



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201313923 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100135434

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C22C38/58 (2006.01)

C22C38/06 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：劉增豐 (TW)

(74)代理人：黃孝惇

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：18 共 64 頁

(54)名稱

高強度、高延展性以及高耐腐蝕性鐵錳鋁碳合金之成份設計及其處理方法

THE COMPOSITION DESIGN AND PROCESSING METHODS OF HIGH STRENGTH, HIGH DUCTILITY, AND HIGH CORROSION RESISTANCE ALLOYS

(57)摘要

本發明揭露一種同時兼具有高強度、高延性與高耐腐蝕鐵錳鋁碳合金之組成成分設計及其處理方法。本發明合金包含 23~34wt.%錳、6~12wt.%鋁、1.4~2.2wt.%碳及其餘比例為鐵。本發明合金經固溶處理淬火後，在沃斯田鐵基地內有十分緻密奈米尺寸之 κ' -碳化物，與習知技藝揭露鐵錳鋁碳合金系統相較，可在較低溫與較短時間做時效處理，且在約相同延性時，本發明合金所得的強度可高約 30%以上。另外，在淬火狀態下之本發明合金於 450~550°C 進行氮化處理(兼具有時效效果)後，氮化層主要為 AlN 和少量 Fe₄N。氮化後表面硬度和在 3.5%NaCl 溶液中耐蝕性均遠優於經最佳氮化處理後之工業用各類型不銹鋼。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100135434

※ 申請日：100. 9. 29

※IPC 分類：C22C 38/58 (2006.01)

C22C 38/6 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高強度、高延展性以及高耐腐蝕性鐵錳鋁碳合金之成份設計及其處理方法

The composition design and processing methods of high strength, high ductility, and high corrosion resistance alloys.

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種同時兼具有高強度、高延性與高耐腐蝕鐵錳鋁碳合金之組成成分設計及其處理方法。本發明合金包含 23~34wt.%錳、6~12wt.%鋁、1.4~2.2wt.%碳及其餘比例為鐵。本發明合金經固溶處理淬火後，在沃斯田鐵基地內有十分緻密奈米尺寸之 κ' -碳化物，與習知技藝揭露鐵錳鋁碳合金系統相較，可在較低溫與較短時間做時效處理，且在約相同延性時，本發明合金所得的強度可高約 30%以上。另外，在淬火狀態下之本發明合金於 450~550 °C 進行氮化處理(兼具有時效效果)後，氮化層主要為 AlN 和少量 Fe_4N 。氮化後表面硬度和在 3.5%NaCl 溶液中耐蝕性均遠優於經最佳氮化處理後之工業用各類型不銹鋼。

三、英文發明摘要：

ABSTRACT

The present invention discloses the composition design and processing methods of FeMnAlC alloys, which simultaneously exhibit high strength, high ductility, and high corrosion resistance. The alloys disclosed in the present invention contain 23~34 wt.% Mn, 6~12 wt.% Al, and 1.4~2.2 wt.% C with the balance being Fe. When the present alloys are solution heat-treated and then quenched, an extremely high density of nano-sized $(\text{Fe, Mn})_3\text{AlC}_x$ carbides (κ' -carbides) is formed within the austenite matrix by spinodal decomposition during quenching. Due to the pre-existing ultrafine κ' -carbides within the austenite matrix in the as-quenched

alloys, the aging temperature and the time required for attaining the optimal combination of strength and ductility are, respectively, much lower and less than those of the FeMnAlC ($C \leq 1.3$ wt.%) alloy systems disclosed in prior arts. Additionally, with almost equivalent elongation, the present alloys can possess yield strength about 30% higher than that of the prior FeMnAlC ($C \leq 1.3$ wt.%) alloys after solution heat-treatment followed by the optimal aging. Moreover, when the present alloys in the as-quenched condition are directly nitrided at 450~550 °C (this process will accomplish the abovementioned aging effects simultaneously), a nitride layer consisting predominantly of AlN with minor amount of Fe_4N is formed on the alloy surface. After nitriding treatment, the present alloys exhibit far superior performance in both the surface microhardness and corrosion resistance in 3.5%NaCl aquatic solution than those obtained from various industrial stainless steels even after being treated with the best nitriding conditions.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為一種鐵錳鋁碳(Fe-Mn-Al-C)合金之成分設計及其處理方法，特別是指依照本發明所製成之鐵錳鋁碳合金具有高強度、高延展性以及高耐腐蝕性等材料特性。

【先前技術】

沃斯田鐵型鐵-錳-鋁-碳 (Fe-Mn-Al-C)四元合金，因具高強度以及高延展性之特性，深具應用潛力而引發廣泛的研究。在此鐵-錳-鋁-碳合金系統中，錳和碳是穩定面心立方(Face-Centered Cubic, FCC)沃斯田鐵相(austenite 或 γ -phase)的元素，而鋁則是穩定體心立方(Body-Centered Cubic, BCC)肥粒鐵相(ferrite 或 α -phase)的元素。因此，將錳、鋁和碳元素含量適當調配可使鐵-錳-鋁-碳之合金在室溫具有完全沃斯田鐵相結構。由先前的技藝知，成份在 Fe-(26-34)wt.%Mn-(6-11)wt.%Al-(0.54-1.3)wt.%C 範圍的合金，在經 980-1200 °C 固溶化熱處理(solution heat-treatment, SHT)後淬火至室溫水或冰水中，其顯微結構為單一的沃斯田鐵相，無任何的析出物。因合金成份含量不同，此鐵錳鋁碳四元合金在 SHT 後淬火之狀態(as-quenched condition)下，其最高拉伸強度(ultimate tensile strength, UTS)介於 814~993 MPa 之間，而降伏強度(yield strength, YS)介於 423~552 MPa，而伸長率(elongation, El)則介於 72-50%之間。此一結果顯示，雖然適當地調配鐵、錳、鋁和碳的組成含量，合金在淬火狀態下可以具有單一沃斯田鐵相結構，因而具有非常優異的延展性，但機械強度則偏低，故尚不能達到同時具有高強度和高延展性的目標。

為了增進鐵-錳-鋁-碳合金的機械強度，將淬火後之鐵-錳-鋁-碳合金於 450-650 °C 溫度間進行時效(aging)處理，結果發現有十分緻密細微的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(又稱 κ' -碳化物)在沃斯田鐵基地中整合(coherent)析出， κ' -碳化物具有有序面心立方(ordered fcc) $L'1_2$ 結構。因十分緻密細微的 κ' -碳化物

在基地中析出而大幅提升材料的機械強度。由先前廣泛研究知， κ' -碳化物的析出是鐵-錳-鋁-碳合金強化最主要原因。但富碳和鋁的 κ' -碳化物 $((\text{Fe},\text{Mn})_3\text{AlC}_x)$ 於淬火後在含過飽和碳的沃斯田鐵基地中析出時，涉及大量碳原子與相關合金元素的擴散過程，因此需要較長的時效處理時間，或較高的時效處理溫度。由先前眾多研究結果知，在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 進行 15~16 小時的時效處理將可達到較佳的強度和延展性組合。其主要原因乃在此處理條件下沃斯田鐵基地中的 κ' 碳化物含量大幅增加，且尚無析出物在晶界中產生之故。依先前技藝研究可彙整而知，依合金成分之不同，經 SHT 處理淬火後的鐵-錳-鋁-碳合金，在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 時效處理 15~16 小時後，可達到的 UTS、YS 和 El 分別介於 1130~1220 MPa、890~1080 MPa 和 39~31.5%之間。惟若在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 進行時效處理，欲達上述機械強度，時效時間需長達 500 小時以上；而在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 進行時效處理需時 50~100 小時。

先前之技藝亦嘗試延長在 $550\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ 時效處理的時間，但卻發現除了在沃斯田鐵基地中析出之緻密細微的 κ' -碳化物會持續成長之外，在晶界上亦會發生： $\gamma \rightarrow \gamma_0 + \kappa$ 反應(其中 γ_0 為碳缺乏(C-depleted)之 γ 相)。『註： κ -碳化物與 κ' -碳化物一樣，均為具有有序面心立方 $L'1_2$ 結構的 $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物，於沃斯田鐵晶界上析出，較為粗大。一般將於基地內析出細微之 $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物稱為 κ' -碳化物，而於晶界上以較粗大顆粒析出之碳化物稱為 κ -碳化物，以示區別。』 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa$ 反應， $\gamma \rightarrow \kappa + \beta\text{-Mn}$ 反應或 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa + \beta\text{-Mn}$ 反應。因此，延長時效時間，將促成出大顆粒析出物在晶界上析出，而導致合金的延展性大幅降低。

