

時效處理對鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-x 碳合金顯微結構與
機械性質影響之研究

Effects of Aging Treatments on the Microstructures and Mechanical
Properties of Fe-15Mn-8Al-10Co-xC Alloys

吳忠春 謝男威* 曹鑫源 鄭又仁 郭毅仁

Chung-Chun Wu, Nan-Wei Hsieh*, Shin-Yuan Tsau, Yu-Jen Cheng and I-Jen Kuo

南台科技大學機械工程研究所

(NSC95-2221-E-218-017)

電話:06-2427001 E-mail:wcc@mail.stut.edu.tw

摘要

本論文利用穿透式電子顯微鏡、硬度試驗機來探討鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金與鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經時效處理後顯微結構與機械性質的變化情形，並分析錳含量與碳含量的改變對鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金顯微結構與硬度特性的影響。研究結果顯示：(1) 將鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金的錳含量降低至 15 重量百分比，其顯微結構由原先的單一沃斯田體結構轉變成沃斯田體與肥粒體混合的雙相組織，同時會促使(B2 + D0₃) 兩種規律相在肥粒體區域內形成；合金經時效處理後發現，錳含量的降低會抑制沃斯田體基地內 (Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物的析出，導致合金的機械硬度明顯下降，頗具學術參考價值。(2) 在鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷四元合金中，降低錳含量至 15 重量百分比左右，不僅降低了 B2→D0₃ 和 α→B2 的轉換溫度，亦會提高 B2*規律相的存在溫度範圍。

(3) 碳元素添加在鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷四元合金中，不但會促使沃斯田體相與(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物的形成，亦明顯擴大 B2 規律相的晶域大小，顯示碳元素的添加具有穩定肥粒體區域內 B2 規律相的作用，此結論尚未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。

關鍵字：鐵錳鋁鈷碳合金、穿透式電子顯微鏡、

B2 及 D0₃ 規律相、顯微結構分析、規律化相變態、時效處理、晶域大小、(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物

ABSTRACT

The purpose of the present study is an attempt to examine the effects of aging treatments on the microstructural changes and mechanical properties of two kinds of Fe-15Mn-8Al-10Co and Fe-15Mn-8Al-10Co-1C and alloys by means of transmission electron microscopy (TEM) and hardness tester. The effects of decreases in manganese and carbon additions on the microstructural changes of the Fe-28Mn-8Al-10Co-1C alloy are also investigated. Based on our TEM examinations, it was concluded as follows: (1) The experimental results indicated that the decrease in manganese content of the Fe-28Mn-8Al-10Co-1C alloy inhibited the precipitation of (Fe,Mn)₃AlC_x carbides within the austenite matrix and also lowered significantly the surface hardness property of the Fe-28Mn-8Al-10Co-1C alloy. Besides, it also enhanced the formation of (B2+D0₃) ordered phases within the ferrite region. (2) The decrease in the manganese content of the Fe-28Mn-8Al-10Co alloy not only lowered the B2→D0₃ and α→B2 transition temperatures but also expanded the existing temperature range of B2* ordered phase. (3) The addition of carbon element to the Fe-15Mn-8Al-10Co alloy enhanced the formation of austenite phase and (Fe,Mn)₃AlC_x carbides. In the present study, we also found that the carbon addition in the

Fe-15Mn-8Al-10Co alloy enlarged the domain size of B2 ordered phase. The above result indicated the carbon addition stabilized the B2 ordered phase within the ferrite region of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy, which has never been reported by other researchers of Fe-Mn-Al alloys before.

Keyword: Fe-Mn-Al-Co-C alloy, transmission electron microscopy, B2 and $D0_3$ ordered phases, microstructural analysis, ordering transformation, aging treatment, domain size, $(Fe,Mn)_3AlC_x$ carbides

1. 前言

近一、二十年來，鐵錳鋁合金鋼一直被國內外學者們廣泛的研究，至今已累積相當多的研究成果。學者們最早期研究鐵錳鋁合金鋼的主要動機，是爲了要取代擁有優異的加工性、機械性質以及抗蝕性能的鐵鎳鉻不銹鋼，原因是因爲鐵鎳鉻不銹鋼中的鎳與鉻元素是屬於戰略性質的元素，不但取得不易，且價格昂貴，再加上鉻元素的含量必須要大於 12w.t.% 以上，才會使鐵鎳鉻不銹鋼擁有良好的耐蝕性，因此學者們爲了降低合金鋼的成本並且又要保持合金鋼優異的加工性、機械性質、抗蝕性能等等，才會以較低廉且取得容易的錳元素及鋁元素分別取代鎳元素和鉻元素，因此鐵錳鋁合金又被稱做爲『窮人不銹鋼』。錳元素的添加是爲了要穩定顯微組織中的沃斯田體相，並且可進一步的讓合金保有優異的機械性質（尤其是延展性和加工性能）^[1-4]；鋁元素的添加則能讓材料的抗氧化及抗腐蝕性更爲優異，並且當鋁元素的含量大於 6.5w.t.% 時，在合金表層會產生十分緻密的 Al_2O_3 鈍化膜用來保護材料，讓材料的抗腐蝕性及抗氧化性優於一般的碳鋼及合金鋼^[5-7]。碳元素的添加具有穩定沃斯田體相及合金析出硬化之功效，使得鐵錳鋁碳合金可藉由適當的熱處理而獲致十分優異的機械強度與延展性的機械性能組合，由於鋁、錳及碳等元素的取得容易且價格便宜，使得鐵錳

鋁碳合金具有長遠的經濟與戰略價值。

將鐵錳鋁碳合金發展成爲「高強度高韌性合金鋼」，乃是近年來鐵錳鋁合金研究者主要的目的之一。添加合金元素對鐵錳鋁碳合金顯微結構與機械性質的影響，一直是國內外學者所欲研究之重點，以往研究重點多集中在矽、鈦、鋁、銅、鎳、鉻等合金元素的添加，對於添加鈷元素方面的探討與研究相當稀少。

近年來我們對鈷元素的添加做了一連串的研究與探討，綜合研究結果可知，當鈷元素的添加量偏低時（1~5 重量百分比），將會抑制 $(Fe,Mn)_3AlC_x$ 碳化物在沃斯田體基地內的析出，使合金的機械硬度降低至 HRB 95 左右；但如果把鈷含量提升至 8~10 重量百分比並經過 550°C~650°C 時效處理後，鋼材的硬度可達 HRC 45 以上，此乃導因於奈米尺寸 $(Fe,Mn)_3AlC_x$ 碳化物與高密度差排線同時在鋼材沃斯田體基地內析出及產生，使得鐵錳鋁碳鋼材獲致相當大的硬度，而仍擁有理想的韌性值^[8]。

