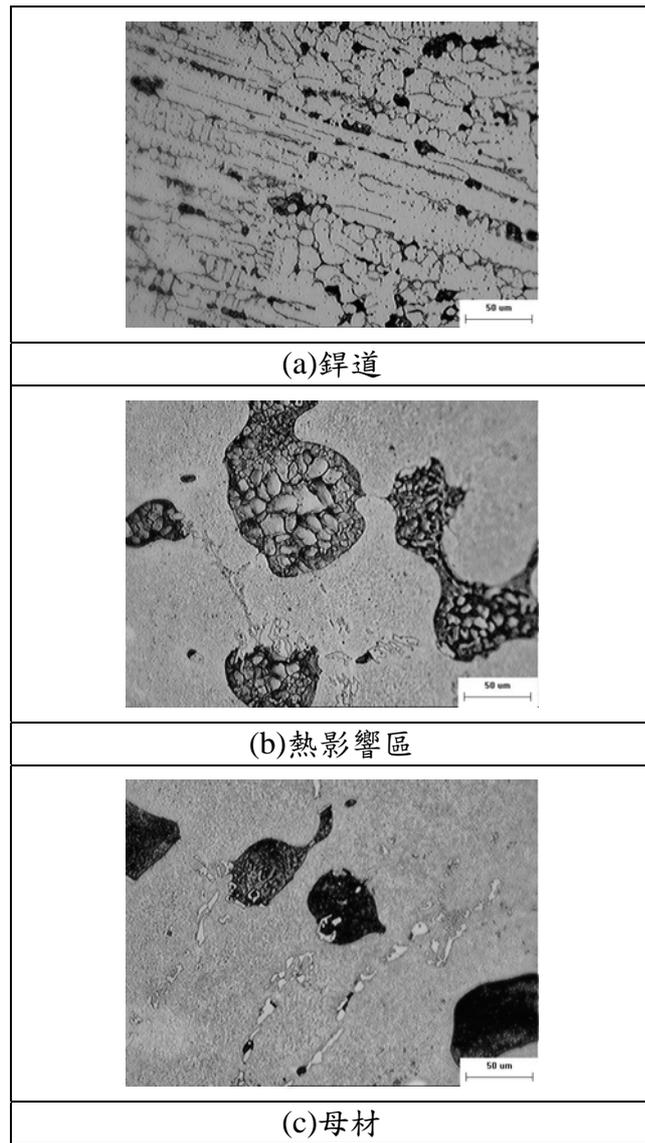


圖 4-11 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸件金相照片

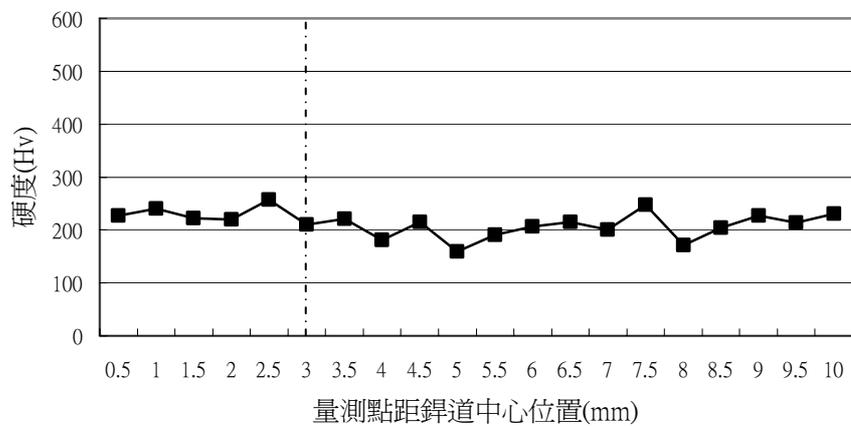


圖 4-12 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸件硬度分佈圖

#### 4.3.2. FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件研究

本研究於 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件板材上進行無填料 TIG 鉚接，圖 4-13 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件經 TIG 鉚接後之金相照片，其中圖 4-13(c) 為合金鑄件未受鉚接熱影響之照片，由粗大之樹枝狀結構所構成，圖 4-13(b) 則為母材距離熔線 2mm 範圍內之照片，其金相組織與未受鉚接熱影響之區域相似。圖 4-13(a) 為鉚道金相照片，其組織呈現細緻之樹枝狀組織。由此點可知，鉚道組織較鑄造態之組織緻密，主要原因應為鑄造態母材為模具中緩冷，而鉚道之組織在鉚接過程中，未熔化之母材可視為巨大之吸熱體，凝固速度較為快速，故可得緻密之樹枝狀結構。

圖 4-14 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件硬度分佈圖，鉚道硬度在 Hv250，熔線附近下降至 Hv210，熱影響區 Hv 介於 220~260 之間，母材硬度則介於 Hv280~330 之間，明顯高於鉚道及熱影響區。由此可知 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金在鉚接過程中，受鉚接熱影響會有過時效產生。

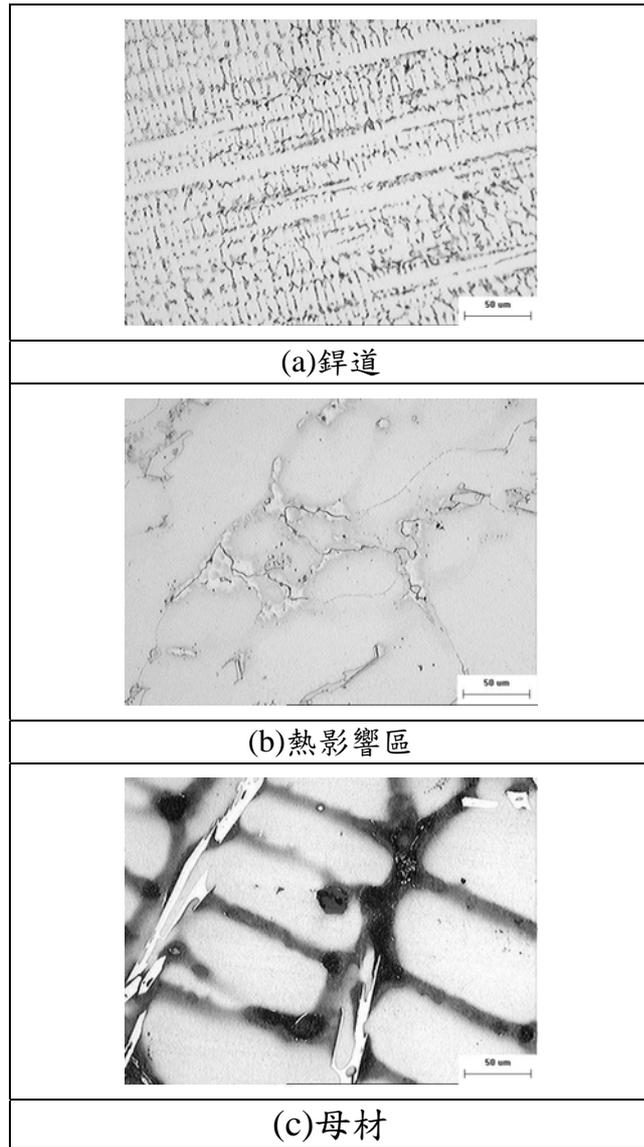


圖 4-13 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件金相照片

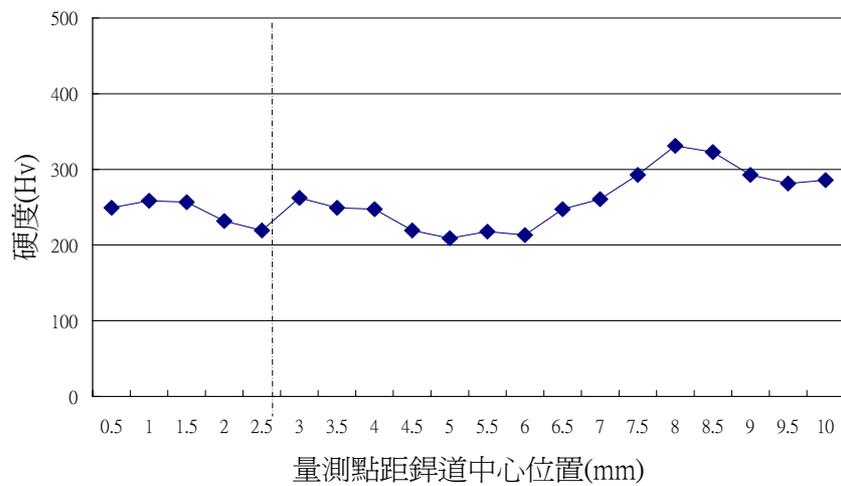


圖 4-14 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件硬度分佈圖

### 4.3.3 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件研究

本研究於 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件板材上進行無填料 TIG 鉚接，圖 4-15 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件經 TIG 鉚接後之金相照片，其中圖 4-15(c)為合金鑄件未受鉚接熱影響之照片，其由樹枝狀結構及樹枝間偏析細針狀結構所組成，圖 4-15(b)則為母材距離熔線 2mm 範圍內之照片，與圖 4-15(c)遠離鉚道之金相結構相似。圖 4-15(a)則為鉚道組織，可以發現鉚道組織較母材為細緻，其原因為鉚道冷卻速度較鑄件為快，故鉚道組織緻密且與過去學者以真空熔煉後澆鑄於水冷銅模之鑄件結構相似。

[ 20 ]

FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鑄件之硬度介於 Hv345-365 之間，經 TIG 無填料熔鉚後之硬度分佈如圖 4-16 所示，其中鉚道硬度較鑄件為高，介於 Hv525-545 之間，熔線附近硬度(Hv380-400)略高於鑄件母材，熔線後之母材受鉚接熱影響，硬度則略低於母材，硬度介於 Hv320-340 間，受鉚接熱影響之範圍為 3.5mm。

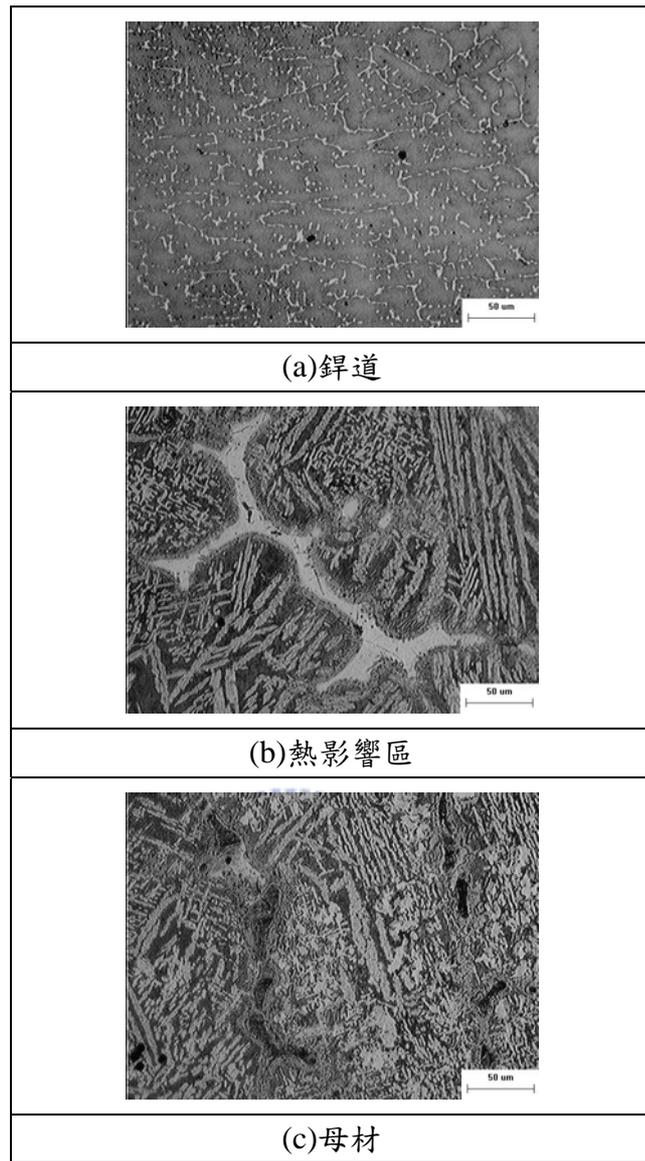


圖 4-15 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件金相照片

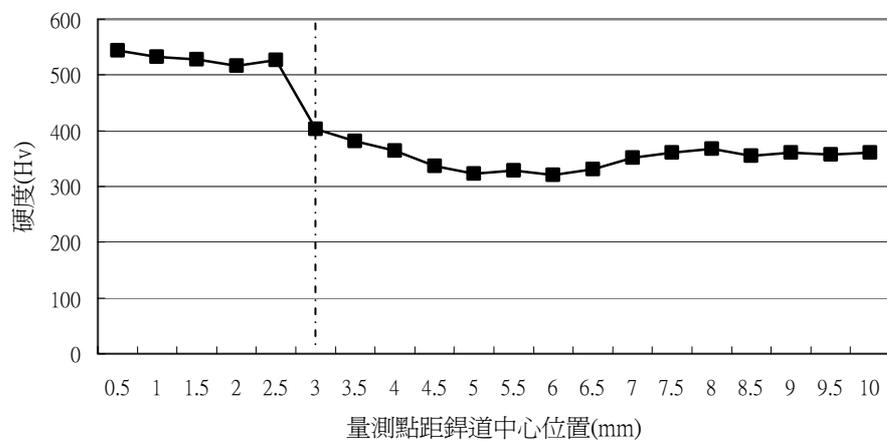


圖 4-16 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件硬度分佈圖

## 4.4 熱處理對 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件之影響

### 4.4.1 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件

#### (1) 800°C 熱處理

圖 4-17 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件經 800°C 不同持溫時間之熱處理硬度變化圖，其中於 0.5 小時熱處理後空冷，其鉚道硬度約為 Hv250，與未熱處理前硬度相近。當處理時間增長為 2 小時後，其鉚道硬度有下降之趨勢，應為過時效，鉚道於凝固過程產生之熱應力逐漸降少所致，而母材則無明顯變化；當熱處理時間增加至 4 小時後，鉚道硬度則有上升現象，類似高溫析出，而母材硬度仍無明顯變化，二者差異在於鉚道凝固速度較母材為快，故鉚道基地之元素飽和濃度較高，因此在較短之熱處理時間後空冷，即可獲得高溫析出強化效果。於 800°C 熱處理 8 小時後，FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉚件之鉚道與鑄造態母材硬度均介於 Hv260~300 之間，整體鉚件硬度分佈呈現平穩，應為在長時間熱處理狀況下，除熱處理 4 小時後之析出效應外，處理時間之增長，使高熵合金產生均質效果。

圖 4-18 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金母材經 800°C 不同持溫時間熱處理之金相照片，受不同時間熱處理並無明顯差異。而鉚道區域中在 0.5 小時處理後，樹枝組織間出現球狀組織，而此組織隨熱處理時間增加至 4 小時而有增大之趨勢，而此組織在處理 8 小時後，則有固溶進入樹枝組織之現象，比對其硬度變化，此球狀組織應為提升強化原因之一。

