

碳含量對時效熱處理鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金顯微結構與 機械性質之影響

The Effects of Carbon Contents and Aging Treatments on the Microstructures and Mechanical Properties of the Fe-15Mn-8Al-xC Alloys

黃資雯* 黃泰綸 林振名 吳忠春

Tzu-Wen Huang, Tai-Lun Huang Chen-Ming Lin Chung-Chun Wu

南台科技大學機械工程研究所

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

摘要

本論文主要目的是利用光學顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、硬度與磨耗試驗，來探討碳含量的改變對低錳含量之鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金經時效熱處理後，其顯微結構與機械性質的變化情形。

研究結果顯示，鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在固溶狀態下具有肥粒體與沃斯田體的雙相組織，在沃斯田體基地內觀察不到常見於鐵錳鋁碳合金中的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ (κ 相)碳化物；然而在肥粒體基地內可觀察到 $(\text{B}2+\text{D}0_3)$ 規律相的存在。與鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金在固溶狀態下的顯微結構相比較得知，鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金中碳含量的降低不但會提高固溶狀態下肥粒體相的體積百分比，同時亦會造成肥粒體區域中規律相的不穩定，此結果從未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。

鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理後，在肥粒體區域內可以觀察到 $\text{D}0_3$ 規律相的析出與成長，顯示碳含量的降低會使鐵錳鋁碳合金肥粒體區域的 $\text{D}0_3$ 規律相，從連續規律化相變態的形成機構轉變為成核成長的形成機構，且會促使 κ 相碳化物在肥粒體區域內以棒狀的形貌析出，此結果亦未見於其他鐵錳鋁碳合金研究學者的研究成果。

實驗結果亦顯示，鐵錳鋁碳合金的含碳量降低至 0.4 wt%，不僅會促進 κ 相碳化物在肥

粒體區域的析出、抑制 κ 相碳化物在沃斯田體區域內析出成長，同時也會限制晶粒邊界上 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa'$ 的相分解反應，使得碳含量較低的鐵錳鋁碳合金經時效熱處理後，其機械性質沒有明顯的助益。

關鍵字：鐵錳鋁碳合金、 κ 相碳化物、相分解反應、規律化相變態

Abstract

The purpose of the present study is an attempt to examine the effects of carbon contents and aging treatments on the microstructural changes and mechanical properties of the low Mn-content Fe-15Mn-8Al-xC alloys by means of optical microscopy (OM), transmission electron microscopy (TEM), hardness tester and wear resistance tester. Based on our experimental examinations, some results were given below. (1) In the as-quenched condition, the microstructure of the Fe-15Mn-8Al-0.7C alloy was the mixture of (ferrite + austenite) phases. TEM examinations revealed that no $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides (κ carbides) formed within the austenite matrix, however, $(\text{B}2+\text{D}0_3)$ ordered phases could be found within the ferrite region. Compared to microstructures of the as-quenched Fe-15Mn-8Al-1.0C and Fe-15Mn-

8Al-0.7C alloys, it indicated that the reduction of carbon content not only raised the volume fraction of ferrite phase but also restricted the formation of ordered phases in the Fe-Mn-Al-C alloy. This result has never been reported by other workers in the Fe-Mn-Al-C alloy system before. (2) When the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy was aged at 450°C for 24 to 72 hours, besides the growth of D0₃ ordered phase within the ferrite matrix, κ carbides with rod-like morphology also began to precipitate within the ferrite matrix. It revealed that the lower carbon addition would change the formation mechanism of D0₃ ordered phase from continuous ordering transition to nucleation and growth mechanism, and also enhance the precipitation of κ carbides within the ferrite region simultaneously. This result has also never been reported by other workers in the Fe-Mn-Al-C alloy system before. (3) Based on our experimental results, reduction of the carbon content to 0.4 wt% in the Fe-Mn-Al-C alloy would not only enhance the formation of κ carbides within the ferrite region, but also restrain the precipitation of κ carbides within the austenite matrix as well as the phase decomposition of the $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa'$ on the grain boundaries. These microstructural changes resulted that there was no significant improvement in the mechanical property of the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy after being solution heat-treated and then aged.

Keyword : Fe-Mn-Al-C alloy, (Fe,Mn)₃AlC_x carbides, phase decomposition, ordering phase transformation

1. 前言

已有相當多的研究者發表了有關鐵錳鋁碳四元合金的顯微結構觀察與相變化論文

^[1-18]，在他們的研究中，鐵錳鋁碳合金成份範圍大多介於鐵-(4.9-11)wt%鋁-(24-35)wt%錳-(0.5-1.3)wt%碳，這些鐵錳鋁碳合金經過固溶熱處理後急速淬火，其顯微結構為單一的沃斯田體相。經過 500°C~750°C 且較短時間的時效處理後，具有 L'1₂ 結構的細微(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物開始在沃斯田體基地內沿著[100]方向作整合性析出，而在晶界上則完全看不到析出物的形成。因為細微的(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物在沃斯田體基地內整合性析出，合金的強度明顯增加，而延性並沒有顯著降低。然而，在相同的溫度區間內，隨著時效時間增長，(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物不僅在沃斯田體基地內整合性析出，也會在 γ/γ 的晶界上形成較大的顆粒，導致鐵錳鋁碳合金的延展性明顯劣化。這種在 γ/γ 的晶界上形成的顆粒狀(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物常以 L'1₂ 或 L1₂ 的結構形成(L1₂ 為 Ni₃Al 型的晶體結構，鐵與錳原子佔在六個面心位置上，鋁原子在佔有單位晶格的八個角落，碳原子則固溶於單位晶格中；L'1₂ 的結構與 L1₂ 晶體結構最主要差別在於碳原子於晶格中央點位置的規律程度，一般 L'1₂ 結構的碳原子傾向固定於特定的八面體位置 1/2,1/2,1/2 上)。為了方便起見，我們以 κ 相碳化物來表示在沃斯田體基地內整合析出而形成的(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物，而 κ' 相碳化物為在 γ/γ 或 α/γ 的晶界上形成的(Fe,Mn)₃AlC_x 碳化物，以便明確表示相分解反應的相變態過程。

過去的研究學者發現^[1-4,6,10-15]，當碳含量少於 0.5 wt%時，鐵錳鋁碳合金具有肥粒體與沃斯田體的雙相結構，且沃斯田體晶粒內明顯沒有足夠的碳化物可以析出，所以對鐵錳鋁碳合金的析出強化效果無太大幫助；含碳量過高大於 1.1 wt%時，合金雖具有單一沃斯田體組織且擁有明顯的碳化物析出強化效果，然而亦常導致碳化物會在鐵錳鋁碳合金晶粒邊界上以大顆粒型態析出，使得鐵錳鋁碳合金的延展

性大幅降低。過去大部分的研究，大都探討錳含量大於 22 wt%的鐵錳鋁碳合金，對於小於 20 wt%錳含量的鐵錳鋁碳合金顯微結構與機械性質的研究則較為缺乏，因此本論文將探討低錳含量的鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳與鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金，經不同持溫時間與不同溫度之時效處理後，對於材料的機械性質影響與顯微結構變化的情形，同時並藉由與鐵-15 錳-8 鋁-1.0 碳合金的比較^[18]，來探討碳含量的改變對合金機械性質與顯微結構所造成的影響。

2. 實驗方法

本實驗的合金為鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳與鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金（經 ICP 光譜儀分析的組成成分如第 1 表所示）兩種組成成份的合金，熔解所使用的原料，分別為鋼錠、電解鋁、電解錳及細碳粉。依照設計成份重量百分比，計算出各原料之重量後，依序將鐵、錳、碳及鋁加入熔解，等鋁料完全熔化，並與鋼水充分混合後，隨即進行最後除渣工作。經過數次除渣完成即可澆鑄，澆鑄溫度在 1500℃ 至 1550℃ 之間。澆鑄完成後接著施以 1200℃ 均質化處理 24 小時，使材料內部成份能夠均勻及完全充分擴散，之後予以自然冷卻至室溫。將均質化處理完成之鑄件，直接使用鍛造機進行鍛造，將鑄件鍛造成厚度大約 30mm 左右的鋼塊，再利用砂輪切割機將鑄件切割成厚度約 15mm 的長方形板塊，再將板塊加熱至 1050℃ 以熱滾軋機加以滾壓至約 1.5 mm 的薄板。隨即將試片放置於氣氛保護爐以 1050℃ 之溫度做固溶熱處理 1 小時，再將固溶熱處理後的試片取出，瞬間急速淬於水中冷卻，即完成固溶處理。接著再經不同持溫時間與不同溫度進行時效處理，最後則利用硬度試驗機、磨耗試驗機、光學顯微鏡及穿透式電子顯微鏡來探討材料的機械性質影響與顯微結構變化。

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、拋光絨布

Table 1. The chemical compositions of the studied alloys by ICP analysis (wt%)

	Mn	Al	C	Fe
A	14.92	8.05	0.71	Bal.
B	15.07	7.96	0.42	Bal.

