

介金屬紅外線快速加熱接合及其界面之研究 (III)

Fe₃Al/Al/Fe₃Al 紅外線硬鐸接合之研究

計劃主持人：吳錫侃

國立台灣大學材料科學與工程學研究所

計劃編號：NSC 89-2218-E002-071

本研究是以紅外線加熱法為熱源，厚度為 100 μ m 的鋁箔（純度>99.0%）為填料，進行 Fe-28at%Al 基材之硬鐸接合研究。由本研究之結果可得知，於硬鐸製程中所形成的介金屬相與 Fe-Al 二元相圖相互呼應，而整個硬鐸過程的介面組織之演化是由初期的固-液介面間的反應擴散與溶解作用，及後期在鐸道完全形成介金屬相時的固相擴散作用所分別主控。在較高的硬鐸溫度條件（1200°C）及適當的持溫時間（180sec）下，接合介面組織最終將可形成均勻的 B2 相 FeAl。

關鍵詞：紅外線硬鐸接合、Fe-Al 二元相圖、純鋁箔填料、Fe-28at%Al 介金屬

1、前言

鐵鋁介金屬化合物，有著優良的耐高溫氧化性與抗腐蝕性質，且鐵、鋁元素的價格低廉，比重亦較超合金材料來得低，非常適合作為高溫環境下的結構材料。而由機械製造觀點來看，良好的接合技術往往能夠避免繁複的加工成形製程，如能將數個簡易形狀的工件直接接合成較複雜結構之成品，將可適度解決材料加工性不良之困擾。紅外線硬鐸接合法是以石英燈管（鎢電熱絲）所產生之紅外線為熱源，用來加熱所欲接合之工件，具有快速之升降溫速率（能源效率高且散熱快，升溫可達 3000°C/min，而降溫則達 1000°C/min 左右），可使基材暴露於高溫熱歷程下之不良影響大為減少。再加上其可短至以秒為計時單位之靈敏的製程控制性，使得接合溫度不再受限於填料熔點溫度以上約 30~50°C 的範圍內，可純粹以介面組織控制之觀點，來選用合適的工作溫度。本研究即是希望能發揮紅外線接合法優異之快速升降溫製程特性，探求在硬鐸接合製程中，鐵鋁介金屬基材與硬鐸填料間介面反應層的生成機構，瞭解其最主要的影響因素，進而控制其介面組織型態；同時透過對該等介面反應的瞭解，也會對鐵鋁介金屬化合物紅外線硬鐸接合之品質提昇能夠有所助益。

2、實驗方法

Fe-28at%Al 為本研究中進行紅外線硬鐸接合之基材。將熔煉而得之 Fe-28at%Al 鑄錠進行 1200°C × 24 小時的均質化處理，以 EPMA 進行分析確定其為實驗成份後，利用鑽石刀具切割，裁切成 10mm（長）× 10mm（寬）× 2mm（厚度）之尺寸，接合表面經由砂紙粗磨，精磨至 600 號，並用超音波丙酮震盪清洗、烘乾。

紅外線硬鐸接合實驗採用簡易之三明治型接合方式，即是在兩片 Fe-28at.%Al 介金屬基材間置入厚度為 100 μ m 之純鋁箔（由

Goodfellow 公司產製，純度>99.9%，裁切至與基材等面積）填料，再輔以石墨夾具定位後進行接合。紅外線硬鐸接合實驗中，皆是處於高真空（ $<8 \times 10^{-5}$ mbar）下進行操作，以避免材料氧化而影響試片接合品質。選擇之昇溫速率與持溫時間條件如表 1 所示。由於升溫過程中會有時間延遲（time delay）的情況發生，因此需對所有試片於紅外線硬鐸製程中做時間補償。

表 1 紅外線硬鐸製程參數表

| | 700°C | 800°C | 900°C | 1000°C | 1050°C | 1100°C | 1150°C | 1200°C |
|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 15 秒 | | ○ | | | | ○ | ○ | ○ |
| 30 秒 | | | | | | ○ | ○ | |
| 45 秒 | | | | | | ○ | | |
| 60 秒 | ○ | | | | | ○ | ○ | |
| 90 秒 | | | | | | ○ | ○ | |
| 120 秒 | | | | | | ○ | ○ | |
| 180 秒 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 240 秒 | | | | | | | ○ | |

- 一律進行 600°C × 1.5min 的預熱前處理
- 升溫速率：600°C/min
- 真空度： $<8 \times 10^{-5}$ mbar

接合後之金相試片，以慢速切割機切取橫截面，鑲埋後以氧化鋁粉研磨拋光，然後進行接合界面間組織形態之觀察。金相及顯微組織觀察乃是使用 Nikon 光學顯微鏡及 Philip XL30 型 SEM 進行分析。再藉由配備 WDS 功能之 JEOL JXL - 8600SX 型 EPMA 進行 WDS 微區定量成份分析，以判定接合界面中各元素之分佈狀況。

3、結果與討論

利用鋁箔進行 Fe-28at%Al 硬鐸接合，可由圖 1 之 Fe-Al 二元相圖[1]得知其接合介面所反應生成之介金屬化合物。除了基材於各溫度所分別形成的 DO₃ 相 (Fe₃Al)，B2 相 (FeAl)，與 α 相外，當 Al 含量>50at.% 以上，另有高溫之 ϵ 相、FeAl₂、Fe₂Al₅ 及 FeAl₃ 存在，由於整個 Fe-Al 二元系統在現今的研究中並未完全精確地確定出來，因此在富 Al 含量之各介金屬相部分仍

以虛線標示其範圍。

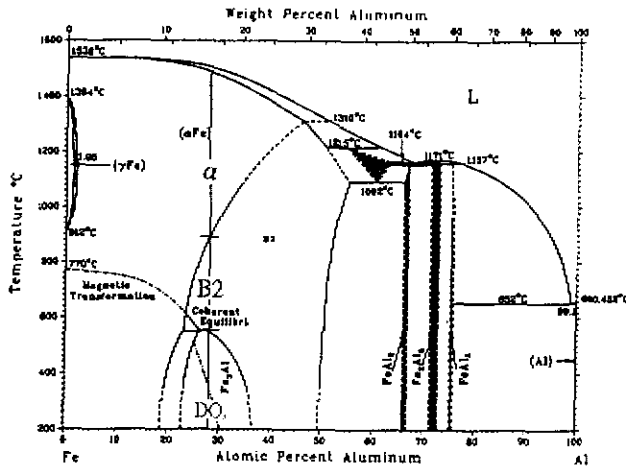


圖 1. Fe-Al 之二元相圖 [1]