圖 4-19 為以 SEM 觀察 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件之銲道球狀組織之照片，此球狀組織出現於銲道樹枝間組織中，其球狀組織與鑄造態之富銅偏析組織極為類似，由圖 4-19(a)中可以觀察到此偏析組織中存在有顆粒狀結構，隨熱處理時間增長此顆粒狀消失，此外，於 800°C 熱處理 2 小時後，樹枝組織基地中出現微細顆粒散佈，應為高溫析出所致，當熱處理時間延長至 8 小時後，樹枝組織基地散佈之微細顆粒則有減少之趨勢。由金相觀察及 SEM 觀察可以得知 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件之銲道硬度受到樹枝組織基地微小析出物及樹枝間偏析組織之影響。

## (2)900°C 熱處理



圖 4-20 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 900°C 熱處理硬度變化圖，經 0.5 小時熱處理時，銲道硬度在 Hv220~260 之間，與母材硬度呈現平穩變化。當熱處理 2 小時後，銲道硬度變化不大，而母材硬度則有局部位置有上升現象，此點應為母材偏析組織產生析出現象所致。熱處理 4~8 小時，母材硬度呈現平穩，此溫度區間可視為較為穩定之均質化或固溶化區間，而在銲道則出現高溫析出強化現象，而使硬度有上升之趨勢。

圖 4-21 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 900°C 不同持溫時間熱處理之金相照片，其中，母材在金相觀察中無明顯變化，而在銲道部分則與 800°C 相同出現顆粒狀組織，在 0.5~4 小時間進行熱處理，其銲道顆粒狀組織無明顯增大之現象，惟在 4 小時熱處理時，部分顆粒狀組織有球化之現象，

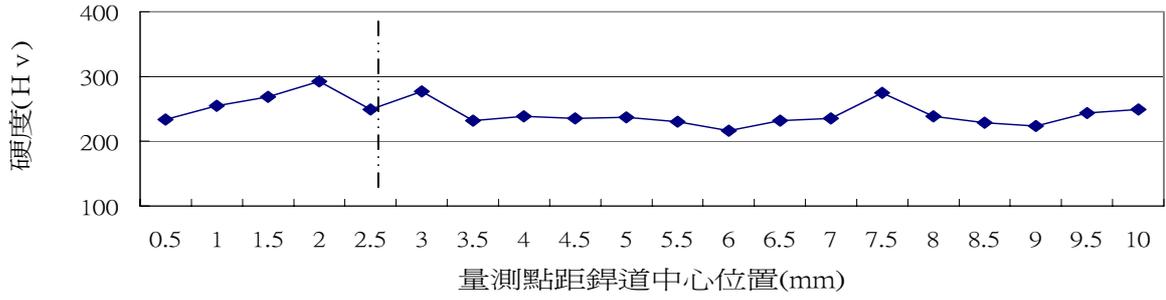
當熱處理時間增加至 8 小時後，則可明顯觀察到此顆粒狀組織有擴大之現象，此外，亦可觀察到顆粒狀組織沿樹枝狀結構方向成長。

### (3)1000°C 熱處理

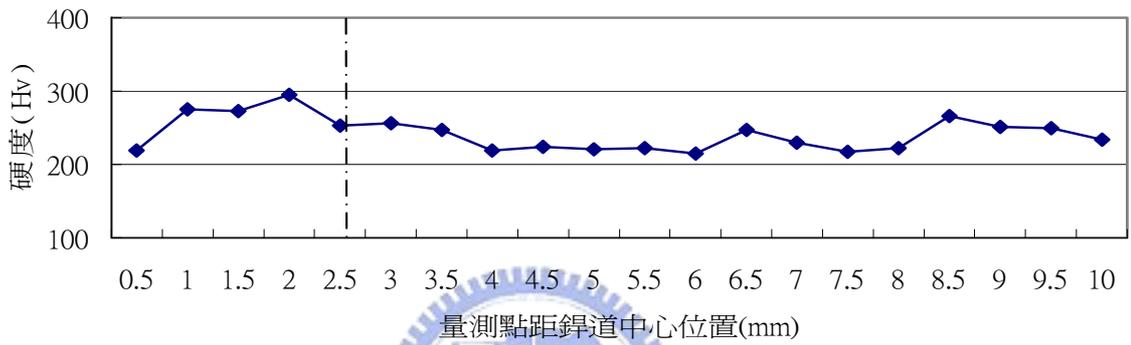
圖 4-22 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸件經 1000°C 熱處理硬度變化圖，其中，經 0.5 小時熱處理時，鐸道、熱影響區、母材硬度在 Hv190~260 之間，三區之間沒有特別差異，有均質化之現象。經 2 小時熱處理後，整體硬度分佈亦為穩定，僅在母材有局部硬度上升，為基相及偏析組織受熱處理後，有局部析出強化現象。經 4~8 小時熱處理，鐸道則呈現析出強化現象，此點與 900°C 熱處理之現象相似。

圖 4-23 為 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸件經 1000°C 不同持溫時間熱處理之金相照片，其中，母材組織在不同熱處理時間下，無明顯變化，而鐸道組織中，於樹枝間組織所產生之顆粒狀結構隨熱處理時間增長，其形狀逐漸變小，而成沿樹枝狀成長方向之細長組織。

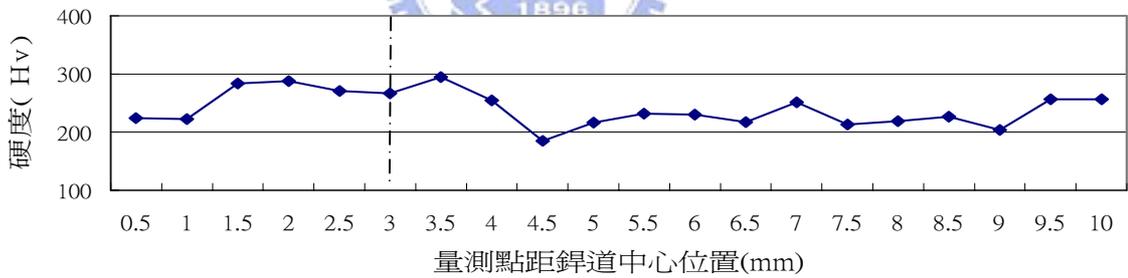
整體而言，FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸件在 800~1000°C 間進行不同時間之熱處理後，因凝固過程中產生熱應力，故有退火效應產生。此外，整體鐸件具有維持一定硬度。



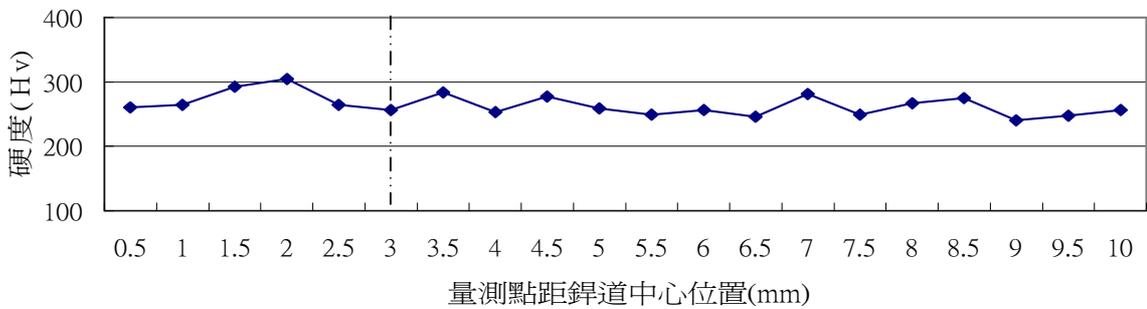
(a)800°C-0.5h



(b)800°C-2h



(c)800°C-4h



(d)800°C-8h

圖 4-17 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 800°C 熱處理硬度變化圖

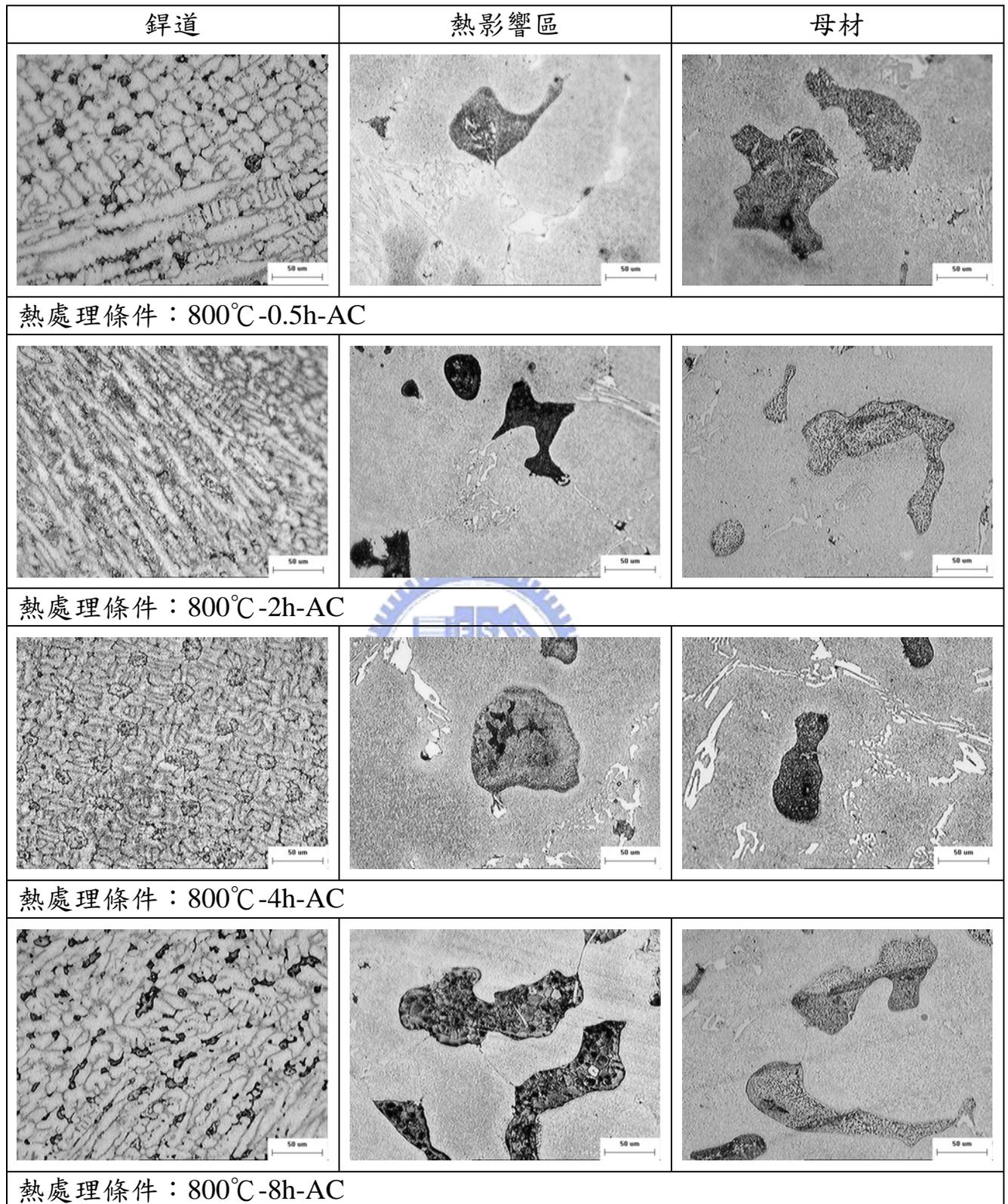
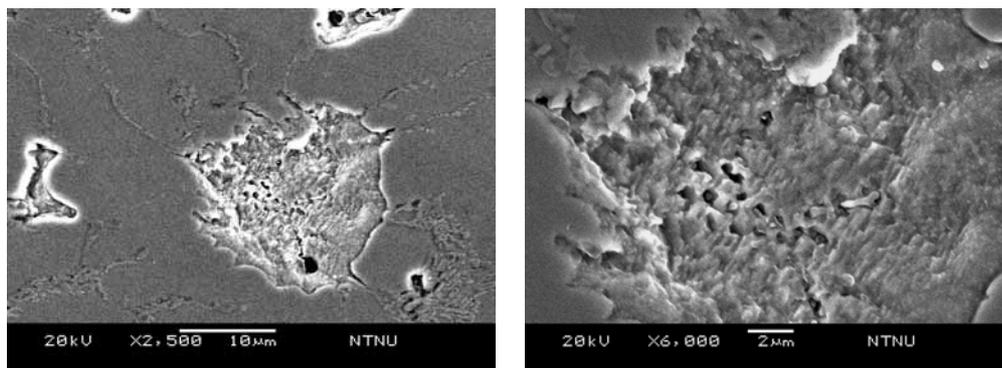
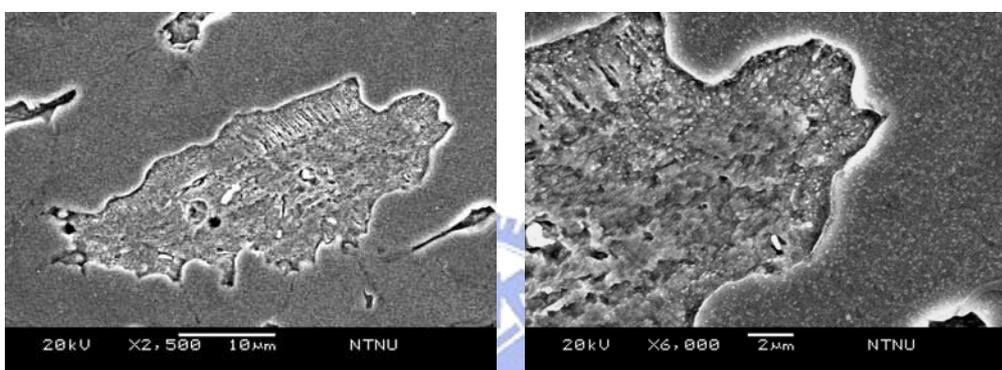


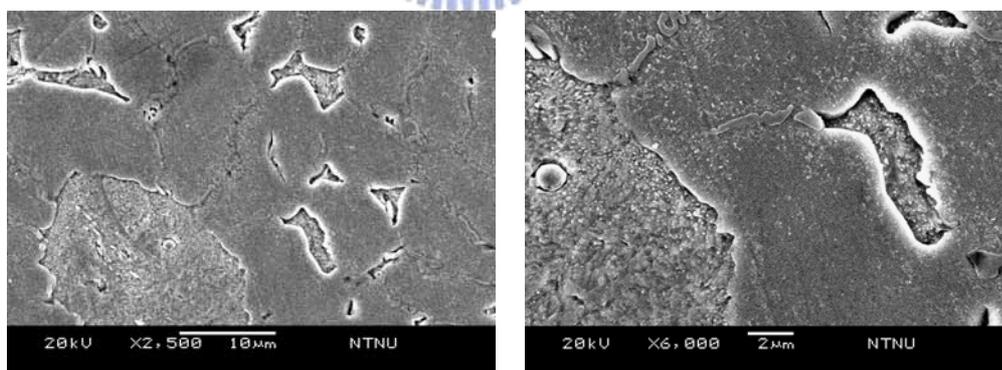
圖 4-18 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 800°C 熱處理金相圖