下列參考文獻(1)~(20)對於上述這些性質均有詳細的描述。

- (1) S. M. Zhu and S. C. Tjong: Metall. Mater. Trans. A. 29 (1998) 299-306. (2) J. S. Chou and C. G. Chao: Scr. Metall. 26 (1992) 261-266. (3) T. F. Liu, J. S. Chou, and C. C. Wu: Metall. Trans. A. 21 (1990) 1891-1899. (4) S.C. Tjong and S.M. Zhu: Mater. Trans. 38 (1997) 112-118. (5) S.C. Chang, Y. H. Hsiao and M. T. Jahn: J. Mater. Sci. 24 (1989) 1117-1120. (6) K. S. Chan, L. H. Chen and T. S. Liu: Mater. Trans. 38 (1997) 420-426. (7) J. D. Yoo, S. W. Hwang and K. T. Park: Mater. Sci. Eng. A. 508 (2009) 234-240. (8) H. J. Lai and C. M. Wan: J. Mater. Sci. 24 (1989) 2449-2453. (9) J. E. Krzanowski: Metall. Trans. A. 19 (1988) 1873-1876. (10) K. Sato, K. Tagawa and Y. Inoue: Scr. Metall. 22 (1988) 899-902. (11) K. Sato, K. Tagawa and Y. Inoue:

Mater. Sci. Eng. A. 111 (1989) 45-50. (12) I. Kalashnikov, O. Acselrad, A. Shalkevich and L. C. Pereira: J. Mater. Eng. Perform. 9 (2000) 597-602. (13) W. K. Choo, J. H. Kim and J. C. Yoon: Acta Mater. 45 (1997) 4877-4885. (14) K. Sato, K. Tagawa and Y. Inoue: Metall. Trans. A. 21 (1990) 5-11. (15) S. C. Tjong and C. S. Wu: Mater. Sci. Eng. 80 (1986) 203-211. (16) C. N. Hwang, C. Y. Chao and T. F. Liu: Scr. Metall. 28 (1993) 263-268. (17) C. Y. Chao, C. N. Hwang and T. F. Liu: Scr. Metall. (1993) 109-114. (18) T. F. Liu and C. M. Wan, Strength Met. Alloys, 1 (1986) 423-427. (19) G. S. Krivonogov, M. F. Alekseyenko and G. G. Solov'yeva, Fiz. Metal. Metalloved., 39, No. 4 (1975) 775-781. (20) R.K.You, P. W.Kao and D.Gran, Mater. Sci. Eng., A117, (1989) 141-147.

為了進一步提高合金的強度，另一種揭露於先前技術的作法，乃添加其他少量易形成碳化物的合金元素於沃斯田鐵型鐵-錳-鋁-碳 (Fe-Mn-Al-C) 四元合金中。習知公開技藝指出，在 Fe-(25-31)wt.%Mn-(6.3-10)wt.%Al-(0.65-1.1)wt.%C 合金中，加入至多 0.75wt.%釩(V)、0.6wt.%鈮(Nb)、0.8wt.%鎢(W)及 1.5wt.%鉬(Mo)後，合金於 1050~1200 °C SHT 後淬火，或於 1200 °C 控制軋軋(controlled-rolling)後空冷至室溫，然後於 550 °C 做最佳化時效處理約 16 小時。此法所得合金其 UTS、YS 和 El 分別為 953~1259 MPa、910~1094 MPa 和 41~26%。

下列參考文獻(21)~(25)對於上述這些性質均有詳細的描述。

(21) I.S.Kalashnikov, B.S. Ermakov, O. Aksel'rad and L.K. Pereira, Metal. Sci. Heat. Treat. 43 (2001) 493-496. (22) I.S. Kalashnikov, O. Acselrad, A. Shalkevich, L.D. Chumakova and L.C. Pereira, J. Mater. Process. Tech. 136 (2003) 72-79. (23) K.H. Han, Mater. Sci. Eng. A 279 (2000) 1-9. (24) G.S. Krivonogov, M.F. Alekseyenko and G.G. Solov'yeva, Fiz. Metall. Metalloved. 39 (1975) 775. (25) I.S.Kalashnikov, B.S. Ermakov, O. Aksel'rad and L.K. Pereira, Metal. Sci. Heat. Treat. 43 (2001) 493-496.

先前公開技藝及文獻所發展之 Fe-(28-34)wt.%Mn-(6-11)wt.%Al-(0.54-1.3)wt.%C 和 Fe-(25-31)wt.%Mn-(6.3-10)wt.%Al-(0.6-1.75)wt.%M(M=V,Nb,W,Mo)-(0.65-1.1)wt.%C 之合金，雖然可以達到高強度和高延展性的極佳機械性質組合，但是該合金均普遍展現抗腐蝕性不佳的缺點。例如在 3.5% NaCl 溶液中(模擬海水環境)，該類合金之腐蝕電位(corrosion potential, E_{corr})大約介於 -750~-900mV 之間，而其孔蝕電位(pitting potential, E_{pp})則約介於 -350~-500mV 之間，顯示其在海水中抗蝕能力不佳。為了提高鐵錳鋁碳合金抗蝕能力，先前

研究即在合金中添加鉻元素。在先前公開技術中指出，添加 3-9wt.%的鉻元素可以有效改善抗蝕能力，並在腐蝕電流-電壓極化曲線中產生了明顯鈍化區。研究結果顯示，在 Fe-(28-34)wt.%Mn-(6.7-10.5)wt.%Al-(0.7-1.2)wt.%C 合金中，加入 3.3wt.%以上之鉻時，即可明顯改善合金之抗腐蝕性。例如先前在 Fe-30wt.%Mn-9wt.%Al-(3,5,6.5,8)wt.%Cr -1wt.%C 合金研究中發現，鉻含量的增加確可改善合金之抗蝕性，當鉻含量為 5wt.%的合金在 SHT 後淬火條件下，於 3.5%NaCl 溶液中其 E_{corr} 和 E_{pp} 可分別改善至 -560mV 與 -53mV。然而，當鉻含量增加至 6.5wt.%和 8wt.%時，合金的抗蝕能力不僅沒有如預期地隨鉻含量的增加而改善，反而顯著劣化，Cr 為 6.5 wt.%時 $E_{\text{corr}}=-601\text{mV}$ ， $E_{\text{pp}}=-308\text{mV}$ ；Cr 為 8.0wt.%時 $E_{\text{corr}}=-721\text{mV}$ ， $E_{\text{pp}}=-380\text{mV}$ 。又例如在先前 Fe-30wt.%Mn-7wt.%Al-(3,6,9)wt.%Cr-1.0wt.%C 合金研究中，當鉻含量約為 6.0wt.%時，其合金在 SHT 淬火條件下，於 3.5%NaCl 溶液中之 E_{corr} 和 E_{pp} 分別可改善至 -556mV 與 -27mV。但當鉻含量增至 9wt.%時，其 E_{corr} 和 E_{pp} 急降為 -754mV 和 -472mV。先前技藝研究中指出，其主要原因為鉻含量在約 6wt.%或以下時，鉻在 1100 °C SHT 的溫度下可以完全固溶於單相沃斯田鐵中，且不會在淬火過程中析出富鉻(Cr-rich)之鉻碳化物，故在此範圍內其抗腐蝕性隨鉻含量增加而有所改善。但隨著鉻含量的繼續增加(如增加至 6.5wt.%以上時)，因為鉻元素是一種非常強的碳化物形成者，當其含量超過某一固溶濃度，合金在 SHT 溫度時富鉻之鉻碳化物即會在晶界上析出，因而造成抗腐蝕性不但沒有隨鉻含量增加而改善，反而會劣化其抗腐蝕性。另外必須指出的是，即使在其最佳的抗腐蝕組成的情況下，如 Fe-30wt.%Mn-7.0wt.%Al-6.0wt.%Cr-1.0wt.%C 合金，其抗腐蝕性仍與 AISI 304 (在 3.5%NaCl 溶液中 $E_{\text{corr}}=-350\sim-210\text{mV}$ ； $E_{\text{pp}}=+100\sim+500\text{mV}$)和 AISI 316($E_{\text{corr}}=-200\text{mV}$ ， $E_{\text{pp}}=+400\text{mV}$)沃斯田鐵型不銹鋼，或 17-4PH 析出硬化不銹鋼($E_{\text{corr}}=-400\sim-200\text{mV}$ ； $E_{\text{pp}}=+40\sim+160\text{mV}$)等，相差甚遠。