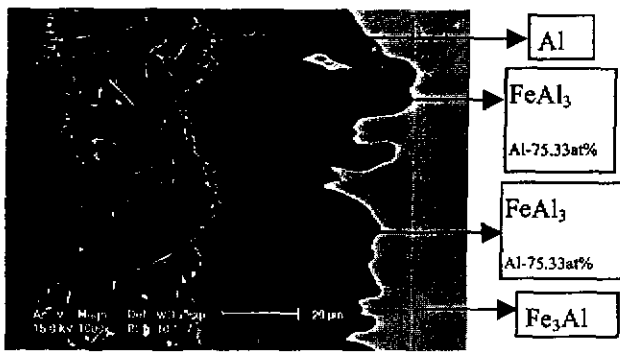


圖 2. $Fe_3Al/Al/Fe_3Al$ 紅外線硬鋅於 $700^\circ C$ 持溫 180sec 下的介面顯微組織，倍率為 1000X 之 BEI

圖 2 為 $700^\circ C$ 持溫 180 秒之 BEIs。圖中顯示在此硬鋅條件下，Al 箔填料（黑色部分）仍有殘留，而 Fe_2Al_5 為介面中主要之介金屬相，其型態與 V. N. Yeremenko [2] 及 K. Bouché 等人 [3] 所進行之研究結果類似，呈現極不平整之樹枝狀結構。在 Fe_2Al_5 與 Al 箔填料間有一層 $FeAl_3$ 相存在，整體介面層由內至外分別為 Al、 $FeAl_3$ 、 Fe_2Al_5 與 Fe_3Al ，Al 的含量依序遞減。在殘留的 Al 填料內，可以發現有針狀和片狀顆粒，由 EDAX 成分分析顯示其為 $FeAl_3$ 相，生成之原因來自 melt 含有部分鐵原子溶解於其中，凝固時所產生的共晶反應而造成。由於 Fe_3Al 基材並未發現明顯擴散層之存在，這意味著 Al 原子擴散進入基材的效應並不大，相對的，由介金屬層的快速生成與極不平整的介面可知，Fe 原子在 Fe_2Al_5 的非等向性反應擴散與基材溶解速率則顯得較為劇烈。

圖 3 為 $800^\circ C$ 持溫 180 秒的硬鋅條件之 BEI，此時已無任何殘留的鋁箔填料，反應層內已近乎完全形成 Fe_2Al_5 之介金屬相，且未發現任何 $FeAl_3$ 相的存在。這表示 Fe_3Al 基材與液相純鋁箔反應形成介金屬之作用已結束，且整個 $FeAl_3$ 層因接下來的固相擴散作用而消失。由於 Fe_2Al_5 的熔點為 $1171^\circ C$ ， $FeAl_3$ 的固相線為 $1157^\circ C$ ，因此在 $800^\circ C$ 溫度下，當鋁箔與 Fe_3Al 基材完全作用耗盡（Al-melt 的 Fe 原子含量 $>25at.\%$ ），而等溫凝固形成 Fe_2Al_5 與 $FeAl_3$ 後，鋅道間將無任何

的液相殘留，介面層反應則轉變為固相間之交互擴散作用，此時組成相進一步的改變則應依循擴散偶之層狀結構理論。

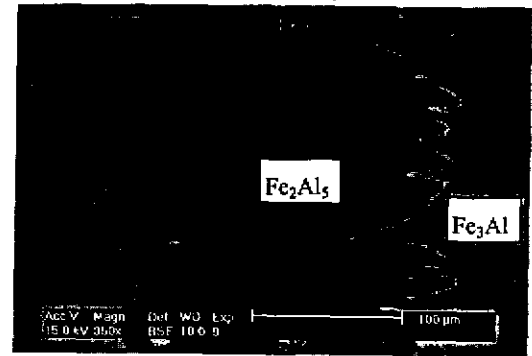


圖 3. $Fe_3Al/Al/Fe_3Al$ 紅外線硬鋅於 $800^\circ C$ 持溫 180sec 下的

介面顯微組織，倍率為 350X 之 BEI

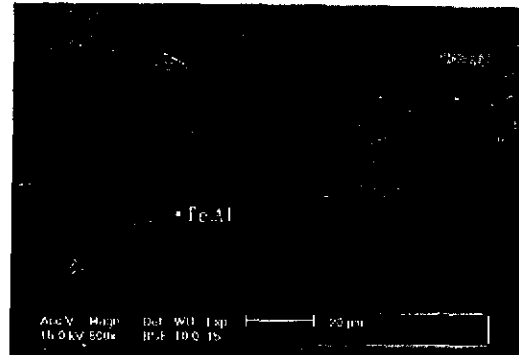


圖 4. $Fe_3Al/Al/Fe_3Al$ 紅外線硬鋅於 $900^\circ C$ 持溫 180sec 下的介面顯微組織，倍率為 800X 之 BEI

圖 4 為 $900^\circ C$ 持溫 180sec 下的 BEI 照片，相較於 $700^\circ C$ 及 $800^\circ C$ 之結果，其不規則的樹枝狀介面型態在程度上則有偏小的趨勢，且在 Fe_3Al 基材與 Fe_2Al_5 相間開始有 $FeAl_2$ 與 $FeAl$ 等介金屬相中間層產生。 Fe_3Al 基材靠近硬鋅介面附近，Fe 原子含量由外向內遞減（顏色漸深），呈現模糊型態而無明顯的分層，同樣地在 $800^\circ C$ 180sec 之結果中也約略可以發現厚度相當小的擴散層。由於在較高硬鋅溫度的情況下，擴散作用的效果將有所增加，Al 原子進入固相 Fe_3Al 基材之數量將變得越多，而能明顯形成擴散層之型態（在 $700^\circ C$ 時，並沒有模糊之擴散層，其主要為溶解作用與 Fe 原子和液相鋁的反應擴散形成介金屬層，至於 Al 原子進入基材的數量並不多，故無此一現象）。從本研究可知，擴散作用在硬鋅溫度為 $900^\circ C$ 以上時，對於基材之影響才會變得較為顯著。另外，二元系統中如含有許多成分差異大且缺乏溶解度的介金屬相，則擴散偶的層狀結構之各單相層成分對比將較為顯著，然而 Fe_3Al 與 $FeAl$ 兩者皆有較大的均勻相成分區間（ Fe_3Al 相的 Al 含量在 23~34at.% 間，而 $FeAl$ 相的 Al 含量在 34~49at.% 間）且兩相互相接鄰，基本晶體結構也都為 BCC 形式，故在擴散層中，可藉由濃度的遞減（或遞增），而在 Fe_3Al 基材近鋅道位置呈現出具有連續性的擴散層。

圖 5 為 $1000^\circ C$ 持溫 180sec 下之介面層型態（BEIs），其下則為 EPMA 之定量分析數據，在液相鋁箔完全耗盡後，固相擴散作用使得介金屬相的形成