過去關於鐵錳鋁鈷碳合金的研究，大多都集中於碳含量的改變，進行合金顯微結構及機械性質的研究，對於錳含量改變的研究與觀察較爲稀少，因此，本計畫最主要的目的是針對錳含量由 28 重量百分比降低至 15 重量百分比，對錳含量的改變對鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金及鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金顯微結構與機械性質的影響作研究與探討。

2. 研究方法

本實驗所配製的合金元素比例分別爲 15w.t.% 的錳、8w.t.% 的鋁、10w.t.% 的鈷及 1w.t.% 的碳（其餘爲鐵元素）。本實驗所採用的鐵元素是中鋼所生產的 AISI 1008 普通碳鋼錠，錳是採用片狀的電解錳，鋁爲純度 99.7% 的電解鋁錠，鈷爲純度 99.5% 的電解鈷，碳則爲細碳粉。接著以高週波感應爐進行熔解，依序添加各種合金元素，待合金完全熔解後，澆鑄於預熱的矽砂陶瓷管模中，澆鑄溫度在 1500°C 至 1550°C 之間。鑄

件空冷後，先做均質化使合金內部組織成分均勻擴散，完成後我們將鑄件切割成厚度約 10mm 的薄片，再經高溫滾軋至 2mm 的厚度。在 1050°C 做固溶處理一小時，將試片淬於室溫水中，再施以 450°C 至 850°C 溫度範圍之時效處理，接著利用穿透式電子顯微鏡進行分析與研究，並利用洛氏硬度機量測試片表面硬度。

穿透式電子顯微鏡之試片製作的程序為(1) 試片研磨至約 0.2mm 厚度；(2) 將試片沖壓成直徑為 3mm 的圓形薄片；(3) 將直徑 3mm 的試片研磨至約 0.05mm 的厚度；(4) 以雙重噴射電拋光機(double-jet electro-polisher)將試片電解拋光至 1000 埃以下之薄區。穿透式電子顯微鏡觀察是利用 Philips Tecnai G2 F20 FEG-TEM 型掃描穿透式電子顯微鏡，操作電壓為 200KV。利用明視野(bright-field)、暗視野(dark-field)和選擇區域繞射圖型(selected-area diffraction pattern)等方法來觀察顯微組織和進行相鑑定研究。

3. 研究結果與討論

3.1 鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金顯微結構觀察：

3.1.1 肥粒體區域規律化相變態研究：

Fig.1 為鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金置於 1050°C 經過水淬冷卻至室溫之固溶處理金相照片，由照片可明顯的看出該合金在固溶狀態下包含著兩種不一樣的結構，其一為具有雙晶(twin)特徵的沃斯田體(austenite)相，如照片中以「A」所標示的區域；另一則為肥粒體(ferrite)相，如照片中「F」所標示的區域。為了進一步鑑定在沃斯田體基地內及肥粒體基地內是否有析出物產生，我們利用穿透式電子顯微鏡(TEM)明視野影像(Bright Field)、暗視野影像(Dark Field)及選擇區域繞射圖型(Selected-Area Diffraction Pattern)來進行顯微結構觀察及結構鑑定分析。Fig.2 (a) 及 Fig.2 (b) 為取自肥粒體基地內的選擇區域繞射圖型，由這兩張繞射圖形觀察得知，除了肥粒體的繞射點之外，尚有其

他額外的繞射點可被觀察到，由此可知，此區域除了肥粒體之外，還有其他相共存於此區域內。Fig.2 (a) 的晶帶軸為[001]軸，經由此繞射圖型分析顯示，在肥粒體區域內可能含有 B2 規律相或 $D0_3$ 規律相，但單由[001]軸的繞射圖型並無法確定是 B2 規律相或者是 $D0_3$ 規律相，主要原因是 B2 或 $D0_3$ 規律相在[001]晶帶軸上的所觀察到的選擇區域繞射圖型是完全一樣的，因此為了進一步確定在肥粒體區域內規律相的型態，我們必須將試片調整到晶帶軸[011]方向上，如 Fig.2 (b) 所示。

在[011]軸方向的繞射圖型中，除了可以觀察到 200 $D0_3$ 規律相的繞射點外，亦可觀察到十分細小的 $1\bar{1}1$ $D0_3$ 規律相的繞射點，顯示在肥粒體區域內有 $D0_3$ 規律相的形成。此外，由繞射圖型中也可觀察到，200 $D0_3$ 繞射點的強度明顯的比 $1\bar{1}1$ $D0_3$ 繞射點的強度還強，顯示出肥粒體基地內有 B2 規律相的存在。Fig.2 (c) 為取自肥粒體基地內的 200 $D0_3$ 暗視野照片，可清楚觀察到 B2 規律相的領域大小(domain)及反相晶界(anti-phase boundary)；由於 $1\bar{1}1$ $D0_3$ 繞射點過於微弱，導致無法觀察到 $D0_3$ 規律相的領域，但可由選擇區域繞射圖型中觀察到 $D0_3$ 規律相的存在。由此顯示，鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在 1050°C 固溶狀態下，B2 規律相以及微細的

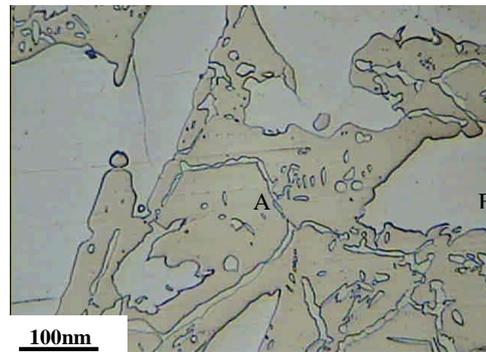


Fig.1 The optical micrograph of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy in the as-quenched condition. In this micrograph, the austenite grain is marked as 「A」 and the ferrite region is marked as 「F」.