研磨拋光後，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 3mm 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 0.2 mm 之厚度，再利用 TEM 試片專用的沖壓機沖壓成 3mm 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。穿透式電子顯微鏡觀察是利用 Philips Tecnai G2 F20 FEG-STEM 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)等方法來進行鐵錳鋁碳合金顯微組織觀察及相鑑定之研究。

本研究中要進行磨耗試驗，須先將試片切割為長 30 mm 與寬 30 mm 的標準大小。隨即將磨耗試片使用 600 號砂紙研磨平整、並浸泡在丙酮溶液中以超音波洗淨 5 分鐘後，使用微量天平秤重，再將試片固定在磨耗試驗機機檯上進行磨耗試驗。磨耗機為 pin-on-disk 形式，實驗條件為荷重 19.6 牛頓，磨耗直徑 5 mm，滑動速度為 0.04m/s，滑動距離 200m，待磨耗完成後，重新浸泡在丙酮溶液中以超音波洗淨 5 分鐘後，使用微量天平秤重，再計算其磨耗量。本論文使用的硬度試驗為 HRC 洛式硬度，首先準備厚度為 10 mm 的試片，將試片上下兩面研磨平整，使測定面與底面平行，再使用頂角為 120°的鑽石壓痕器在試片上分不同位置取樣，分別取五個不同位置的測試值，再取其平均值。

3. 結果與討論

3.1 合金固溶狀態下顯微結構觀察與分析

第 1 圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金置於 1050°C 溫度固溶熱處理後的金相照片，由金相觀察可知該合金在固溶狀態下的顯微結構為沃斯田體(austenite)和肥粒體(ferrite)的雙相結構。為了進一步鑑定沃斯田體基地及肥粒體基地內的顯微結構，我們進一步利用 X 光繞射 XRD 與電子顯微鏡 TEM 來進行顯微結構觀察及結構鑑定分析。

第 2 圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在固溶狀態下分析得到的 X 光繞射圖型，其中 FCC 結構的峰值分別在 2 θ 角度為 43°, 51°, 73°處可被觀察到，分別代表沃斯田體相的(111), (200) 及(220)平面；BCC 結構的峰值則分別在 45°, 64°及 82°處可被觀察到，分別顯示肥粒體相的(110), (200)及(112)平面。由 XRD 繞射峰值分析可得知，此合金置於 1050°C 固溶熱處理後為沃斯田體(FCC)和肥粒體(BCC)的雙相結構，其晶格常數利用 $2d\sin\theta=\lambda$ 的公式計算後，分別算出為 3.67 Å 與 2.80 Å。

從 XRD 觀察可知除了沃斯田體與肥粒體外，並未觀察到其他的結構與析出物的存在。然而這個結論可能因析出物的含量太少而無法顯現明顯的繞射峰所導致，因此接著將利用 TEM 來觀察此合金顯微結構，以確認常見於鐵錳鋁碳合金的析出物或規律相是否存在。第 3 圖為取自沃斯田體基地的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸(Zone axis)為[011]方向，由繞射圖型分析得知，除了沃斯田體相的繞射點之外，並無其他析出物的繞射點可被觀察到。由上述結果顯示，在固溶狀態下，沃斯田體基地內及晶界上均無習見於鐵錳鋁碳合金中的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ (κ 相)碳化物析出。

第 4(a)及 4(b)圖均為取自鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金固溶狀態下肥粒體區域的選擇區域繞射圖型，由繞射圖型觀察得知，除了肥粒體的繞射點之外，尚有許多額外的繞射點可被觀察到，顯示此區域除了肥粒體之外，尚有其

他的相共存於此區域內。第 4(a)圖的晶帶軸為 [001] 方向，經由電子繞射圖型的分析得知，在肥粒體區域內可能含有 B2 或 D0_3 規律相，但單由 [001] 軸的繞射圖型並無法確定是 B2 或者是 D0_3 規律相，主要是因為 B2 規律相和 D0_3 規律相在 [001] 晶帶軸方向所觀察到的繞射圖型完全相同。為了進一步確定肥粒體區域內規律相的型態，將試片調整到晶帶軸 [011] 方向上觀察其電子繞射圖型，如第 4(b)圖所示。在 [011] 軸方向的繞射圖型中，除了可以觀察到 (100)B2 規律相的繞射點外，亦可觀察到十分細小的 $(\bar{1}11)\text{D0}_3$ 規律相的繞射點，顯示在肥粒體區域中有 D0_3 規律相存在；比較 $(\bar{1}11)\text{D0}_3$ 規律相與 (100)B2 規律相繞射點（即為 (200) D0_3 規律相繞射點）的亮度發現，(200) D0_3 繞射點亮度明顯大於 $(\bar{1}11)\text{D0}_3$ 的繞射點強度，顯示(B2+ D0_3)規律相同時在肥粒體區域內以連續規律化(continuous ordering)機構形成。第 4(c)圖為取自肥粒體基地內的(200) D0_3 暗視野影像，經觀察可發現(B2+ D0_3)規律相十分微細，其領域大小(domain size)平均在 3 nm 以下；由於 $(\bar{1}11)\text{D0}_3$ 繞射點過於微弱，導致無法使用暗視野影像單獨觀察到 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

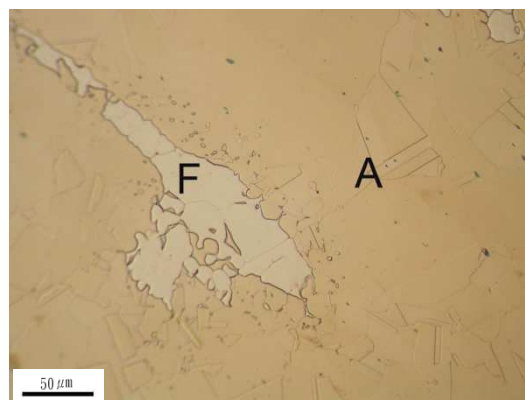


Fig.1 Optical micrograph of the Fe-15Mn-8Al-0.7C alloy in the as-quenched condition. (F: ferrite matrix; A: austenite matrix)

相的存在。由此顯示，鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在 1050℃ 固溶狀態下，B2 規律相以及微細的 $D0_3$ 規律相會以連續規律化相變態的機構同時存在於肥粒體基地內。

第 5 圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經固溶處理後的金相顯微結構照片，由照片可明顯的看出該合金在固溶狀態下的顯微結構為肥粒體和沃斯田體的雙相組織。在金相照片中，標示「F」的區域為肥粒體晶粒，其體積分率約佔 25% 左右；而標示「A」的區域則為沃斯田體區域，可以清楚觀察到雙晶(twin)的特徵。為了進一步鑑定是否有析出物或第二相在沃斯田體或肥粒體區域內形成，我們隨即利用穿

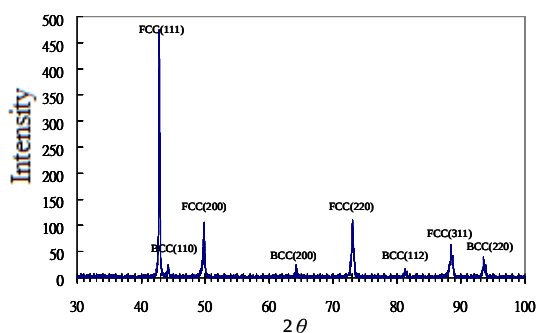


Fig.2 XRD patterns of the Fe-15Mn-8Al-0.7C alloy in the as-quenched condition.

