

時效處理對鐵錳鋁鈷碳合金表面硬度與顯微結構之影響

吳忠春*、郭毅仁**、鄭又仁**

*南台科技大學機械研究所

**南台科技大學機械研究所研究生

E-mail: wcc@mail.stut.edu.tw

摘 要

本論文係使用穿透式電子顯微鏡(TEM)及硬度試驗機來探討時效處理與碳元素添加量對鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-x 碳合金表面硬度與顯微結構的影響。實驗結果顯示，鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在固溶狀態下的表面硬度可達 HRC 38，比傳統鐵錳鋁碳合金固溶狀態下的硬度優異甚多，經由電子顯微鏡分析發現，此優異表面硬度特性乃導因於在沃斯田體基地內有許多奈米等級的微細 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物在高密度淬火 (quenched-in) 差排線上析出，此時 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物顆粒大小約為 10 至 20 nm 之間。該合金在 550°C~650°C 時效處理 24 小時後，鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金的硬度可進一步提升到 HRC 45 以上，且兼擁有理想的韌性值，頗具產業發展潛力。

本研究結果亦顯示，提高鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-x 碳合金的碳含量，會降低合金在固溶狀態下的表面硬度。經 550°C 時效處理後雖可稍微提高合金的表面硬度，卻發現合金的延展性明顯變差。經由電子顯微鏡顯微結構觀察發現，在鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-2 碳合金內析出強化的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物呈現粗大條狀的形貌，由此可知提高碳含量雖會增加 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的析出量，但對合金的機械性質並無明顯提升之功效。

此外我們亦發現，降低合金的碳含量，不但會抑制合金內碳化物的析出，亦會促使（肥粒體+沃斯田體）雙相結構的形成。鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金在固溶狀態下的表面硬度僅達內 HRB 87 左右，且該合金經 450°C 時效處理後，其硬度值只達 HRB 92 的最大值。上述結果顯示， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的析出為鐵錳鋁鈷碳合金的主要強化機構之

外，D0₃ 規律相的存在比 B2 規律相存在更能夠提升合金的硬度值，此結論尚未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。

關鍵詞：電子顯微鏡分析、鐵錳鋁鈷碳合金、時效處理、D0₃ 規律相、 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物、表面硬度

ABSTRACT

The purpose of the present study is an attempt to investigate the effects of aging treatments and carbon additions on the hardness and microstructural changes of Fe-28Mn-8Al-10Co-(0.5,1,2)C alloys by means of transmission electron microscopy (TEM) and Rockwell hardness tester. Based on our TEM examinations, it was concluded as follows:

(1) The hardness of the as-quenched Fe-28Mn-8Al-10Co-1C alloy was about HRC 38, which is superior to those of conventional Fe-Mn-Al-C alloys. Based on our TEM observations, it was resulted from the precipitation of nano-scale $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides on high density of quenched-in dislocations within the austenite matrix. The particle sizes of extremely fine $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides ranged from 10 to 20 nm in diameter. After being aged at temperatures ranging from 550°C to 650°C, the hardness of the alloy increased significantly to about HRC 45, which is attributed to the strengthening effects of $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides grew on high density of as-existing dislocations.

(2) The increases of carbon content in the Fe-28Mn-8Al-10Co-xC alloys resulted in the decreases of hardness of the as-quenched and as-aged Fe-28Mn-8Al-10Co-2C alloys. It revealed that the increase of carbon

addition enhanced the amounts of $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides by TEM observations. However, the precipitation of these coarser and rod-like $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides was not beneficial for the promotion of mechanical property of the Fe-Mn-Al-Co-C alloys. This result was quite different than those observed in the Fe-Mn-Al-C alloy system before.

(3) The lower carbon content of the Fe-28Mn-8Al-10Co-0.5C alloy not only inhibited the precipitation of $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides but also induced the formation of the duplex ($\alpha + \gamma$) phases. The hardness of the as-quenched Fe-28Mn-8Al-10Co-0.5C alloy was only about HRB 87. Based on our TEM observations, it was concluded that the precipitation of $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides was the major strengthening mechanism of the Fe-Mn-Al-C alloys. Besides, the D0_3 ordered phase was superior to the B2 ordered phase in the promotion of the hardness property of the Fe-Mn-Al-C alloy. These conclusions have never been reported by other researchers before.

Keywords: Transmission Electron Microscopy, Fe-Mn-Al-Co-C Alloy, Aging Treatment, D0_3 Ordered Phase, $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ Carbides, Hardness

一、前言

從 1980 年起，國內外許多研究學者開始從事鐵錳鋁合金的研究與開發，廣泛針對鐵錳鋁合金的抗蝕性能、機械性質及相變化等進行探討，至今已累積許多研究成果^[1-12]。鐵錳鋁合金早期的研究動機是希望此系列合金可以用來取代鐵鎳鉻系不銹鋼，原因為在鐵鎳鉻系不銹鋼合金中鉻元素的含量必須大於 12 wt.% 以上，才能形成連續緻密的 Cr_2O_3 氧化層，使得不銹鋼能擁有優良的抗腐蝕性能；另外在不銹鋼材料中亦常添加大量的鎳元素，用以改善不銹鋼的加工性能，同時進一步提昇不銹鋼的抗蝕性能。上述鉻元素及鎳元素不論在取得上及價格上都較為困難與昂貴，導致鐵鎳鉻系不銹鋼的價格十分昂貴。因此學者們就利用鋁元素來取代鉻元素，因為添加鋁元素可以