由內而外依序為 Fe_2Al_5 、 FeAl_2 、 FeAl 、與 Fe_3Al 。相較於 900°C 持溫 180sec 之結果， FeAl_2 層厚度因擴散作用的提昇而變寬，顯示 Fe 原子從基材往介面層擴散移動之速率增加；相對而言， Fe_2Al_5 層厚度也隨著 Al 原子向基材擴散移動而變小。此外，由於擴散作用的增加，基材與填料介面的不平整度也明顯有所降低。

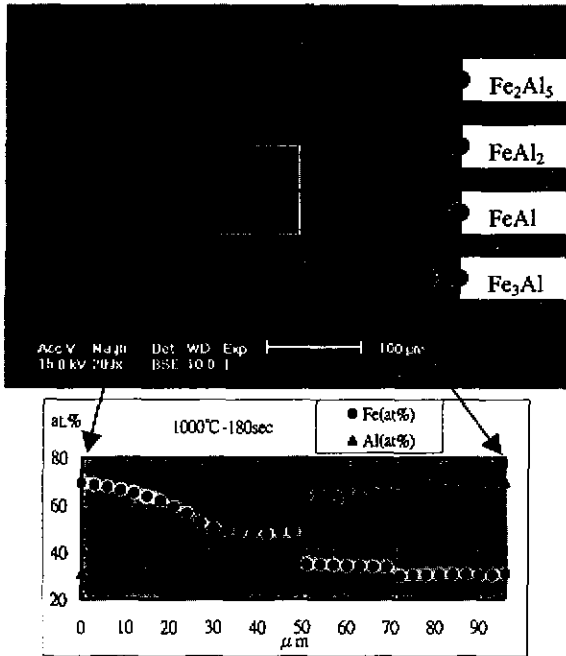


圖 5. $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}$ 紅外線硬鋸於 1000°C 持溫 180sec 下的介面顯微組織，倍率為 200X 之 BEI。其下則為 EPMA 沿區域內的橫線所定量分析而得之數據

由 1100°C 之等溫線所橫過二元相圖中的各相區域可得知，在 1100°C 的條件下，固相擴散之結果將有可能形成 Fe-Al 之 ϵ 高溫相，而高溫 ϵ 相冷卻過程裡會有共析反應的發生 ($\epsilon \rightarrow \text{FeAl} + \text{FeAl}_2$ 於 1092°C)，自實驗所得之結果中驗證，在圖 6 中 1100°C 一系列硬鋸所得之試片的 BEIs，整個 ϵ 相從形成之初至鋸道完全由 ϵ 相所佔據的演進皆可明顯觀察得到。在持溫 30 秒時，整體硬鋸結構之組成相與 1000°C 持溫 180sec 之結果類似，但在基材與填料介面， FeAl 相與 FeAl_2 相之間有著極薄的共析結構層，此即為 ϵ 相於冷卻過程中反應生成，且其成長十分迅速，同時，Al 含量較高的 Fe_2Al_5 與 FeAl_2 相層之厚度將相對變小，然後陸續消失。在持溫 90 秒之結果中可觀察到，鋸道中已無 Fe_2Al_5 相，僅剩 FeAl_2 相與接鄰的 ϵ 相；而在持溫 120sec 之照片中，鋸道內的 FeAl_2 相層也跟著消失，幾乎全由 ϵ 相所構成。

如將 700°C 至 1100°C 所有 180sec 條件的結果進行比對，可以發現基材與填料介面在較高硬鋸溫度下有著較平整的介面型態。由於樹枝狀的不平整介面起因於硬鋸過程中固液介面的溶解作用與非等向性擴散，當在較低溫時 ($700\sim 900^\circ\text{C}$)，固相與液相介面存留的時間 (Al-melt 存留的時間) 較久，因此固液介面作用所造成的不平整介面將明顯存在；但高溫時 (900

$^\circ\text{C}$ 以上)，Al-melt 在極短的時間內與 Fe_3Al 基材作用而消耗殆盡，固液介面作用佔整個硬鋸製程時間的比例降低，而由之後的固相擴散作用來主控硬鋸的過程，因此基材/填料介面型態顯得較為平整。另外從 1100°C 這一系列之演進過程中，我們可觀察到，初期因固-液介面作用 (溶解與非等向性反應擴散) 所造成凹凸不平的基材/填料介面，會因持溫時間增加而使得不規則性逐漸降低，至持溫 180sec 時已呈現出近乎平直的介面型態，針對此一結果，可瞭解固相擴散作用將使因固-液介面的溶解行為與 Fe_2Al_5 相之非等向性擴散所造成不平整介面轉為平直，此乃因等向性之質傳作用有恢復介面平整度之功能。

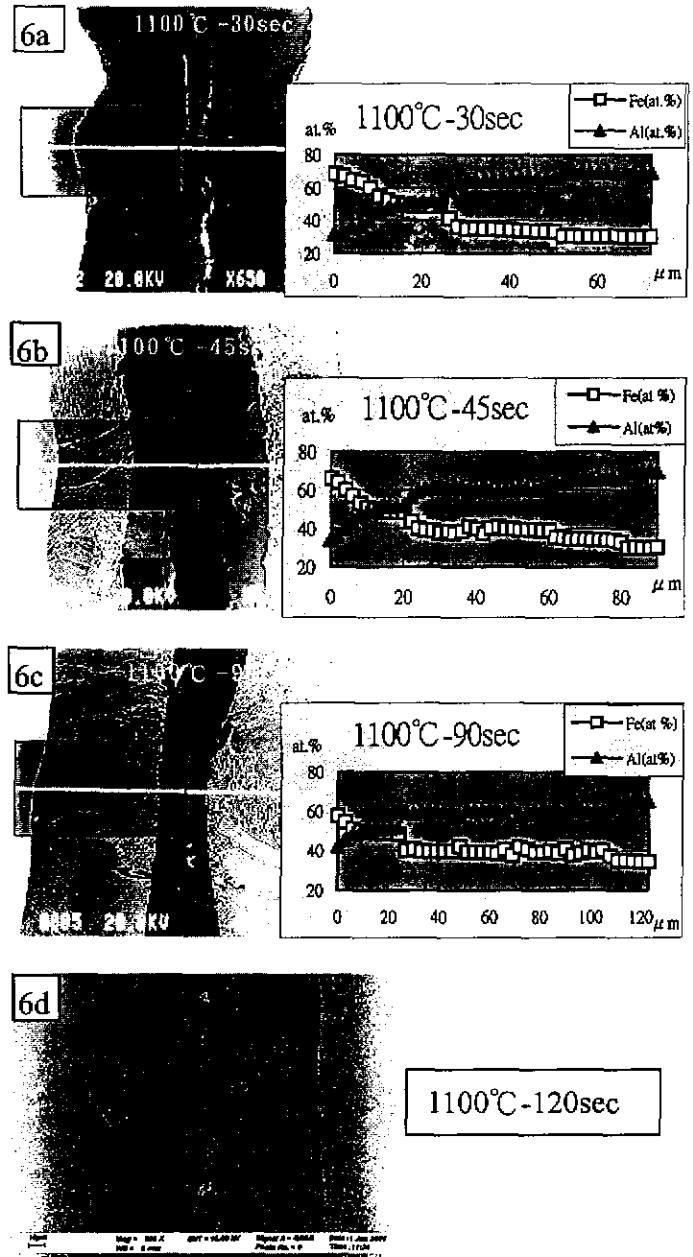


圖 6. $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{Al}$ 紅外線硬鋸於 1000°C 持溫 (6a)30sec, (6b)45sec, (6c)90sec, 與 (6d)120sec 的介面顯微組織