(a)未熱處理



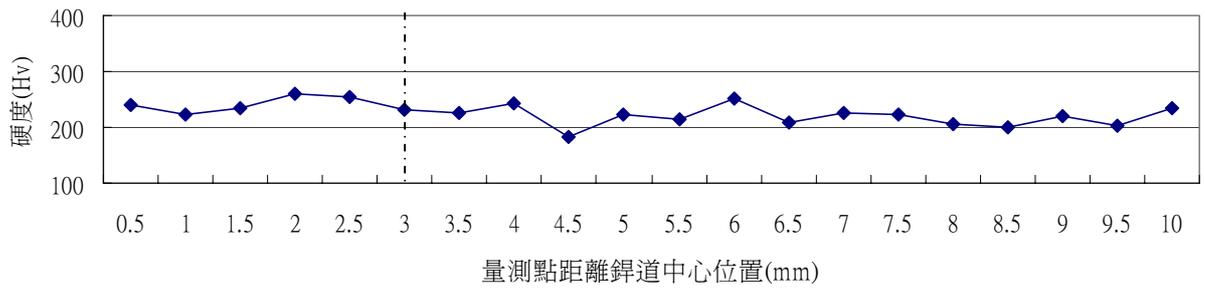
(b)800°C-2h



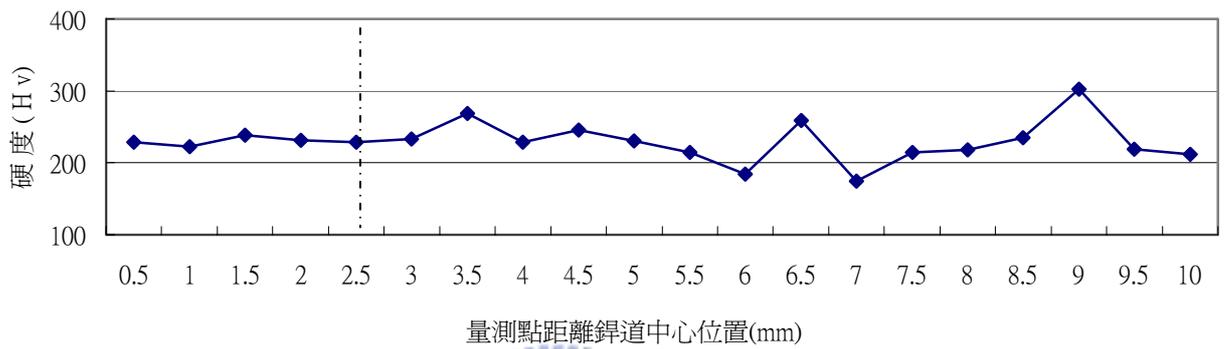
(C)800°C-8h

圖 4-19 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鍍道 SEM 照片

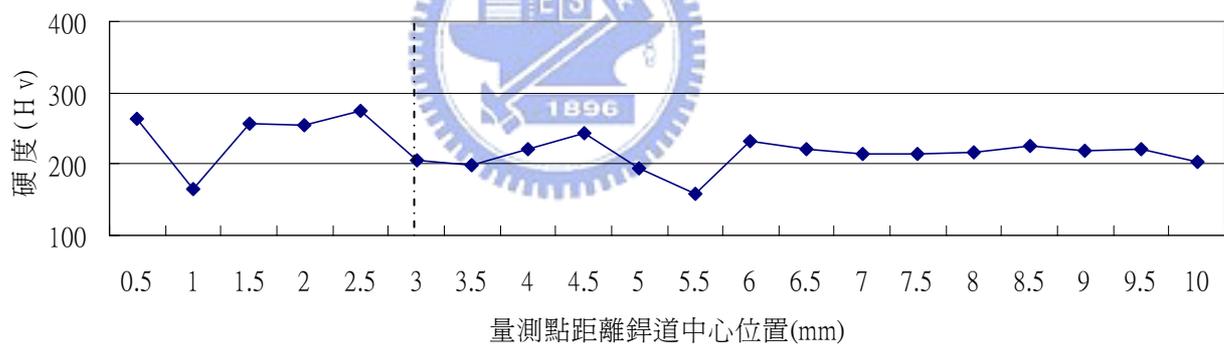
(a)未熱處理(b)800°C-2h(C)800°C-8h



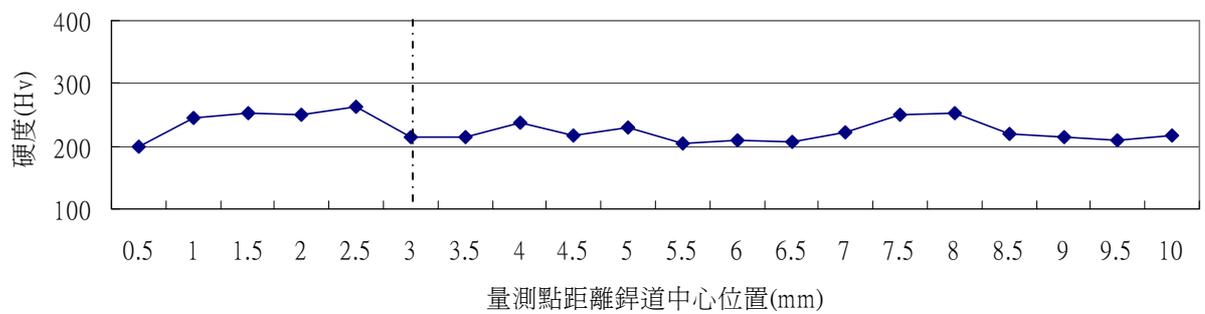
(a) 900°C - 0.5h



(b) 900°C - 2h



(c) 900°C - 4h



(d) 900°C - 8h

圖 4-20 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 900°C 熱處理硬度變化圖

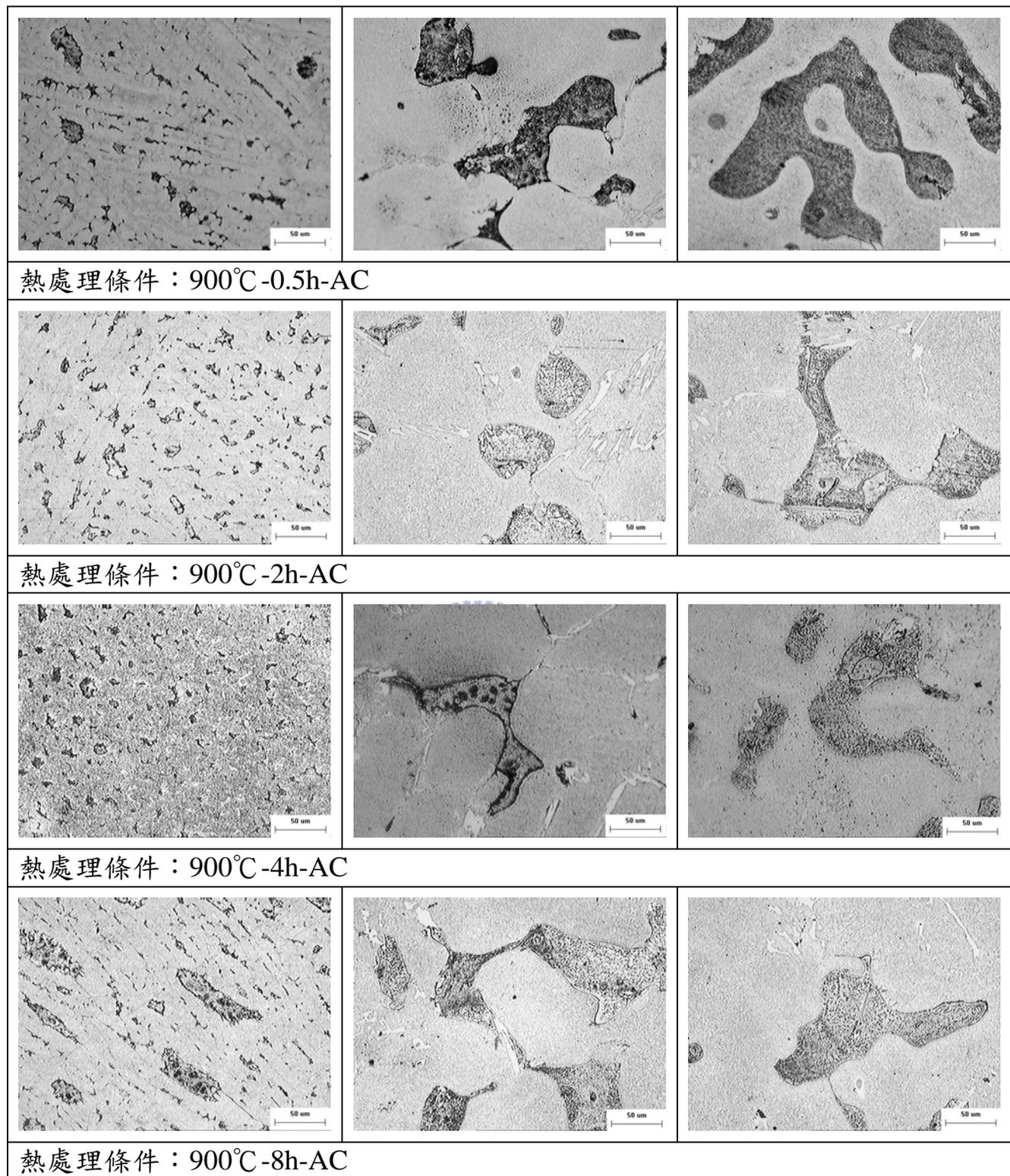
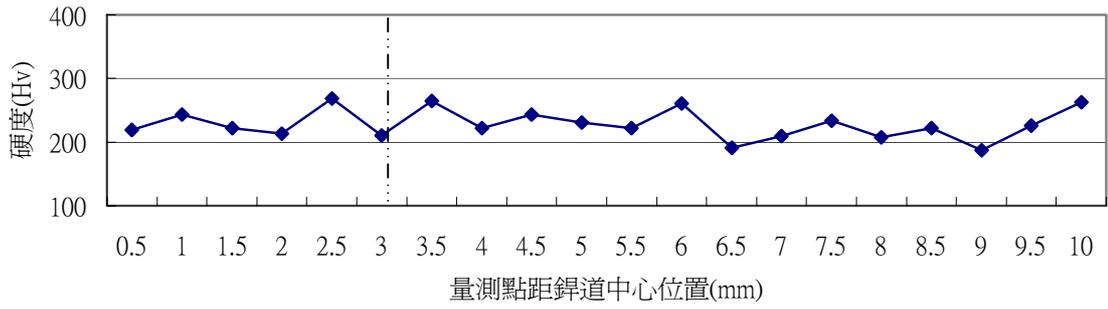
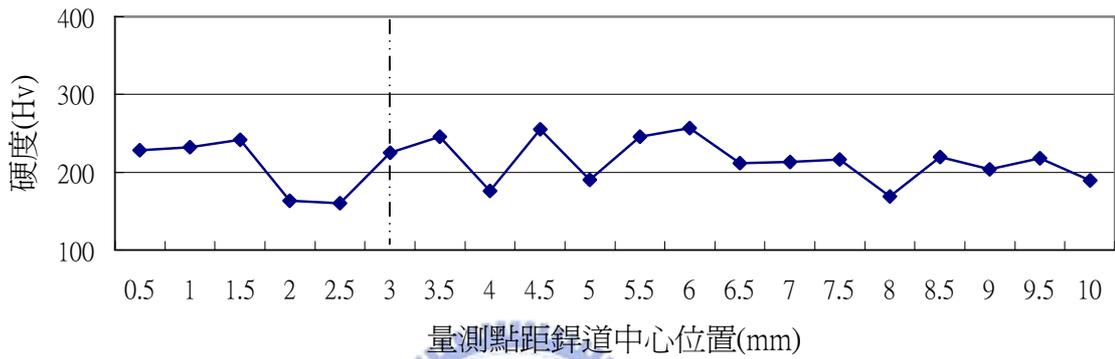


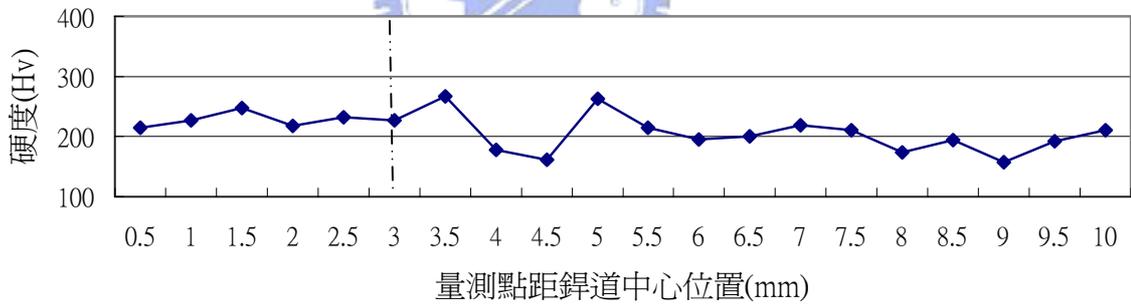
圖 4-21 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鋁件經 900°C 熱處理金相圖