增加材料的抗氧化性及抗腐蝕性，並且鋁含量若大於 6.5 wt.% 時，材料的表面會形成細緻氧化鋁鈍化膜保護材料，讓材料的抗腐蝕性優於一般碳鋼及合金鋼；同時利用錳元素來取代鎳元素，能夠使鐵錳鋁合金的沃斯田體穩定，並且可使材料的機械性質（尤其是延展性及加工性能）更為優異。此外，在鐵錳鋁合金中添加微量的碳元素，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為「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。目前研究結果顯示，鐵錳鋁碳合金在適當的合金成份調配下，可藉由熱處理方式(如：固溶處理、淬火及時效處理)來達到高強度高韌性的目的。綜合過去幾年研究成果顯示，上述鐵錳鋁碳四元合金的錳元素添加量約介於 25~30 wt.%，鋁元素添加量介於 6~10 wt.%，碳含量介於 0.8~1.2 wt.% 之間時，鐵錳鋁碳合金經 550℃ 時效處理後，在沃斯田體基地內會有大量細緻的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物均勻整合析出，使得鐵錳鋁碳合金具有優異的機械強度，同時還能擁有 30% 以上的伸長率。

傳統的鐵錳鋁碳合金系統本身即有良好的機械性質，但為了讓鐵錳鋁碳合金具有更好的機械特性，許多研究學者在鐵錳鋁碳合金系統裡添加不同的合金元素如：銅、矽、鎢、鉬、鎳、鉻、鈦、釩等，探討這些合金元素的添加對鐵錳鋁碳合金機械特性與顯微結構的影響。研究結果顯示：在適當的調配鐵錳鋁碳合金組成成份與添加微量合金元素後，合金機械性質有明顯的改善與增，如耐蝕性、高強度高韌性、鑄造性、耐高溫性、耐磨耗、焊接性等。因此鐵錳鋁碳合金鋼材已被廣泛應用於鍛件、鑄件、高溫爐條、高爾夫球頭及模具等實務產業。

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、鉬、銅、鎳、鉻等合金

元素的添加，對於添加鈦元素方面的探討與研究相當稀少。最近幾年我們曾針對鈦元素添加於鐵錳鋁碳合金的顯微結構影響作深入探討^[13-15]，研究結果顯示，添加少量的鈦元素(1~5 wt.%)於鐵錳鋁碳合金，將會抑制 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物在沃斯田體基地內的析出與成長，導致鋼材強度大幅下降；當鈦元素的添加量達到 8~10wt.%時，鐵錳鋁鈦碳合金在 550℃~650℃時效處理後鋼材的硬度可達 HRC45 以上，此乃導因於奈米級尺寸 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 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，使得鐵錳鋁鈦鋼材獲致相當大的硬度，而仍擁有理想的韌性值。上述研究結論從未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過，頗具學術參考價值。因此，本研究的主要研究目的，係延續鐵-28 錳-8 鋁-10 鈦-1 碳合金的顯微結構觀察，進一步針對碳元素含量的多寡，來探討碳元素的添加量對鐵-28 錳-8 鋁-10 鈦-x 碳合金顯微結構與表面硬度的影響。

二、實驗方法

1. 合金冶煉：

本實驗先行確定合金設計及比例之分配後，進一步就是將各個金屬元素依照不同比例進行熔煉的程序，溶解所使用的原料，鐵為中國鋼鐵所生產的 AISI 1008 普通碳鋼鋼錠，錳為片狀之電解錳，鋁為純度 99.7% 的電解鋁錠，鈦為純度 99.5% 的電解鈦及碳為細碳粉所組合而成。由於本實驗將探討合金相變化及顯微結構觀察的研究，為了避免在熔煉合金時，內部的落砂及夾渣等等對顯微結構產生影響，所以使用鑄模為直徑 80mm、長度 300mm 之陶瓷模，外層以 SiO_2 模包覆著陶瓷模來取代傳統合金之鑄造方式。在合金準備澆鑄前，陶瓷模內壁須塗上一層塗模劑，之後將陶瓷模放置於燒結爐內預熱到 700℃。澆鑄之前亦須放入電爐中烘烤預熱，烘烤溫度為 200℃，時間一至二小時。充分的烘烤預熱使得完全消除鑄模及冒口所含之水份，來避免澆鑄時所產生的水蒸氣在鑄錠內形成不必要之氣孔。

2. 合金澆鑄：

各個元素依照設計成份重量百分比，及參照各原料之純度，以及損失率，計算出各原料之重量，依序加入熔煉。首先將大塊鋼料置放於高週波感應爐內，待大塊鋼料熔化後，再加入其餘較小的鋼料。當鐵塊全部熔化成液體時，利用鋁箔紙包覆細碳粉，將細碳粉加入鐵水，以避免懸浮於鐵水上之細碳粉揮發而氧化掉。當鋼料全部熔化成液體時，其添加順序依照熔點高低，由高而低循序添加。先將鈦元素添加至感應爐中，接著再添加錳元素，待其完全熔化後，再將事先已切成小塊狀的鋁料分數次添加，等鋁料完全熔化，並與鋼水充分混合後，隨即再進行除渣工作。經過數次除渣完成即可澆鑄。澆鑄溫度約略介於 1450℃ 至 1550℃ 之間。

將鐵、鈦、錳、碳、鋁依序加入於高週波感應爐內，經過數次除渣步驟徹底溶解後，將熔融鋼水由高週波感應爐中倒入澆斗中，再將鋼水由澆斗徐徐注入已備妥之鑄模中澆鑄前，澆斗內壁必須塗上一層塗模劑並且利用噴燈烘烤預熱，以避免鋼水飛濺、水蒸氣殘留於鋼液中及鋼水因溫度降低太快而凝固於澆斗內壁的結果發生。