利用兩接合基材間餘隙 (Clearance) 的變化，可進一步觀察填料厚度對硬鋸製程的影響，在本研究

中，則是利用夾具在一端施壓，另一端不施壓的方式造成餘隙的變化，進而觀察不同填料厚度對硬鋅製程的影響。基本上，如不考慮填料的潤濕作用，以較薄的填料可在較短時間內將填料成分完全擴散進基材中，而達到 TLP 製程的效果。而從擴散的觀點來說，較窄鋅道的介面型態可作為較寬鋅道於長時間進行均質化熱處理的縮影。圖 7 為不同餘隙下於 1200°C 持溫 15sec 之結果，藉此我們可以觀察到鋅道中的高溫 ϵ 相經由不斷的固相擴散作用而逐漸消失，直到完全變成 FeAl 相的情況。

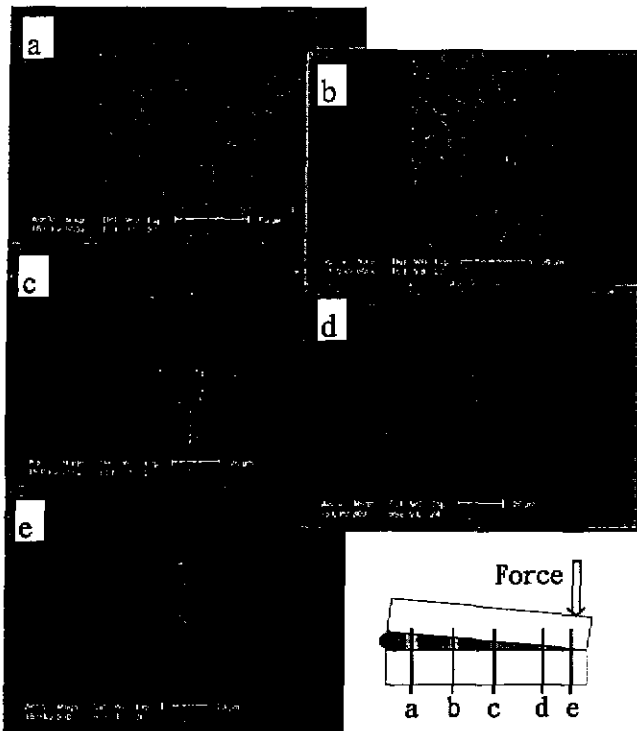


圖 7. 不同鋅道厚度於 1200°C 下持溫 15sec 之接合介面組織與試片之各截面位置示意圖

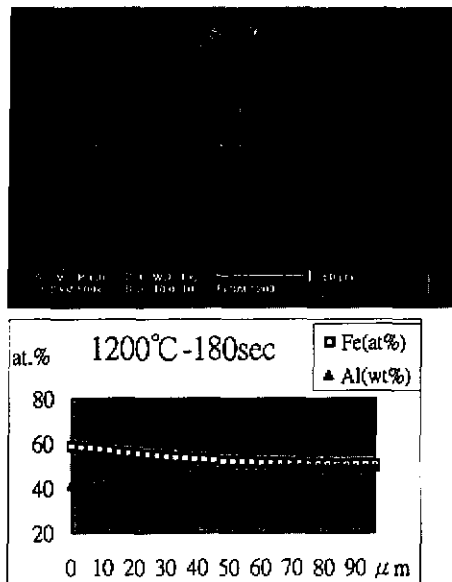


圖 8. Fe₃Al/Al/Fe₃Al 紅外線硬鋅於 1200°C 持溫 180sec 下接合介面組織之 BEI，倍率為 500X。其下方則為沿區域內的橫線之 EPMA 定量分析數據

圖 8 為 1200°C 持溫 180sec 之 BEIs，由照片及 EPMA 分析的數據中可得知，鋅道幾乎已完全消失，而成為近乎單一均勻相的接合介面組織

4、結論

1. 使用純鋁箔為填料進行 Fe-28at.%Al 基材之紅外線硬鋅接合，製程中接合介面所形成的介金屬相與 Fe-Al 二元相圖相互呼應。
2. 整個過程的介面組織之演化是由初期的固-液介面間的反應擴散與溶解作用，及後期在鋅道完全形成介金屬相時的固相擴散作用所分別主控。
3. 硬鋅溫度在 700~800°C 時，固-液介面的溶解作用與 Fe₂Al₃ 相之非等向性反應擴散將造成基材與鋅料界面高度不規則性。
4. 當硬鋅溫度為 900~1100°C，則有典型固相擴散的層狀結構組織。
5. 硬鋅溫度如提昇至 1100°C~1200°C 間，層狀結構中會有高溫 ϵ 相生成，且以非常快的速率成長，直到鋅道完全形成單一 ϵ 相，此相在冷卻過程中則會產生 FeAl 與 FeAl₂ 相的共析反應。
6. 隨著持溫時間的增加，鋅道中的高溫 ϵ 相將會再進一步因固相擴散而逐漸消失，最後於接合介面形成均勻的 FeAl 相。
7. 實驗之結果顯示，因初期的固-液介面間的反應擴散與溶解作用所造成的不平整之基材/填料界面，將會隨著固相擴散作用而逐漸恢復介面之平整度，故在較高硬鋅溫度或較長持溫時間下，界面將因而趨於平直。

參考文獻

1. W. G. Moffatt, The Handbook of Binary Phase Diagram, Schenectady, N.Y.: Genium Pub. Corp., c1976
2. V. N. Yeremenko, Ya. V. Natanzon, and V. I. Dybkov, Journal of Materials Science, 16 (1981), pp.1748~1756
3. K. Bouché, F. Barbier, and A. Coulet, Materials Science and Engineering, A249(1998), pp.167~175