尤有甚者，因為鉻元素是一種非常強的碳化物形成者，所以依先前研究得知即使鉻含量小於 5wt.%之沃斯田鐵型 Fe-Mn-Al-Cr-C 合金在 SHT 淬火後雖為

單一沃斯田鐵相，但在時效處理時，卻很容易在晶界形成粗大之富鉻 $(\text{Fe,Mn,Cr})_{23}\text{C}_6$ 和 $(\text{Fe,Mn,Cr})_7\text{C}_3$ 等碳化物，造成延展性與抗腐蝕性大幅降低之致命缺點。因此先前揭露的專利或公開技藝，絕大多數之沃斯田鐵型 Fe-Mn-Al-Cr-C 合金，均在 SHT 之條件下使用，極少再進行時效處理。在一系列公開技術中揭露之 Fe-(26.5-30.2)wt.%Mn-(6.85-7.53)wt.%Al-(3.15-9.56)wt.%Cr-(0.69-0.79)wt.%C 合金中，在 SHT(或時效)處理後，其 UTS 與 YS 分別介於 723~986 MPa 與 410~635 MPa 之間。若將該機械性質與前述鐵-錳-鋁-碳四元合金經 550 °C 時效 15~16 小時(UTS=1130~1220 MPa、YS=890~1080 MPa) 比較，可明顯看出沃斯田鐵型 Fe-Mn-Al-Cr-C 合金雖抗腐蝕性較佳，但其機械強度遠低於時效後的 Fe-Mn-Al-C 合金。

下列參考文獻(26)~(39)對於上述這些性質均有詳細的描述。

(26) 趙志燁，2001，低密度高延展性鐵基之高爾夫球鐵桿頭合金材料，中華民國專利 460591 號。(27) 趙志燁，2004，低密度鐵基之高爾夫球桿頭材料，中華民國專利 584568(同美國 US006007 專利)。(28) 劉增豐、李堅瑋，2007，低密度高強度高韌性合金材料及其製法，中華民國專利 I279448 號。(29) Tai W. Kim, Jae K. Han, Rae W. Chang and Young G. Kim, 1995, Manufacturing process for austenitic high manganese steel having superior formability, strengths and weldability, 美國專利 US5431753. (30) C. S. Wang, C. Y. Tsai, C. G. Chao and T. F. Liu: Mater. Trans. 48 (2007) 2973-2977. 31. S. C. Chang, J. Y. Liu and H. K. Juang: Corros. Eng. 51 (1995) 399-406. (32) S. C. Chang, W. H. Weng, H. C. Chen, S. J. Liu and P. C. K. Chung: Wear 181-183 (1995) 511-515. (33) C. J. Wang and Y. C. Chang: Mat. Chem. Phys. 76 (2002) 151-161. 34. J. B. Duh, W. T. Tsai and J. T. Lee, Corrosion November (1988) 810. (35) M. Ruscak and T. P. Perng, Corrosion October (1995) 738. (36) C. J. Wang and Y. C. Chang, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 151-161. (37) S. T. Shih, C. Y. Tai and T. P. Perng, Corrosion February (1993) 130. (38) Y. H. Tuan, C. S. Wang, C. Y. Tsai, C. G. Chao and T. F. Liu: Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 246-249. (39) Y. H. Tuan, C. L. Lin, C. G. Chao and T. F. Liu: Mater. Trans. 49 (2008) 1589-1593.

總結先前技藝揭露之 Fe-(26-34)wt.%Mn-(6-11)wt.%Al-(0.54-1.3)wt.%C 合金，和 Fe-(25-31)wt.%Mn-(6.3-10)wt.%Al-(0.6-1.75)wt.%M(M=V,Nb,Mo,W)-(0.65-1.1)wt.%C 合金等，可以發現此類碳含量小於 1.4wt.%之合金經 980~1100 °C 進行 SHT 處理淬火後，所得之結構為單一沃斯田鐵相，或沃斯田鐵相含少量 MC 碳化物。淬火後合金經過 550 °C、15~16 小時時效處理後，均可達到最

佳的強度與延展性之機械性質組合，但是其抗腐蝕不佳。在沃斯田鐵型 Fe-Mn-Al-C 合金中，添加約 6.0wt.% 鉻雖可改善其抗腐蝕性，但此類合金在時效處理時，易在沃斯田鐵晶界上析出粗大富鉻之 $(\text{Fe,Mn,Cr})_{23}\text{C}_6$ 等碳化物，因而劣化其合金之機械延展性與抗腐蝕能力。總而言之，先前技藝以及公開技術知識所揭露之 Fe-Mn-Al-C, Fe-Mn-Al-M(M=V, Nb, W, Mo)-C 和 Fe-Mn-Al-Cr-C 合金成份，均無法達到同時兼具高強度、高延展性和高耐腐蝕之特性。

爰是，本發明人基於鐵錳鋁碳(Fe-Mn-Al-C)合金材料不斷創新之理念，乃本著多年從事材料研究、設計、開發之實務經驗，以及積極潛心研發思考，經由無數次之實際設計實驗，致有本發明之產生。

【發明內容】

本發明之目的，係在提供一種具有與先前技藝沃斯田鐵型 Fe-Mn-Al-C，Fe-Mn-Al-M-C，與 Fe-Mn-Al-Cr-C 合金相當(或一樣)的優異延展性之外，並具有更高的機械強度之鐵錳鋁碳(Fe-Mn-Al-C)合金。

本發明之另一目的，係在提供一種具有與先前技藝沃斯田鐵型 Fe-Mn-Al-C，Fe-Mn-Al-M-C，與 Fe-Mn-Al-Cr-C 合金相當(或一樣)的優異延展性之外，並具有更高的機械強度和高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳(Fe-Mn-Al-C)合金的處理方法。

為達上述之目的，本發明 Fe-Mn-Al-C 合金其中各合金成分比例範圍為：Mn(23-34wt.%，最佳在 25-32wt.%之間)；Al(6-12wt.%，最佳在 7-10.5wt.%之間)；C(1.4-2.2wt.%，最佳在 1.6-2.1wt.%之間)。

本發明 Fe-Mn-Al-C 合金的處理方法摘述如下：

(1)本發明合金中緻密細微 κ' -碳化物形成機制與先前技藝合金截然不同：本發明揭示碳含量不低於 1.4wt.%且不高於 2.2wt.%的 Fe-Mn-Al-C 四元合金，在 SHT 後淬火時，緻密細微奈米尺度之 κ' -碳化物在淬火過程中即會藉由節點分解(spinodal decomposition)之相變機制，在沃斯田鐵基地內形成，且無任何

析出物在晶界上形成。此一相變機制與先前技術完全不同。在先前技藝所揭示之合金中， κ' -碳化物必須由淬火後的時效處理，方始出現於沃斯田鐵基地內。

(2)本發明揭露之合金，在淬火狀態下，於沃斯田鐵基地中即具有十分緻密細微奈米尺度 κ' -碳化物，故合金在淬火狀態下即具有極佳的機械強度和延性組合。與先前技藝相較，在約相同延伸率時，本發明合金在淬火狀態下其YS 約為先前技藝合金之 1.6~2.1 倍；經最佳時效處理後，其 YS 約為 1.2~1.5 倍。其詳細情形描述於後。

(3)本發明揭露之合金在淬火後，直接在 450-550 °C 進行氮化處理，即可同時達到時效和氮化處理的雙重效果。另由於本發明之合金中具高含量鋁元素，氮化處理所形成之氮化層為 AlN 或大部份的 AlN 和少量的 Fe_4N ，與一般商業上主要用於高強度和高耐腐蝕環境之麻田散鐵型不銹鋼(如 AISI 410)或析出硬化型不銹鋼(如 17-4PH)氮化處理截然不同。這些不銹鋼氮化後，形成之氮化層主要為 Fe_{2-3}N 和 Fe_4N 。因此本發明之合金，在進行氮化處理後，其機械強度、延展性、表面硬度和 3.5%NaCl 溶液中抗腐蝕能力均遠優於經強化熱處理以及最佳氮化處理後之前揭所有高強度和高抗腐蝕不銹鋼。其詳細情形描述於後。

(一)本發明鐵錳鋁碳合金成分組成設計之新穎性特徵

本發明合金能具有上述三大特性，乃本發明廣泛深入探討各種添加元素，對於合金材料性質的影響，結果詳述如下：

1. 錳：錳元素為沃斯田鐵相的強化元素，由於沃斯田鐵相為面心立方結構，具有較多的滑移系統，因此能有較佳的延展性。為了使合金淬火至室溫時能具有完全面心立方結構之沃斯田鐵相，故與先前技藝一樣，在本發明合金中的錳含量維持在 23-34wt.%的範圍。
2. 鋁：鋁元素不但是肥粒鐵相的強化元素，同時也是 $(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(或 κ' -碳化物)的主要形成元素之一。為了瞭解鋁元素含量對細微 κ' -碳化物在淬