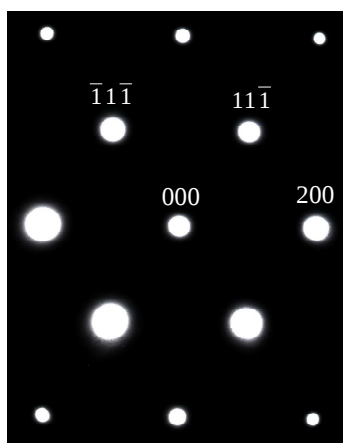


Fig.3 TEM selected area diffraction pattern (SADP) taken from the austenite matrix of the Fe-15Mn-8Al-0.7C alloy in the as-quenched condition. The foil normal is [011] direction.

透式電子顯微鏡的暗視野影像、明視野影像及選擇區域繞射圖型來進行顯微結構的觀察及結構鑑定分析。

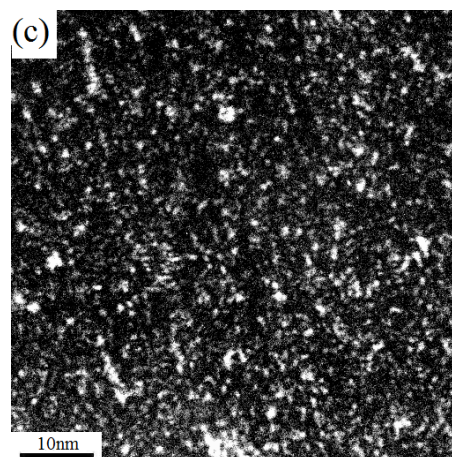
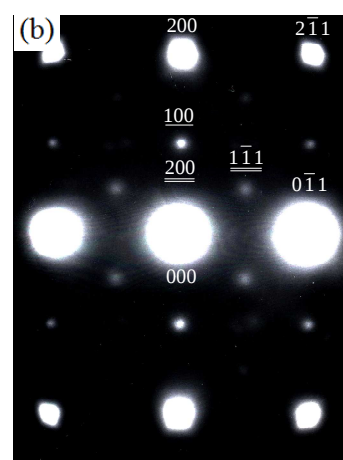
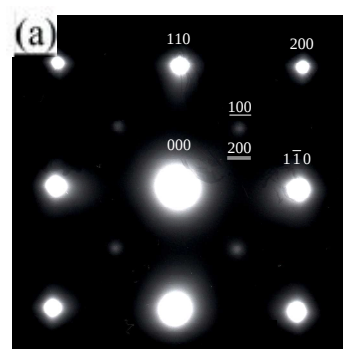


Fig.4 TEM electron micrographs of the Fe-15Mn-8Al-0.7C alloy in the as-quenched condition. (a) and (b) show two SADPs taken from the ferrite matrix. The foil normals are [001] and [011], respectively. (c) is the (200) $D0_3$ DF electron micrograph. (hkl : Ferrite ; $\underline{hkl}$: B2 ; $\underline{\underline{hkl}}$: $D0_3$)

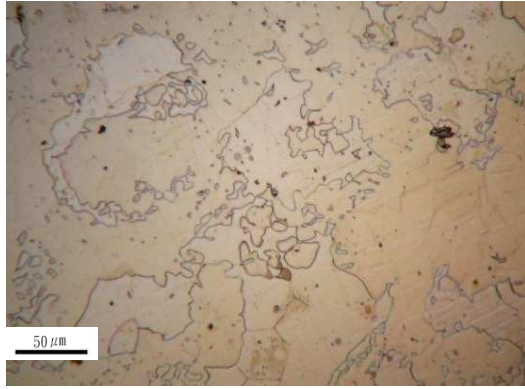


Fig.5 Optical micrograph of the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy in the as-quenched condition.

首先針對鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金固溶狀態下沃斯田體區域進行觀察，由電子顯微鏡明視野影像可清楚的觀察到雙晶的特徵，且在晶粒邊界上沒有析出物產生；隨即經由繞射圖型觀察，僅觀察到沃斯田體相的繞射點，並沒有觀察到其他相的繞射點，由此可知在固溶狀態下，沃斯田體區域並沒有習見於鐵錳鋁碳合金中的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物析出及其他相的形成。接著觀察合金肥粒體區域內的顯微組織，由晶帶軸[001]方向的繞射圖型觀察得知，除了肥粒體相本身的繞射點之外，沒有其他繞射點的存在，所以肥粒體在固溶狀態下亦沒有規律相或其他第二相的產生。

綜合上述實驗數據可知，鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金隨著碳含量的改變，其固溶狀態下的顯微結構亦明顯的改變。學者湯凱鈞等人在鐵-15 錳-8 鋁-1 碳合金的研究中發現^[18]，該合金在 1050°C 固溶處理並急速水淬後，其顯微結構為單一沃斯田體相組織，並有微小的 κ 相碳化物在沃斯田體基地內均勻整合析出。

本論文鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在 1050°C 固溶處理後，其顯微結構為肥粒體和沃斯田體混合的雙相組織（肥粒體相的體積分率約佔 10%左右），在沃斯田體基地內沒有任何 κ 相碳化物析出；然而有十分細微的 $(\text{B}2+\text{D}0_3)$ 規律相以連續規律化相變態的機構在肥粒體區域

內形成。

本論文觀察鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金在固溶狀態下的顯微結構（該合金的錳和鋁含量大致相同，僅碳含量添加量降低為 0.4wt%左右），結果發現該合金在 1050°C 固溶處理後，為具有肥粒體和沃斯田體的雙相結構組織，肥粒體相的體積分率約佔 25%左右，利用穿透式電子顯微鏡觀察確認，不但沒有 κ 相碳化物在沃斯田體基地內析出，也沒有觀察到任何規律相在肥粒體區域內形成。由上述結果比較得知，在鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金中，降低碳含量除了會促使肥粒體和沃斯田體雙相結構組織的形成、提高肥粒體相在合金內整體的體積分率之外，亦會抑制肥粒體區域內規律相的形成，此結果從未被過去鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。

3.2 鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金經 450°C 時效處理後之顯微結構觀察與分析

第 6(a)與 6(b)圖為取自鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金經 450°C 時效處理 24 小時後沃斯田體區域內選擇區域繞射圖型，其晶帶軸分別為[001]和[011]方向。由第 6(a)圖所示繞射圖型中可觀察到，除了沃斯田體相本身的繞射點之外，尚有 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物繞射點的存在，並且在(110)平面繞射點的強度，比(120)平面和(100)平面的繞射點微弱，顯示這些碳化物為具有 $\text{L}'1_2$ 結構的 κ 相碳化物^[6]。利用電子繞射圖型計算得知，其沃斯田體與 κ 相碳化物的晶格常數分別為 3.541 Å 與 3.478 Å，兩相原子間的排列不允合率(misfit) 約為 1.8%，由過去學者研究可知不允合率小於 5%時， κ 相碳化物可以在沃斯田體內均勻整合析出。第 6(c)圖為取自沃斯田體(100) κ 相碳化物暗視野照片，可觀察到 κ 相碳化物非常細微，顆粒大小約為 2 至 4 nm 左右。綜上所述，鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在經過 450°C 時效處理 24 小時後，具有 $\text{L}'1_2$ 結構的 κ 碳化物會在沃斯田體基地內均勻整合析出。