以 NICROBRAZ-LM 為硬鐸填料之 Fe-28at%Al 紅外線硬鐸接合之研究

計劃主持人：吳錫侃

國立台灣大學材料科學與工程學研究所

計劃編號：NSC 89-2218-E002-071

本研究是以紅外線加熱法為熱源，WALL COLMONOY 公司所生產之 NICROBRAZ-LM (Ni - 7.0Cr - 4.5Si - 3.0Fe - 3.1B - 0.06C, wt%) 為填料，進行 Fe-28at%Al 基材之硬鐸接合。由本研究之結果可得知，於硬鐸製程中，Fe₃Al 基材內的 Al 原子與填料中之 Ni 原子首先於鄰近基材處快速反應而等溫凝固形成 Ni₃Al 相界面層，並隨著硬鐸時間的增加而成長。殘留填料區內主要為 γ' -Ni₃(Si,Al) + γ -(Ni,Fe) 相基地，與塊狀之 (Fe,Cr,Ni)₂B 相，以及顆粒狀之 chromium boride 析出。硬鐸接合後的試片如施以於長時間的均質化處理，最終將可獲得與基材近乎一致的接合界面組織。

關鍵詞：紅外線硬鐸接合、Fe-28at%Al 介金屬、NICROBRAZ-L.M. 鎳基硬鐸填料

1、前言

Fe-28at%Al 合金主要的工程應用價值在於耐高溫氧化及抗腐蝕性，所以在硬鐸接合填料之選擇上，必須配合 Fe-28Al 基材的特性且須能適應其工作環境。由於鎳基填料在高溫環境下具有不錯的抗氧化腐蝕能力並具有高溫接合強度，因此目前已被廣泛的運用在航太工程中的高溫組件之修補。純鎳的熔點為 1453°C，鎳基硬鐸填料以添加硼 (boron, B) 和 (或) 矽 (silicon, Si) 的方式作為其熔點降低元素 (melting point depressant, MPD)，可使硬鐸接合過程的工作溫度降低至 1000~1200°C 間。在 WALL COLMONOY 公司 NICROBRAZ 系列的鎳基填料中，本研究選擇以 L.M. 型號 (Ni - 7.0Cr - 4.5Si - 3.0Fe - 3.1B - 0.06C, wt%) 之填料為硬鐸接合 Fe-28Al 基材的填料，並對於其紅外線硬鐸接合過程的接合介面組織進行研究與探討。

2、實驗方法

Fe-28at%Al 為本研究中進行紅外線硬鐸接合之基材。將熔煉而得之 Fe-28at%Al 鑄錠進行 1200°C × 24 小時的均質化處理，以 EPMA 進行分析確定其為實驗成份後，利用鑽石刀具切割，裁切成 10mm (長) × 10mm (寬) × 2mm (厚度) 之尺寸，接合表面經由砂紙粗磨，精磨至 600 號，並用超音波丙酮震盪清洗、烘乾。

本研究選擇以 WALL COLMONOY 公司生產的 NICROBRAZ-LM 為硬鐸填料，其成分為 Ni - 7.0Cr - 4.5Si - 3.0Fe - 3.1B - 0.06C (wt%)，填料之型態為 133 μ m 之雙面膠帶形式，如在硬鐸加熱過程中讓用以黏結填料的 binder 成份揮發 (>500°C) 而至硬鐸後，厚度則可達原先之 2/3。將其裁切至與試片等面積大小，即可與 Fe-28at%Al 基材進行紅外線硬鐸接合。

紅外線硬鐸接合實驗採用簡易之三明治型接合方式，即是在兩片 Fe-28at.%Al 介金屬

屬基材間置入 NICROBRAZ-LM 填料，再輔以石墨夾具定位後進行接合。紅外線硬鐸接合實驗中，皆是處於高真空 ($<8 \times 10^{-5}$ mbar) 下進行操作，以避免材料氧化而影響試片接合品質。硬鐸之升溫速率皆設定為 900°C/min，接合溫度則根據廠商所提供之資料，NICROBRAZ-LM 填料的工作溫度範圍在 1010~1175°C 間，本研究選定以 1150°C 為硬鐸接合之溫度，持溫時間分別為 2 秒、24 秒、及 240 秒，以觀察填料與基材的反應過程。由於升溫過程中會有時間延遲 (time delay) 的情況發生，因此需對所有試片於紅外線硬鐸製程中做時間補償。另外，由於必須使黏結填料的 binder 先行揮發，故所有試片於升溫過程中皆在 600°C 時先持溫 180sec，再升至硬鐸溫度，以避免過多的雜質存留於填料而影響硬鐸接點之品質。

為進一步瞭解填料與基材的反應過程中穩定相的形成，本研究以 1150°C 持溫 240 秒的紅外線硬鐸接合之試片施以 1000°C 之均質化處理，時間分別為 24 小時、48 小時、72 小時、與 120 小時。硬鐸接合後及經均質化處理之金相試片，以慢速切割機切取橫截面，鑲埋後以氧化鋁粉研磨拋光，然後進行接合界面間組織形態之觀察。金相及顯微組織觀察乃是使用 Nikon 光學顯微鏡及 Philip XL30 型 SEM 進行分析。再藉由配備 WDS 功能之 JEOL JXL - 8600SX 型 EPMA 進行 WDS 微區定量成份分析，以判定接合界面中各元素之分佈狀況。

3、結果與討論

圖 1 為用 NICROBRAZ L.M. 填料進行 Fe₃Al 基材之紅外線硬鐸接合的接合介面組織，硬鐸條件為 1150°C 持溫 240 秒鐘，由介面之型態可知 NICROBRAZ L.M. 填料在 Fe₃Al 基材上具有不錯的潤濕性。圖 2 之接合介面中各相的鑑定如表 1 所示，成分之數據來自於 EDAX 半定量分析，由於 EDAX 在測定 B、O 等原子序較小的元素上並不具準確性，故分析上皆不將 B

的量測訊號計入。

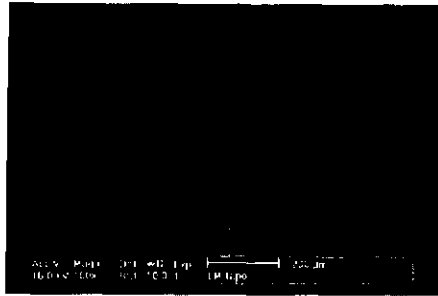


圖 1. 以 NICOBRASZ-L.M. 為填料於 Fe₃Al 基材之紅外線硬鐸接合組織 (1150°C 持溫 240sec), 100X

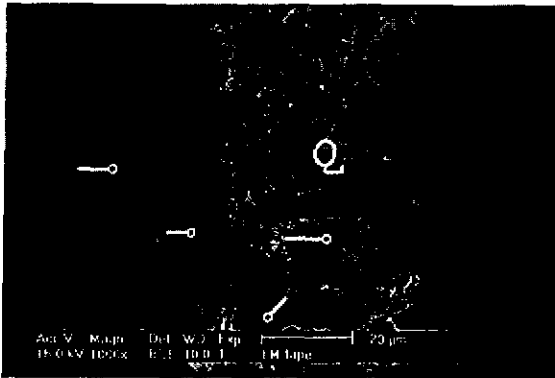


圖 2. 以 NICOBRASZ-L.M. 為填料於 Fe₃Al 基材之紅外線硬鐸接合組織 (1150°C 持溫 240sec), 1000X

表 1. 於圖 2 之接合介面中各標示相的 EDAX 半定量分析數據(at%)