火過程中藉由節點分解相變機制在沃斯田鐵基地內形成之影響，本發明設計一系列不同含鋁量的合金，並詳細觀察分析其對 κ' -碳化物形成的效應。經由一系列具不同鋁含量之 Fe-Mn-Al-C 合金之 X-光繞射與穿透式電子顯微鏡的分析，可以證實 κ' -碳化物是否會在淬火過程中就形成，與合金中含鋁量，有非常密切的關係。以含碳量固定為 1.8wt.% 的 Fe-Mn-Al-C 合金為例，實驗結果顯示：在鋁含量小於約 5.8wt.% 時，SHT 淬火後合金之顯微結構為單一沃斯田鐵相，基地內並未發現有 κ' -碳化物形成；隨著鋁含量增加至高於 6.0wt.% 時，淬火後合金之顯微結構為沃斯田鐵相，且基地內可發現於淬火過程中，經由節點分解相變化機制形成之有序性(ordered)富碳之 κ' -碳化物；惟在鋁含量高於約 12wt.% 時，淬火後的合金之顯微結構，除了主要由沃斯田鐵相，以及形成於基地內之 κ' -碳化物之外，另發現有少量肥粒鐵相(ferrite phase)出現在沃斯田鐵相之晶界上。故本發明合金中之鋁含量應限制在 6-12wt.% 之間。

3. 碳：熟知材料科學專家學者均知，在商業化鋼鐵合金中碳含量超過約 1.2wt.% 時，合金之延展性將嚴重劣化或謂脆化。因此研究沃斯田鐵合金系統之先前技藝中，合金中的含碳量均在 0.54-1.3wt.% 之間。本發明卻發現沃斯田鐵型之 Fe-Mn-Al-C 四元合金中，當碳(C)含量在超過約 1.4wt.% 以上時，合金經 980~1200 °C 作 SHT 處理後淬火至室溫水或冰水中，即可發現奈米尺度的緻密細微 κ' -碳化物在沃斯田鐵基地內形成。經由 X 光繞射與穿透式電子顯微鏡分析發現緻密細微 κ' -碳化物乃在淬火過程中經由節點分解(spinodal decomposition)之相變化機制，在沃斯田鐵基地內形成。此一發現與先前公開之 Fe-Mn-Al-C 合金系統技藝中 κ' -碳化物之形成機制完全不同，在先前技藝合金中之 κ' -碳化物只能在淬火後的時效處理中才形成。在此值得特別一提的是， κ' -碳化物在淬火過程中即能藉由節點分解形成，在先前公開之 Fe-Mn-Al-C 研究中未曾被發現過。為了能更進一步闡述改變合金中碳含量對節點分解導致 κ' -碳化物形成之具體影響，本發明茲舉以下之

例證。

圖 1 所示為 Fe-29wt.%Mn-9.8wt.%Al-(1.35, 1.45, 1.58, 1.71, 1.82, 1.95, 2.05)wt.% C 七種合金之沃斯田鐵相(200) $_{\gamma}$ 之 X-光繞射峰。圖 1 中可看出當碳含量為 1.35wt.%時，只有沃斯田鐵(200) $_{\gamma}$ 繞射峰，表示含碳量 1.35wt.%的合金在淬火狀態下其結構為單一沃斯田鐵相，並無 κ' -碳化物存在。此結果與先前技藝在 $C \leq 1.3\text{wt.}\%$ 之合金中所觀察結果類同。但當碳含量達 1.4wt.%或以上時，在(200) $_{\gamma}$ 繞射峰左右兩側可觀察到側帶繞射峰(sidebands)存在，在(200) $_{\gamma}$ 繞射峰左側(繞射角度較小側)之側帶繞射峰為富碳 κ' -碳化物(carbon-rich κ' -carbide)之(200) $_{\kappa'}$ 繞射峰，而在(200) $_{\gamma}$ 繞射峰右側(繞射角度較大側)之側帶繞射峰為缺碳沃斯田鐵相(carbon-depleted γ_0 phase)之(200) $_{\gamma_0}$ 繞射峰。熟知 X 光繞射學者均知在(200) $_{\gamma}$ 繞射峰左右兩側出現(200) $_{\kappa'}$ 與(200) $_{\gamma_0}$ 側帶繞射峰(sidebands)，即證明在淬火過程中有序性(ordered)富碳 κ' -碳化物與缺碳沃斯田鐵相(γ_0)，乃同時藉由節點分解機制於沃斯田鐵基地中形成。圖 1 亦顯示，(200) $_{\gamma}$ 、(200) $_{\kappa'}$ 、(200) $_{\gamma_0}$ 三個繞射峰強度均有隨合金含碳量逐漸增加，而向低繞射角度同時偏移的趨勢。尤其是(200) $_{\kappa'}$ 繞射峰的強度，更有明顯隨含碳量逐漸增加而增大的趨勢。這些結果顯示在淬火過程中，含碳量愈高的合金，不僅富碳 κ' -碳化物形成的量愈多，沃斯田鐵基地相、有序性(ordered) 富碳 κ' -碳化物、與缺碳沃斯田鐵相(γ_0)三者的晶格常數(lattice parameter)，亦有明顯隨含碳量之逐漸增加而增大的趨勢。另外隨著含碳量的增加，合金試樣中(200) $_{\kappa'}$ 與(200) $_{\gamma_0}$ 側帶繞射峰亦有向(200) $_{\gamma}$ 繞射峰靠近的趨勢，顯示三者之間晶格常數的差異性，亦有隨碳含量逐漸增加而逐漸減小的趨勢。此現象表示隨著碳含量的增加， κ' 、 γ_0 、與 γ 三相間之晶格常數參差(misfit)會愈來愈小。意謂三相間的應變能(strain energy)愈來愈小，故隨含碳量的增加愈容易產生節點分解相變，即易有 κ' -碳化物形成。為進一步觀察本發明合金碳元素含量改變對在淬火狀態下之顯微結構的影響，我們進一步以穿透式電子顯微鏡分析上述 Fe-29wt.%Mn-9.8wt.%Al-(1.35, 1.45,

1.58, 1.71, 1.82, 1.95, 2.05)wt.% C 合金在經 1200 °C，2 小時 SHT 淬火至室溫水後之擇區繞射圖形(selected-area diffraction pattern, SADP)，以及 $(100)_{\kappa'}$ 暗視野影像(dark field image)等分析。圖 2(a)顯示合金含碳量為 1.35wt.%時之 SADP，可以明顯看出在含碳量為 1.35wt.%時，SADP 僅呈現 γ 的繞射點(與前 X 光繞射結果相符)。此一結果再度證明，當碳含量為 1.35wt.%時，沒有節點分解產生之 κ' -碳化物在淬火過程中形成，與先前公開技藝與研究之結果相同。可是當合金中之碳含量增加至 1.45wt.%或以上時，具有 $L'1_2$ 晶體結構細緻奈米級 κ' -碳化物，即開始經由節點分解相變機制，於淬火過程中在沃斯田鐵基地內形成，如圖 2 所示。

圖 2(b)-1~圖 2(g)-1 以及圖 2(b)-2~圖 2(g)-2 分別表示碳含量為 1.45,1.58,1.71,1.82,1.95 和 2.05wt.%合金之 SADPs 以及 $(100)_{\kappa'}$ 暗視野影像。由圖 2(b)-1~圖 2(g)-1 之 SADPs 可看出除了 γ 基地相繞射點之外，另有強度較弱來自 κ' -碳化物具有 $L'1_2$ 結構之繞射點。由這些 SADPs 亦可看出在 $(200)_{\gamma}$ 和 $(220)_{\gamma}$ 繞射點邊沿著 $\langle 100 \rangle$ 反晶格(reciprocal lattice)方向有衛星繞射點(satellites)且 κ' -碳化物繞射點的強度明顯隨碳含量逐漸增加而增大，顯示在含碳量愈多的合金中， κ' -碳化物形成的量愈多，且這些 κ' -碳化物乃在淬火過程中藉由節點分解機制於沃斯田鐵基地中形成。又由圖 2(b)-2 至圖 2(g)-2 可明顯看出奈米級細微 κ' -碳化物緻密分佈在沃斯田鐵基地內，且 κ' -碳化物含量(體積百分比)隨著合金碳含量逐漸增加而快速增加。「緻密細微 κ' -碳化物係在淬火過程中藉由節點分解機制在沃斯田鐵基地內形成」，這是本發明的一大特徵之一。這個特徵對本發明合金經時效處理或氮化處理後之機械性質和抗腐蝕能力產生重大的助益(此部份將於稍後再討論)。