3. 熱處理：

澆鑄完成後依序進行均質化處理、合金鍛造、合金熱軋、固溶處理、時效處理、製作試片。熱處理主要的次序為：(1)均質化處理 (Homogenization)，目的在利用高溫長時間下加熱，使材料內部成份能夠均勻及完整充分擴散。本實驗將施以 1050℃ 的溫度 24 小時後，予以自然冷卻為止。(2)固溶處理 (solution treatment)，係指將材料升溫至固溶體單相區一段時間，以便讓溶質全部溶入基體而成單一相一段時間後取出，以急速冷卻的方法讓材料轉變為過飽和固溶體或亞穩態。在本實驗中，是將材料經熱軋後，切取所需大小之實驗材料試片，將試片放置於感應爐內，以 1050℃ 的溫度做固溶熱處理一小時，在固溶熱處理後將試片於感應爐內取出，瞬間淬於油中。(3)時效熱處理 (aging treatment)，係指經固溶處理後之過飽和固溶體放置在恆溫下，依照時間的不同，使其逐漸析出析出物而造成性質上的變化。在本實驗中是以鹽浴

爐做為時效熱處理設備，將所需做時效熱處理的試片利用鐵絲加以捆綁分別以450℃、550℃、650℃、750℃之溫度來進行時效處理，時效時間分別6小時、24小時、48小時及72小時，當鹽浴爐達到設定熱處理溫度後懸掛於坩鍋頂端，其中鹽浴爐昇溫過程須緩慢加溫，待鹽浴爐昇溫到所設定的溫度穩定之後，再將試片置於鹽浴爐內做時效熱處理。待時間到達，取出試片，瞬間將試片淬於水中，以保持合金維持在時效溫度狀態下之組織與形態，時效熱處理之試片即算完成。

4. 試片製作：

金相試片是將試片切割成適合的大小，經由電木粉熱鑲埋處理後，利用砂紙由 # 400、# 600、# 800、# 1200 磨至 # 1500，研磨過程中每更換砂紙號數時試片就必須旋轉 90 度，每次研磨刮痕必需具有單一方向性，研磨完成後再依序以 3 μ m、0.3 μ m 及 0.05 μ m 之氧化鋁粉調製成的拋光液於拋光絨布上進行拋光動作，拋光完成後以 3 %—5%之硝酸乙醇溶液進行腐蝕，待浸蝕完成後以酒精清洗並烘乾，再以光學顯微鏡進行合金之表面結構初步觀察。

穿透式電子顯微鏡之試片大小必須為 3 mm直徑的圓片，先裁成適合的大小，利用迴轉式研磨拋光機研磨至約 0.2mm 之後度厚度，再利用 TEM 試片專用的沖壓機沖壓成 3 mm直徑之圓形薄片，然後以#1200、#1500 砂紙研磨至約 0.05mm 的厚度，再將試片以雙重噴射電拋光機（double-jet electro-polisher）電解拋光。電拋光溶液為 10%過氯酸（過氯酸純度為 70%）+20%冰醋酸+70%乙醇，電拋光溶液保持在 -3℃~-10℃左右，電流密度約 90-100 A/ cm²條件下進行電解拋光，由於電解液為酸性溶液，所以當試片拋光完成後必須利用酒精將試片清潔乾淨，防止試片繼續被腐蝕而造成損壞。

硬度試片是將所需測量之試片大小利用研磨機將試片的上下雙面研磨平整，以確保試片兩面之平整而不致影響硬度值之準確性。分別使用壓痕器為頂角 120°，尖端 0.2 mm 的金鋼石圓錐體，所施加荷重為 150 kg，以 HRC 表示；以及使用壓痕器直徑 1/16 吋

的鋼球，所施加荷重為 100 kg，以 HRB 表示。在試片上分不同位置取樣，分別取五個不同位置的測試值，所選擇的位置不可太靠近試片邊緣，且測量點與測量點之間亦不可太靠近，再將其值總和後取其平均值。

三、結果與討論

1. 鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金顯微結構觀察與表面硬度分析：

未添加鈷元素的鐵-28 錳-8 鋁-1 碳合金在固溶狀態下，具有完全沃斯田體的顯微組織。經由電子顯微鏡觀察發現，在沃斯田體基地內及晶粒邊界上均無 (Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物析出。隨即我們使用 TEM 穿透式電子顯微鏡來觀察鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在經過 1050℃固溶處理 2 小時淬火後的顯微組織。Fig.1(a) 和 Fig.1(b)為鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在固溶狀態下的電子顯微鏡照片，其中 Fig.1(a)為固溶狀態下的明視野(Bright-Field)電子顯微鏡照片；Fig.1(b)為相對應區域之暗視野(Dark-Field)電子顯微鏡照片；而 Fig.1(c)為取自沃斯田體基地混合區域的選擇區域繞射圖型(Selected-Area Diffraction Pattern)，其晶帶軸(zone axis)為[011]軸。藉由繞射圖型分析結果顯示，在固溶狀態下的鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金沃斯田體基地內有非常細小的(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物析出，並可發現沃斯田體基地內有高密度的差排產生，此時 (Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物的顆粒大小約 10-20nm 左右，且該合金在固溶狀態下的表面硬度達 HRC38.2。此種奈米尺寸的(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物伴隨著高密度差排線在沃斯田體基地內形成的顯微組織，與習知的鐵錳鋁碳合金或添加少量鈷元素(1~5 wt.%)時的鐵錳鋁碳合金有極大的差異，顯示在鐵錳鋁碳合金中提高鈷元素的添加量，將促使高密度的差排線與極小的 (Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物在固溶狀態下的沃斯田體基地內形成，此種機制可大幅提高鐵錳鋁碳合金固溶狀態下的硬度，頗具學術參考價值。

Fig.2(a)和 Fig.2(b)分別為鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經過 550℃時效處理 48 小時後，取自同一區域之明視野與暗視野電子顯微鏡照片，由照片中得知，在