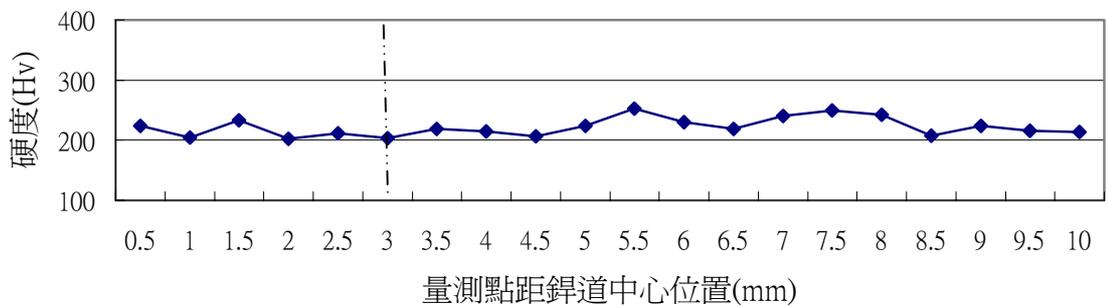
(a) 1000°C -0.5h



(b) 1000°C -2h



(c) 1000°C -4h



(d) 1000°C -8h

圖 4-22 FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 1000°C 熱處理硬度變化圖

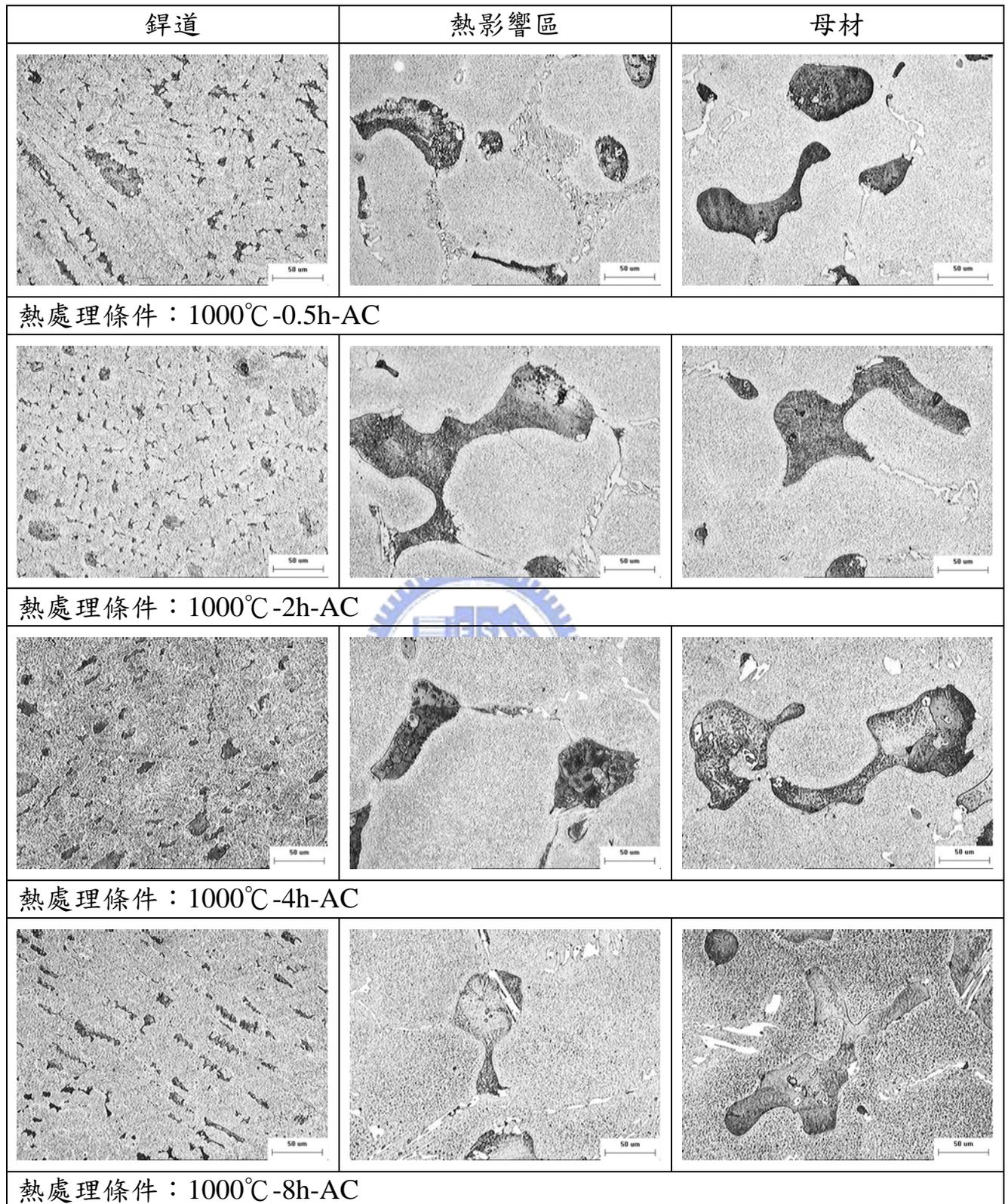


圖 4-23 FeCoNiCrCu<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 1000°C 熱處理金相圖

#### 4.4.2. FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件

##### (1) 800°C 熱處理

圖 4-24 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 800°C 熱處理硬度變化圖，經熱處理 0.5 小時後鐳道硬度略大於 Hv300，母材硬度介於 Hv280~300 之間呈現平穩分佈。2 小時熱處理後，鐳道硬度變化不大，而母材硬度則較 0.5 小時熱處理下降約 Hv20~40。在熱處理 4~8 小時之間，鐳道及母材均有析出強化而使硬度提升之現象，8 小時熱處理後，鐳道與母材硬度較 0.5 小時熱處理者提高約 Hv20~40，而在熔線二端之硬度則明顯提高，應為鐳接過程中，鐳接熱影響產生固溶現象，故在熱處理後，產生析出強化效應。

圖 4-25 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 800°C 不同持溫時間熱處理之金相照片，鐳件及母材之金相在不同時間熱處理後，均為胞-樹枝狀結構，無明顯變化，惟鐳道之金相組織因受鐳接過程較快之凝固速度，故其樹枝狀結構較鑄造態為緻密。

圖 4-26 為鐳道組織之 SEM 照片，其中，圖 4-26(a) 為未受熱處理作用前之鐳道照片，由圖中可知其樹枝間組織內存在有顆粒狀結構，此顆粒狀結構在 800°C 熱處理 2 小時後呈現針狀結構，在熱處理 8 小時後，針狀結構成長且相互熔合之現象。

##### (2) 900°C 熱處理

圖 4-27 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 900°C 熱處理硬度變化

圖，經 0.5~8 小時熱處理後硬度變化如下：

- a. 0.5 小時熱處理，鐳道硬度介於 Hv290~310 之間，熱影響區則起伏較大，介於 Hv240~370，至於母材則呈現較穩定，Hv 在 240~290。
- b. 2 小時熱處理與 0.5 小時熱處理後硬度分佈相似，鐳道硬度呈現下降，至熔線附近與熱影響區起伏較大，唯母材則介於 Hv230~290。
- c. 4 小時熱處理，鐳道至熔線 Hv 介於 280~300，熱影響區有硬度升高之現象，唯母材則 Hv 介於 240~270 之間，硬度略低於鐳道。
- d. 8 小時熱處理，鐳道硬度在 Hv300 左右，至熔線附近下降至 Hv260，熱影響區則在 Hv260~300 之間與鐳道差異很小，母材則呈現接近熱影響區附近部份較低，Hv 在 260 左右。

整體而言，經 0.5~8 小時熱處理後，鐳道及母材硬度無明顯差異，惟在熔線與母材間 2mm 範圍處有硬度明顯較母材為高之現象，應為在鐳接過程中受鐳接溫度梯度影響，而有局部固溶現象，因此在 0.5~4 小時熱處理過程中析出強化而使硬度提升，而此硬度提升現象在熱處理 8 小時後則不復見，應為均質效果所致。

圖 4-28 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 900°C 不同持溫時間熱處理之金相照片，受不同時間熱處理後，鐳道與母材組織並無明顯變化。

### (3)1000°C 熱處理

圖 4-29 為 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 1000°C 熱處理硬度變化

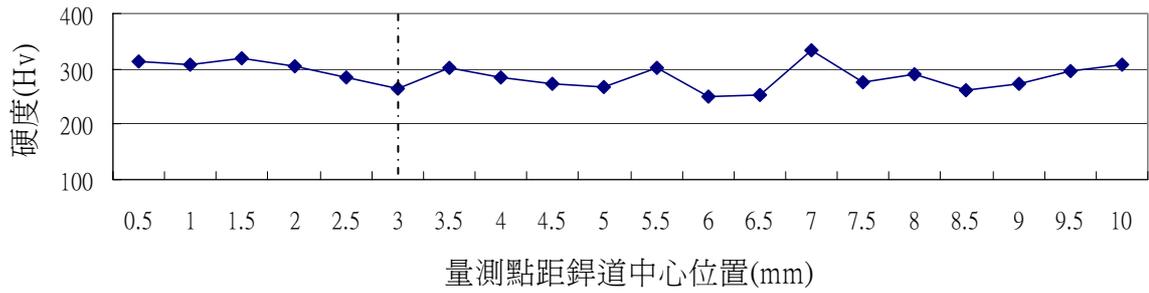
圖，經 0.5~8 小時熱處理後硬度變化如下：

- a. 0.5 小時熱處理，鐳道硬度在 Hv300 左右，至熔線附近下降至 Hv260，母材硬度則介於 Hv230~300 有較明顯之起伏變化。
- b. 2 小時熱處理，整體硬度分佈與 0.5 小時熱處理相似，惟其硬度值略低於 0.5 小時熱處理。
- c. 4 小時熱處理，鐳道硬度分佈較為平均約為 Hv300，母材硬度則較 0.5~2 小時熱處理時有下降之趨勢，但其硬度分佈則較為平穩。
- d. 8 小時熱處理，鐳道硬度與短時間處理相近，約為 Hv290~310，母材硬度則有上升之趨勢。

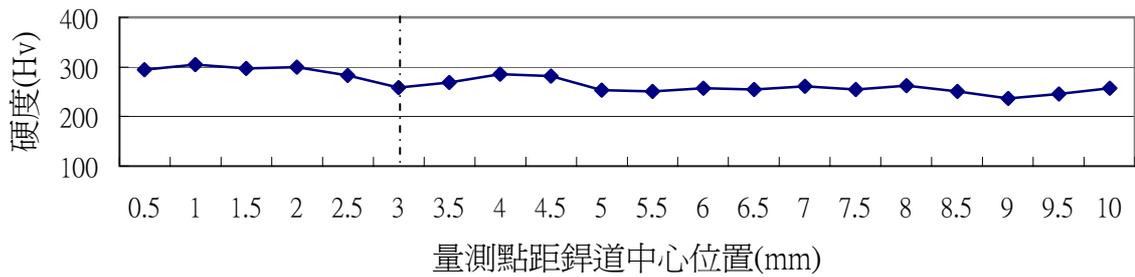
整體而言，0.5 小時，2 小時熱處理之硬度，鐳道、熱影響區、母材之硬度較穩定，4 小時、8 小時熱處理之硬度則稍有差異。

圖 4-30 為  $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$  高熵合金鐳件經  $1000^{\circ}\text{C}$  不同持溫時間熱處理之金相照片，與  $800^{\circ}\text{C}$  及  $900^{\circ}\text{C}$  熱處理後相同，在低倍率( $<200$  倍)金相觀察中無明顯組織變化。

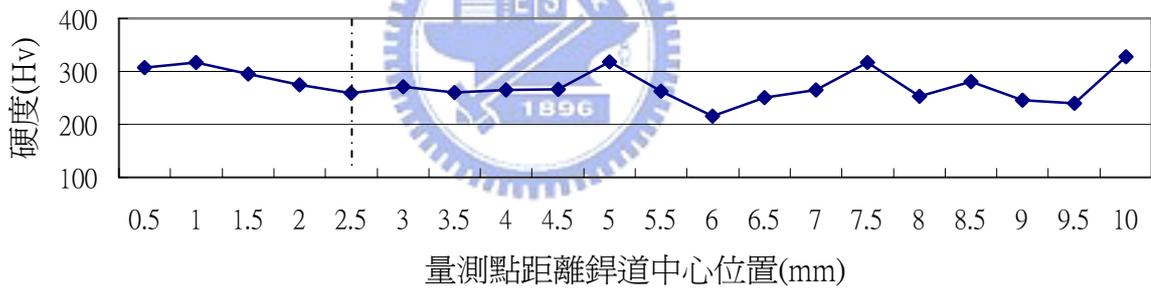
整體而言， $\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5}\text{C}_{0.1}$  高熵合金鐳件經熱處理後空冷，鐳道硬度略高於母材，而母材硬度分佈因凝固偏析現象，因此在熱處理後有局部硬度高於平均硬度之現象。此外，在熔線與母材 2mm 之範圍內，受鐳接熱影響，在  $800^{\circ}\text{C}$  和  $900^{\circ}\text{C}$  熱處理後有析出強化現象。