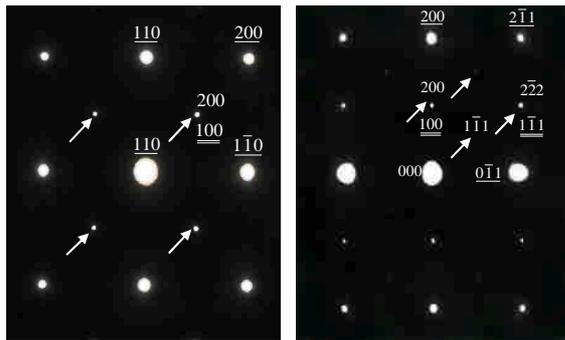


Fig.2(a)

Fig.2(b)

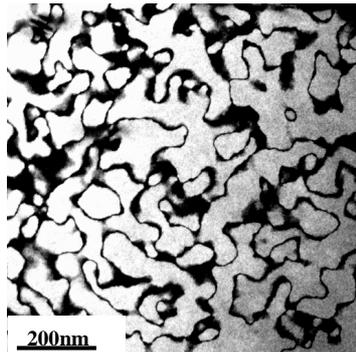


Fig.2(c)

Fig.2 Electron Micrographs of the as-quenched Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy. (a) and (b) show two SADPs taken from the ferrite region. The zone axes are [001] and [011], respectively. (c) is the 200 $D0_3$ DF electron micrograph. (hkl : the ferrite matrix; hkl : $D0_3$ ordered phase; hkl : B2 ordered phase)

$D0_3$ 規律相會以連續規律化相變態的機制在肥粒體基地內形成。此外，由電子顯微鏡的觀察與分析發現，在沃斯田體基地內並沒有常見於鐵錳鋁碳合金中的 $(Fe,Mn)_3AlC_x$ 碳化物析出。

鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經 450°C 時效處理 24 小時後，其金相顯微結構與該合金在固溶狀態下所觀察到的組織相似，均為肥粒體與沃斯田體雙相組織。由電子顯微鏡觀察分析發現，在沃斯田體基地內無任何析出物產生，而在肥粒體區域內可發現 $D0_3$ 規律相有明顯的成長，如 Fig.3 (a) 與 Fig.3 (b) 所示。Fig.3 (a) 與 Fig.3 (b) 分別為肥粒體區域內 200 $D0_3$ 暗視野影像與 $1\bar{1}1$ $D0_3$ 暗視野影像，由這兩張暗視野照片可以分別觀察到 B2 及 $D0_3$ 規律相的領域大小，

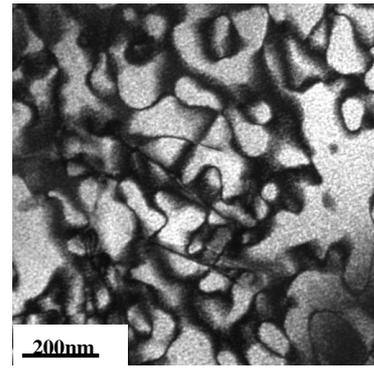


Fig.3 (a)

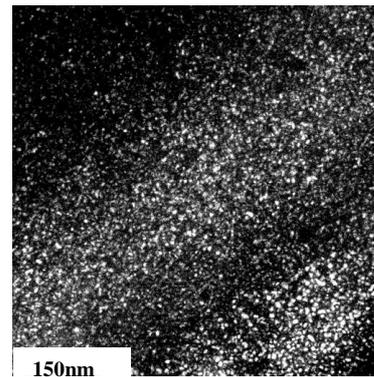


Fig.3(b)

Fig.3 Electron micrographs of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy aged at 450°C for 24 hours. (a) is the 200 $D0_3$ DF electron micrograph, (b) is the $1\bar{1}1$ $D0_3$ DF electron micrograph taken from the same area as Fig. 3(a).

經比較後可發現此時 $D0_3$ 規律相的領域大小與固溶狀態下相比有明顯的成長，而 B2 規律相的領域大小則與固溶狀態下相似，並無明顯的成長。由以上研究成果可知，鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經過 450°C 時效處理 24 小時後，肥粒體區域內的穩定組織為 $(\alpha + D0_3)$ 的顯微結構。

Fig.4 (a) 為鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經 750°C 時效處理 24 小時後，取自肥粒體區域內 200 $D0_3$ 暗視野照片，Fig.4 (b) 為同一區域之 $1\bar{1}1$ $D0_3$ 暗視野照片。由 Fig.4 (a) 與 Fig.4 (b) 兩張暗視野照片觀察得知，在肥粒體基地內可以觀察到明顯成長的 B2 規律相領域，此外亦可同時觀察到十分細小的 $D0_3$ 規律相領域。與固溶狀態下無法觀察的 $D0_3$ 領域的現象作比較，此時可清晰觀察到 $D0_3$ 規律相的領域，其原因可能在於

合金經 750°C 時效處理後，B2 規律相領域明顯比固溶狀態下還大，導致在冷卻過程中，由連續規律化相變態所產生的 $D0_3$ 規律相的領域同時增大，但與時效溫度 450°C 時所觀察到的 $D0_3$ 規律相相比，其顆粒大小明顯的小了許多。由此可知當合金經 750°C 時效處理後，肥粒體區域內的穩定結構為 B2 組織。

綜合我們的實驗結果發現，該合金經過 450°C~850°C 時效處理後，我們可觀察到 $(\alpha + D0_3) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow (\alpha + B2^*) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow B2 \rightarrow \alpha$ 規律化相變態在肥粒體區域內發生。

3.1.2 沃斯田體基地內 $(Fe, Mn)_3AlC_x$ 碳化物析出顯微結構觀察：

鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金置於 475°C~500°C 時效處理 24 小時之後，其金相組織與固溶

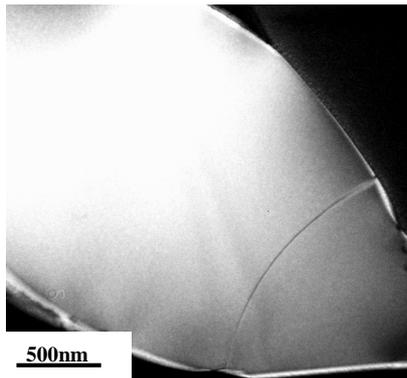


Fig.4 (a)

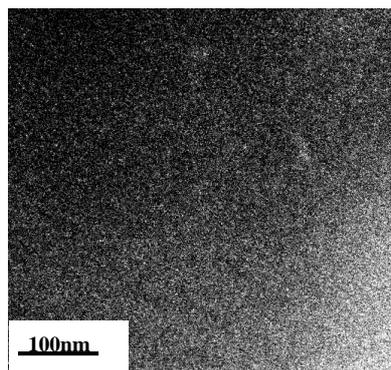


Fig.4 (b)

Fig.4 Electron micrographs of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy aged at 750°C for 24 hours. (a) is the 200 $D0_3$ DF electron micrograph, (b) is the $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ $D0_3$ DF electron micrograph taken from the same area as Fig. 4(a).