550℃做時效熱處理後， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物會在差排線上成長，但受到差排線的限制，這些碳化物的顆粒比傳統在鐵錳鋁碳合金中所觀察到的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物小很多，平均的顆粒大小只有 35nm 左右，且碳化物的型貌(morphology)呈現針狀外觀。經硬度試驗測試結果顯示，鋼材的硬度可達 HRC45.6，此乃導因於高密度差排線與 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物同時在鋼材沃斯田體基地內形成，使得鐵錳鋁碳鋼材的硬度大幅提升。

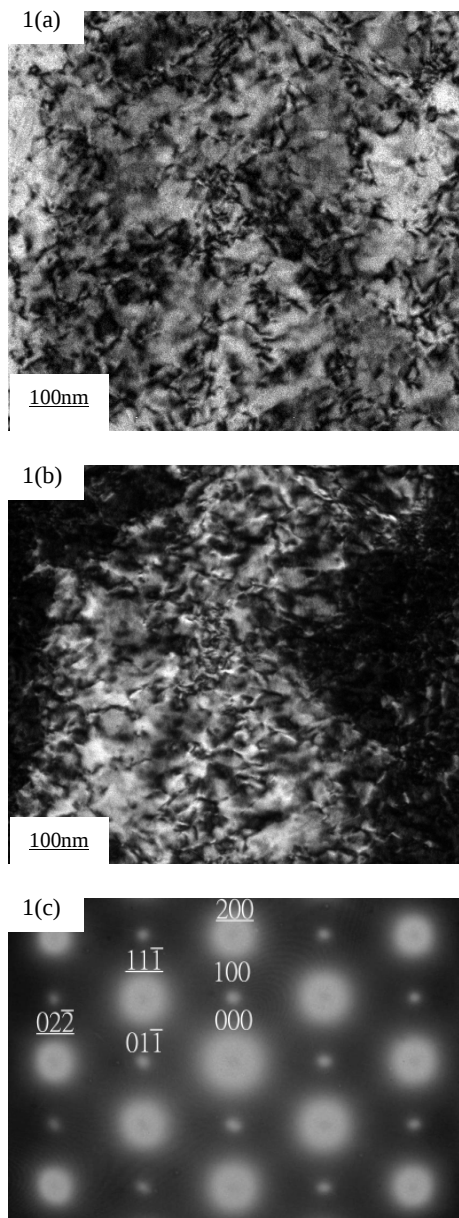


Fig.1 Electron micrographs of the as-quenched Fe-28Mn-8Al-10Co-1C alloy, (a) is the BF electron micrograph, (b) is the DF electron micrograph, (c) is the SADP taken from a mixed region covering extremely fine $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides and the austenite matrix. The zone axis is [011].

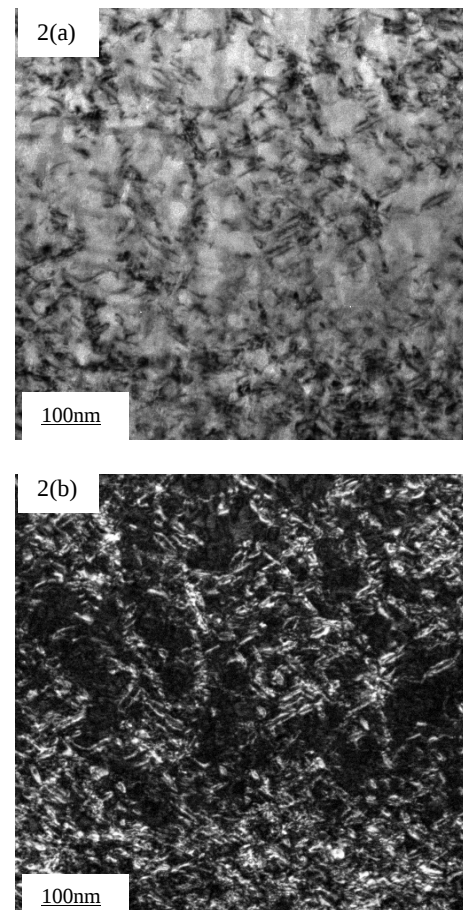


Fig.2 Electron micrographs of the Fe-28Mn-8Al-10Co-1C alloy aged at 550℃ for 24 hours, (a) is the BF electron micrograph, (b) is the DF electron micrograph taken from the same area as Fig.2(a).

2. 鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-2 碳合金顯微結構觀察與表面硬度分析：

由金相照片可知，鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-2 碳合金經過 1050℃ 固溶熱處理後，其顯微結構為完全的沃斯田體。為了進一步鑑定沃斯田體基地內是否含有其他析出物，我們利用穿透式電子顯微鏡選區繞射圖型來進行顯微結構觀察及結構鑑定。Fig.3(a)為取自沃斯田體區域之選擇區域繞射圖型，其晶帶軸為[001]軸，由繞射圖型分析得知，除了沃斯田體本身的繞射點外，尚有許多額外的繞射點可被觀察到，顯示此區域除了沃斯田體之外，尚有其它的相共存於此區域內。經由電子繞射圖型的分析顯示，此為具 $L'1_2$ 結構之 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物。Fig.3(b)為鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-2 碳合金固溶狀態下的沃斯田體與 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物之明視野照片；Fig.3(c)為對應區域之暗視野照片，由

暗視野照片顯示， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物以立方體顆粒外型(cubic morphology)在沃斯田體基地內均勻整合析出，此時 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物顆粒大小介於15~25nm 之間。經由表面硬度試驗結果顯示，此合金在固溶狀態下的硬度值約為 HRC32.9 左右，較鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在相同狀態下低約 20%左右。