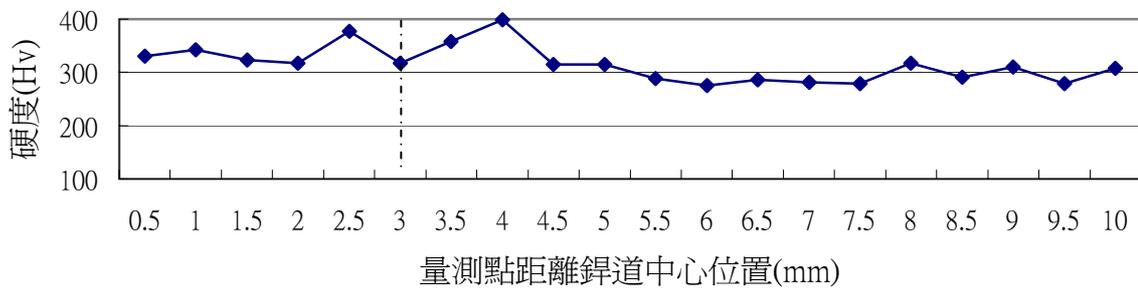
(a) 800°C - 0.5h



(b) 800°C - 2h



(c) 800°C - 4h



(d) 800°C - 8h

圖 4-24 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鋸件經 800°C 熱處理硬度變化圖

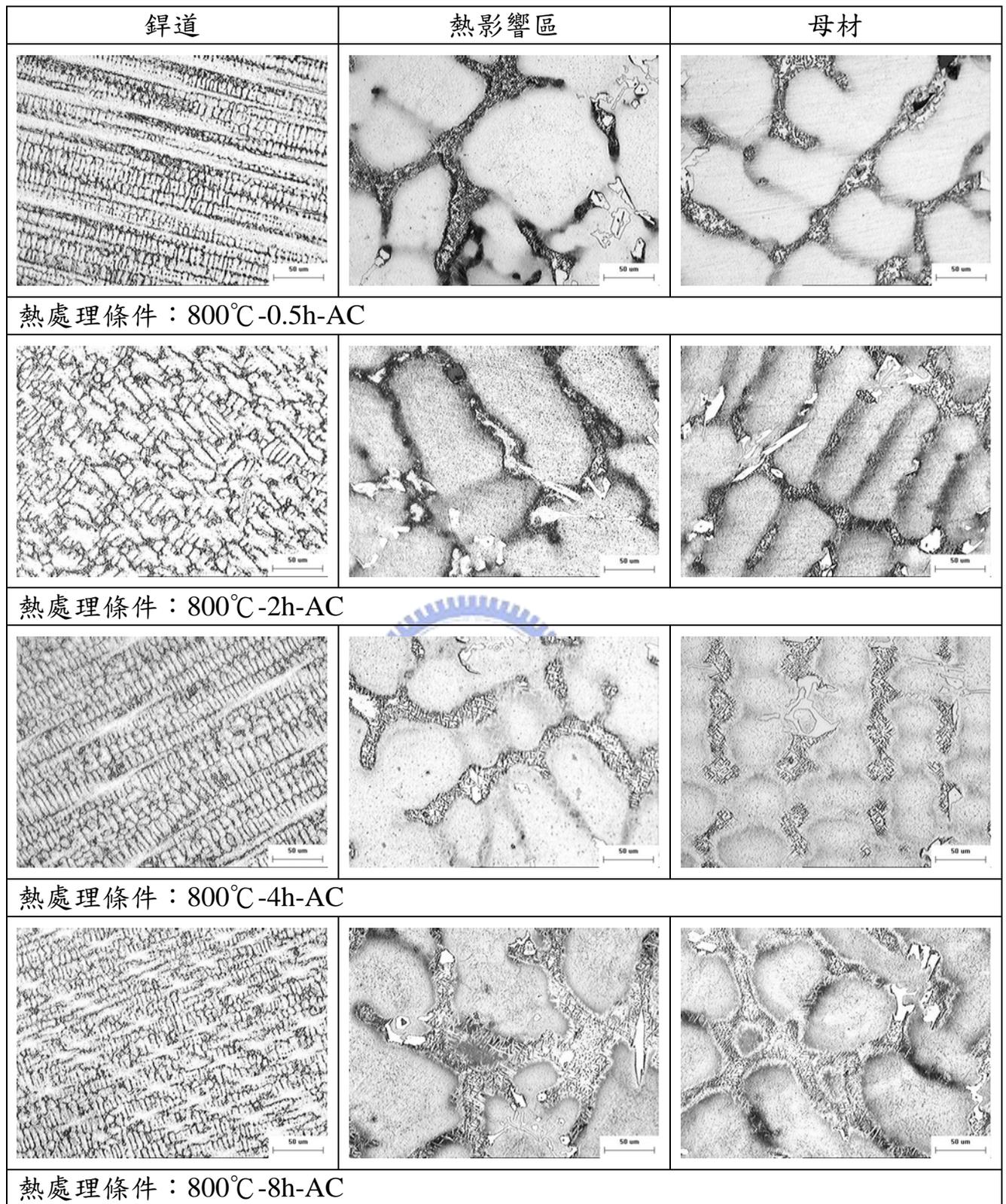


圖 4-25 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 800°C 熱處理金相圖

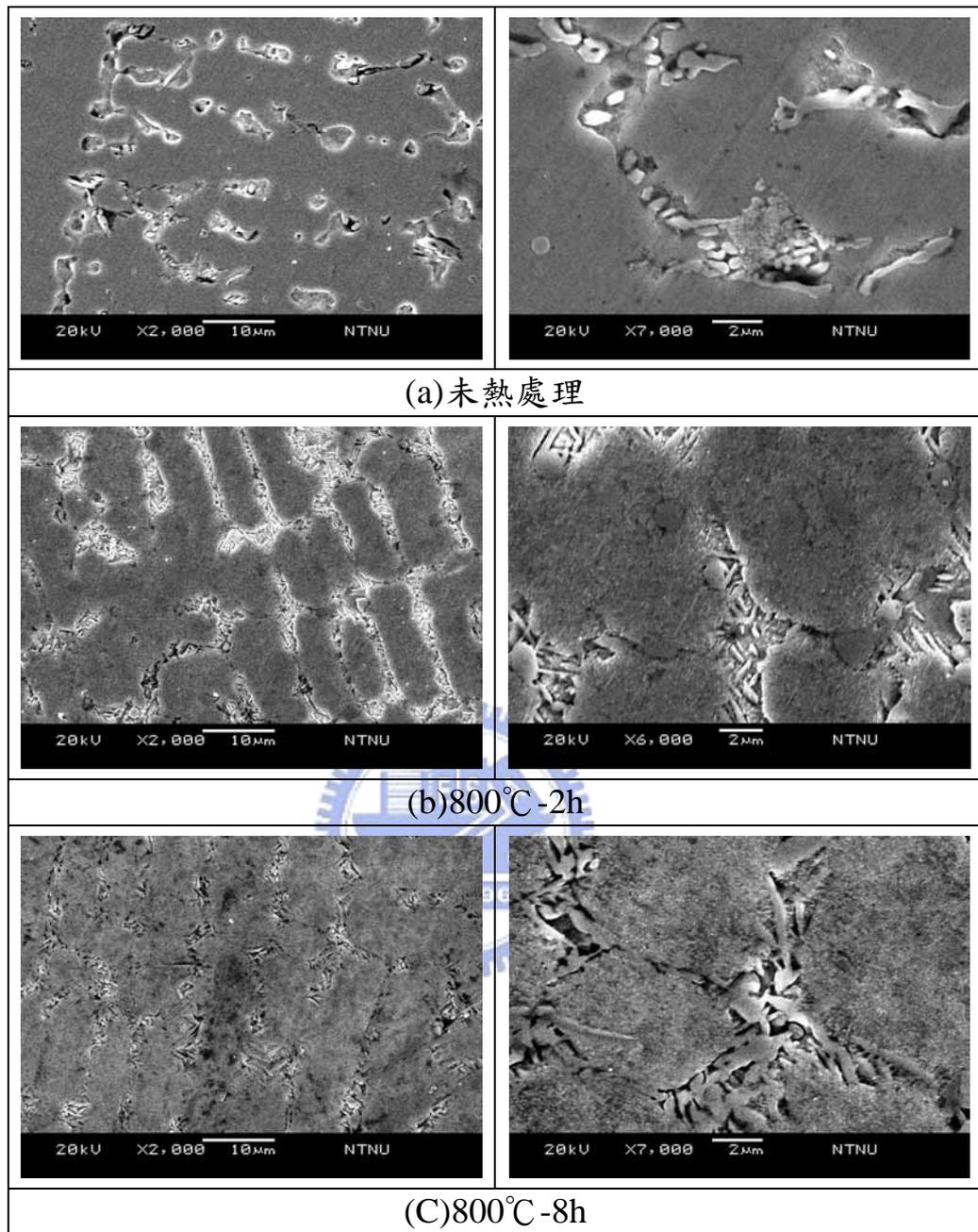
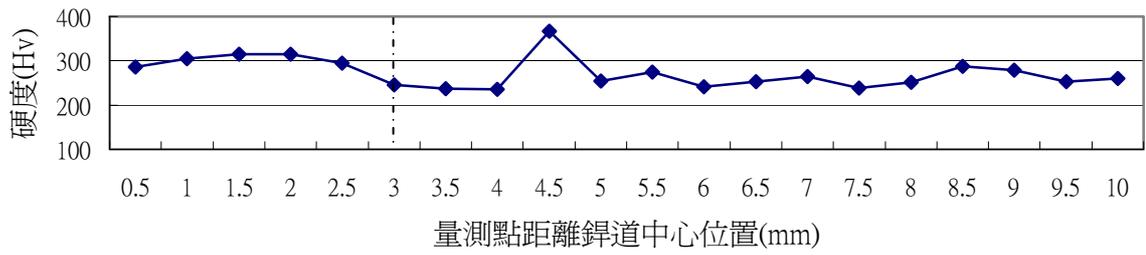
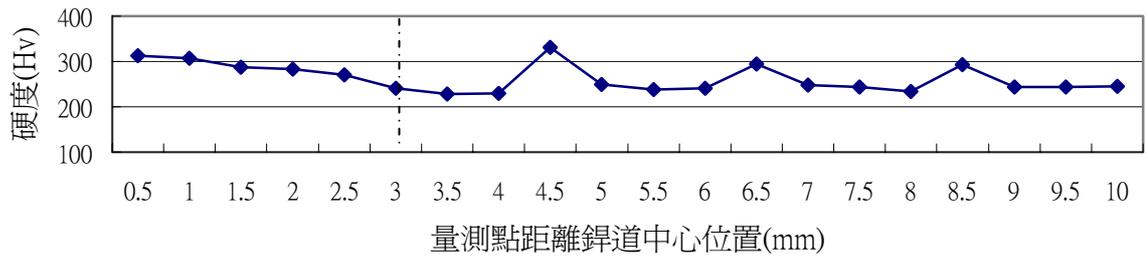


圖 4-26 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸道 SEM 照片

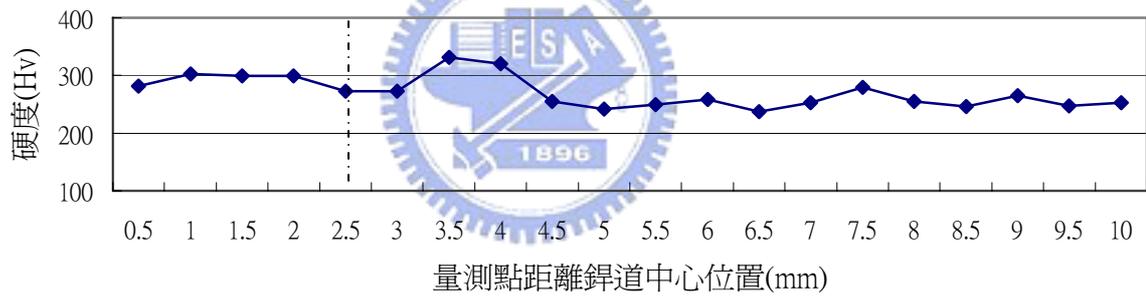
(a)未熱處理(b)800°C -2h(c)800°C -8h



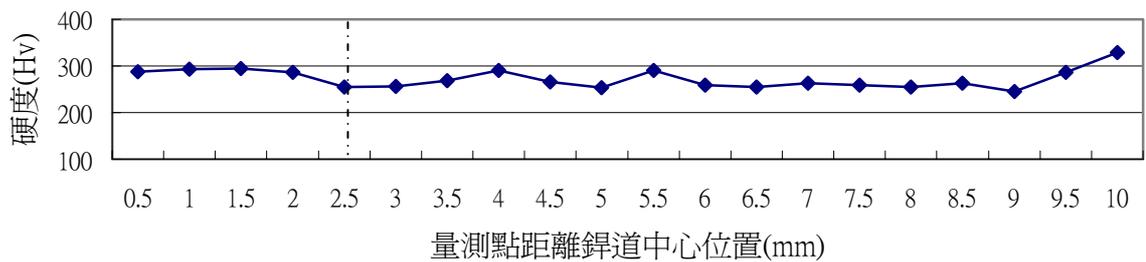
(a)900°C -0.5h



(b)900°C -2h



(c)900°C -4h



(d)900°C -8h

圖 4-27 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 900°C 熱處理硬度變化圖

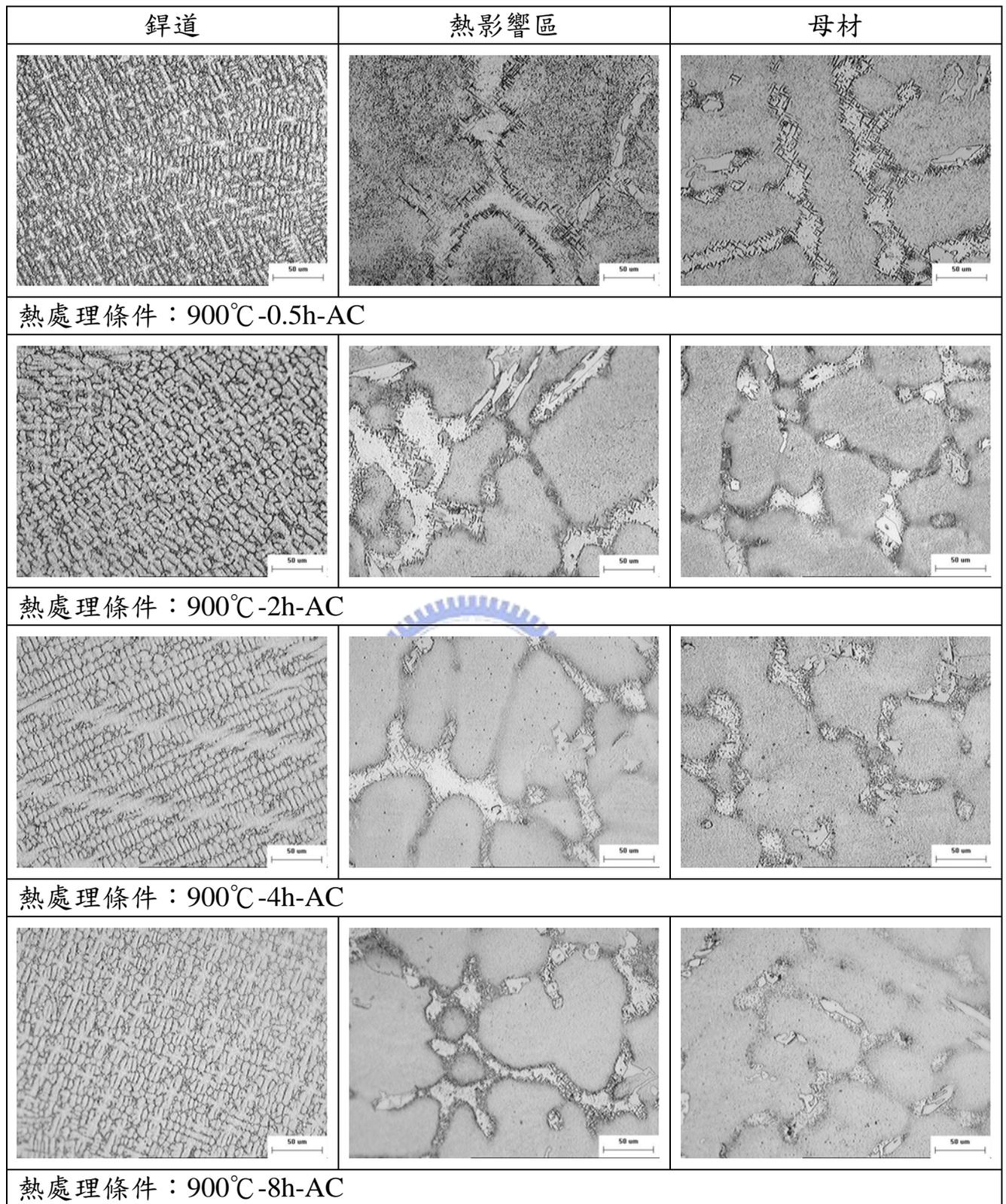
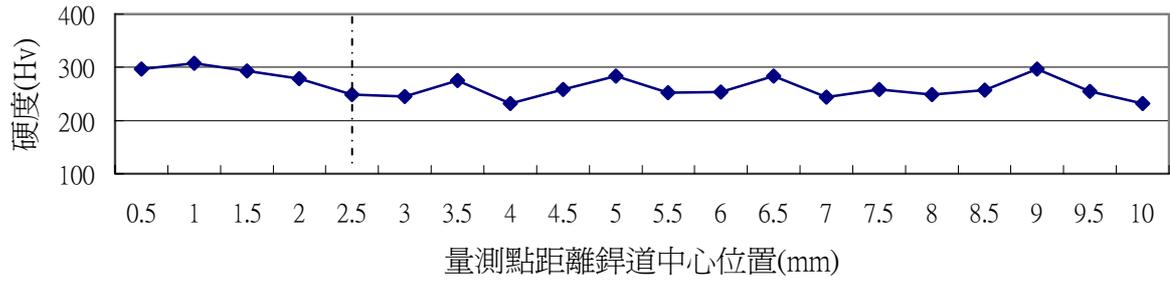
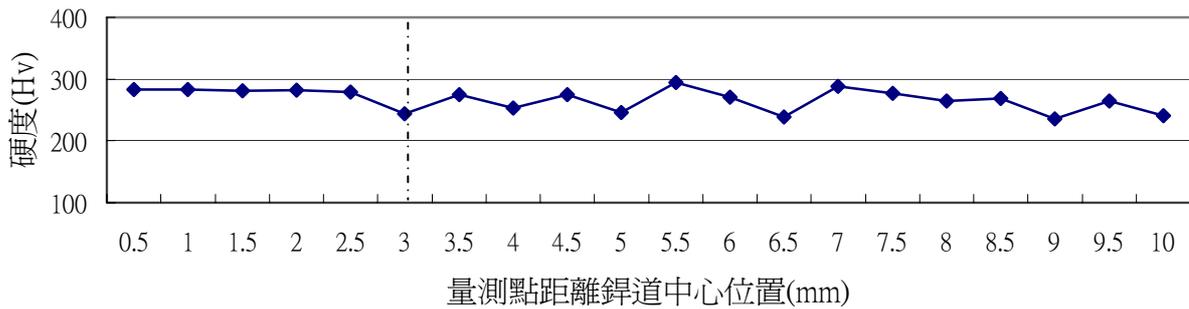