狀態下以及 450°C 時效處理後所觀察到的組織相似，均為肥粒體加上沃斯田體雙相組織。Fig.5 為取自沃斯田體基地內的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸方向為 $[001]$ 方向，經繞射圖型鑑定分析後可知，在沃斯田體基地內有 $(Fe, Mn)_3AlC_x$ 碳化物析出，且從 Fig.5 繞射圖型中可觀察到， (110) 繞射點的亮度明顯的比 (010) 、 (120) 及 (210) 等繞射點還微弱，因此我們可推測此時在沃斯田體基地內析出的 $(Fe, Mn)_3AlC_x$ 碳化物具有 $L'1_2$ 型結構。Fig.6 (a) 與 Fig.6 (b) 分別為取自沃斯田體基地內的明視野影像與暗視野影像，由暗視野照片中可觀察到，微細的 $(Fe, Mn)_3AlC_x$ 碳化物在沃斯田體基地內均勻整合析出，其碳化物顆粒大小約僅 10 nm 左右。鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經 600°C~650°C 時效處理 24 小時後，由金相照片觀察得知，其顯微結構為（肥粒體+沃斯田體）雙相組織。經穿透式電子顯微鏡分析得知，在沃斯田體基地內有 $(Fe, Mn)_3AlC_x$ 碳化物的析出，Fig.7 (a) 為鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經 650°C 時效處理 24 小時後，取自沃斯田體基地內的明視野照片，Fig.7 (b) 為取自與 Fig.7 (a) 相對應的暗視野照片，由暗視野影像可觀察到，此時 $(Fe, Mn)_3AlC_x$ 碳化物會沿著特定的方向均勻分佈於沃斯田體基地內，除此之外 $(Fe, Mn)_3AlC_x$ 碳化物顆粒也隨著時效溫度的提

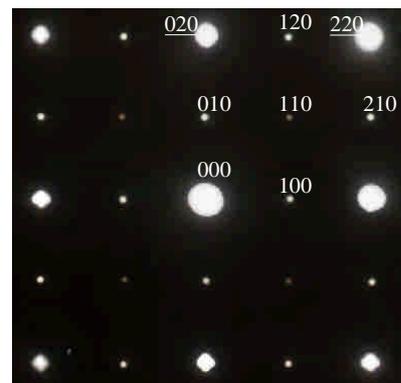


Fig.5 The SADP taken from the austenite matrix of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy aged at 500°C for 24 hours. The zone axis is $[001]$. (hkl : austenite matrix; \underline{hkl} : $(Fe, Mn)_3AlC_x$ carbide)

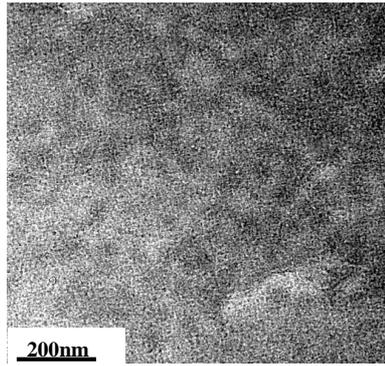


Fig.6 (a)

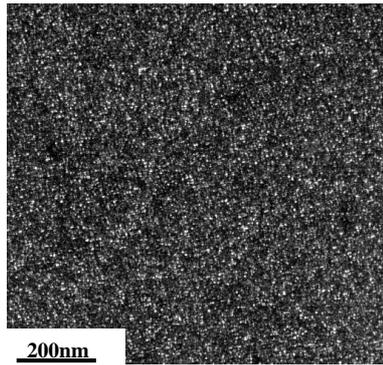


Fig.6 (b)

Fig.6 Electron micrographs taken from the austenite matrix of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy aged at 500°C for 24 hours. (a) is the BF electron micrograph, (b) is the DF electron micrograph taken from the same area as Fig. 6(a).

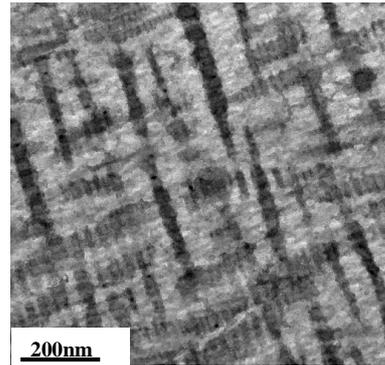


Fig.7 (a)

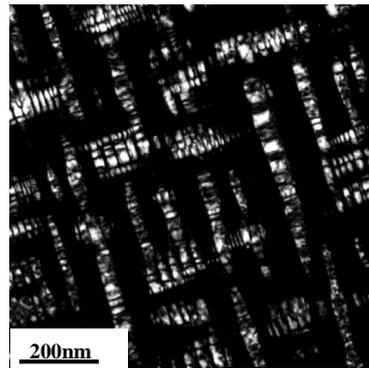


Fig.7 (b)

Fig.7 Electron micrographs taken from the austenite matrix of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C alloy aged at 650°C for 24 hours. (a) is the BF electron micrograph, (b) is the DF electron micrograph taken from the same area as Fig.7(a).

升而持續成長且密度降低，其顆粒大小約為 20~30 nm 左右。

經由鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金相變態研究後，進一步去探討在錳含量的降低的情況下，經由固溶處理及不同時效溫度的熱處理後，其硬度上的變化，如 Fig.8 所示，並由相變化過程中所產生的析出物來做分析與探討。鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在固溶狀態下，肥粒體區域內可觀察到細小的 (B2+ D0₃) 規律相的產生，此時硬度值約為 HRC 14.5 左右，合金經 450°C 時效處理 24 小時後，可發現其硬度值有明顯的提升，與固溶狀態下的顯微結構比較發現，在此時效溫度下，肥粒體基地內的 D0₃ 規律相領域要比固溶狀態下所觀察到的還大，而 D0₃ 規律相析出

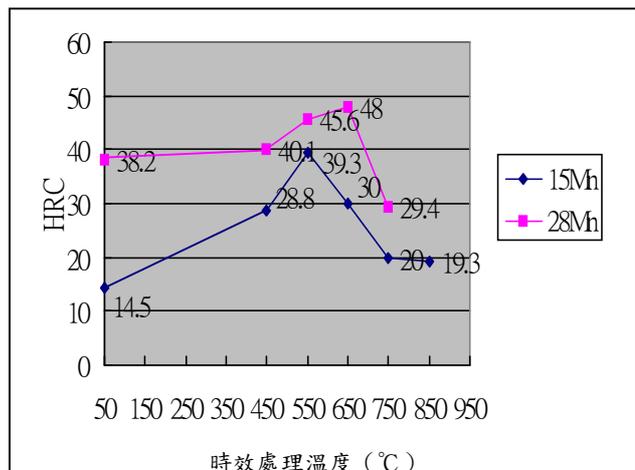


Fig.8 shows the effects of aging treatments on surface hardness of the Fe-15Mn-8Al-10Co-1C and Fe-28Mn-8Al-10Co-1C alloys.