| | 位置 1 | 位置 2 | 位置 3 | 位置 4 | 位置 5 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe | 71.99 | 14.27 | 15.74 | 61.09 | 13.06 |
| Al | 25.28 | 26.02 | 10.51 | 0.32 | - |
| Ni | 2.64 | 54.66 | 62.80 | 13.52 | 3.14 |
| Cr | 0.09 | 1.09 | 0.46 | 22.37 | 83.80 |
| Si | 0 | 3.96 | 10.50 | 1.48 | - |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B | | | | | |

| | 位置 1 | 位置 2 | 位置 3 | 位置 4 | 位置 5 |
|--------|--------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 可能之生成相 | Fe ₃ Al | Ni ₃ Al 固溶 Fe | Ni ₃ (Si,Al) | (Fe,Cr,Ni) ₂ B | Cr ₃ B ₇ |

研究中,除了利用 BEI 照片瞭解元素分佈的對比外,由 EPMA 所得之加總 wt.% 數值約略可進一步推測 B 的存在於否。圖 3 為橫過鐸道的 EPMA 分析數據,於此圖中可以發現,鐸道中央位置的總 wt.% 值並只達 90% 左右,在假設本研究之真空硬鐸製程的氧化情形並不嚴重,且並無其他含量夠大的元素存在(填料原先所含 C 之量為 0.06wt.%,較 3wt.% 的 B 小多了許多),所剩將近 10wt.% 的部分可推定主要為 B 的含量。

在圖 2 中之標示 2 區域,與 Fe₃Al 基材相接鄰之層狀化合相經分析為 Ni-Al-Fe 之介金屬相,推測應是固溶 Fe 的 Ni₃Al。就化性來說, Ni 原子與 Al 原子作用形成序化介金屬的能力較 Fe 原子來得高,因此當鍍基填料於硬鐸溫度形成液相時,基材的溶解與 Al、Fe 原子擴散作用將使得 Ni 原子與 Al 原子於鄰近基材處等溫凝固而形成固溶部分 Fe 的 Ni₃Al,由於 Ni₃Al (L₁₂, 即 γ Fe₃Al (DO₃)) 的結構及原子序

對比並不相同,因此在基材與填料間呈現出一明顯的界線。

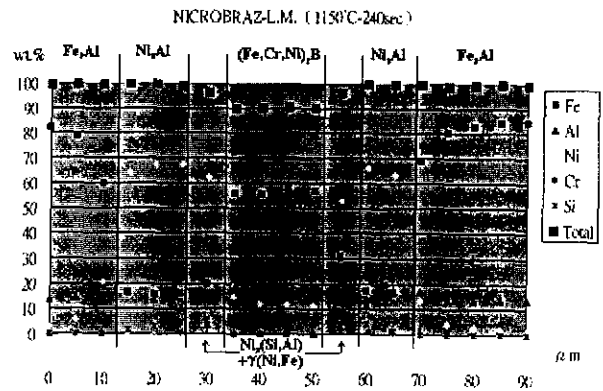


圖 3. 以 NICOBRASZ-L.M. 為填料之 Fe₃Al 紅外線硬鐸接合 (1150°C 持溫 240sec) 試片,橫過硬鐸接合介面的所量測之 EPMA 定量分析數據。

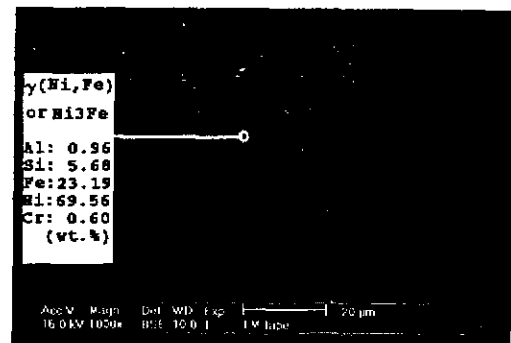


圖 4. 與圖 2 同一硬鐸條件下的 Fe₃Al/L.M./Fe₃Al 之接合介面, 1000X。此圖中的 chromium boride 相較少 (chromium boride 的分佈不均),而在鐸道中白色區域為 γ -(Ni, Fe) 相 (或 Ni₃Fe 相),標示之數據來自 EDAX 半定量分析

當 Ni₃Al 於接鄰基材處等溫凝固,由於 Ni₃Al 並無法大量固溶 B,且只能固溶少量 Si 的情況下,B 與 Si 將被排擠至兩 Ni₃Al 層間的殘留填料,而於凝固中形成 chromium boride (黑色顆粒,標示 5)、 γ γ 相基地 (淺灰色+白色基地,標示 3) 及一未知的 (Fe-Ni-Cr-B) 之化合相 (深灰色塊狀,標示 4,推測應為一 boride 相) 的共晶組織。鐸道中深黑色的顆粒狀析出即為 chromium boride,其化合的比例未知,型態則與 [1,2] 等文獻的結果類似 (文獻中並未指出為何種 boride 相) 但分佈並不均勻,部分位置析出顆粒較多,如圖 2 所示,而部分位置則析出極少,如圖 4 所示。 γ γ 相基地應為 Ni₃Si、Ni₃Al 與 γ -(Ni, Fe) 固溶體之混合相。由於 Ni₃Si 的結構亦為 L₁₂,凝固過程中將以 Ni₃(Si, Al) 之形式在的兩 Ni₃Al 相層之間共晶析出,而部分 Fe 原子則會固溶於其中。鍍基填料的 Si 含量僅為 4.5wt.%,當 Al 原子擴散進入殘留填料的量還不夠多時,則剩餘的 Ni 原子和 Fe 原子 (填料本身有 3.0wt.% 的含量,部分則可由基材的溶解與擴散而得) 將形成 γ 相固溶體或 Ni₃Fe 的化合相。根據 Fe-Ni 相圖 [3], γ 相 Fe-Ni 在約 900°C 以上是可以任何比例存在,而 Ni₃Fe 的結構雖為 L₁₂,但在高溫時 (約 500°C 以上) 亦為 γ 相。在仔細觀察圖 2 鐸道中央殘留

填料區的淺灰色之共晶基地時，可以發現整體組成並不是非常地均勻，某些位置以 EDAX 分析之則發現 Si、Al 的含量並不會比 $Ni_3(Si, Al)$ 相來得高，而主要成分為 Ni 及一部份的 Fe，故應為 $\gamma-(Ni, Fe)$ 之固溶體，明顯的分別可從圖 4 鐳道中央與淺灰色基地相異的白色基地加以辨識。