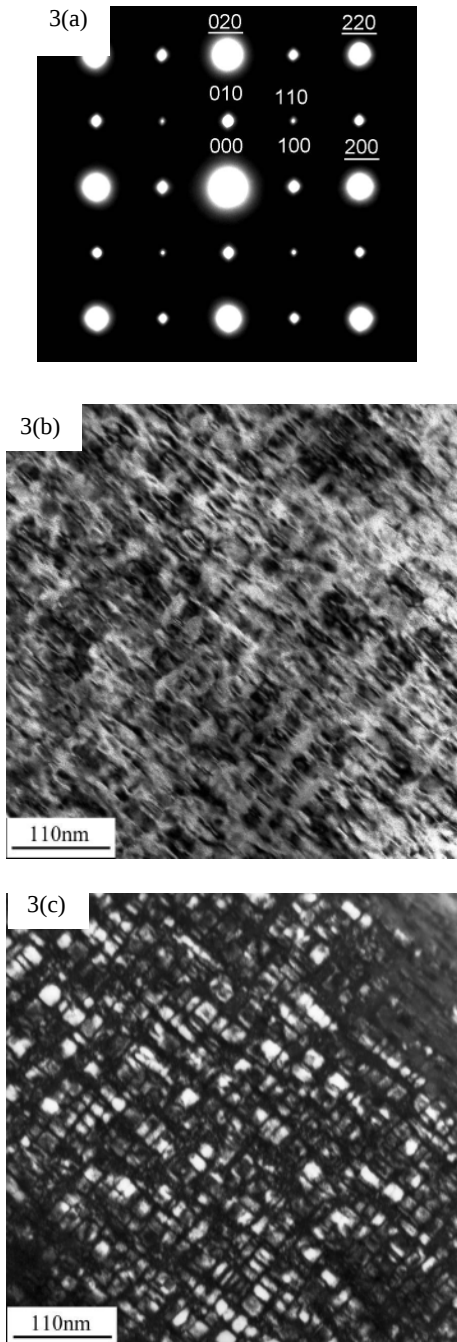


Fig.3 Electron micrographs of the as-quenched Fe-28Mn-8Al-10Co-2C alloy, (a) shows the SADP taken from the austenite region. The zone axis is [001], (b) is the BF electron micrograph of the K-carbide, (c) is the DF electron micrograph taken from the same area as Fig.3(b).

Fig.4(a)為鐵-28錳-8鋁-10鈷-2碳合金經550℃時效熱處理24小時之明視野照片，Fig.4(b)為同一區域之暗視野電子顯微鏡照片，由這兩張電子顯微鏡照片可以明顯發現， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物顆粒大小約介於15~40nm大小不等，且這些碳化物明顯沿著沃斯田體基地 $\langle 100 \rangle$ 結晶方向均勻整合成長，此種析出方式與

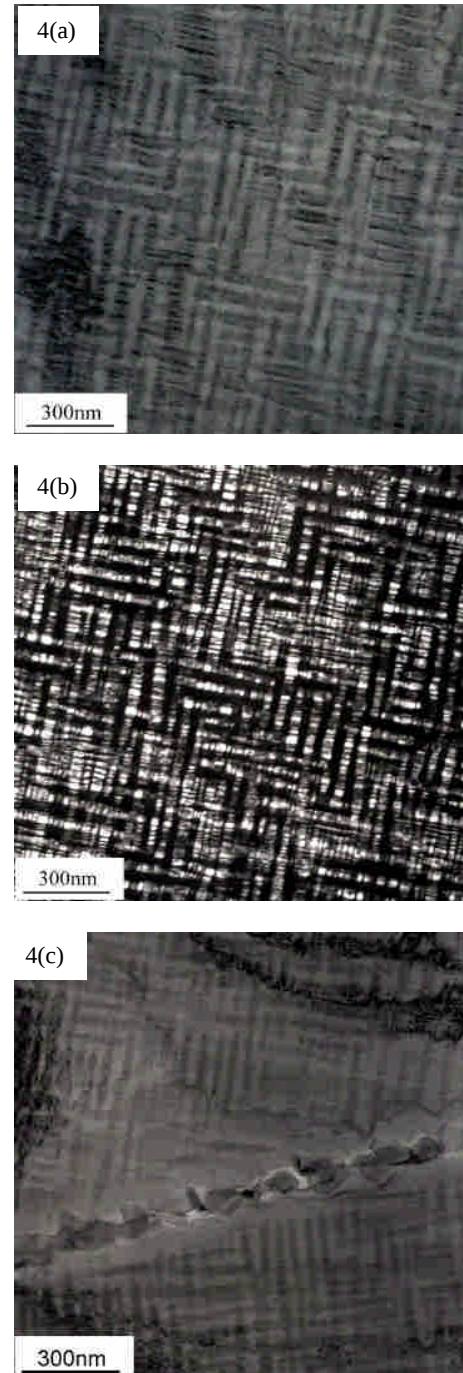


Fig.4 Electron micrographs of the Fe-28Mn-8Al-10Co-2C alloy aged at 550°C for 24 hours (a) is the BF electron micrograph of the austenite matrix and K-carbides, (b) is the DF electron micrograph taken from the same area as Fig.4(a), (c) is the BF electron micrograph taking from the grain boundary regions.