會使合金擁有極佳的硬度值，以致於合金經 450°C 時效處理 24 小時後，其硬度值明顯的上升，約為 HRC 28.8。當合金經 550°C 時效處理 24 小時後， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物顆粒大小有所成長，其排列方式會往某個特定方向均勻整合析出於沃斯田體基地內，經測量後得知此時合金硬度可達最大值約為 HRC 39.3。隨著時效溫度的提高，沃斯田體基地內的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物將會逐漸消失，而在肥粒體區域內 B2 規律相會隨著時效溫度的提高逐漸成長，以致於合金硬度持續下降。

與鐵-28 錳-8 鉛-10 鈷-1 碳合金比較下發現，該合金在固溶狀態下即有大量的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物伴隨著高密度的差排線均勻整合析出於沃斯田體基地內，其硬度值約為 HRC 38.2，經 550°C~650°C 時效處理後，鐵-28 錳-8 鉛-10 鈷-1 碳合金的硬度更可達 HRC 48 以上，這是由於沃斯田體基地內的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的顆粒大小會隨著時效溫度的提高而明顯的成長，因此造成硬度值也隨著時效溫度的提高而增加。上述比較結果顯示，當錳含量降低為 15w.t.% 時，則將會抑制 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的析出，且也會縮短 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的存在溫度範圍，使合金之硬度值明顯的下降。

3.2 鐵-15 錳-8 鉛-10 鈷合金顯微結構觀察：

鐵-15 錳-8 鉛-10 鈷合金經固溶熱處理後，由金相照片觀察得知，其顯微結構為單一的肥粒體結構，如 Fig.9(a) 所示。為了進一步鑑定肥粒體基地內是否有第二相存在，我們利用穿透式電子顯微鏡選擇區域電子繞射圖型來進行顯微結構觀察。Fig.9(b) 為取自肥粒體區域的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸方向為 [011] 方向。由這張繞射圖型得知，除了肥粒體的繞射點之外，尚有 B2 或 D0_3 規律相，但單由繞射圖型並無法確定是 B2、 D0_3 規律相或是 (B2+ D0_3) 兩種規律相同時於肥粒體區域內形成，因此我們進一步觀察該區域的暗視野影像。Fig.9(c) 為取自肥粒體區域

內的 200 D0_3 暗視野照片，可以發現 B2 規律相領域小於 30nm，相較於其他四元鐵錳鋁合金所觀察到的 B2 規律相明顯小很多，且由暗視野影像觀察發現 B2 與 D0_3 規律相顆粒十分細小，顯示 B2 及 D0_3 規律相這兩種規律相都是在試片冷

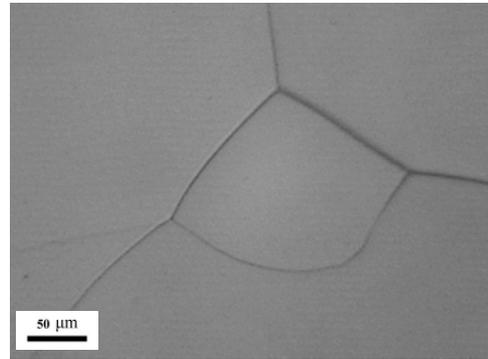


Fig.9(a)

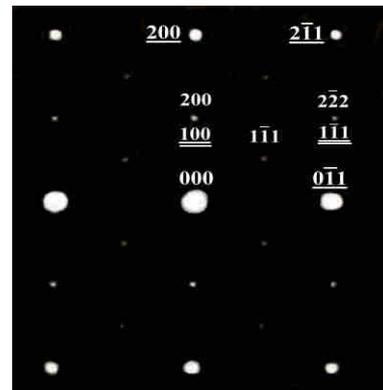


Fig.9(b)

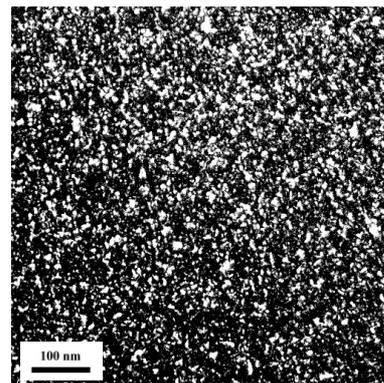


Fig.9(c)

Fig.9 Micrographs of the as-quenched Fe-15Mn-8Al-10Co alloy. (a) is an optical micrograph. (b) is the SADP taken from the ferrite region. The zone axis is [011]. (c) is the 200 D0_3 DF electron micrograph. (hkl: ferrite matrix; hkl: D0_3 ordered phase; hkl: B2 ordered phase)

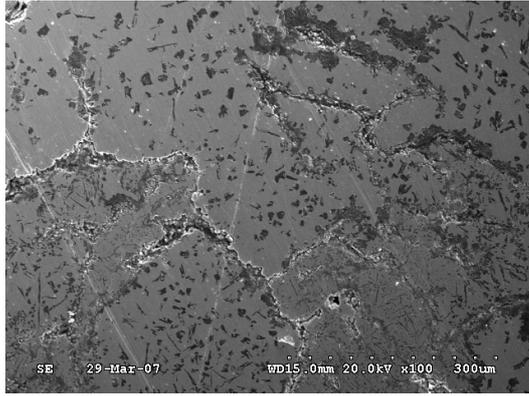


Fig.10 The SEM micrograph of the Fe-15Mn-8Al-10Co alloy in the as-quenched condition.