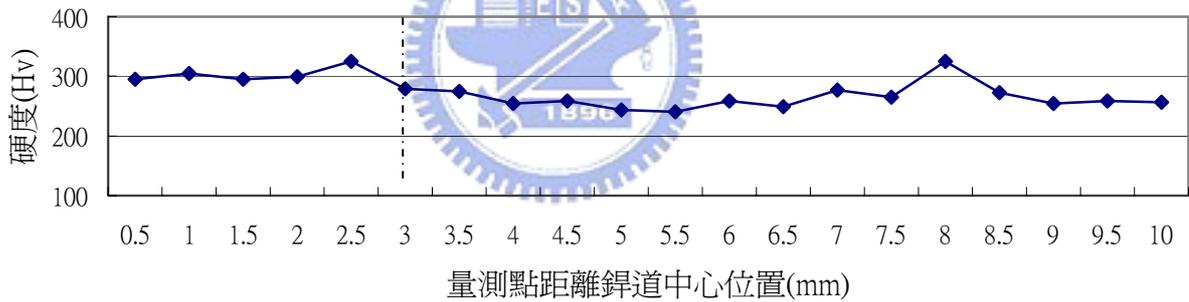
圖 4-28 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 900°C 熱處理金相圖



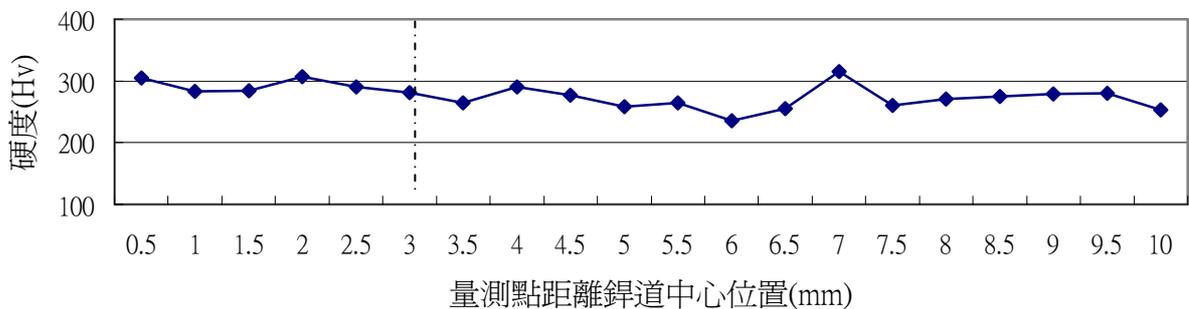
(a) 1000°C - 0.5h



(b) 1000°C - 2h



(c) 1000°C - 4h



(d) 1000°C - 8h

圖 4-29 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 1000°C 熱處理硬度變化圖

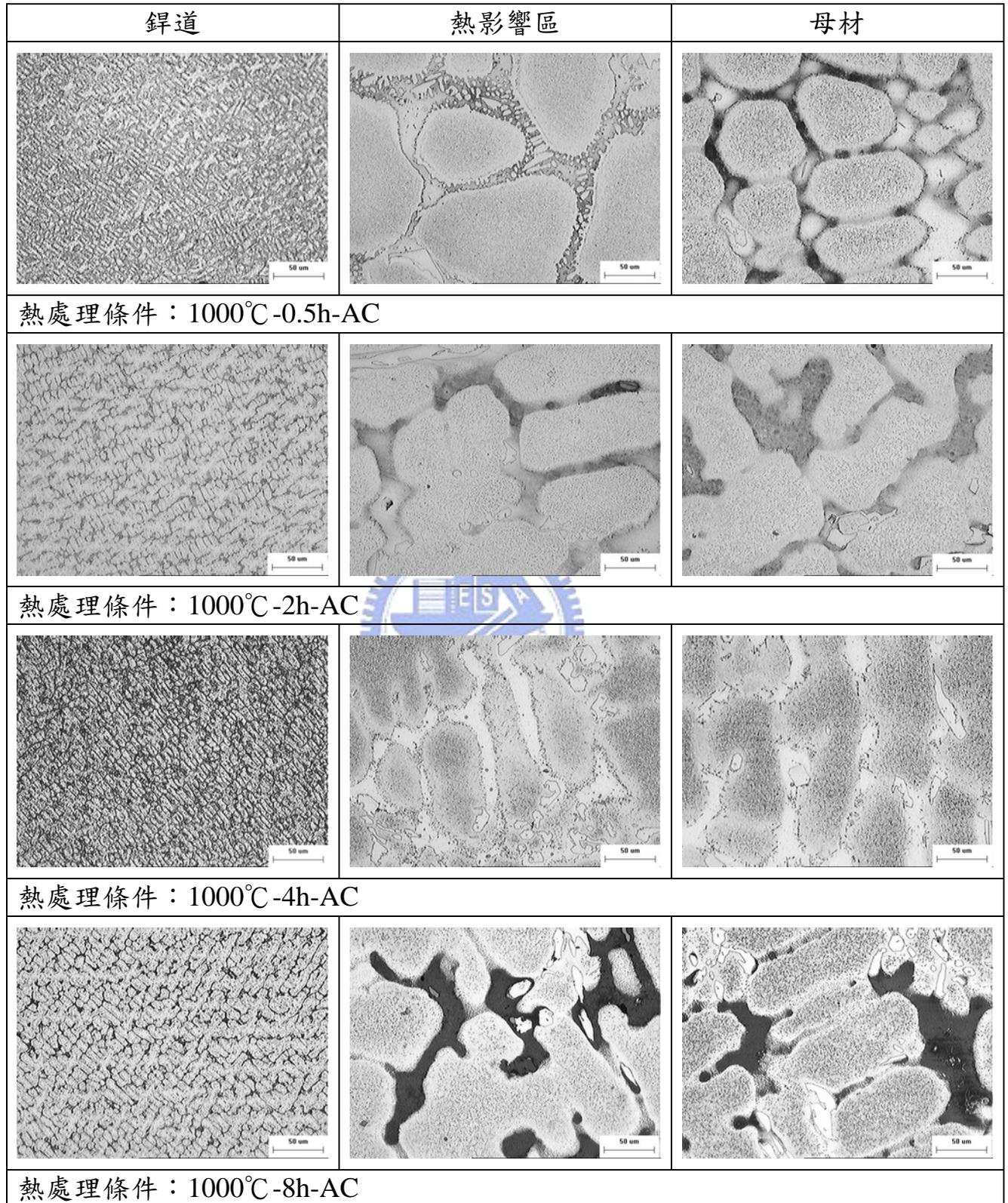


圖 4-30 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 1000°C 熱處理金相圖

#### 4.4.3 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉸件

##### (1) 800°C 熱處理

圖 4-31 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉸件經 800°C 不同持溫時間之熱處理硬度變化圖，由圖中可發現 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金經 800°C 熱處理持溫 0.5 小時後空冷，其鉸道硬度即由原硬度 Hv525-545，下降為 Hv440-480 之間，且母材硬度分佈呈現平穩狀態，可知 800°C 短時間熱處理對鉸道及鑄件均有退火處理效果。其後，隨著處理時間之增加，鉸道硬度值逐漸下降至約 Hv400，具退火現象而無高溫時效硬化現象，此點與過去學者研究相同成份之高熵合金在 700~900°C 範圍內熱處理後爐冷，即具高溫時效硬化之現象不同，應為高熵合金之元素擴散速度較慢，以 800°C 處理後空冷，冷卻速度快則不易析出。〔20〕

在母材之硬度分佈方面，除 800°C 熱處理 2~4 小時，母材硬度有上升且起伏之現象，為高溫析出強化。處理時間達 8 小時後，其硬度分佈趨於平穩且與原鑄件之硬度相近，應為母材產生均質效應而使硬度下降且平穩分佈。

圖 4-32 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鉸件經 800°C 不同持溫時間熱處理之金相照片，鉸道呈現樹枝狀結構且經不同時間熱處理後無明顯差異。此外，觀察鑄造態母材之金相可發現，於 800°C，8 小時處理後，樹枝狀結構間針狀結構有成長且相互熔合現象，此點應為硬度下降且平穩之主因。

圖 4-33 為銲道經 800°C 不同時間熱處理之 SEM 照片，銲道組織由樹枝組織結構及樹枝間組織結構所構成，其中，樹枝組織結構由微細之顆粒緻密結構所組成，經 0.5~8 小時熱處理後，其微結構無明顯變化。

## (2)900°C 熱處理

圖 4-34 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 900°C 不同持溫時間之熱處理硬度變化圖，由圖中可發現 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金經 900°C 熱處理持溫 0.5 小時後空冷，其銲道硬度即由原硬度 Hv525-545，下降為 Hv400-420 之間，此外，隨著處理時間之增加銲道硬度值亦隨之下降，當熱處理時間延長至 8 小時後，其銲道硬度約為 Hv350~370 左右，此點與 800°C 熱處理實驗中之趨勢相同。

熔線與母材間 2mm 範圍之熱影響區，隨熱處理時間之增長，硬度有下降之趨勢，整體熱影響區硬度分佈受熱處理影響有與母材硬度分佈相近之趨勢，具明顯退火效應。在母材之硬度分佈方面，施以 900°C 0.5 及 2 小時之熱處理後，除熱影響區之硬度略為下降外，母材硬度無明顯變化，惟 2 小時熱處理時，有局部硬度上升，使硬度分佈呈現起伏較大。受 900°C 熱處理 4~8 小時後，母材硬度明顯上升至 Hv370~420，有高溫時效硬化現象發生。以整體硬度而言，900°C 熱處理 4 小時，銲道及母材硬度極為相近，處理時間提升至 8 小時後，因銲道硬度下降，故呈現母材硬度高於銲道硬度。

圖 4-35 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 900°C 不同持溫時間熱處理之

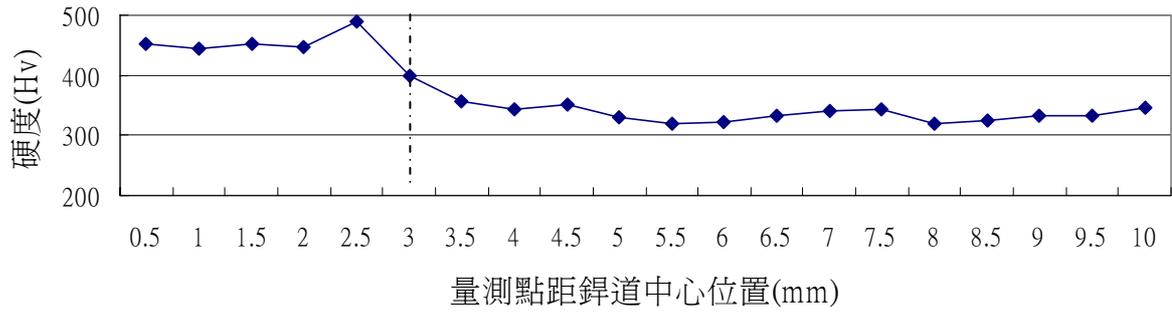
金相照片，其中，隨熱處理時間提高，銲道金相組織無明顯變化，鑄造態母材金相組織則於 900°C 處理 4 小時後，樹枝間之針狀結構有成長現象，樹枝狀結構則無明顯變化。

### (3)1000°C 熱處理

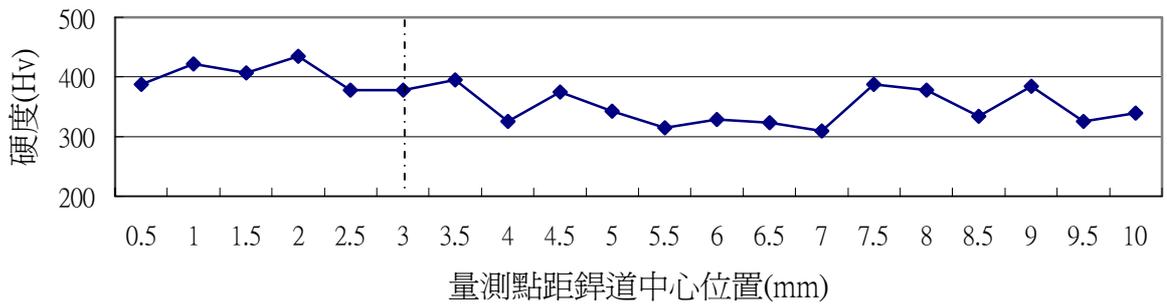
圖 4-36 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 1000°C 不同持溫時間之熱處理硬度變化圖，由圖中可發現 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金經 1000°C 熱處理後，於 0.5 小時熱處理，銲道即有明顯均質固溶效應，使由未經熱處理前 Hv525-545，下降至 Hv370 左右。

觀察母材硬度變化，隨熱處理時間之增長，其硬度有下降之趨勢，於 1000°C 熱處理 0.5 小時後，已無法區分熱影響區及未受銲接熱影響母材於硬度上之差異，具有明顯之均質效應。此外，隨處理時間之增長，除熱影響區之硬度下降至與母材相近外，母材硬度無明顯變化。

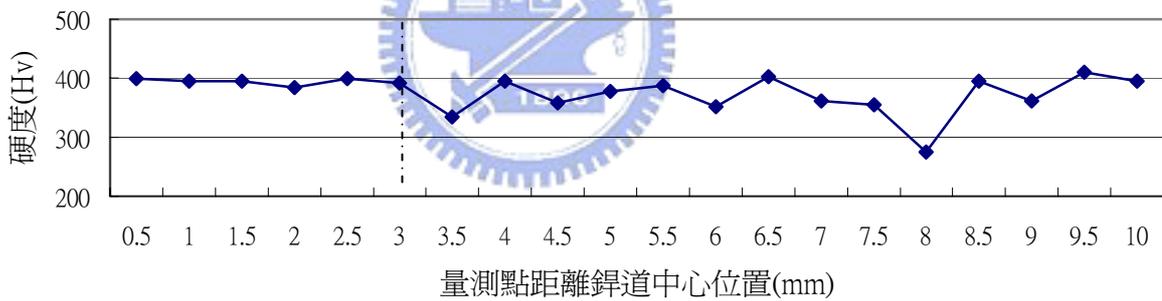
圖 4-37 為 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 1000°C 不同持溫時間熱處理之金相照片，其中，隨熱處理時間提高，銲道樹枝間組織有明顯成長之趨勢，應為均質固溶而使偏析相成份擴散所致，此點應為銲道硬度下降之主因。此外，觀察銲件之熱影響區及母材之金相則可發現，於 1000°C 處理 0.5 小時後，母材樹枝間之針狀結構即有成長現象，樹枝狀結構則無明顯變化，熱處理 4 小時後，部份針狀結構除成長外，亦互相熔合而成球狀，此現象以熱影響區較未受熱影響區之母材為明顯。