接著利用穿透式電子顯微鏡對鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金肥粒體區域內的顯微結構變化作觀察與分析，如第 7 與 8 圖所示。第 7(a)與 7(b)圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金經 450°C 時效處理 24 小時後，取自肥粒體區域內選區繞射

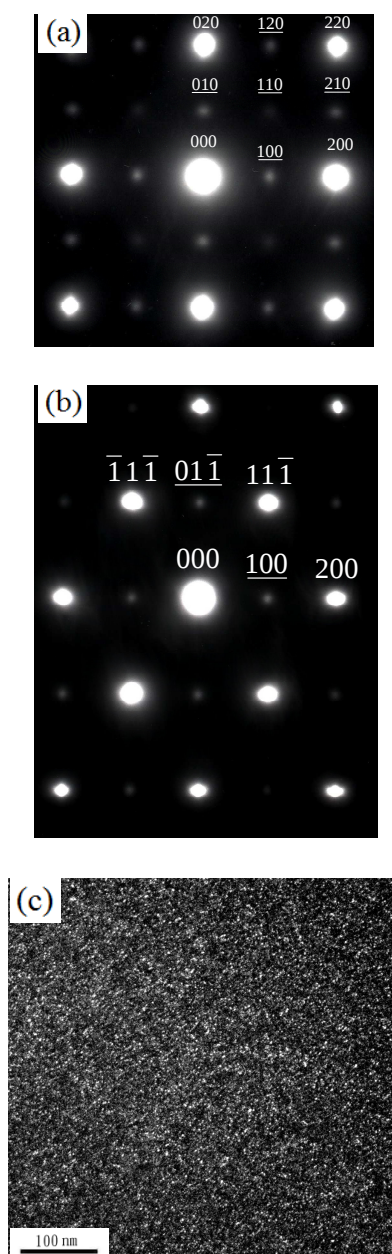


Fig.6 TEM electron micrographs of the Fe-15Mn-8Al-0.7C alloy aged at 450°C for 24 hours. (a) and (b) are two SADPs taken from the austenite matrix. The foil normals are [001] and [011], respectively. (c) is the (100) κ -carbide DF electron micrograph. (hkl : Austenite ; $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$:

κ -carbide)

圖型，其晶帶軸分別為[001]和[011]方向。由第 7(b)圖所示繞射圖型中可清楚觀察到($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) $D0_3$ 規律相繞射點的亮點強度比固溶狀態下所觀察到的明顯明亮許多，顯示鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在經過 450°C 時效處理 24 小時後，肥粒體區域 $D0_3$ 規律相有明顯的成長。為更進一步觀察規律相的形貌，本論文分別利用不同倒晶格平面之暗視野影像觀察。第 7(c)與 7(d)圖分別為肥粒體區域內(200) $D0_3$ 暗視野影像與($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) $D0_3$ 暗視野影像，分別呈現(B2+ $D0_3$)與 $D0_3$ 規律相的形貌，由這兩張暗視野影像比對，發現兩張暗視野影像中規律相的形貌與大小相類似，顯示肥粒體區域內只有 $D0_3$ 規律相，在 450°C 時效溫度下並無 B2 規律相的存在，且由暗視野影像可觀察到 $D0_3$ 規律相領域大小以成長至 8 至 16 nm 左右。

隨後將時效時間延至 168 小時，可以更清楚的發現($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)繞射點與(200)繞射點的繞射強度幾乎完全相同，此觀察結果顯示鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在經過 450°C 時效處理 168 小時後，肥粒體區域內只有 $D0_3$ 規律相的存在、沒有 B2 規律相。第 8(a)與 8(b)圖分別為取自肥粒體區域內(200) $D0_3$ 暗視野影像與($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) $D0_3$ 暗視野影像，由這兩張暗視野影像比對，可觀察到 $D0_3$ 規律相顆粒型態與領域大小都相同，進一步證明肥粒體內只有 $D0_3$ 規律相的形成、沒有 B2 規律相產生，且其 $D0_3$ 規律相顆粒大小約介於 14 至 27 nm 之間。綜上研究成果可知，鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金經過 450°C 時效處理 168 小時後，肥粒體區域內的穩定組織為(α + $D0_3$)混合相的顯微結構。

3.3 鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理後之顯微結構觀察與分析

第 9 圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理 24 小時後取自沃斯田體區域內的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸為[011]方向。由這

張繞射圖型可以發現，除了沃斯田體基地的繞射點之外，並沒有觀察到其他析出物的繞射點，由此可知，鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理 24 小時後，並無 κ 相碳化物在沃斯田體基地內析出。第 10 圖為相同合金經 450°C

時效處理 72 小時後，取自沃斯田體基內的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸為 [011] 方向，由這張繞射圖型可觀察到微弱的 κ 相碳化物繞射點，這表示在時效溫度 450°C 時，將時效時間

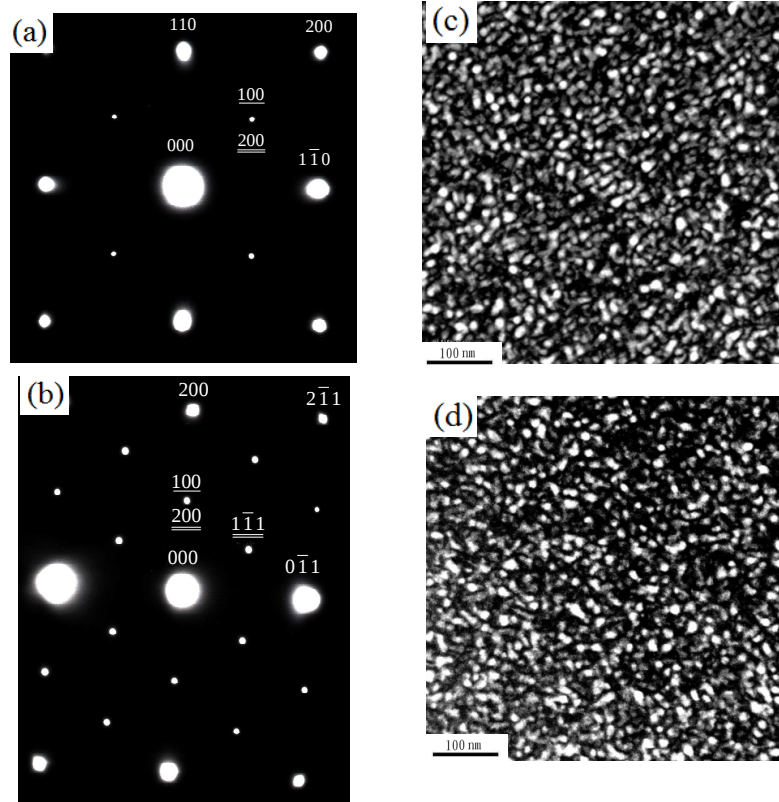


Fig.7 TEM electron micrographs of the Fe- 15Mn-8Al-0.7C alloy aged at 450°C for 24 hours. (a) and (b) show two SADPs taken from the ferrite region. The foil normals are [001] and [011], respectively. (c) and (d) are (200) and (111) $D0_3$ DF electron micrographs taken from the ferrite region, showing the (B2+ $D0_3$) and $D0_3$ domains, respectively.