卻至室溫過程中，經連續規律化相變態（Continuous Ordering Transition）的機構所產生。此外我們亦發現，當錳元素降低到 15 重量百分比時，鐵錳鋁鈷合金的顯微組織為單一肥粒體相組織，且材料加工性很差，鍛造過程會產生明顯的脆裂現象（如 Fig.10 所示）。由成分分析結果顯示，在裂縫上可觀察到大量的鋁及氧化鋁顆粒存在。由此可知，由於在晶粒邊界上會產生鋁及氧化鋁顆粒的偏析，導致鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金加工性降低，於鍛造及試片研磨加工過程後，均會產生明顯的脆裂現象。

當鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金經過 450°C 時效處理 24 小時及 96 小時之後，其電子顯微鏡照片，如 Fig.11 所示。Fig.11(a) 為經時效處理 24 小時後肥粒體區域內 $1\bar{1}1$ $D0_3$ 暗視野照片，Fig.11(b) 為提高時效時間至 96 小時後肥粒體區域內 $1\bar{1}1$ $D0_3$ 暗視野照片，經由這兩張暗視野影像比對發現， $D0_3$ 規律相領域大小明顯成長，且 200 $D0_3$ 暗視野照顯微組織中觀察到 $(B2 + D0_3)$ 規律相的領域（domain）大小與固熔狀態下相較，並無明顯改變。由上述 TEM 觀察結果顯示，鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金經 450°C 時效處理後，肥粒體區域內的顯微結構由原先的 $(\alpha + B2 + D0_3)$ 轉變成 $(\alpha + D0_3)$ ，穩定組織為肥粒體和 $D0_3$ 規律相兩相共存的顯微組織。

接著繼續提高時效溫度至 550°C 時效處理 6 小時後，可以發現在肥粒體區域的 200 $D0_3$ 暗視

野照片，相較於固溶狀態下 $B2$ 規律相領域大小比較發現， $B2$ 規律相領域比較大一些。為了做進一步確認 $B2$ 規律相顆粒的成長，繼續延長時效時間，Fig.12 為鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金經過 550°C 時效處理 12 小時後，取自肥粒體區域的

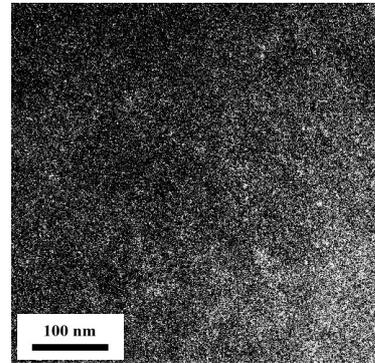


Fig.11(a)

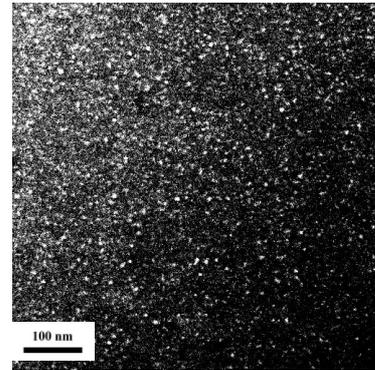


Fig.11(b)

Fig.11 two $1\bar{1}1$ $D0_3$ DF electron micrographs taken from the ferrite region of the Fe-15Mn-8Al-10Co alloy aged at 450°C for (a) 24 hours and (b) 96 hours, respectively.

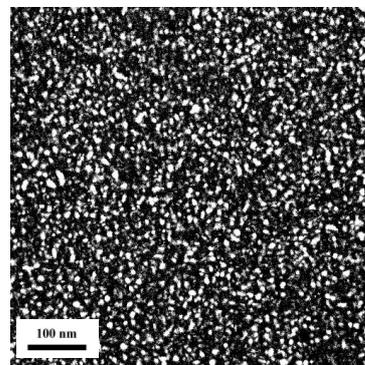


Fig.12 the 200 $D0_3$ DF Electron micrograph taken from the ferrite matrix of the Fe-15Mn-8Al-10Co alloy aged at 550°C for 12 hours.

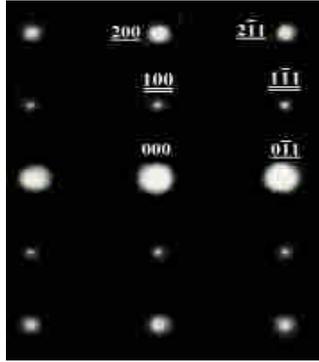


Fig.13(a)

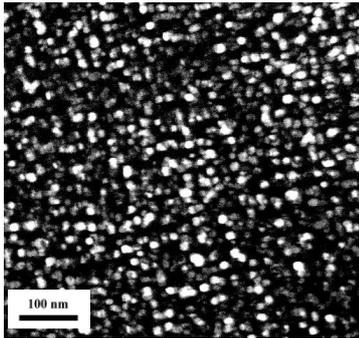


Fig.13(b)

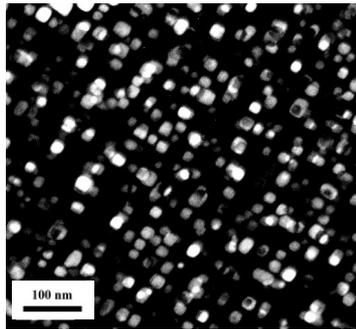


Fig.13(c)

Fig.13 Electron micrographs taken from the ferrite matrix of the alloy aged at 550°C for 24 hours. (a) is the SADP taken from the ferrite region. The zone axis is [011]. (b) is the 100 B2 DF electron micrograph taken from the same area as Fig.13(a). (c) is the 100 B2 DF electron micrograph of the alloy aged at 550°C for 96 hours. (hkl : ferrite matrix; hkl : $D0_3$ ordered phase; hkl : B2 ordered phase)

200 $D0_3$ 暗視野照片，由暗視野照片觀察除了可以發現不規則外形的 B2 規律相領域在肥粒體區域內成長之外，亦可以觀察到細小顆粒狀析出物在 $(\alpha+B2)$ 規律相區域內形成，經 TEM 選區繞射

圖型觀察得知，這些細小顆粒亦具有 B2 晶體結構，為與原存於肥粒體區域內的 B2 規律相作區別，我們把它定義為 $B2^*$ 規律相。這些 $B2^*$ 規律相係採取『成核成長機制』(Nucleation & Growth) 在 $(\alpha+B2)$ 規律相區域內形成。

Fig.13(a) 為鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金經 550°C 時效處理 24 小時後，取自肥粒體區域的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸方向為 [011] 方向，Fig.13(b) 則為同一區域 100 B2 暗視野照片。由 Fig.13(a) 的選區繞射圖型可以觀察到，在肥粒體區域內只剩下 B2 結構規律相存在，而這個結果與 Fig.13(b) 的 100 B2 暗視野照片中，只有 $(B2+B2^*)$ 規律相區域被觀察到的結果一致，且其顆粒大小也成長到約 12 nm 左右。再延長時效時間至 96 小時後，如 Fig.13(c) 為取自肥粒體區域內的 100 $B2^*$ 暗視野照片，已觀察不到原先肥粒體區域中 B2 規律相的存在，取而代之的為具有方形顆粒狀的 $B2^*$ 規律相，其顆粒大小約 25 nm。繼續延長時效時間至 168 小時後，其顆粒大小也成長到約 45 nm 左右。顯示隨著時效時間的增長， $B2^*$ 規律相持續成長並造成 B2 規律相呈現不穩定狀態而逐漸消失，肥粒體區域內會產生由 $(\alpha+B2) \rightarrow (\alpha+B2+B2^*) \rightarrow (\alpha+B2^*)$ 的規律化相變態反應。