依據上述實驗，本發明合金中碳含量均在 1.4 wt.%以上。圖 3(a)-(c)分別表示含碳量為 2.08wt.%時，合金在淬火狀態下 TEM 明視野影像(圖 3(a))、上邊晶粒(圖 3(b))與下邊晶粒(圖 3(c))之 $(100)_{\kappa'}$ 暗視野影像。這些結果顯示當碳含量為 2.08 wt.%時，合金的淬火結構仍然維持沃斯田鐵相+緻細 κ' -碳化

物之結構，在沃斯田鐵晶界上沒有任何析出物被觀察到；不過當合金之碳含量增加至 2.21 wt.%時，除了有非常緻密的 κ' -碳化物在沃斯田鐵基地內形成之外，沃斯田鐵相的晶界上亦可以觀察到較為粗大的析出物，如圖 4 所示。由圖 4(a)-(c)之明視野和暗視野影像中，可以看出，晶粒內部沃斯田鐵相+ κ' -碳化物結構之外，在晶界上之粗大析出物為與 κ' -碳化物結構類同之 κ -碳化物(詳見前節之『註』)。由於晶界析出物對材料之延展性不利，由前述淬火狀態下顯微結構之分析與討論，本發明揭露技術之合金其碳含量不宜超過 2.3 wt.%，最佳應在 $1.4 \text{ wt.\%} \leq x \leq 2.2 \text{ wt.\%}$ 之範圍內。

4. 鉻、鉬和鈦：鉻、鉬和鈦均是很強的碳化物形成元素。發明人亦探討了鉻、鉬和鈦等元素添加在本發明揭露之合金中，對淬火狀態和時效處理顯微結構之影響。結果發現，這些碳化物強化元素分別低於某一含量時，其淬火結構仍為沃斯田鐵相+ κ' -碳化物，在沃斯田鐵晶界上無任何析出物；但合金在 450~550°C 之間時效處理後，極易在晶界上析出粗大富鉻、富鉬或富鈦之碳化物。若當這些碳化物強化元素添加含量增加至某一含量時，則除了沃斯田鐵晶粒以及基地內細微 κ' -碳化物之外，在晶界上亦可觀察到粗大的碳化物。

圖 5(a)-(c)分別為 Fe-28.1wt.%Mn-9.02wt.%Al-6.46wt.%Cr-1.75 wt.%C 合金經 1200 °C，2 小時 SHT 處理淬火至室溫水後之光學顯微鏡金相、TEM 明視野影像以及取自晶界上粗大析出物之能量散佈光譜儀 (energy-dispersive X-ray spectrometry, EDS) 分析之結果。圖 5(a)顯示該合金在淬火狀態下，除了可以觀察到 γ 相的晶粒結構之外，在晶界上亦有析出物形成。圖 5(b)所示之 TEM 明視野影像可進一步獲得證實。圖 5(b)清楚顯示除了包括沃斯田鐵晶粒以及基地內的細微 κ' -碳化物之外，在晶界上有粗大的析出物存在。圖 5(c)EDS 所示結果可知晶界粗大析出物為富鉻之鉻碳化物。圖 6(a)-(b)分別為 Fe-26.9wt.%Mn-8.52wt.%Al-2.02wt.%Ti-1.85wt.%C 合金經 1200 °C，2 小時 SHT 處理淬火至室溫水中後之 TEM 明視野影像以

及取自晶界上粗大析出物之 EDS。圖 6 顯示沃斯田鐵晶粒內為 $\gamma+\kappa'$ -碳化物，晶界上為粗大富鈦之鈦碳化物。TEM 分析顯示 Fe-28.3wt. %-Mn-9.12 wt. %-Al-1.05wt. %-Mo-1.69wt. %C 合金在淬火狀態下，其結構為 $\gamma+\kappa'$ -碳化物，在晶界上無任何析出物。但當此合金在 500 °C 時效 8 小時後，除了沃斯田鐵基地內 κ' -碳化物尺寸稍為變大且量變多之外，在晶界上亦有富鉬之鉬碳化物存在，如圖 7 所示。

實驗證實，鉻、鉬和鈦等碳化物強化元素極易造成粗大碳化物在晶界上析出。晶界析出極易大幅降低材料延展性。另一方面，發明人亦發現鉻、鉬和鈦合金元素的添加對本發明合金特徵，即「細微 κ' -碳化物在淬火過程中藉由節點分解反應形成」並無助益。因此，不建議在本發明揭露之技術合金中添加鉻、鉬和鈦等碳化物強化元素。

5. 矽：先前研究和技術已揭示矽元素在鐵錳鋁碳合金系統中，不但是肥粒鐵的強化元素，更是一種很強的 $D0_3$ 有序(ordered)相的形成元素。一旦合金中有 $D0_3$ 有序相的析出，合金的延展性將會嚴重劣化。先前研究和技術中也揭示在含碳量 1.0 wt. % 以下之合金，矽元素添加量在 1.0 wt. % 時，淬火狀態下為單一沃斯田鐵相。此類合金在 500~550 °C 時效處理後才會有 $D0_3$ 有序相在晶界形成。但吾人發現在本發明揭露之高含碳量 Fe-Mn-Al-C 合金中，0.8 wt. % 矽元素的添加將使 $D0_3$ 有序相在淬火狀態下即會在晶界上形成，如圖 8 所示。圖 8(a)~(c) 分別為 Fe-29.1wt. %-Mn-9.22wt. %-Al-0.80wt. %Si-1.85wt. %C 合金經 1200 °C，2 小時 SHT 處理淬火至室溫水之 TEM 明視野影像、SADP 和取自晶界上粗大析出物之 EDS 分析結果。圖 8(a) 顯示沃斯田鐵晶粒內為 $\gamma+\kappa'$ -碳化物，而圖 8(b)-(c) 顯示晶界上粗大顆粒為富矽且具有有序 $D0_3$ 相結構之析出物。如上所述，因此亦不建議在本發明揭露之技術合金中添加矽元素。

依據上述，本發明之合金材料元素組成成份為：包含 23~34wt. % 錳，6~12wt. % 鋁，1.4~2.2wt. % 碳，其餘比例以鐵為基材所組合而成。為使該所

屬技術領域學者專家更進一步瞭解本發明之組成成份特徵，圖 9 舉列了一些本發明合金、比較用合金及先前技藝揭示之合金元素組成及其相關顯微結構特性說明，以作為比較。圖 10 則列出本發明合金與一系列 Fe-Mn-Al-C 合金系統之先前公開技藝(包括專利和研究文獻)之合金成分組成比較，以彰顯本發明合金成份組成設計之新穎特徵。

(二)本發明鐵錳鋁碳合金時效處理與優異機械性質之新穎性特徵

如前述及，在已被揭露的先前技藝中，含碳量小於 1.3wt.%的 Fe-Mn-Al-C 以及 Fe-Mn-Al-M (M=V, Nb, W, Mo)-C 等合金，在經 980~1200 °C 進行 SHT 後淬火，所得的合金均為單一的沃斯田鐵相或沃斯田鐵相+少量 MC 碳化物，淬火過程中並無 Fe-Mn-Al-C 合金系統中最主要的強化析出物—細緻的 κ' 碳化物。因此，為了增進合金的機械強度，淬火後之 Fe-Mn-Al-C 以及 Fe-Mn-Al-M-C 合金，均需進一步置於 550~650 °C 下進行時效處理，促使細緻的 κ' -碳化物在沃斯田鐵的基地中整合析出，以提升合金的機械強度。根據已公開之先前技藝，在 550 °C 進行 15~16 小時的時效處理後，可得到最佳的強度和延性組合，該類合金在 El 維持 26%以上優良延伸率時，其 UTS 與 YS 分別可達介於 953~1259 MPa 與 890~1094 MPa 之間。惟若在 450 °C 進行時效處理，欲達上述機械強度，時效時間需長達 500 小時以上；而在 500 °C 進行時效處理需時 50~100 小時。此乃因 κ' -碳化物在淬火後含過飽和碳量的沃斯田鐵基地中析出時，涉及大量碳原子與相關合金元素的擴散過程，因此需要較高和較長的時效處理。