在淺灰色與白色的基地中，有塊狀之深灰色相存在，對照 EPMA 之數據，應為中央鐳道中可能含 B 量為 10wt.% 之部分，換算成原子百分比則約在 35at.% 左右，進一步從 Fe-B、Cr-B、Ni-B[3] 的二元相圖中比對，可發現 Fe_2B 、 Ni_2B 、 Cr_2B 的所含 B 的原子百分比相近，且三者皆為 C16 ($CuAl_2$) 之結構。由於 Fe 含量較高，因此極有可能為 Fe_2B 固溶 Cr、Ni 而形成的 boride 相。然而以上對於各相之判定乃是根據成分分析的數據，但由於 B 的定量並無法精確取得，如欲更明確地瞭解，需更進一步對結構加以分析，並設法取得 B 分佈的情況，方能對此硬鐳反應的生成相進一步加以解釋。

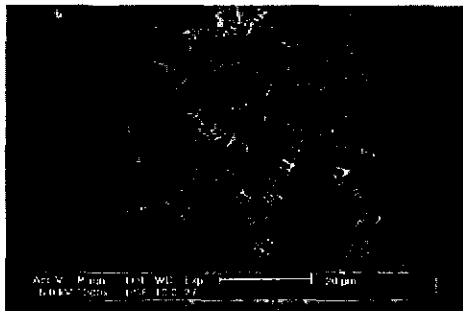


圖 5. $Fe_3Al/NICROBRAZ-L.M./Fe_3Al$ 紅外線硬鐳接合試片於 $1150^\circ C$ 持溫 2sec 之硬鐳接合介面組織，1200X

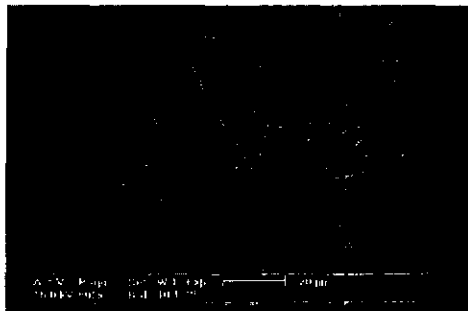


圖 6. $Fe_3Al/NICROBRAZ-L.M./Fe_3Al$ 紅外線硬鐳接合試片於 $1150^\circ C$ 持溫 24sec 之硬鐳接合介面組織，800X

圖 5 為 $1150^\circ C$ 持溫 2sec 的接合介面組織，可以發現到 Ni_3Al 於等溫凝固初期的生成量較少、厚度較薄，而鐳道間主要形成一部份的淺灰色 $Ni_3(Si, Al)$ ，及一部份的偏白色 $\gamma-(Ni, Fe)$ 之固溶體，由於 Al 原子擴散進入填料中的量還不夠多，因此 $\gamma-(Ni, Fe)$ 相（白色區域）所佔的比例相對較持溫 240sec 的介面組織來得大。此外，chromium boride 以十分迅速的反應生成於鐳道中，分佈凌亂而濃密，但 $(Fe, Cr, Ni)_2B$ 之 boride 相則相對來得小。圖 6 則為 $1150^\circ C$ 持溫 24sec 之硬鐳接合介面組織，此時 Ni_3Al 相層厚度略增，塊

狀 $(Fe, Cr, Ni)_2B$ 之 boride 相的形成也變多，而 $\gamma-(Ni, Fe)$ 相所佔的比例則變少。

為瞭解硬鐳介面中穩定相之生成及演變，對於硬鐳接合試片將再進一步予以高溫均質化處理。圖 7 為硬鐳溫度為 $1150^\circ C$ 持溫 240sec 的接合試片於 $1000^\circ C$ 均質化 24hr 之 EPMA 分析數據，圖 8 則為同一試片的 BEI 影像。與之前的圖 3 的數據進行比較，可發現 Ni_3Al 層的含 Ni 量逐漸因擴散作用而降低，且擴散的方向有兩個，即基材方向與殘留填料方向，擴散出去的 Ni 則大部分由 Fe 原子所取代， Ni_3Al 與 Fe_3Al 的介面也變得較為模糊。另外，Al 原子由基材擴散至此層時則造成了堆積的現象，原本基材的 Al 含量約在 15.8wt.%，然而在均質化後的試片中，此 Ni_3Al 層的 Al 含量竟高達 20wt.% 以上，此一效應可由 Ni 和 Al 的高親合性加以解釋（事實上在硬鐳處理時，已經略有堆積的效果），比對數據也可以發現，Ni 含量最高的位置，也是 Al 含量最高的位置。Si 原子由填料向外擴散至基材，原本殘留填料共晶形成的 $Ni_3(Si, Al)$ 基地將逐漸被 Ni_3Al 所取代。而在鐳道中央的 $(Fe, Cr, Ni)_2B$ 相成分變化似乎並不大，但面積有縮小的趨勢。

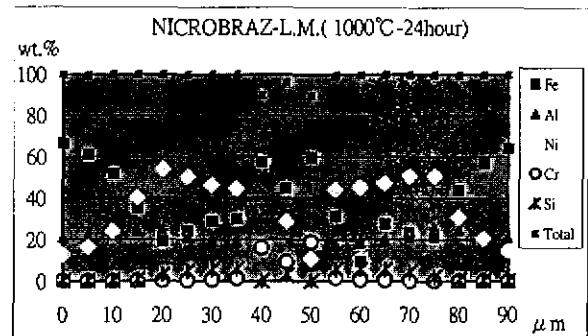


圖 7. $Fe_3Al/L.M./Fe_3Al$ 紅外線硬鐳接合試片 ($1150^\circ C$ 持溫 240sec) 進行 $1000^\circ C$ -24 小時之均質化處理，接合介面橫截面所量測到的 EPMA 分析數據

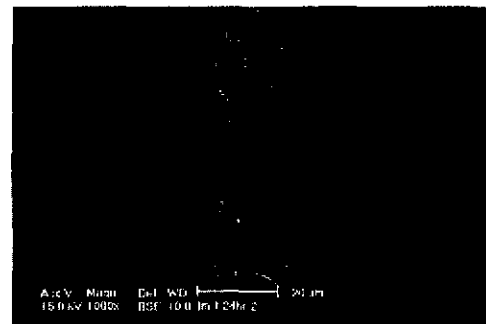


圖 8. $Fe_3Al/L.M./Fe_3Al$ 紅外線硬鐳接合試片 ($1150^\circ C$ 持溫 240sec) 進行 $1000^\circ C$ -24 小時之均質化處理，接合介面的 BEI 圖，1000X

圖 9 為均質化 48 小時之結果，圖 10 則為均質化 120 小時之結果。由這一系列的 BEI 照片中可得接合介面在均質化過程中的演變： Ni_3Al 層逐漸因擴散作用轉變成 Fe_3Al 固溶 Ni 的相（原本 Fe_3Al 基材與 Ni_3Al 層的不連續界面消失），並往鐳道中繼續成長；相對的， $(Fe, Cr, Ni)_2B$ 相將持續地縮小，至 120 小時則