由成份分析結果顯示 $B2^*$ 規律相含有較高含量的鈷、鋁元素和較低含量的錳元素，因此伴隨著 $B2^*$ 規律相的成長，鈷、鋁元素擴散至 $B2^*$ 規律相且周圍的 $(\alpha+B2)$ 區域中鈷、鋁元素含量下降，導致 $(\alpha+B2)$ 結構不穩定而產生 $(\alpha+B2) \rightarrow \alpha$ 的相分解反應。

另外，Fig.14(a) 為經 550°C 時效處理 168 小時後，取自肥粒體區域的明視野照片，顯示在肥粒體區域內除了有 $B2^*$ 規律相的攜出與成長之外，亦可以明顯觀察到在肥粒體基地內有白色的片狀析出物與黑色棒狀析出物的形成。為了進一步確認此析出物的種類與晶體結構，我們利用 TEM 選擇區域繞射圖型來分來進行分析。Fig.14(b) 為取自肥粒體基地與片狀析出物混合

區的選擇區域繞射圖型，藉由選擇區域繞射圖型的分析結果顯示，這些片狀析出物為沃斯田體攜出物，且其與肥粒體基地之間的方向關係呈現

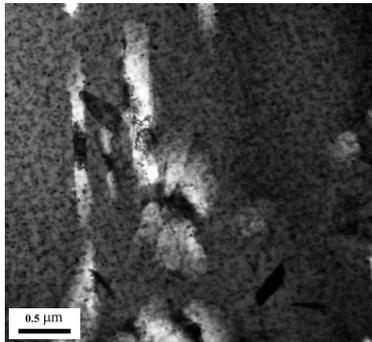


Fig.14(a)

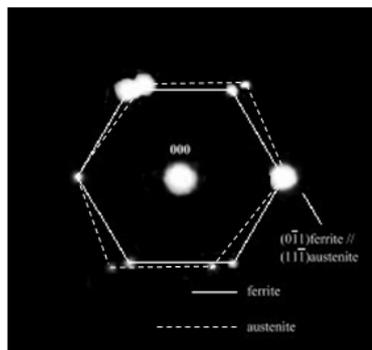


Fig.14(b)

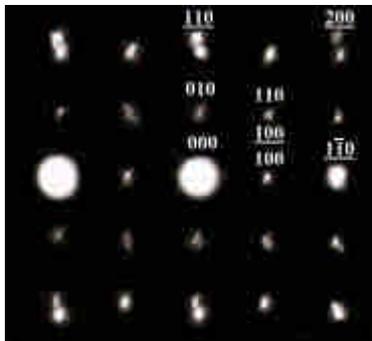


Fig.14(c)

Fig.14 Electron micrographs of the alloy aged at 550°C for 168 hours. (a) is the BF electron micrograph, showing rod-like precipitates formed within the ferrite matrix. (b) the SADP taken from the mixed region of precipitates and ferrite matrix. The zone axis are $[111]_{\alpha\text{-Fe}}$ and $[011]_{\gamma\text{-F}}$, respectively. (c) show the SADP taken from the mixed region of rod-like precipitate and its surrounding ferrite matrix. (hkl : $L1_2$ -type phase; hkl : B2 ordered phase)

K-S 方向關係。Fig.14(c)為取自肥粒體基地與棒狀析出物混合區的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸方向為 $[001]$ 方向。經由繞射圖型可知，這些棒狀析出物為具有 $L1_2$ 結構的析出物，此種在肥粒體區域內產生 $L1_2$ 結構析出物的特殊顯微結構，並未在任何鐵錳鋁合金內出現過，頗具學術參考價值。

我們繼續提高時效溫度至 750°C 時效處理 24 小時後，可以由肥粒體和規律相混合區域的選擇區域繞射圖型中發

現，在肥粒體區域內有(B2+ $D0_3$)兩種規律相共存。Fig.15 為取自肥粒體與規律相共存區域之 200 $D0_3$ 暗視野照片，可以觀察到領域極為細小的 B2 規律相領域，其大小與固溶狀態下所觀察類似，由此可知該合金經經由鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金相變態研究後 750°C 時效處理 24 小時後，肥粒體區域內的穩定結構為不規則的肥粒體相(disordered ferrite)，而於淬火過程經由連續規律化變態所產生的 $D0_3$ 規律相，其 $1\bar{1}1$ 繞射點則因為過於微弱，導致無法順利觀察到 $1\bar{1}1$ 暗視野影像及 $D0_3$ 規律相的領域大小。

綜合上述研究結果，鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金中，其固溶狀態下顯微組織為單一的肥粒體結構，經由穿透式電子顯微鏡觀察顯示，肥粒體區域內的結構為肥粒體與(B2+ $D0_3$)規律相三相共

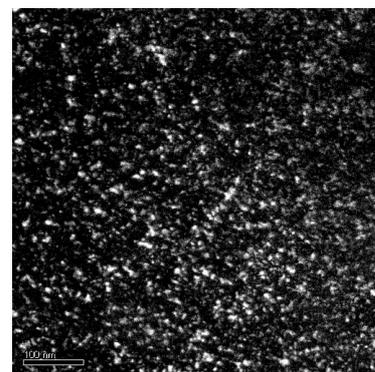


Fig.15 the 200 $D0_3$ DF electron micrograph taken from the ferrite region of the Fe-15Mn-8Al-10Co alloy aged at 750°C for 24 hours.

存的顯微組織。經 450°C~750°C 時效熱處理後，可以觀察到肥粒體區域內的規律化相變態依序為 $(\alpha + D0_3) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow (\alpha + B2^*) \rightarrow (\alpha + B2 + B2^*) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow \alpha$ 。

為了進一步探討固溶和不同時效溫度熱處理後，合金顯微結構對鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金硬度的影響，並且與鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷合金進行比較降低錳含量對鐵錳鋁鈷合金的影響。本實驗將利用微硬度試驗機來進行量測，其使用壓痕器相對夾角 $136 \pm 0.5^\circ$ 之金鋼石正方錐，所施加荷重 300 公克，荷重保持時間為 15 秒，以 HV 表示。Fig.16 為由鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金與鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷合金 HV 硬度值比較圖，由圖中可以發現差異較大的地方，除了硬度值差異很大外，在 450°C 時效熱處理的條件下，鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷合金會達到最高 HV 270 左右，而鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金則是在 500°C 時效處理 24 小時達到最高 HV 550 左右。顯示鐵錳鋁鈷合金的硬度值並非只有 $D0_3$ 規律相成長才會造成材料硬度值提升，細小 B2 規律相成長亦擁有極佳的硬度值，且隨著錳含量的降低，造成鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金為單一的肥粒體結構，不僅明顯提高合金之硬度值，亦造成材料過脆。另外，經 550°C 時效熱處理 24 小時後，隨著沃斯田體析出物析出，使得合金的硬度值提早開始下降。