過去學者曾經研究過的鐵鋁錳碳合金在500至600℃時效處理後的顯微結構非常類似。(Fe,Mn)₃AlC_x碳化物除了會在沃斯田體基地內均勻整合析出外，亦會以較大顆粒及條狀的形式在晶粒邊界上析出，以致於晶界上會產生 $\gamma \rightarrow (\gamma' + \kappa')$ 相分解反應。綜上所述，鐵-28錳-8鋁-10鈷-2碳合金經550℃時效處理後，在沃斯田體基地上及晶粒邊界上均會產生大量的(Fe,Mn)₃AlC_x碳化物。經由硬度測試結果顯示，該合金的硬度值可達HRC46.7左右，較鐵-28錳-8鋁-10鈷-1碳合金在550℃時效處理後的硬度值還大；然而，由於這些(Fe,Mn)₃AlC_x碳化物顆粒較為粗大，且會在晶粒邊界上析出，使得該合金的伸長率及延展性大幅下降。

3. 鐵-28錳-8鋁-10鈷-0.5碳合金顯微結構觀察與表面硬度分析：

由金相照片得知，鐵-28錳-8鋁-10鈷-0.5碳合金經過1050℃固溶處理淬火後，其顯微結構為沃斯田體+肥粒體的雙相結構。為了確定沃斯田體基地及肥粒體基地內是否含有其他析出物，我們亦利用穿透式電子顯微鏡的選區電子繞射圖型來進行顯微結構觀察及結構鑑定分析。

由穿透式電子顯微鏡的選區電子繞射圖型得知，在沃斯田體基地內，除了可以觀察到沃斯田體本身的繞射點外，並無其它的繞射點存在，這個結果顯示出，在沃斯田體基地內並無其它析出物析出。Fig.5(a)為取自肥粒體基地內的選區繞射圖型，其晶帶軸為 $[011]$ 方向，由此電子繞射圖型得知，除了觀察到(200)等B2及D0₃規律相的繞射點之外，亦可觀察到 $(\bar{1}11)$ 等D0₃規律相特有的繞射點，顯示在肥粒體區域內有B2或D0₃規律相的形成。為了進一步確定規律相的類型，可利用(200)和 $(\bar{1}11)$ D0₃規律相的暗視野影像來做比較，Fig.5(b)與 Fig.5(c)分別為固溶狀態下取自鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金肥粒體區域內(200)以 $(\bar{1}11)$ D0₃規律相的暗視野照片，經過這兩張同區域的暗視野比對發現，由 Fig.5(b)中可觀察到(B2+D0₃)規律相的領域(domain)，其領域大小約 20nm 以下；

由 Fig.5(c)中可觀察到十分細小的 D0₃ 規律相領域，其領域的形狀與 Fig.5(b)的形貌不同，且比 Fig.5(b)中觀察到的(B2+D0₃)規律相領域還小，由此顯示，在固溶狀態下(B2+D0₃)兩種規律相同時在肥粒體區域

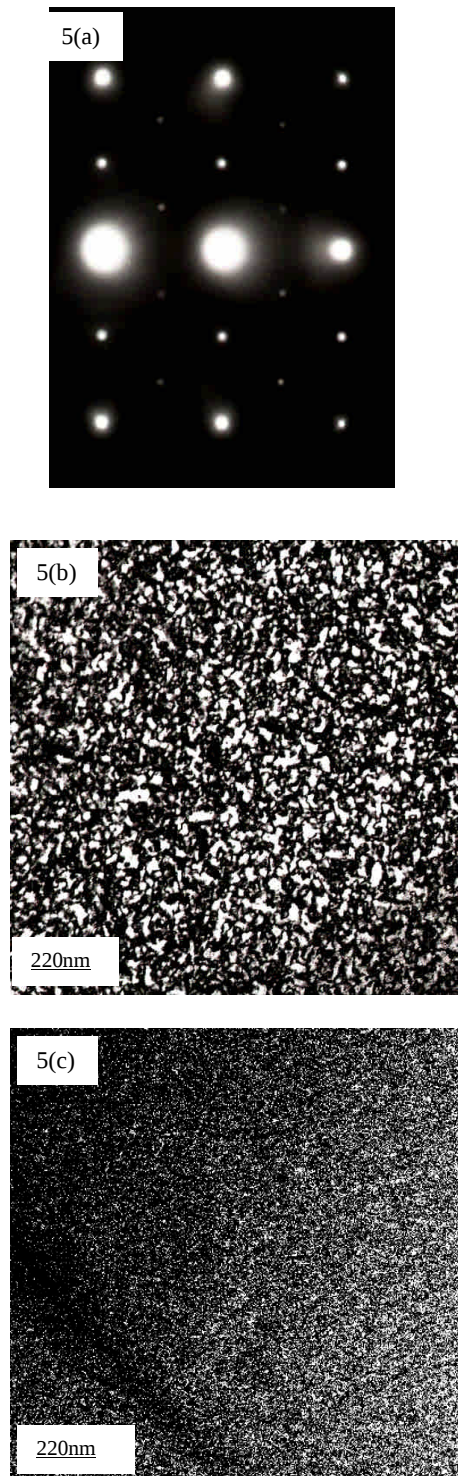


Fig.5 Electron micrographs of the as-quenched Fe-28Mn-8Al-10Co-0.5C alloy. (a) is the SADP taken from the ferrite region. The zone axis is $[011]$. (b) is an 200 D0₃ DF electron micrograph. (c) is the 111 D0₃ DF electron micrograph taken from the same area as Fig.5(b).