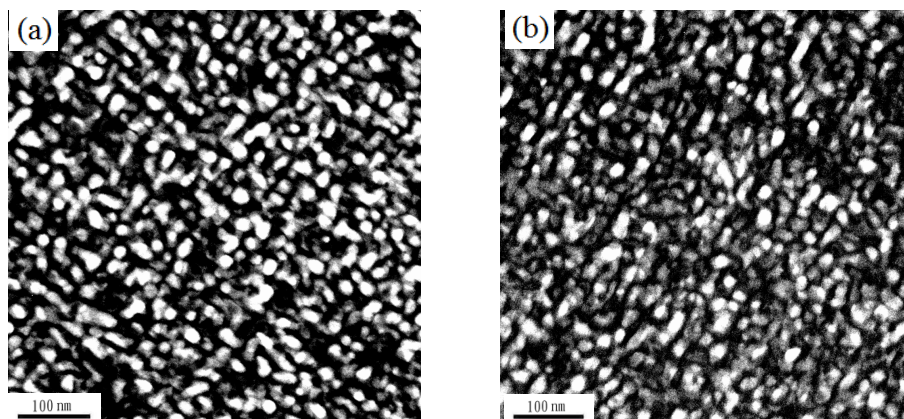


Fig.8 TEM electron micrographs of the Fe- 15Mn-8Al-0.7C alloy aged at 450°C for 168 hours. (a) and (b) are (200) and (111) $D0_3$ DF electron micrographs taken from the ferrite region, showing the

stable microstructure of (α +D0₃) phases.

延長至 72 小時，會有很細小的 κ 相碳化物開始在沃斯田體基地內析出。

比較鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金與鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理後的顯微結構發現，在沃斯田體基地內均會有 κ 相碳化物析出，然而鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金需要經過 72 小時的時效處理後，才會產生 κ 相碳化物析出

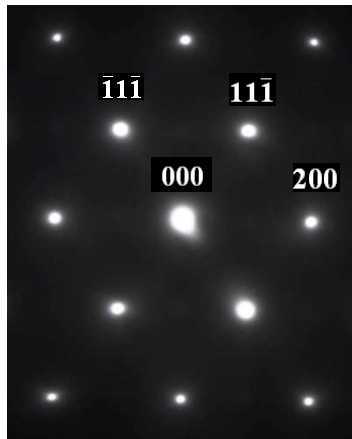


Fig.9 SADP taken from the austenite matrix of the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450 °C for 24 hours. The foil normal is [011] direction.

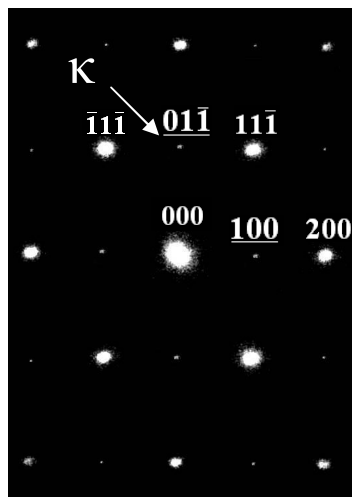


Fig.10 SADP taken from the austenite matrix of the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450 °C for 72 hours, showing the existence of κ carbides within the austenite matrix.

The foil normal is [011] direction. (hkl : Austenite ; $\underline{hkl}$: κ -carbide)

小時的時效處理後，才會產生 κ 相碳化物析出，由此實驗結果顯示，將鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金的碳含量降低至 0.4wt%，會使得沃斯田體基地內 κ 相碳化物的析出與成長受到抑制與減緩。

第 11(a)與 11(b)圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效 24 小時後，取自肥粒體區域內的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸分別為[001]及[011]方向。除了肥粒體的繞射點外，還具有其他規律相的繞射點，顯示此區域除了肥粒體外，尚有其他相在肥粒體區域內析出，由這兩張繞射圖型初步研判，在肥粒體區域內可能含有 B2 或 D0₃ 規律相。為了進一步驗證在肥粒體區域形成的規律相結構，本研究利用穿透式電子顯微鏡的暗視野影像來作規律相觀察。

第 11(c)與 11(d)圖分別為取自肥粒體區域內的(200)D0₃ 規律相與($\bar{1}1\bar{1}$) D0₃ 規律相的暗視野影像，由這兩張不同繞射點暗視野影像比對，在(200)D0₃ 規律相的暗視野影像中可同時觀察到 B2 規律相及 D0₃ 規律相領域；而在($\bar{1}1\bar{1}$)D0₃ 規律相暗視野影像中僅可觀察到單一 D0₃ 規律相的領域，結果發現兩者的暗視野影像中領域大小及外觀形貌均相同，顯示肥粒體區域內只有 D0₃ 規律相的析出，並沒有 B2 規律相產生。

綜合以上所述，本研究可以確認鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理 24 小時後，肥粒體區域內的穩定組織為(α + D0₃)的顯微結構。由於該合金在固溶狀態下，顯微結構為肥粒體和沃斯田體的雙相組織，並沒有觀察到 B2 或 D0₃ 規律相在肥粒體區域內形成；合金經 450°C 時效處理 24 小時後，卻可在肥粒體區域內觀察到顆粒狀 D0₃ 規律相的析出，由此可知在鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金中所觀察到的

D0₃ 規律相，其形成機構為成核成長機構 (Nucleation and Growth Mechanism)，與鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金中觀察到的連續規律化 (Continuous Ordering) 相變態不同，此結果顯示降低鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金的碳含量，不但會改變合金中肥粒體相的體積分率之外，亦會改變肥粒體區域內規律化相變態的形成機制，此結論從未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者

所揭示過。

第 12 圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經過 450°C 時效 72 小時的金相組織照片，與時效 24 小時的金相照片相比較，可以觀察肥粒體區域內似乎有析出物產生的現象。第 13 圖為該合金經 450°C 時效 72 小時後，取自肥粒體區域的電子顯微鏡明視野照片，從照片可明顯的觀察到有大量的棒狀析出物產生，為鑑定這

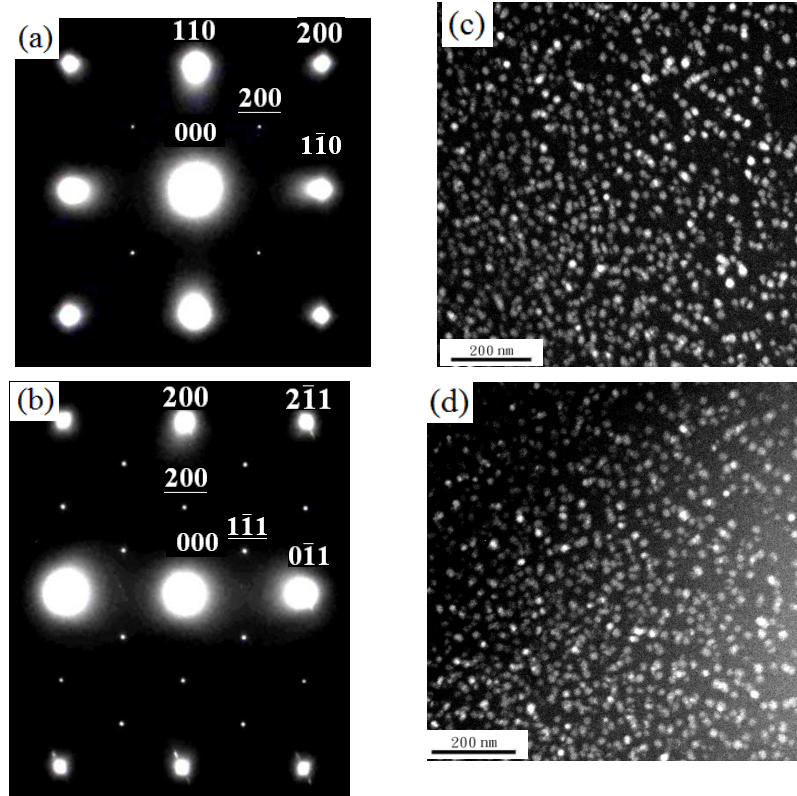


Fig.11 TEM electron micrographs of the Fe- 15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450°C for 24 hours. (a) and (b) show two SADPs taken from the ferrite region. The foil normals are [001] and [011], respectively. (c) and (d) are (200) and (111) D0₃ DF electron micrographs taken from the ferrite region, showing the precipitation D0₃ phase within the ferrite region by nucleation and growth mechanism.