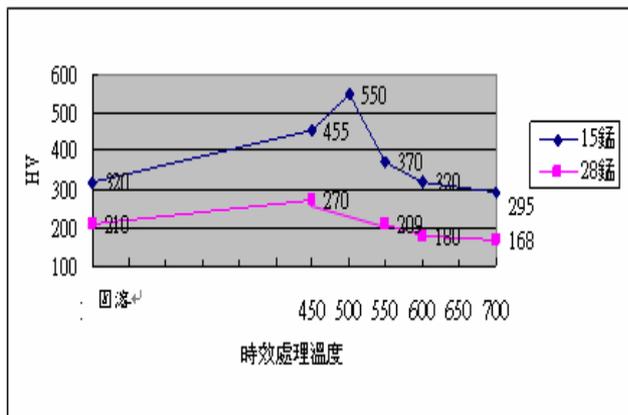


Fig.16 shows the effects of aging treatments on surface hardness of the Fe-15Mn-8Al-10Co and Fe-28Mn-8Al-10Co alloys.

4. 結論

本研究論文利用穿透式電子顯微鏡的觀察與分析，獲致以下幾項研究成果：

- (1) 鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在固溶狀態下為（沃斯田體 + 肥粒體）的雙相組織，經由穿透式電子顯微鏡觀察顯示，在沃斯田體基地內沒有任何碳化物析出；然而在肥粒體內可觀察到 $(B2 + D0_3)$ 規律相的形成，且 $D0_3$ 規律相的顆粒(domain)十分細小，顯示 B2 及 $D0_3$ 規律相的形成機構為連續規律化相變態。
- (2) 經過 450°C~850°C 時效處理後，我們可觀察到鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金肥粒體區域內的穩定規律相結構依序為 $(\alpha + D0_3) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow (\alpha + B2^*) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow B2 \rightarrow \alpha$ 規律化相變態。
- (3) 將鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金的錳含量降低至 15 重量百分比，其顯微結構由原先的單一沃斯田體結構轉變成沃斯田體與肥粒體混合的雙相組織，同時會促使 $(B2 + D0_3)$ 兩種規律相在肥粒體區域內形成；合金經時效處理後發現，錳含量的降低會抑制沃斯田體相內 κ 相碳化物的析出，導致合金的機械硬度明顯下降，頗具學術參考價值。
- (4) 鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金固溶狀態下顯微組織為單一肥粒體結構，經由穿透式電子顯微鏡觀察顯示，肥粒體區域內的結構為肥粒體與 $(B2 + D0_3)$ 規律相共存的顯微組織。經 450°C~750°C 時效熱處理後，可以觀察到肥粒體區域內的規律化相變態依序為 $(\alpha + D0_3) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow (\alpha + B2^*) \rightarrow (\alpha + B2 + B2^*) \rightarrow (\alpha + B2) \rightarrow \alpha$ 。
- (5) 在鐵錳鋁鈷四元合金中，降低錳含量至 15 重量百分比左右，其顯微組織為單一的肥粒體相組織，且經由掃描式電子顯微鏡(SEM) 觀察發現，在晶粒邊界上會產生鋁及氧化鋁顆粒的偏析，導致鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金加工性降低，於鍛造過程會產生明顯的脆裂現

象。

- (6) 鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷合金經 550°C 時效處理，在肥粒體區域內會發現成核成長機制的 B2* 規律相在(α +B2)區域內析出，伴隨著鋁、鈷含量較高的 B2* 規律相成長，會產生(α +B2) \rightarrow (α +B2+B2*) \rightarrow (α +B2*)相變態反應。時效時間延長至 168 小時，可以觀察到沃斯田體及 L1₂ 結構之析出物在(α +B2*)區域內析出，其中 L1₂ 結構之析出物在肥粒體區域內析出的現象，從未在任何鐵錳鋁合金系統被發現過，頗具學術參考價值。
- (7) 鐵錳鋁鈷合金中，降低錳含量至 15 重量百分比左右，其顯微組織已為單一的肥粒體相組織，促使硬度值大幅提升，亦造成材料過脆；另外，細小的(B2+ D0₃)規律相的出現，會提高合金的硬度值，且由於經 500°C 時效處理後，肥粒體基地內產生奈米級的 B2 規律相(小於 30nm)，產生最高之硬度值。
- (8) 碳元素添加在鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷四元合金中，不但會促使沃斯田體相與(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物的形成，亦明顯擴大 B2 規律相的晶域大小，顯示碳元素的添加具有穩定肥粒體區域內 B2 規律相的作用，此結論尚未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。

5. 誌謝

本研究論文承蒙行政院國家科學委員會在研究經費上的支持(NSC 95-2221-E-218 -017)，同時感謝南台科技大學奈米中心在 STEM 儀器設備上的支援，使得本計畫得以圓滿完成，在此一併表示誠摯謝意。

6. 參考文獻

- (1) G.L. Kayak, "Fe-Mn-Al Precipitation-Hardening Austenitic Alloys", Metal Science and Heat Treatment, vol. 2, 1969, pp.95
- (2) X.J. Liu, S.M. Hao, L.Y. Xu, Y.F. Guo and H. Chen: Metal & Mater. Trans. A, vol. 27A, 1996, pp.2429-2435
- (3) T.F. Liu and C.C. Wu: Scripta Metallurgica, 23(7), 1989, pp.1087-1092
- (4) P.R.S Jackson, G.R. Wallwork: Oxidation Metals, 21, 1984, pp.135-138
- (5) S. K. Banerji, "An Austenitic Stainless Steel without Nickel and Chromium", Metal Progress, April, 1978, pp. 59-65
- (6) J. S. Dunning, M. L. Glenn, and H. W. Leavenworth, Jr., "Substitutes for Chromium in Stainless Steels", Metal Progress, October, 1984, pp. 19-24
- (7) D. J. Schmatz, "Structure and Properties of Austenitic Alloys Containing Aluminum and Silicon", Transactions of the ASM, vol. 52, 1960, pp. 898-910
- (8) 廖偉伸，2004，碩士論文，南台科技大學機械工程研究所，台南