本發明所揭露碳含量介於 1.4-2.2 wt.%之合金，細緻 κ' -碳化物在淬火過程中即藉由節點分解相變化機制在沃斯田鐵基地中形成。因此，產生 γ +細緻 κ' -碳化物的特殊淬火顯微結構，故本發明之合金在淬火狀態下即能具有極佳之機械強度和延性組合。另外，本發明亦發現其 κ' -碳化物含量和機械強度有隨合金含碳量逐漸增加而顯著急速增加之特性。本發明所揭露之合金，因在淬火狀態

下即有細緻 κ' -碳化物，時效處理後亦衍生多項優於先前公開技藝揭露之 Fe-Mn-Al-C 合金系統的新穎特徵。

本發明發現，合金於 SHT 及淬火處理後，於 450 °C、500 °C、以及 550 °C 的溫度下作適宜時效處理時，其主要之顯微結構仍為 $\gamma + \kappa'$ -碳化物。尤其，在合金碳含量介於 1.6-2.1wt.% 以及鋁含量介於 7.0-10.5wt.% 之間時，可得最佳之機械強度和延性組合。具體而言，本發明合金在 450 °C 時效 9~12 小時，沃斯田鐵基地內細緻 κ' -碳化物平均尺寸由淬火狀態 5~12 nm 稍微增至仍是奈米尺度的 22~30 nm，且 κ' -碳化物所佔百分比顯著增加，但仍未有任何粗大 κ -碳化物在晶界上析出，顯示其節點分解相變化之新穎特徵。此時合金之 UTS 與 YS 由淬火時之 1030~1155 MPa 與 865~925 MPa，分別增加至 1328~1558 MPa 與 1286~1432 MPa，且伸長率仍可維持在 33.5~26.3%。

在 500 °C 與 550 °C 作時效處理，亦有類似的結果，惟時效時間可以進一步縮短至 8~10 小時（500 °C）或 3~4 小時（550 °C），即可達到最佳的機械強度和延性組合。本發明合金在 1.6 wt.% $\leq C \leq$ 2.1wt.% 和 7.0 wt.% $\leq Al \leq$ 10.5 wt.%，在 500 °C 進行時效處理時，可以發現 $\gamma +$ 細緻 κ' -碳化物之淬火顯微結構，在時效 8~10 小時後，細緻 κ' -碳化物之平均尺寸稍為增大，所佔體積百分比亦顯著增加，但仍未有任何粗大 κ -碳化物在晶界上析出。此時合金之 UTS 與 YS，分別增加至 1286~1445 MPa 與 1230~1326 MPa，伸長率 33.8~30.6 %。延長時效時間至 12 小時後，沃斯田鐵基地內之 κ' -碳化物並無明顯的變化，可是在晶界上則出現粗化的 κ -碳化物。此時合金之 UTS 與 YS 小幅增加，但伸長率降低至約 23%。合金在 550 °C 時效 3~4 小時所得之結構，與 450 °C 時效 9~12 小時和 500 °C 時效 8~10 小時者類似。然而，在 550 °C 下時效 5 小時後，沃斯田鐵晶界上開始出現粗大的析出物。這些析出物經以 SADP 和 EDS 分析，確定為富錳之 κ -碳化物。繼續延長時效時間至 6 小時後，晶界上粗大 κ -碳化物進一步伸展進入相鄰的沃斯田鐵晶粒，而成長為一具 $\gamma_0 + \kappa$ 層狀顯微結構，而導致合金延展性急遽降低。

與習知公開技藝(即含碳量小於 1.3wt.%之 Fe-Mn-Al-C 和 Fe-Mn-Al-M-C)比較，本發明具有以下幾項明顯新穎性與進步性之技術特徵：

(1)本發明之合金在淬火時即具有沃斯田鐵+細緻 κ' -碳化物之新穎顯微結構特徵。此與習知技藝中碳含量小於 1.3 wt.%的 Fe-Mn-Al-C 以及 Fe-Mn-Al-M-C 等合金，在經 980~1200 °C 進行 SHT 後淬火，所得的合金均為單一的沃斯田鐵相，或沃斯田鐵相+少量 MC 碳化物截然不同。

(2)本發明合金中細緻奈米尺度 κ' -碳化物係在淬火過程中藉由節點分解相變化機制形成，故 κ' -碳化物在沃斯田鐵基地中非常緻密且僅有約 5~12 nm 奈米尺度大小。此與含碳量 ≤ 1.3 wt.%之 Fe-Mn-Al-C 以及 Fe-Mn-Al-M-C 合金中， κ' -碳化物只能在 550 °C 左右時效處理，才能在沃斯田鐵基地形成之機制不同。

(3)因本發明合金在淬火狀態時即具有 γ +細緻 κ' -碳化物之新穎顯微結構特徵，故可以大幅降低達到合金最佳機械強度和延性組合所需之時效溫度與時間：(如 450 °C $\rightarrow$ 9~12 小時；500 °C $\rightarrow$ 8~10 小時；550 °C $\rightarrow$ 3~4 小時)。與習知技藝 C ≤ 1.3 wt.%之 Fe-Mn-Al-C 以及 Fe-Mn-Al-M-C 等合金比較，因其淬火結構為單一沃斯田鐵相，晶粒中無 κ' -碳化物，故均須非常長時間的時效 (450 °C (>500 小時)；500 °C (50~100 小時)；550 °C (15~16 小時))，方能達到最佳之機械強度和延性組合。故本發明在時效處理的效果上，顯然有明顯的進步性。

(4)本發明合金由於含碳量遠高於習知技藝之 Fe-Mn-Al-C 合金系統，故可形成之 κ' -碳化物的體積百分比遠大於該等合金，且時效溫度可較低、時間可較短，與習知技藝合金(C ≤ 1.3 wt.%, 550 °C 15~16 小時時效)相較，本發明合金可得尺寸小甚多且體積百分比大甚多之 κ' -碳化物，故在約相同延伸率時，本發明合金之強度有大於 30%以上之增進效果

為了進一步揭露本發明合金上述時效處理與優異機械性質之新穎特徵，茲將舉三個本發明合金實驗研究之結果，詳細揭露於下述實施例中。

(三)本發明鐵錳鋁碳合金氮化處理與高耐腐蝕之新穎性特徵

習知公開技藝所發展之 Fe-Mn-Al-C 和 Fe-Mn-Al-M-C 等合金，雖然在 550 °C 時效處理 15~16 小時後，可以達到最佳強度和延性組合的機械性質，但是該等合金抗腐蝕性不佳。在 3.5%NaCl 溶液中(模擬海水環境)，該類合金之腐蝕電位(E_{corr})大約介於 -750~-900 mV 之間，而其孔蝕電位(E_{pp})則介於約 -350~-500 mV 之間，顯示其在海水中抗腐蝕能力不佳。在習知 Fe-Mn-Al-C 合金中添加 3-6 wt.%的鉻元素，可以改善抗腐蝕性，且在腐蝕電流-電壓極化曲線中產生鈍化區，而使其在 3.5%NaCl 溶液中之 E_{corr} 和 E_{pp} ，分別改善至約 -556~-560mV 與 -53~-27mV。但是因為鉻是一種非常強的碳化物形成元素，不適合進行時效處理，故有強度不足的缺點。

本發明揭露 $1.4 \leq C \leq 2.2 \text{wt.}\%$ 之新穎合金，在 SHT 淬火狀態下或時效處理後與前揭先前技藝 $C \leq 1.3 \text{wt.}\%$ 之 Fe-Mn-Al-C 和 Fe-Mn-Al-M 合金比較，其抗腐蝕性相似，未臻理想。由於部份工程應用的零組件在各種環境下應用，常會同時遭遇機械強度、延展性、表面磨耗、與其他化學腐蝕效應等的考驗。所以即使是廣泛應用於如切削工具、水或蒸氣閥門、幫浦、渦輪、壓縮機組件、軸承、廚房刀具、外科手術工具、塑膠成型模具或海水中材料...等工業用途之 AISI 304 和 316 沃斯田鐵不銹鋼或 AISI 410 麻田散鐵不銹鋼或 17-4 析出硬化型不銹鋼等，為了要達到提升其耐磨耗、耐疲勞以及耐腐蝕等特性目的，均需進一步實施表面氮化處理。

此種尋求能同時兼具耐磨耗、耐腐蝕、與高強度、高韌性材料之需求，進一步衍生本發明所揭露另一新穎之技術特徵。發明人實驗證實，本發明揭露之合金，經 SHT 淬火後，直接置於 450 °C、500 °C、以及 550 °C 溫度下，於含 20-80% N_2 的 N_2+H_2 混合氣體和 1-6 torr 壓力下，或含 20-80% NH_3 的 NH_3+N_2 或 $\text{NH}_3+\text{N}_2+\text{H}_2$ 混合氣體下，分別進行離子或氣體氮化處理 9~12 小時、8~10 小時、以及 3~4 小時，即可獲得非常優異的表面硬度和在 3.5%NaCl 溶液中極優異抗腐蝕特性。且由於氮化處理的溫度與時間，完全吻合前節所述之時效處