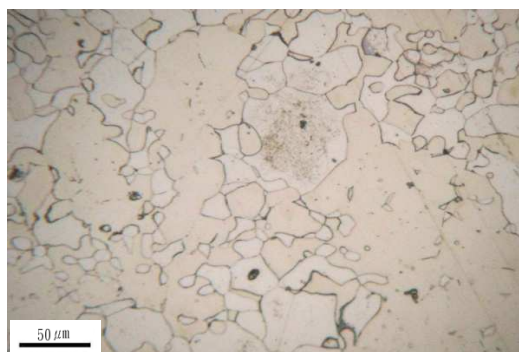


Fig.12 Optical micrograph of the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450°C for 72 hours.

些棒狀析出物的組織結構，我們將以選擇區域繞射圖型作進一步的觀察。

第 14(a)圖為鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效 72 小時後，取自於肥粒體區域的明視野照片，可以觀察到許多棒狀析出物在肥粒體區域內形成。第 14(b)圖為取自第 14(a)圖中

標示「A」處的選擇區域繞射圖型，其晶帶軸為 $[011]$ 方向，由繞射圖型的觀察可知，在肥粒體區域內仍為 $(\alpha+D0_3)$ 的顯微結構。經由暗視野照片來觀察肥粒體區域內 $D0_3$ 規律相的大

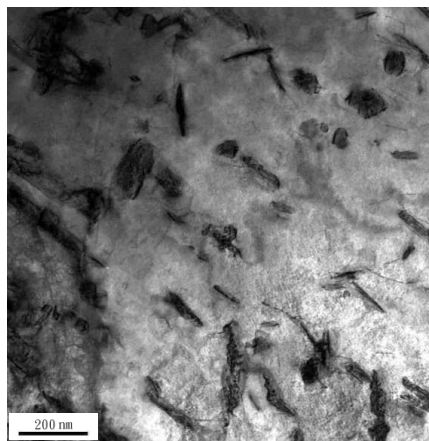


Fig.13 TEM BF electron micrograph of the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450°C

for 72 hours, showing the rod-like precipitates within the $(\alpha+D0_3)$ region.

小與形貌，發現 $D0_3$ 規律相仍保持顆粒狀的形貌，其大小成長至約 10 nm 左右，如第 14(c)圖所示。第 14(d)圖為取自圖 14(a)中所標示「K」處包含析出物及其鄰近肥粒體區域的選擇區域繞射圖型，藉由選擇區域繞射圖型的方向關係分析得知，在肥粒體區域內所觀察到的棒狀析出物為 κ 相碳化物，其與肥粒體的方向關係為 $[\bar{1}11]_\alpha//[011]_\kappa$ 以及 $(\bar{1}\bar{1}0)_\alpha/(\bar{1}1\bar{1})_\kappa$ ，即為熟悉的 K-S 方向關係。上述實驗結果顯示，鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理後， $D0_3$ 規律相會在合金的肥粒體區域內析出，隨著時效時間的延長，大量的棒狀 κ 相碳化物會在 $(\alpha+D0_3)$ 區域內析出與成長。

鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金經 450°C 時效處

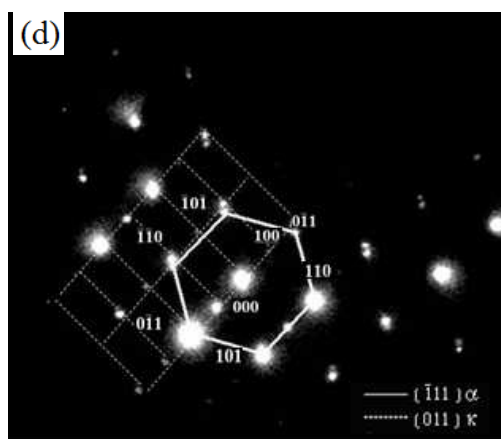
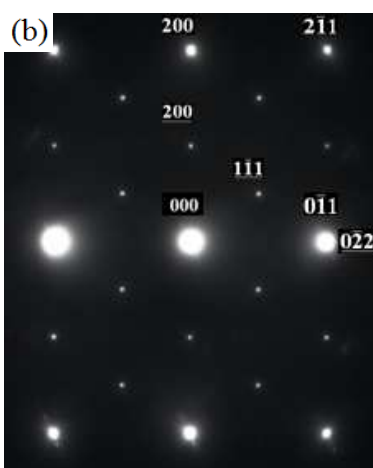
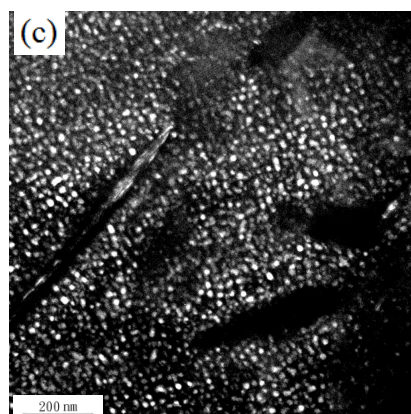
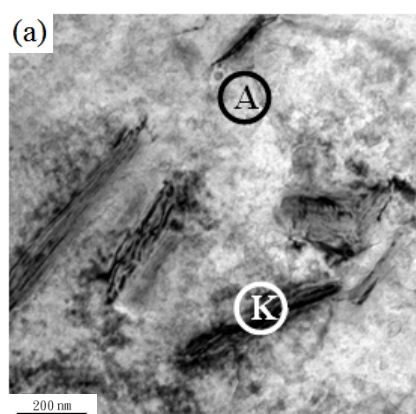


Fig.14 TEM electron micrographs of the Fe- 15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450°C for 72 hours. (a) is BF electron micrograph taken from the ferrite region. (b) show SADP taken from the region marked as "A" in Fig. 14(a). The foil normal is $[011]$. (c) is the (200) $D0_3$ DF electron

micrograph, revealing the morphology and domain size of $D0_3$ ordered phases. (d) shows the SADP taken from the mixed region of rod-like precipitate and its surrounding ferrite matrix, shown as “K” in Fig. 14(a).

理後，在沃斯田體區域內可觀察到細微的 κ 相碳化物析出，隨著時效溫度與時間的增加慢慢成長，亦會在 γ/γ 晶粒邊界上發現 κ 相碳化物以顆粒狀的形貌析出；在肥粒體區域內，固溶狀態下已存在的 $D0_3$ 規律相會穩定成長而形成 $(\alpha+D0_3)$ 穩定結構，沒有任何析出物會在肥粒體區域內析出。

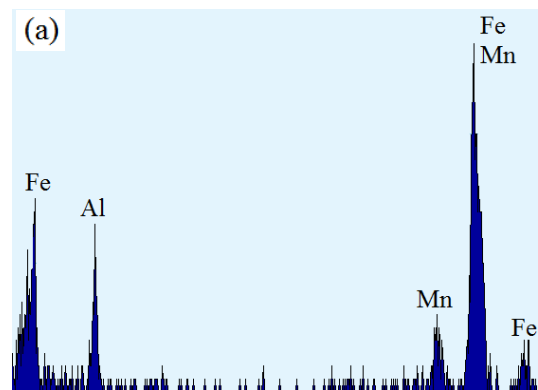
將鐵錳鋁碳合金的錳和鋁含量分別維持在 15 與 8 重量百分比的含量，但碳含量由 0.7 降為 0.4 重量百分比，於 450°C 時效處理 24 小時後，金相照片顯示其顯微組織亦為肥粒體與沃斯田體所組成的雙相結構。經過穿透式電子顯微鏡觀察發現，在沃斯田體基地內沒有觀察到 κ 相碳化物析出，時效處理時間延長至 72 小時才開始有細小的 κ 相碳化物在沃斯田體基地內析出。由此得知，碳含量的減少對 κ 相碳化物在時效處理後沃斯田體基地內的析出現象有很大的影響，由於碳含量的不足，會導致 κ 相碳化物析出的驅動力(driving force)不足，使得鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效後所觀察到 κ 相碳化物的顆粒大小與析出量均明顯比鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金小，也間接地影響到鐵錳鋁碳合金的機械性質。除此之外，碳含量的降低也影響了鐵錳鋁碳合金的 $D0_3$ 規律相形成機構，會從連續規律化相變態轉變為成核成長的形成機制，同時會促使 κ 相碳化物在 450°C 時效溫度即會在肥粒體區域內以棒狀的形貌在 $(\alpha+D0_3)$ 區域內析出，此結果尚未有其在鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。