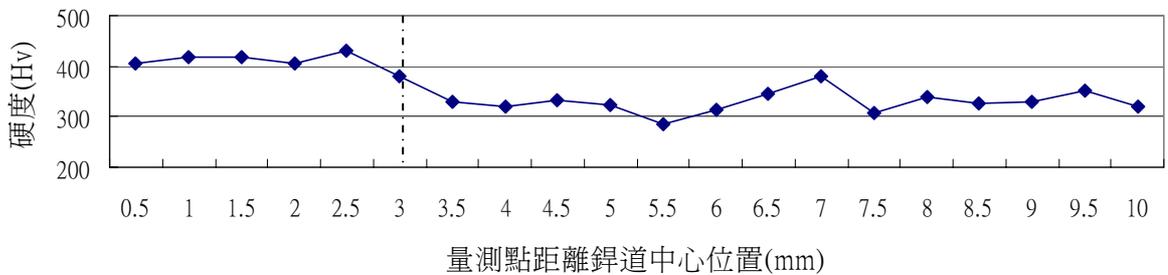
(a)800°C-0.5h



(b)800°C-2h



(c)800°C-4h



(d)800°C-8h

圖 4-31 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金銲件經 800°C 熱處理硬度變化圖

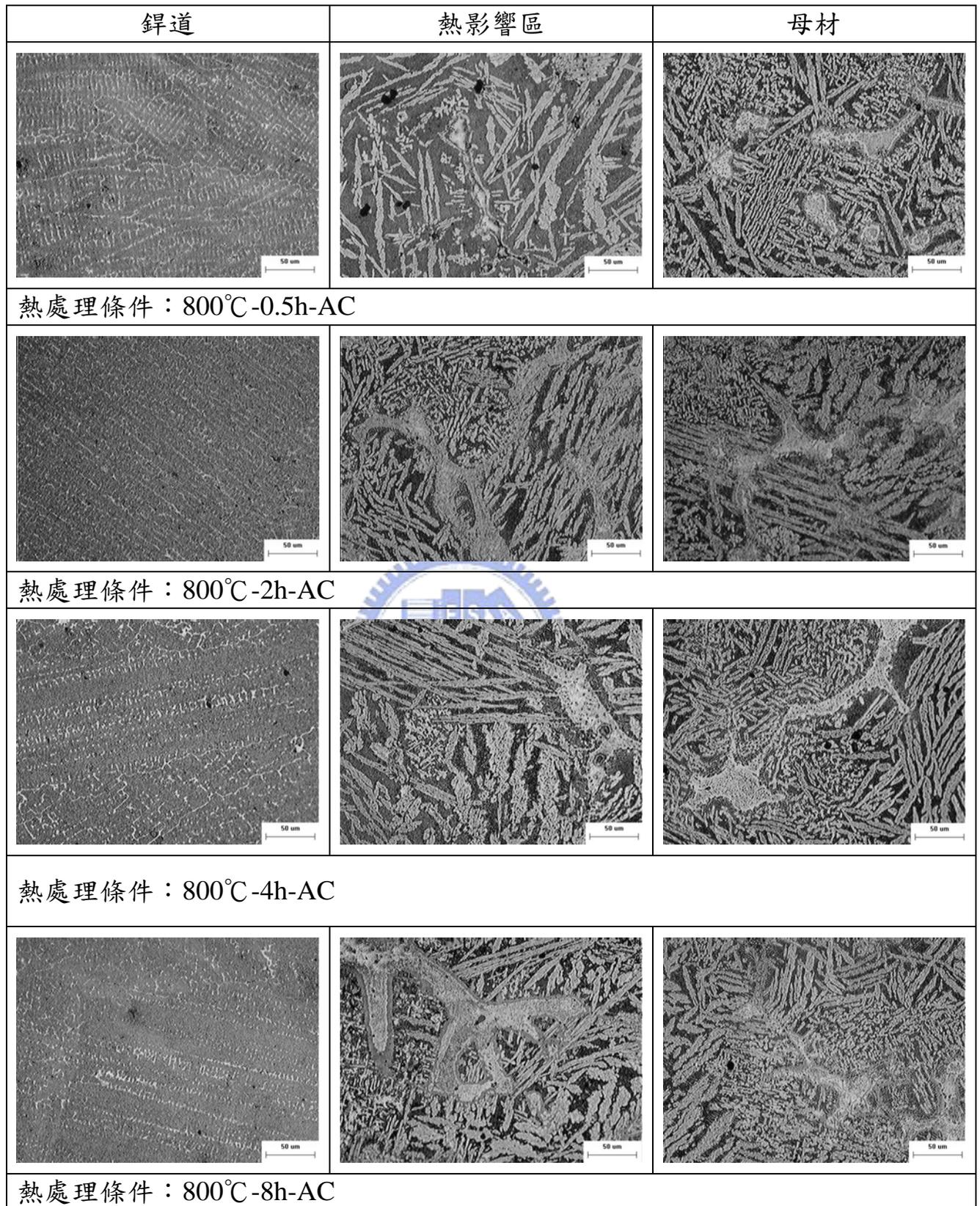
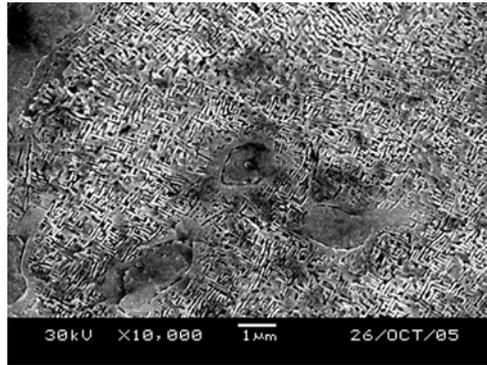
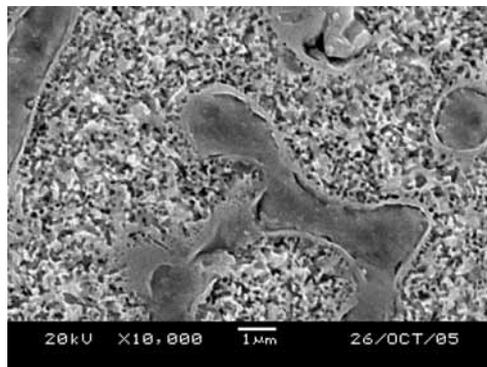


圖 4-32 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 800°C 熱處理金相圖



(a)鑄造態



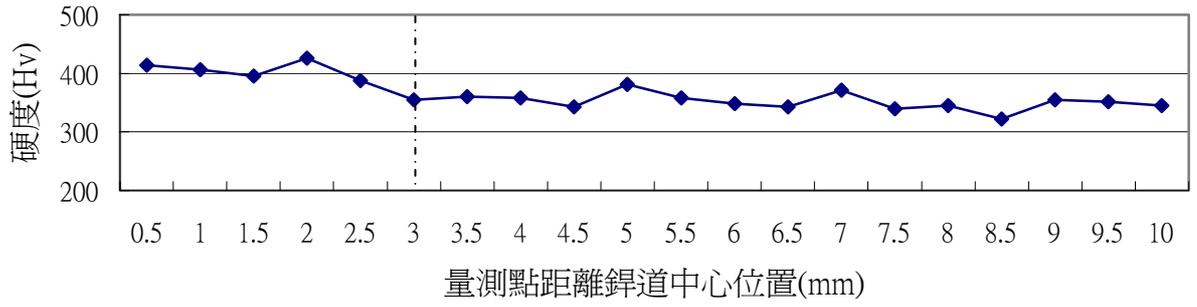
(b)800°C-2h



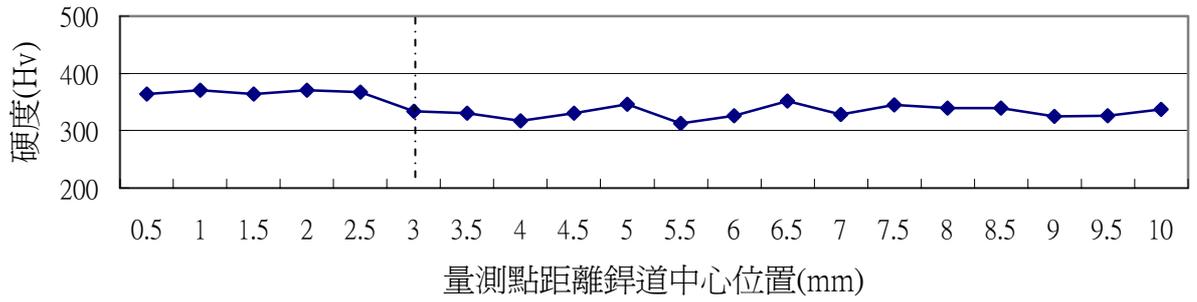
(C)800°C-8h

圖 4-33 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鋁道 SEM 照片

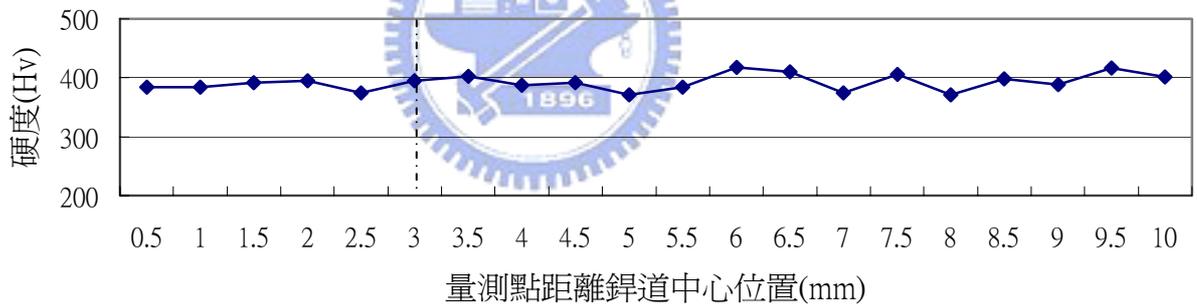
(a)未熱處理(b)800°C-2h(C)800°C-8h



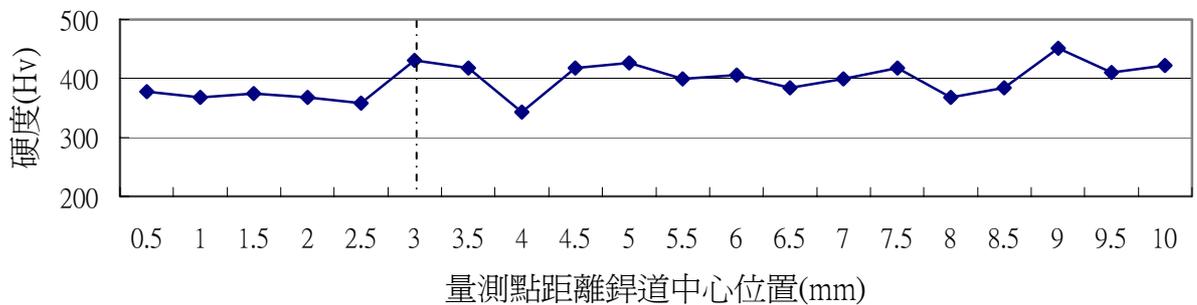
(a)900°C -0.5h



(b)900°C -2h



(c)900°C -4h



(d)900°C -8h

圖 4-34 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸件經 900°C 熱處理硬度變化圖

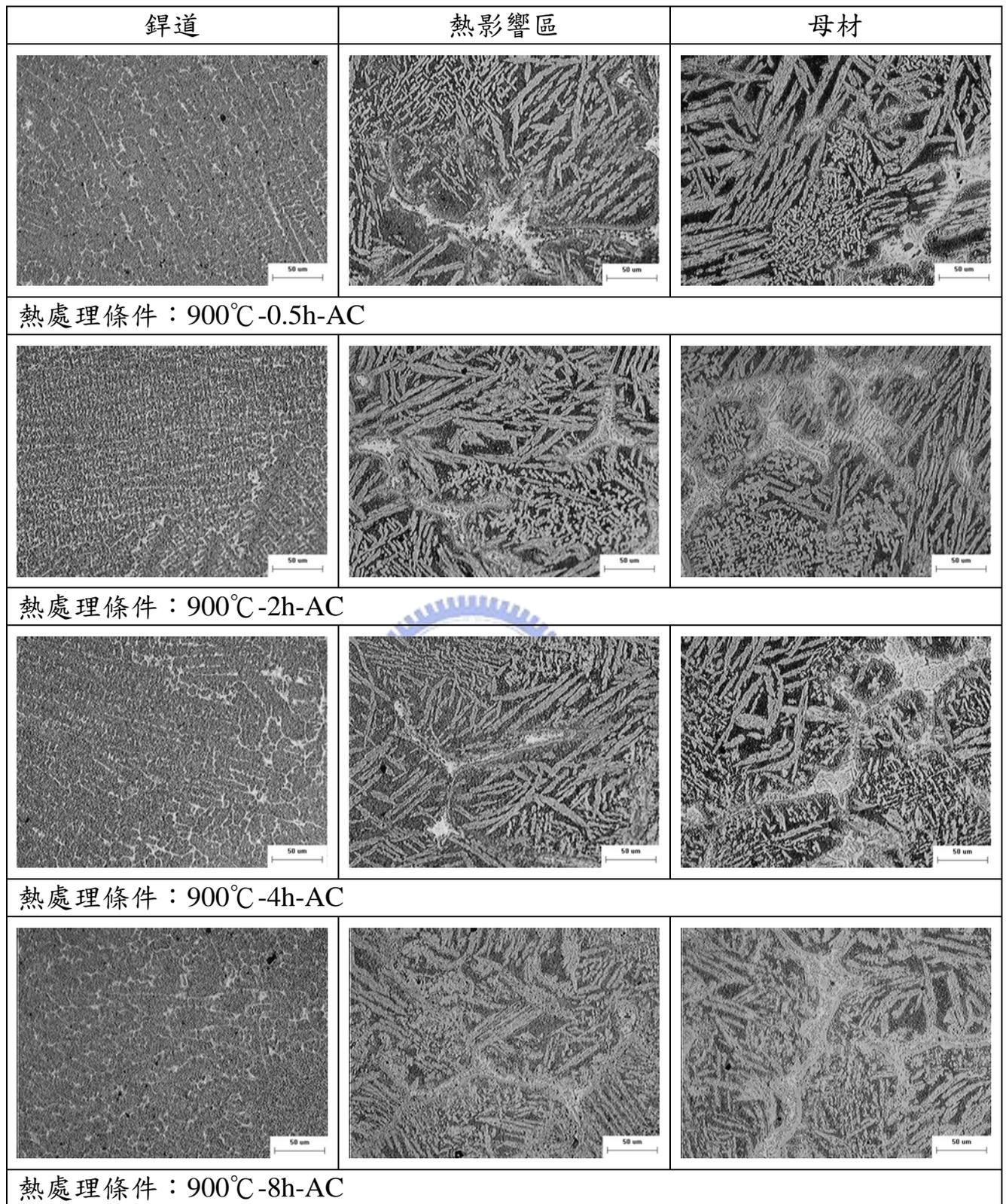
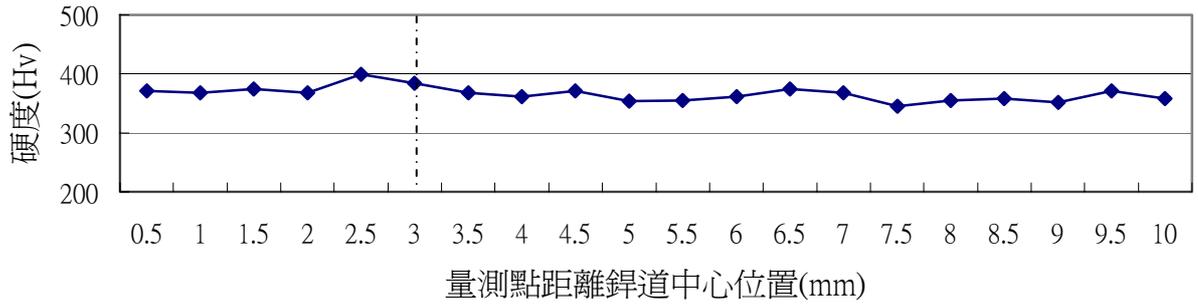
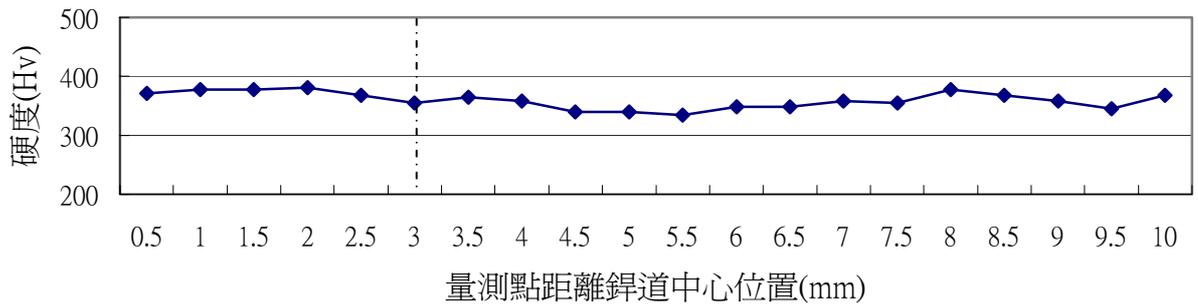