理條件，故本發明之技術可以在達到改善合金之耐磨耗與耐腐蝕特性的目的之外，並同時保有在相同時效處理溫度與時間的條件下，所得之優異機械強度和延性組合。

本發明合金經離子氮化或氣體氮化後之特性描述如下：

(1)表面氮化層結構，絕大部分為具 FCC 結構之 AlN 以及少量亦具 FCC 結構之 Fe_4N 。此結果與目前工業化用鋼經氮化處理後，氮化層結構為具 HCP (hexagonal close packed) 之 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 Fe_4N 完全不同。因本發明合金氮化層 AlN 、 Fe_4N 結構與 $\gamma+\kappa'$ -碳化物之基地相同，均為 FCC，故本發明亦發現氮化處理後的合金，進行拉伸試驗斷裂後，氮化層與基地間並無裂縫產生，故氮化處理後的合金無論拉伸強度或延展性與淬火後進行時效處理(未氮化)十分相近。

(2)依本發明合金成份和氮化處理條件不同，經 450°C 進行 9~12 小時、 500°C 進行 8~10 小時離子氮化後或 550°C 進行 3~4 小時氣體氮化，其表面硬度可達介於 1500~1880 Hv 之間。在 3.5%NaCl 溶液中其 E_{corr} 和 E_{pp} 分別介於 +120~+220mV 和 +2050~+2820mV 之間。由後面描述比較可看出本發明合金經離子或氣體氮化後，其表面硬度和在 3.5%NaCl 溶液中耐腐蝕性均遠優於最佳氮化處理後之工業用各類型不銹鋼。

習知公開技藝之 AISI 304、AISI 316 沃斯田鐵型不銹鋼以及 AISI 410 麻田散鐵型不銹鋼和 17-4PH 析出硬化型不銹鋼等，為了增加其耐疲勞、耐磨耗與耐腐蝕特性的目的，均需進一步實施氮化處理。習知技藝研究知，此類型含鉻量高之不銹鋼於 480°C 以上進行氮化處理時，氮化層結構會形成 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}(\text{HCP})$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}(\text{FCC})$ 和 $\text{CrN}(\text{FCC})$ 。 CrN 產生會造成 CrN 周圍形成含 Cr 空乏區，因而嚴重影響了氮化後之抗腐蝕能力，故此類不銹鋼多在 $420\text{--}480^\circ\text{C}$ 之間進行氮化處理約 8-20 小時，形成一由 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 與 Fe_4N 組成之氮化層。一般而言，AISI 304，316 不銹鋼在退火條件下，即可進行 $450\text{--}480^\circ\text{C}$ 之氮化處理，氮化前 UTS、YS 和 El 分別約介於 480~580 MPa、170~290 MPa 和 55~40%之

間；氮化後，其表面硬度可達 1350~1600 Hv，在 3.5%NaCl 水溶液中的 E_{corr} 和 E_{pp} ，分別介於-330mV~+100mV 與+90mV~+1000mV，故 AISI 304 與 316 不銹鋼氮化後能具有優異之表面硬度和抗腐蝕性之特性，但其強度較低。

工業上在需要高強度與高耐腐蝕之環境要求下，廣泛使用經氮化處理之 AISI 410 麻田散鐵型不銹鋼與 17-4PH 析出硬化型不銹鋼。但 AISI 410 麻田散鐵型不銹鋼與 17-4PH 析出硬型不銹鋼，欲得到兼具高強度和高耐腐蝕之特性則需進行以下步驟：(I)沃斯田鐵化→淬火→回火(或時效)以得到適當之強度；(II)避免 475 回火脆化；習知材料科學學者均知回火時需避免 475 回火脆化，即避免在 375~560 °C 溫度間施行回火處理。在 375 °C 以下回火可得較高強度和較低 EI 特性，在 560 °C 回火則可得較低強度和較高 EI 特性。(III)480 °C 以上氮化時，氮化層結構為 $\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\text{HCP})$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}(\text{FCC})$ 和 $\text{CrN}(\text{FCC})$ ，其中 CrN 會造成周圍具有含 Cr 空乏區而使抗腐蝕性下降；因此，最佳氮化處理條件為在 420-480°C 進行約 8-20 小時。基於上述之幾項原因，AISI 410 和 17-4PH 不銹鋼氮化處理製程，為沃斯田鐵化→淬火→回火(約 600 °C)→氮化處理(420~480 °C)。氮化處理後之 AISI 410 不銹鋼，其表面硬度可達約 1204 Hv，在 3.5%NaCl 水溶液中的 E_{corr} 和 E_{pp} 分別為-30mV 與+600mV；其 UTS、YS、與 EI 則分別約為 900 MPa、740 MPa、與 20%。氮化處理後之 17-4PH 不銹鋼，其表面硬度約可達 1016~1500 Hv，在 3.5%NaCl 水溶液中的 E_{corr} 和 E_{pp} ，分別為-500~-200mV 與+600~+740mV；其 UTS、YS、與 EI 則分別約為 1310 MPa、1207 MPa 與 14%。

與習知公開技藝經氮化處理之 AISI 304 和 316 沃斯田鐵型不銹鋼、AISI 410 麻田散鐵型不銹鋼以及 17-4PH 析出硬化型不銹鋼比較，本發明具有以下幾項明顯新穎性與進步性之技術特徵：

(1)本發明揭露之 $\text{FeMnAlC}(1.4\text{wt}\% \leq 2.2\text{wt}\%)$ 合金，在經 SHT 淬火後在 450~550 °C 間進行氮化(同時有時效效果)處理後，其氮化物層主要為 AlN 和少量的 Fe_4N (二者均具面心立方結構)，此與高含鉻量的不銹鋼經氮化處理後，氮

化層主要由 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}(\text{HCP})$ 與 $\text{Fe}_4\text{N}(\text{FCC})$ 組成截然不同。本發明之合金在氮化後之表面硬度和在 3.5%NaCl 水溶液中之抗腐蝕性均優於氮化後之 AISI 304 和 316 不銹鋼，而遠優於 AISI 410 以及 17-4PH 不銹鋼。而在機械強度方面則均遠優於上述各種不銹鋼。

(2) 本發明揭露之合金，可以在氮化的過程中同時達到氮化和時效處理的雙重效果，與 AISI 410 和 17-4PH 不銹鋼等比較，因其須經沃斯田鐵化→淬火→回火或時效→氮化處理等過程，故本發明在製程上明顯更為簡化。而且本發明合金氮化處理的溫度和時間等條件，與欲得最佳機械強度和延性之組合的時效處理條件完全相同，故 SHT 淬火後直接氮化處理可同時獲得優異表面硬度、高抗腐蝕性和最佳的機械強度及延性組合。

(3) AISI 410 以及 17-4PH 不銹鋼氮化處理後，主要氮化層結構為 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}(\text{HCP})$ 與 $\text{Fe}_4\text{N}(\text{FCC})$ ，其與兩者不銹鋼基地結構為 BCC 不同。但本發明合金在氮化處理後所得之氮化層組成為 AlN 與少量之 Fe_4N ，因其晶體結構與沃斯田鐵相和 κ' -碳化物之結構均同為面心立方結構，故不僅可以提高氮化的效率，氮化層與基地間更可以有極佳的整合性界面，因而在拉伸斷裂後在氮化層與基地之界面上未有裂縫出現。

為了進一步彰顯本發明合金氮化處理的新穎性與進步性之技術特徵，茲將本發明二個合金經 SHT 淬火後於 450 °C、500 °C 和 550 °C 進行 12、8 和 4 小時時效處理，和經 SHT 淬火後直接於 450 °C 和 500 °C 分別進行 12 和 8 小時離子氮化以及於 550°C 進行 4 小時氣體氮化後之各項相關性質與習知公開技藝 AISI 304、306、410 和 17-4PH 不銹鋼未氮化和經 420~480 °C；8~20 小時最佳離子氮化後之各項性質列於圖 16 中以茲比較。

下列文獻(40)-(49)對於上述這些性質均有詳細的描述。

(40) Wang Liang, Applied Surface Sci. 211 (2003) 308-314. (41) R.L. Liu, M. F. Yan, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2251-2256. (42) R.L. Liu, M. F. Yan, Mater. and Design 31 (2010) 2355-2359. (43) M. F. Yan, R.L. Liu, Applied Surface Sci. 256 (2010) 6065-6071. (44) M. F. Yan, R.L. Liu, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 345-349. (45) M. Esfandiari, H. Dong, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 466-478. (46) C. X. Li, T. Bell, Corrosion Science 48 (2006) 2036-2049. (47)

C. X. Li, T. Bell, Corrosion Science 46 (2004) 1527-1547. (48) Lie Shen, Liang Wang, Yizuo Wang, Chunhua Wang, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3222-3227. (49) S. V. Phadnis, A. K. Satpati, K. P. Muthe, J. C. Vyas, R. I. Sundaresan, Corrosion Science 45 (2003) 2467-2483.