內形成。經由硬度測試結果顯示，鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金固溶狀態下的硬度值只有 HRB87.2 左右，遠小於鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳及鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷

-2 碳合金，甚至亦小於未添加碳元素之鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷合金硬度值。由此顯示，少量碳元素的添加會促使十分細緻的 $B2+D0_3$ 規律相在肥粒體區域內形成，且會導致合金硬度值大幅降低。

鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金經過 550°C 時效熱處理 24 小時後，由金相照片可知，其組織與固溶狀態下所觀察到的結構類似，但肥粒體區域的面積相較於固溶狀態下有明顯的擴大。由電子顯微鏡觀察得知，在沃斯田體基地內並無 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的析出，與傳統鐵錳鋁碳合金相差甚大。Fig.6(a)與 Fig.6(b)分別為取自肥粒體區域內的(200)以及 $(\bar{1}11)$ $D0_3$ 暗視野照片，由這兩張暗視野影像觀察可知，此時的 $B2$ 規律相和 $D0_3$ 規律相都有很明顯的成長，且其異向性(anisotropy)的特徵十分明顯。由這兩張電子顯微鏡照片顯示鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金經 550°C 時效處理後， $B2$ 及 $D0_3$ 規律相會共存於肥粒體區域內，此現象從未被其他鐵錳鋁碳合金學者揭示過。另外，除了可以觀察到 $(B2+D0_3)$ 規律相在肥粒體區域內成長之外，亦觀察到顆粒狀的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物在 γ/α 的晶粒邊界上析出產生，如 Fig.6(c)所示。

4. 鐵-28錳-8鋁-10鈷-x碳合金之硬度特性分析：

由 Table.1 可知，鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在固溶狀態下，硬度可以達 HRC38.2，沃斯田體基地中有高密度差排與大量細微的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物析出，使其硬度顯著比傳統鐵錳鋁碳合金高出許多。接著此合金經過 550°C 時效處理後， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物會沿著差排線些許成長，這些針狀碳化物的存在使得合金的硬度進一步提高至 HRC45.6 左右。

鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-2 碳合金在固溶狀態下，其硬度為 HRC32.9，此時的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物是以立方體顆粒外型呈現，並且均勻的在沃斯田體基地內產生，其顆粒大小約介於 15 到 25nm 之間。接著經過 550°C 時效處理後， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物顆粒成長至 15 到 40nm 大小不等，且排列方式明顯具有異向性的特徵，會沿著 $\langle 100 \rangle$ 結晶方向在沃斯田體基地內析出。此時晶粒邊界上示有 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物以顆粒

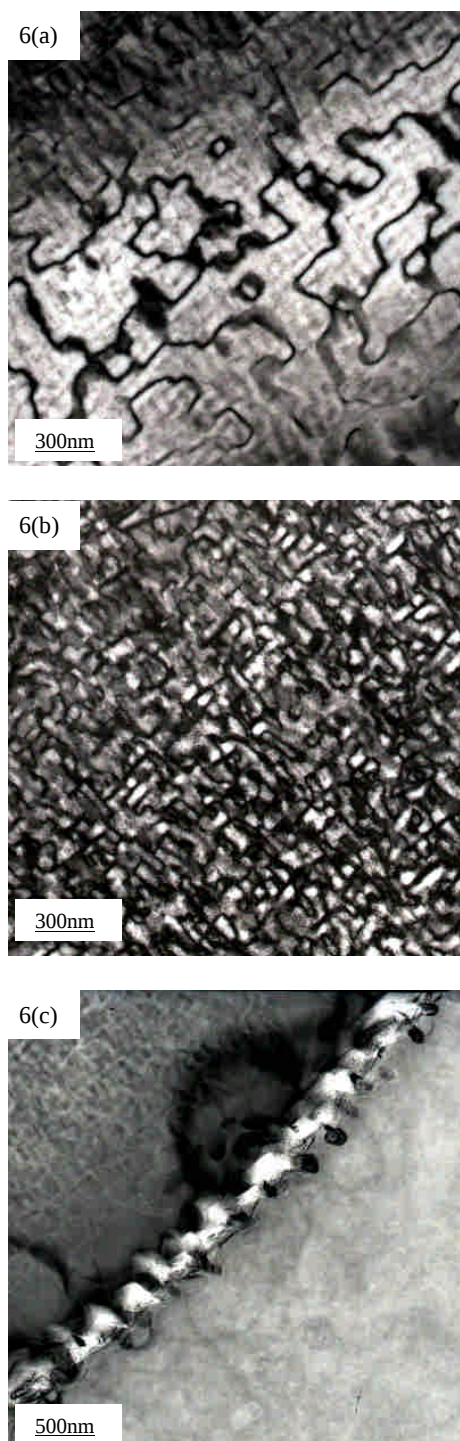


Fig.6 Electron micrographs of the Fe-28Mn-8Al-10Co-0.5C alloy aged at 550°C for 24 hours, (a) is the 200 $D0_3$ DF electron micrograph taken from the ferrite region, (b) is the $\bar{1}11$ $D0_3$ DF electron micrograph taken from the same area as Fig.6 (a), (c) is the BF electron micrograph taken from the α/γ grain boundary.

及條狀方式產生，其顆粒大小大約介於 50-100nm 左右。經由 Table.1 硬度觀察得知，其硬度值提高至 HRC46.7 左右，比鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金經相同時效處理後之硬度值大。然而，由於部份粗大的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物在晶粒邊界上析出，使得合金的延展性明顯變差。

鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金在固溶狀態下，其硬度為 HRB87.2(約 HRC6.2)，經過 550℃ 時效處理後，其硬度值稍微升高到 HRB90(約 HRC10.1)。鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金雖經過時效熱處理，但其硬度值均不是很高，這是由於合金本身是由沃斯田體和肥粒體相共同組成，在經過固溶處理後，肥粒體基地內會產生十分細微的 $(\text{B2}+\text{D0}_3)$ 規律相，使得該合金的硬度值明顯降低，甚至比未添加 0.5wt.% 碳元素的鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷合金還小。當經過 550℃ 時效處理後， D0_3 規律相會比固溶時的 D0_3 規律相成長許多，此時硬度也有些許的提升，顯示 D0_3 規律相對於鐵錳鋁碳合金硬度的提升效果，比 B2 規律相要有助益。