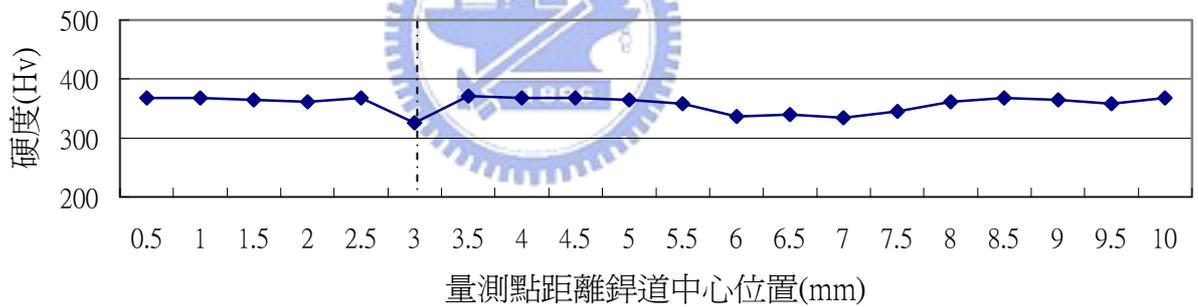
圖 4-35 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 900°C 熱處理金相圖



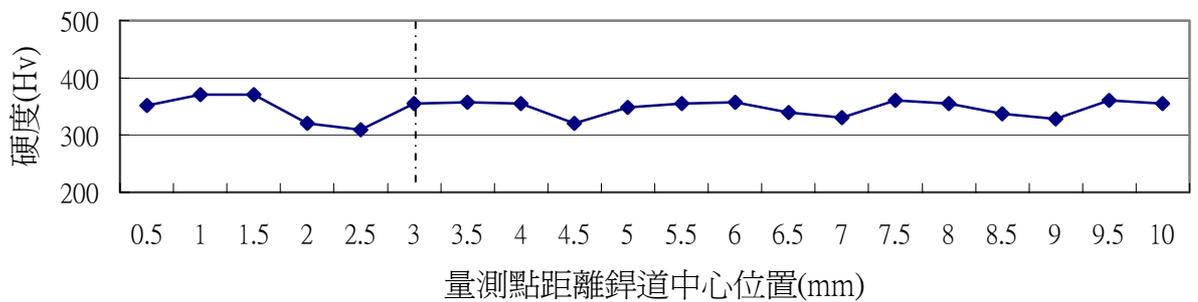
(a)1000°C -0.5h



(b)1000°C -2h



(c)1000°C -4h



(d)1000°C -8h

圖 4-36 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸件經 1000°C 熱處理硬度變化圖

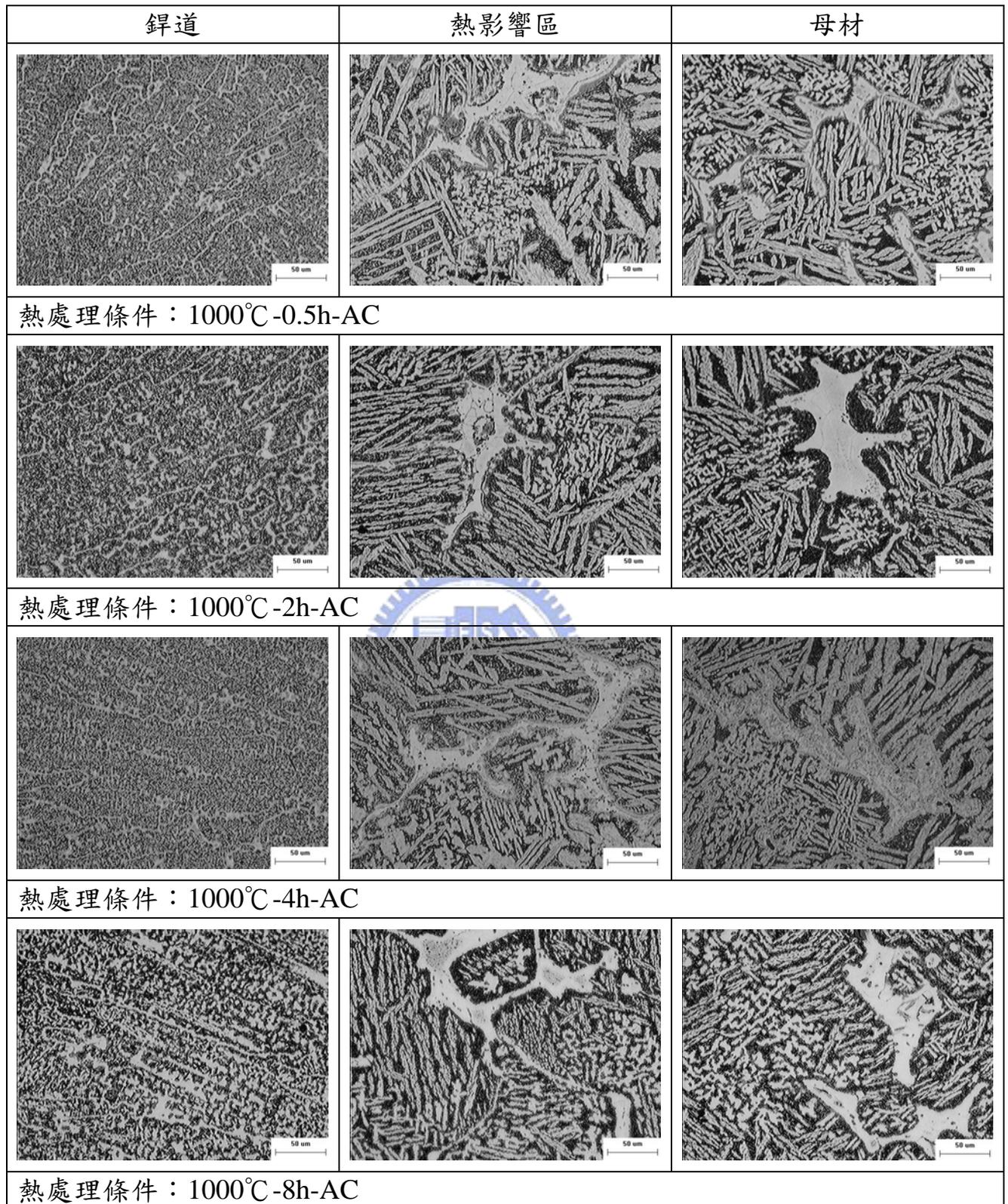


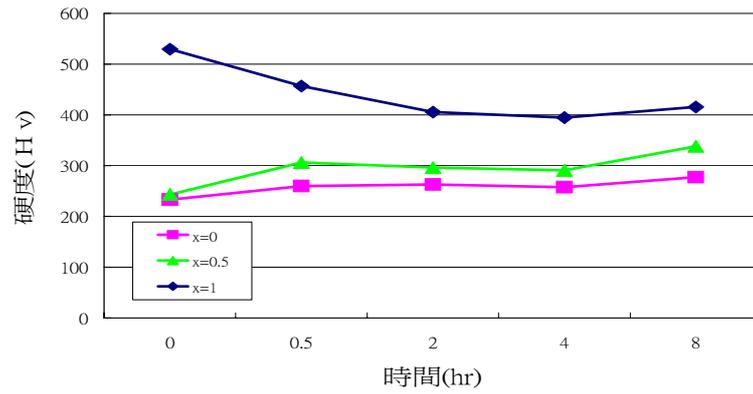
圖 4-37 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金鐳件經 1000°C 熱處理金相圖

#### 4.4.4 Al 含量對 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸道性質之影響

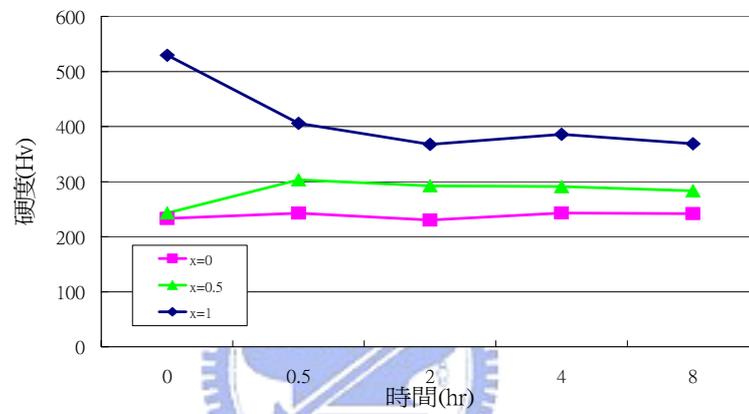
圖 4-38 為 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 鐸道及鐸道經不同熱處理後硬度之比較圖，其中 x 為 Al 元素含量之比例，x=0,0.5,1。圖 4-38(a)為三種不同 Al 元素含量之 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 鐸道及鐸道經不同熱處理後硬度比較圖，其中經 TIG 鐸接後之鐸道，隨 Al 元素含量增加，其硬度值提高，與鑄造態相同。

經 800 °C 熱處理 0.5~8 小時後，FeCoNiCrCuC<sub>0.1</sub> 高熵合金及 FeCoNiCrCuAl<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金之鐸道硬度，於 0.5 小時短時間熱處理有析出強化效果，使硬度略為提升，2~4 小時熱處理則因退火及均質效應，其硬度分佈平穩且變化不大，於 8 小時長時間熱處理後，則再次有較明顯之析出強化效應。含高 Al 含量(x=1)之 FeCoNiCrCuAlC<sub>0.1</sub> 高熵合金則在 0.5~2 小時之短時間熱處理後，其硬度明顯下降，由 Hv535 降至 Hv480，應為合金中低熔點之 Cu 及 Al 元素含量較高，此點在工程應用上，為考量鐸道強度及熱處理後變形量控制，應以合適成份之鐸條改善鐸道性質。

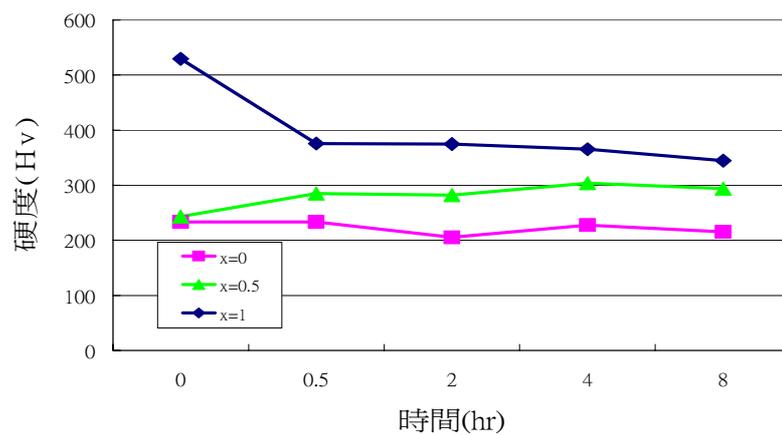
900°C 及 1000°C 熱處理後之鐸道硬度變化趨勢與 800°C 熱處理之結果相似，整體而言，Al 元素含量對鐸道具有提升硬度之效果，但 Al 元素含量比例 x=1 時，在短時間熱處理後，鐸道硬度明顯下降，但仍高於無 Al(x=0)或低 Al(x=0.5)之 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金鐸道。



(a) 800°C , 0~8h



(b) 900°C , 0~8h



(c) 1000°C , 0~8h

圖 4-38 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 銲道硬度比較圖(x 表 Al 含量比例)

## 五、結論

1. FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金(x=0,0.5,1)鑄造態顯微組織中，樹枝組織以 Cr、Fe、Co、Ni 高熔點元素分佈為主，而 Cu 元素除熔點較低外，僅易與 Al 元素結合，故凝固過程中，Cu-Al 大量偏析於樹枝間組織。
2. FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金(x=0,0.5,1)鑄造態中，Al 含量具有提升高熵合金室溫硬度能力。
3. FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金(x=0,0.5,1)銲件中，Al 含量愈高，則銲道硬度亦愈高，此外，含 Al 成份之 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金具有較明顯之熱影響區。
4. 800~1000°C 熱處理後空冷對 FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金(x=0,0.5,1)TIG 銲接之銲件具有過時效或均質化效果，使整體銲件硬度呈平穩變化。
5. FeCoNiCrCuAl<sub>x</sub>C<sub>0.1</sub> 高熵合金(x=0,0.5,1)銲件，於 800~1000°C 環境下持溫 0.5~8 小時熱處理空冷後，仍可維持一定硬度。

## 参考文献

1. Metals Handbook, Vol. 1, 10<sup>th</sup> Edition, ASM International, USA, 1990.
2. Metals Handbook, Vol. 2, 10<sup>th</sup> 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. <http://www.nsc.gov.tw>
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", 國立清華大學材料科學工程研究所碩士論文, 2002.
20. 蔡哲瑋 "Cu-Co-Ni-Cr-Al<sub>x</sub>-Fe 高熵合金加工變形及微結構之探討", 國立清華大學材料科學工程研究所碩士論文, 2002.
21. H. B. Cary, Modern Welding Technology, Fourth Edition, Prentice Hall, 1998.
22. 周長彬、蔡丕椿、郭央謙 編著, 銲接學, 全華圖書公司, 1999。
23. 黃處明, "高熵合金與 304 不銹鋼異種銲接研究", 國立交通大學碩士論文, 2004.
24. 潘聖富 "多元高熵合金與 304 不銹鋼異種銲接研究", 國立交通大學碩士論文, 2005.