呈現與基材完全一致的組織

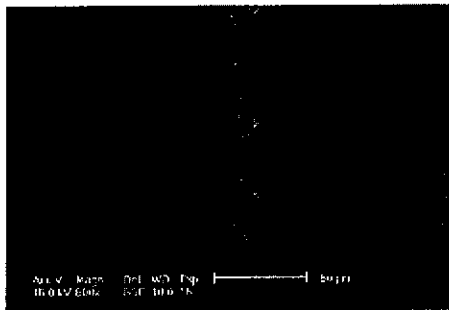


圖 9. $Fe_3Al/L.M./Fe_3Al$ 紅外線硬鉚接合試片 ($1150^{\circ}C$ 持溫 240sec) 進行 $1000^{\circ}C$ -48 小時之均質化處理，接合介面的 BEI 圖，500X

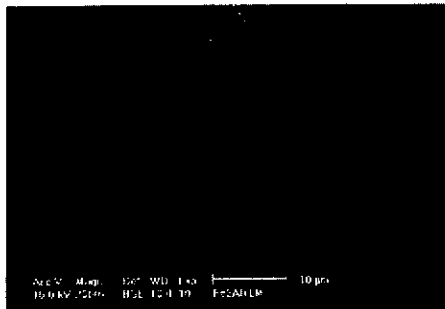


圖 10. $Fe_3Al/L.M./Fe_3Al$ 紅外線硬鉚接合試片 ($1150^{\circ}C$ 持溫 240sec) 進行 $1000^{\circ}C$ -120 小時之均質化處理，接合介面的 BEI 圖，2000X

須另加說明的是，先前所提及之 Al 原子在 Ni_3Al 層堆積之現象，如以鉚道厚度較寬 (填料較多) 的硬鉚試片進行高溫均質化處理，則會因 Ni 原子的總量較多，在形成較大的 Ni_3Al 層的情況下，而造成了 Kirkendall Effect 的產生。圖 11 中，鉚道總寬度大於 $100\mu m$ ，Al 原子因與 Ni 原子有較大的親和性 (形成 Ni_3Al 介金屬)，故會堆積在兩接鄰基材的 Ni_3Al 層，使得從基材向填料擴散的量減少，產生不相等的原子流動率，造成殘留填料區的质量損失 (空孔於殘留填料區聚集)

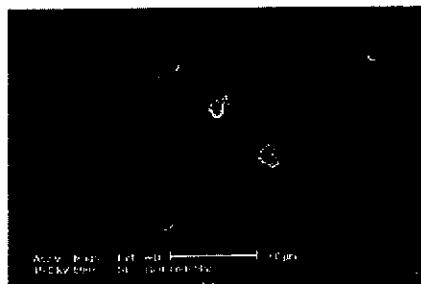


圖 11. $Fe_3Al/L.M./Fe_3Al$ 紅外線硬鉚接合試片，在鉚道寬度較大的情況下，進行 $1000^{\circ}C$ -24 小時均質化處理，所得之 SEI 照片，100X

圖 12 為以 MICROBRAZ-L.M. 填料進行 Fe_3Al 基材之紅外線硬鉚接合試片 ($1150^{\circ}C$ 持溫 240sec) 的微硬度分析數據。可以發現基材位置的微硬度值約在 Hv300 至 400 間，而 Ni_3Al 界面層的微硬度則相對較基材略高，數值約在 Hv400 至 500 間；殘留填料區的

組織較為複雜，量測點主要在 $(Fe, Cr, Ni)_2B$ 的 boride 相上，Hv 微硬度高達 900 至 1000 附近，可知此一 boride 相的性質應極為硬脆。共晶區各相混合， $Ni_3(Si, Al)$ 相的硬度值不易量測，Hv700 的數據點應為此共晶基地的微硬度值 (亦有可能涵蓋部分的 chromium boride 或 $(Fe, Cr, Ni)_2B$ 相)。

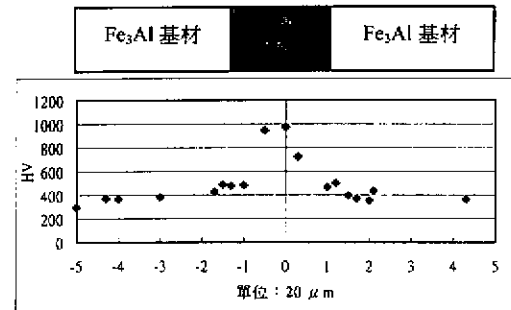


圖 12. 以 MICROBRAZ-L.M. 填料進行 Fe_3Al 基材之紅外線硬鉚接合試片 ($1150^{\circ}C$ 持溫 240sec) 的 HV 微硬度分析數據 (荷重 100gf)

4、結論

1. 以 MICROBRAZ-L.M. 為硬鉚填料之 Fe-28at.%Al 紅外線硬鉚接合製程中， Fe_3Al 基材內的 Al 原子與填料中之 Ni 原子首先於鄰近基材處快速反應而等溫凝固形成 Ni_3Al 相界面層，並隨著硬鉚時間的增加而成長。而殘留填料區內主要為 $\gamma'-Ni_3(Si, Al) + \gamma-(Ni, Fe)$ 相基地，與塊狀之 $(Fe, Cr, Ni)_2B$ 相，以及顆粒狀之 chromium boride 析出。
2. 硬鉚試片如進一步予以高溫均質化處理，則 $\gamma'-Ni_3(Si, Al) + \gamma-(Ni, Fe)$ 相基地將因 Al 原子的持續進入填料中，加上 Si 原子不斷向外擴散進入基材，而逐漸轉變為 Ni_3Al 相。同時間， Ni_3Al 層也將因 Ni 原子的擴散而濃度逐漸降低，而逐漸轉變為 Fe_3Al 固溶 Ni 之結構。
3. 由於 Ni 原子與 Al 原子的高親和性，將使得在均質化過程中基材與鉚料兩處的原子流動率並不相等，如在鉚道較寬 (Ni_3Al 層較厚) 的情況下，則會造成 Kirkendall Effect 的發生。
4. 如果鉚道寬度較小，所產生之 Kirkendall Effect 並不嚴重，於長時間的均質化處理下，最終將可獲得與基材近乎一致的接合界面組織。

參考文獻

1. A. Rabinkin, E. Wenski, and A. Ribaudou, *Welding in the World*, 41(1998), pp.466
2. 洪崇閔，汽輪機低壓葉片之紅外線硬鉚再生處理，國立台灣大學機械工程研究所碩士論文，中華民國 89 年 6 月
3. W. G. Moffatt, *The Handbook of Binary Phase Diagram*, Schenectady, N.Y.: Genium Pub. Corp., c1976