我們利用 STEM/EDS 成份分析來進一步觀察 $(\alpha+D0_3)$ 區域內 κ 相碳化物析出的變化，成份分析的數據如第 2 表與第 15 圖所示。第 15 圖(a)與(b)分別取自鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效 72 小時後的 $(\alpha+D0_3)$ 區域與其鄰近的 κ 相碳化物之 EDS 化學成份光譜，其相對應的定量成分分析則列於第 2 表中。由上述

實驗數據可知，隨著時效時間的延長， $(\alpha+D0_3)$ 區域內的 $D0_3$ 規律相的錳含量會逐漸由固溶狀態的 15.07 wt% 下降到 11.42 wt%，鋁含量則會由 7.96 wt% 小幅提高到 9.11 wt%，由於 $D0_3$ 規律相錳含量的下降與鋁含量的增加，會使得原先鄰近 $D0_3$ 規律相區域的錳含量與鋁含量分別改變為至 24.63 wt% 及 7.42 wt%，因而導致錳含量較高的 κ 相碳化物在 $(\alpha+D0_3)$ 區域內析出。

Table 2 Chemical compositions of the phases of $D0_3$ and rod-like κ carbide of the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450°C for 72 hours by Energy-Dispersive Spectrometer.

Element wt% phase	Fe	Mn	Al
$D0_3$ phase	79.47	11.42	9.11
κ carbide	68.95	24.63	7.42



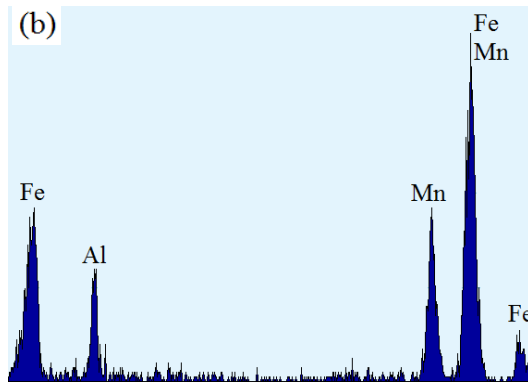


Fig.15 EDS spectrum obtained from the Fe-15Mn-8Al-0.4C alloy aged at 450°C for 72 hours. (a) D0₃ ordered phase and (b) κ carbide within the (α +D0₃) region.

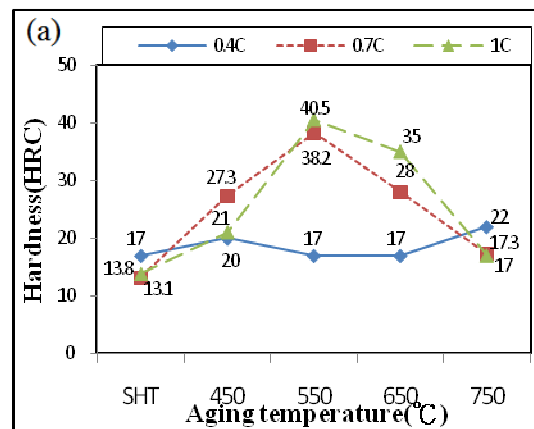
3.4 碳含量與時效處理對鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金機械性質的影響與分析

最後本論文探討鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金經不同時效溫度處理、以及固定在 450°C 時效溫度但施以不同時效時間後之表面硬度與磨耗特性的變化情形，來了解碳含量的改變對鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金機械性質的影響，實驗結果分別顯示於第 16 與 17 圖。第 16(a)與(b)圖為鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金經固溶處理後分別在 450°C、550°C、650°C 及 750°C 時效處理 24 小時後所量測到的表面硬度與磨耗量數據，由上述數據可知，經 550°C 時效處理對於提升鐵-15 錳-8 鋁-1 碳合金的表面硬度有最明顯的助益，隨著碳含量的下降，鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金的析出硬化效果。第 16 圖的硬度測試數據亦顯示，鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金的時效溫度提高至 650°C 以上，則合金的表面硬度會因為沃斯田體基地內 κ 相碳化物的粗大化而逐漸變差，此部分的研究結果與其他鐵錳鋁碳合金研究學者所得到的結論相同。

接下來將時效溫度固定在 450°C，觀察改變時效處理的時間長短對合金表面硬度與耐磨耗特性的影響，同時探討機械性質與顯微結構變化的關聯性。第 17(a)與(b)圖分別為合金經 450°C 時效 24 小時及 72 小時的 HRC 硬度值與磨耗量曲線圖，由上述數據搭配第 3 圖至

第 14 圖的顯微結構觀察可知，鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金經 450°C 時效處理 24 小時後，伴隨著 κ 相碳化物在沃斯田體基地的析出與成長、同時在肥粒體基地內有 D0₃ 規律相的成長，表面硬度值由固溶狀態下的 HRC 13.1 大幅提升到 HRC 27.0，其磨耗量則與固溶狀態下相差不多。然而，隨著時效時間延長至 72 小時，鐵-15 錳-8 鋁-1.0 碳與鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金的表面硬度值並未明顯增加，反而是鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金的表面硬度從 HRC 20 增加為 HRC 24，這與我們利用電子顯微鏡觀察顯微結構，發現鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金的碳含量降低至 0.4 重量百分比，會延緩 κ 相碳化物在沃斯田體基地的析出與成長相符。

綜合上述表面硬度與耐磨耗測試數據結果發現，鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金具有較佳的表面硬度與耐磨耗特性；碳含量提高至 1.0 重量百分比，雖可進一步提昇合金的表面硬度，卻不一定有助於合金的耐磨耗特性。鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金由於具有的碳含量偏低，使得該合金的表面硬度偏低，但卻仍具有相對不錯的耐磨耗特性，此實驗成果顯示鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金的耐磨耗特性除了會受到該合金表面硬度的影響之外，亦可能受到其他材料特性(例如析出物顆粒大小、基地的種類與體積分率、晶界上析出物的種類與大小等因素)所影響，未來值得我們持續深入研究與探討。



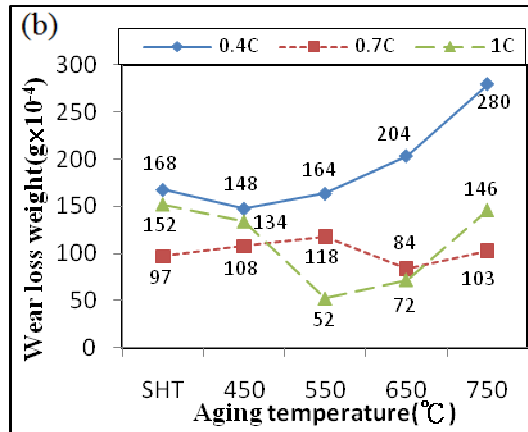


Fig.16 Effects of aging treatment at 450°C, 550°C, 650°C and 750°C for 24 hours on the mechanical properties of the studied Fe-15Mn-8Al-xC alloys. (a) the hardness property. (b) the wear property.