綜合上述研究數據我們可以發現，在鐵錳鋁鈷碳合金中添加 1、2wt.% 的碳元素，會比添加 0.5 碳的硬度值還要高上許多，這是由於鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳及鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-2 碳合金的組織為單一的沃斯田體，並且有高密度的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物析出於沃斯田體基地內，使硬度值大幅提升，此種 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物也正是鐵錳鋁碳合金最主要的強化機制 (Strengthening mechanism)，能對硬度有明顯的提昇能

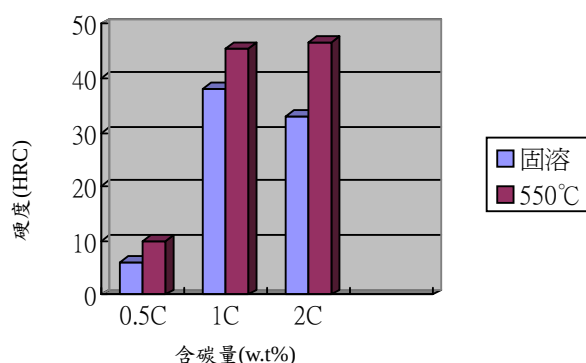
力。鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金經過 550℃ 時效處理後，會有 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物析出於晶粒邊界及肥粒體內，但是卻無法使硬度值提升，這是由於 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物析出於沃斯田體基地內才具有強化效果。

四、結論

利用 TEM 及硬度試驗進行不同碳元素添加量對鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-x 碳合金，經過固溶處理及 550℃ 時效處理後之顯微結構與硬度影響之探討，我們可以歸納出以下結論：

1. 鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金在固溶狀態下的表面硬度可達 HRC38，比傳統鐵錳鋁碳合金固溶狀態下的硬度優異甚多。經由電子顯微鏡分析發現，此優異表面硬度特性，乃導因於在沃斯田體基地內有許多奈米等級的微細 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物，且 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物會在高密度淬火差排線上析出，此時 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物顆粒大小約為 10~20nm 之間。
2. 鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金，在經過 550℃ 時效處理後，其硬度可進一步提升到 HRC45 以上，且兼擁有理想的韌性值，頗具產業發展潛力。
3. 提高鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-X 碳合金的碳含量，會降低合金在固溶狀態下的表面硬度經 550℃ 時效處理後雖可稍微提高合金的表面硬度，卻發現合金的延展性明顯變差。經由電子顯微鏡顯微結構觀察發現，在鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-2 碳合金內析出強化的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物呈現粗大條狀的形貌。由此可知提高碳含量雖會增加 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的析出量，但對合金的機械性質並無明顯提升之功效。
4. 降低鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-X 碳合金的碳含量，不但會抑制碳化物的析出，亦會促使(肥粒體+沃斯田體)雙相結構的形成。
5. 鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金在固溶狀態下的表面硬度僅達 HRB87 左右，且該合金經 550℃ 時效處理後，其硬度值只達到 HRB92。上述結果顯示 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物的析出為鐵錳鋁碳合金的主

Table.1 Effects of carbon contents on surface hardness of Fe-28Mn-8Al-10Co-xC alloys



要強化機構之外，D0₃規律相的存在比 B2 規律相存在更能夠提升合金的硬度值，此結論尚未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。

五、誌謝

本研究論文承蒙行政院國科會經費支持（NSC93-2216-E-218-006），使得本論文得以圓滿完成，在此表示誠摯謝意。此外，在研究過程承蒙交通大學材料系劉增豐教授及林國靖教授等人提供實驗設備及人力上的支援，使本論文得以順利完成，在此一併感謝。

六、參考文獻

- (1) Charles. A., Berghezan. A. Lutts and P. L. Dancoisne: Metal Prog., May, p.71 (1981)
- (2) G. L. Kayak: Met. Sci. & Heat Treat., Vol.2, p.95 (1969)
- (3) J. G. Dun, S. H. Huang and C. M. Wan: Prog. 1st CSIR-NSC Metal Alloys & Ceramics Workshop, Hsinchu, Taiwan, p49 (1983)
- (4) S. C. Chang, Y. C. Pan and C. M. Wan: Prog. 1st CSIR-NSC Metal Alloys & Ceramics Workshop, Hsinchu, Taiwan, p77 (1983)
- (5) A. Inoue, K. T. Minemura and T. Masumoto: Met. Trans. A, Vol.12A, p1245(1981)
- (6) K. H. Han: Materials Sci. & Engineering, A279, pp.1-9 (2000)
- (7) C. J. Wang, Y. C. Chang: Mater. Chemistry and Physics, Vol.76, pp.151-161 (2002)
- (8) W. C. Cheng and H. Y. Lin: Mater. Sci. and Engineering, A341, pp.106-111 (2003)
- (9) J. W. Lee, C. C. Wu and T. F. Liu: Scripta Materialia, Vol.50, pp.1389- 1393 (2004)
- (10) C. J. Wang and J. H. Jaw, Surface. & Coatings Tech., Vol.177-178, pp.477-482 (2004)
- (11) K. H. Han: Mater. Sci. and Engineering, A197, pp.223-229 (1995)
- (12) T. F. Liu: “Hot-Rolled Alloy Steel Plate”, U.S. Patent No.4968357 (1990), R.O.C. Patent No.53613 (1992); U. K. Patent No.2227495 (1993)
- (13) 廖偉伸，2004，「鐵-28 錳-8 鋁-(1,5,10)鈷-1 碳合金相變化」，碩士論文，南台科技大學，台南
- (14) 林永恭，2005，「碳含量對鐵錳鋁鈷碳合金顯微結構與相變態之影響」，碩士論文，南台科技大學，台南
- (15) 李古聖，2006，「鐵-28 錳-8 鋁-10 鈷-0.5 碳合金規律化相變態之研究」，碩士論文，南台科技大學，台南