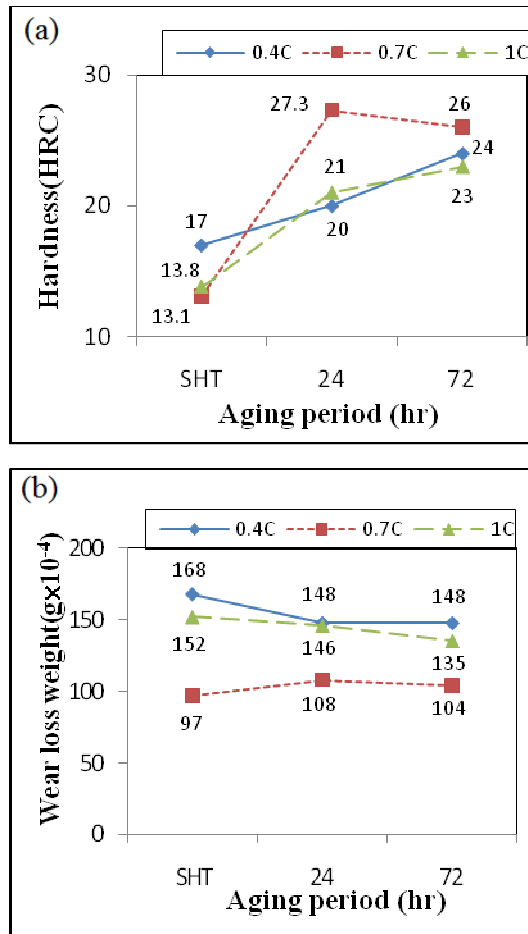


Fig.17 Effects of aging treatment at 450°C for 24 and 72 hours on the mechanical properties of the studied Fe-15Mn-8Al-xC alloys. (a) the hardness property. (b)

the wear property.

4. 結論

- 1、本論文所研究之鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金在固溶狀態下，具有肥粒體與沃斯田體的雙相組織，在沃斯田體基地內觀察不到常見於鐵錳鋁碳合金中的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ (κ 相)碳化物；然而在肥粒體基地內可觀察到 $(\text{B2}+\text{D0}_3)$ 規律相的存在。與鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金在固溶狀態下的顯微結構相比較得知，鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金中碳含量的降低不但會提高固溶狀態下肥粒體相的體積百分比，同時亦會造成肥粒體區域中規律相的不穩定，此結果從未被其他鐵錳鋁碳合金研究學者所揭示過。
- 2、鐵-15 錳-8 鋁-0.4 碳合金經 450°C 時效處理後，在肥粒體區域內可以觀察到 D0_3 規律相的析出與成長，顯示碳含量的降低會使鐵錳鋁碳合金肥粒體區域的 D0_3 規律相，從連續規律化相變態的形成機構轉變為成核成長的形成機構，且會促使 κ 相碳化物在肥粒體區域內以條狀的形貌析出，此結果亦未見於其他鐵錳鋁碳合金研究學者的研究成果。
- 3、實驗結果亦顯示，鐵錳鋁碳合金的含碳量降低至 0.4 wt%，不僅會促進 κ 相碳化物在肥粒體區域的析出、抑制 κ 相碳化物在沃斯田體區域內析出成長，同時也會限制晶粒邊界上 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa'$ 的相分解反應，使得碳含量較低的鐵錳鋁碳合金經時效熱處理後，其機械性質沒有明顯的助益。
- 4、鐵-15 錳-8 鋁-0.7 碳合金具有較佳的表面硬度與耐磨耗特性；碳含量提高至 1.0 重量百分比，雖可進一步提昇合金的表面硬度，卻不一定有助於合金的耐磨耗特性。
- 5、實驗成果顯示鐵-15 錳-8 鋁-x 碳合金的耐磨耗特性除了會受到該合金表面硬度的影響之外，亦可能受到其他材料特性(例如析

出物顆粒大小、基地的種類與體積分率、晶界上析出物的種類與大小等因素)所影響。

5. 致謝

本論文承蒙行政院國家科學委員會在研究經費上的支持 (NSC98-2622-E-218-004-CC3)，同時感謝國立交通大學材料所劉增豐實驗室在合金材料上的支援，使得本研究論文得以圓滿完成，在此一併表示誠摯謝意。

6. 參考文獻

- 1、Y. G. Kim, Y. S. Park and J. K. Han, "Low Temperature Mechanical Behaviour of Microalloyed and Controlled-Rolled Fe-Mn-Al-C-X Alloys," *Metall. Trans. A*, 16A, (1985), pp. 1689-1693
- 2、K. H. Han, J. C. Yoon and W. K. Choo "TEM Evidence of Modulated Structure in Fe-Mn-Al-C Alloys", *Scripta Metallurgica*, 20, (1986), pp.33-36
- 3、C. C. Wu, J. S. Chou, and T. F. Liu, "Phase Transformation in an Fe-10.1Al-28.6Mn-0.46C Alloy", *Metall. Trans. A*, 22A, (1991), pp.2265-2276
- 4、X. J. Liu, S. M. Hao, L. Y. Xu, Y. F. Guo and H. Chen, "Experimental Study of the Phase Equilibria in the Fe-Mn-Al System", *Metall. Trans. A*, 27A, (1996), pp. 2429-2435
- 5、W.C. Cheng and H. Y. Lin, "Science Precipitation of FCC Phase from BCC Matrix in an Fe-Mn-Al Alloy", *Mater. Sci. Eng. A*, 323, (2002), pp.462-466
- 6、K. H. Hwang, C. M. Wan and J. G. Byrne, "The Massive and Martensitic Transformations in a Carbon-free Fe-Mn-Al Alloy", *Metall. Trans. A*, 24, (1990), pp. 979-981
- 7、T. F. Liu, S. W. Peng, Y. L. Lin and C. C. Wu, "Orientation Relationships among M23C6, M6C, and Austenite in an Fe-Mn-Al-Mo-C Alloy", *Metall. Trans. A*, 21A, March (1990), pp. 567-573
- 8、W. K. Choo, J. H. Kim and J. C. Yoon, "Microstructural Change in Austenitic Fe-30.0wt%Mn-7.8wt%Al-1.3wt%C Initiated by Spinodal Decomposition and its Influence on Mechanical Properties", *Acta Mater.*, 45 (1997), pp.4877-4885
- 9、T.F. Liu, J. S. Chou, and C. C. Wu, "Effect of Si Addition on the Microstructure of an Fe-8.0Al-29Mn-0.9C Alloy" *Metall. Trans. A*, 21A, (1990), pp.1891-1899
- 10、劉增豐，「鐵鋁錳碳合金相變化」，國科會專題研究報告 NSC89-2216-E009-031 (89R346)，2001
- 11、Y. Kimura, K. Handa, K. Hoyashi, Y. Mishima, "Microstructure Control and Ductility Improvement of the Two-phase γ -Fe/ κ -(Fe,Mn)₃AlC Alloys in the Fe-Mn-Al-C Quaternary System", *Intermetallics*, 12, (2004), pp.607-617
- 12、S. C. Tjong and N.J Ho, "Microstructural Development in a Duplex Fe-10Al-29Mn-0.4C Alloy", *Metallography*, 21, (1988), pp.199- 206
- 13、S.C. Chang, Y.H. Hsiau and M.T. Hahn, "Tensile and Fatigue Properties of Fe-Mn-Al-C Alloys", *J. Mater. Sci.*, 24, (1989), pp.1117-1120
- 14、C.N Hwang, C.Y Chao and T.F. Liu, "Grain Boundary Precipitation in an Fe-8.0Al-31.5Mn-1.05C Alloy", *Scripta Materialia*, 28, (1993), pp. 263-268
- 15、K. Ishida, H. Othani, N. Satoh, R. Kainuma, T. Nishizawa, ISIJ Int., "Phase Equilibria in

- Fe-Mn-Al-C Alloys”, 30 (1990), pp.680-686
- 16、C.M. Chu, H. Huang, P.W. Kao, D. Gan,
“Effect of Alloying Chemistry on the Lattice
Constant of Austenitic Fe-Mn-Al-C Alloys”,
Scripta Materialia, 30 (1994) pp.505-508
- 17、C. S. Wang, C. N. Hwang, C. G. Chao and T.
F. Liu, “Phase Transitions in an Fe-9Al-
30Mn-2.0C Alloy”, Scripta Materialia, 57
(2007), pp. 809-812
- 18、吳忠春、王崇安、黃泰綸與湯凱鈞，「時
效處理對鐵-15 錳-8 鋁-1 碳合金顯微結構
與機械性質之影響」，金屬熱處理，104
(2010), pp.24-36