【實施方式】**【實施例一】**

圖 11(a)為本發明 Fe-27.6wt.%Mn-9.06wt.%Al-1.96wt.%C 合金經 1200 °C，2 小時 SHT 並淬火至室溫水後 TEM(100) κ' 暗視野影像，顯示在沃斯田鐵基地內有大量緻密細微 κ' -碳化物。拉伸測試結果顯示此合金在淬火狀態下其 UTS、YS 和 El 分別為 1120 MPa、892 MPa 和 53.5%。圖 11(b)為拉伸斷裂後以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察自由表面(free surface)和斷裂面(fracture surface)的表面形貌。由圖 11(b)可以明顯觀察到，沃斯田鐵基地內之晶粒沿著所施應力方向，產生大幅度的延長變形，而且變形之晶粒中，呈現規則性的波紋狀滑移帶(slip band)。圖中亦可以觀察到少數散佈於其上的微孔洞。但是這些微孔洞在材料受拉伸變形時，並未有明顯沿應力方向傳播的跡象，此為典型延展性極佳之材料的應力變形特徵。觀察圖 11(b)所示之斷裂面的表面形貌，可以看到綿密細緻的漣漪狀(dimple-like)斷裂面。此為另一延性斷裂的標準特徵，顯示此合金雖有非常緻密細微與相當大百分比的 κ' 碳化物於沃斯田鐵基地中，但由於 κ' -碳化析出物與 γ 基地之間的界面有極佳的整合性(coherency)，故在變形、斷裂的過程中，可以一直維持沃斯田鐵面心立方結構的延性變形特性。

與先前技術所揭示 $C \leq 1.3$ wt.%之 Fe-Mn-Al-C 和 Fe-Mn-Al-M-C 之合金機械性質(SHT 後淬火之狀態下，UTS=814~998 MPa、YS=410~560 MPa、El=72~50%)比較，在伸長率相當的條件下，本發明合金即有約 60%強度增加效果。其原因吾人認為主要是因經由節點分解機制形成於沃斯田鐵基地之緻密的 κ' 碳化物，不僅提供了析出強化效果，更因 κ' -碳化物晶體結構(有序 FCC)與基地之晶體結構相類似，故能有整合性的界面。因此，在增加材料強度的同時仍能維持極佳的延展性。

【實施例二】

本實施例主要闡述本發明 Fe-28.6wt.%Mn-9.84wt.%Al-2.05wt.%C 合金，

SHT 及淬火處理後在 450 °C 進行不同時間時效處理後合金顯微結構變化及其機械性質。本實施例將更彰顯在本發明合金中「細微之 κ' -碳化物在 SHT 後淬火過程中就會藉由節點分解機制在 γ 基地內形成」這種新穎特徵，對本發明合金在較低溫進行甚短時間時效處理其機械強度即可大幅增加且能維持優異延展性之重大效益性。本合金 SHT 及淬火處理後之 TEM(100) κ' 暗視野影像已顯示在圖 2(g)-2 中，利用 LECO2000 影像分析儀分析，顯示在淬火狀態下， κ' -碳化物平均顆粒大小及所佔體積百分比分別約為 12 nm 和 45%。

圖 12(a)-1~12(a)-2 顯示淬火合金於 450°C 時效 6 小時後之 TEM 明視野影像、和暗視野影像。由影像分析顯示，時效 6 小時後，在基地內之 κ' -碳化物平均顆粒大小及所佔體積百分比分別增加為約 25 nm 和 53%。圖 12(a)-2 亦顯示 κ' -碳化物開始有延某一特定晶軸方向些微增長的情形。此時合金之 UTS、YS 和 El 分別為 1306 MPa 與 1179 MPa 和 39.8%。圖 12(b)-1 為合金在 450°C 時效 9 小時之 SEM 影像，顯示 κ' -碳化物平均顆粒大小及所佔百分比隨時效時間增加而增加，且未有任何析出物在晶界上析出，此時合金之 UTS 與 YS 則更進一步分別增加至 1518 MPa 與 1414 MPa，且尚保持 30.8%之優異伸長率。圖 12(b)-2 為時效 9 小時拉伸斷裂後自由表面之 SEM 表面形貌，顯示在拉伸變形之晶粒中呈現明顯波紋狀滑移帶，證明合金有優良的延展性。

當時效時間延長至 12 小時後，除了 γ 基地內之 κ' -碳化物些微成長外，在晶界上則出現較大的 κ -碳化物。此時合金之 UTS 與 YS 小幅增加至 1552 MPa 與 1432 MPa，但伸長率降為 26.3%。圖 12(b)-4 為 SEM 自由表面形貌，顯示在拉伸變形晶粒內亦呈現波紋狀滑移帶外，尚有一些沿晶界之小孔洞(如箭頭所示)，但這些小孔洞在拉伸變形時並未有明顯傳播的跡象，因此合金時效 12 小時後尚可維持 26.3%之伸長率。與習知公開技含碳量小於 1.3wt.%之鐵錳鋁碳合金系統比較，可知本發明合金可在較低溫度和較短時間即可達到最佳強度和延性組合，且在約相同延伸率時，本發明合金在 450°C 時效 9~12 小時所得之機械強度比習知公開 Fe-Mn-Al-C 合金系統經最佳化時效處理(550，15~16

小時)之機械强度高約 30%。詳見圖 13 中所列之拉伸機械性質比較表。

【實施例三】

本實施例乃探討與圖 2(e)-2 相同之本發明合金在 SHT 及淬火處理後分別在 500°C 和 550°C 進行不同時間時效處理後顯微結構之變化及其機械性質。實驗證實 Fe-29.0wt.%Mn-9.76wt.%Al-1.82wt.%C 淬火合金在 500°C 進行時效 8 小時以內時，在 γ 基地內藉由節點分解形成的 κ' -碳化物之平均顆粒大小及所佔百分比隨時效時間的增加而增加，且在晶界上未有任何的析出物。在此時效時間範圍內，合金均能具有優良的延展性。且合金的機械強度隨時效時間的增加而顯著增加。但當時效時間延長為 10 小時，在晶界上開始有顆粒大的 κ' -碳化物導致延伸率降低。上述實驗結果，與合金在 450°C 時效之現象十分類似。本合金經 500 °C 時效約 8 小時後可得到最佳強度和延展性之機械性質組合，其機械性質列於圖 13 中。

圖 14(a)顯示合金在 550 °C 時效 4 小時後之 SEM 影像，顯示在 γ 基地內 κ' -碳化物平均顆粒大小及所佔百分比比淬火時增加甚多，且在晶界上無任何析出物。但當時效時間增至 5 小時時，在晶界上即開始有粗大的析出物，如圖 14(b)-1 所示，圖 14(b)-2 和圖 14(b)-3 分別表示取自晶界上一大顆粒析出物之 SADP 和 EDS，證實在晶界上析出物為富錳之 κ' -碳化物。當時效時間延長為 6 小時時，晶界上的 κ -碳化物進一步伸展進入相鄰的 γ 晶粒，而形成為一具層狀顯微結構，此層狀顯微結構乃經由： $\gamma + \kappa' \rightarrow \gamma_0 + \kappa$ 的反應形成，如圖 14(c)所示。 $\gamma_0 + \kappa$ 層狀結構在晶界上形成造成合金延展性嚴重劣化。如上所述，本合金經 550°C 時效經 4 小時後可得強度和延展性之最佳機械性質組合，其 UTS、YS 和 El 分別為 1365 MPa、1230 MPa 和 28.6%。

如前述及，在先前公開技藝中，含碳量低於 1.3wt.% 之鐵錳鋁碳合金系統，淬火結構為單一 γ 相或 γ 相內有少量 NbC，VC... 等碳化物因此這些合金均須非常長時間的時效(450°C (500 小時以上); 500°C (50~100 小時); 550°C (15~16

小時))，方能達到較佳的機械性質組合。與之比較，本發明合金在淬火狀態下， γ 基地內即有十分細微 κ' -碳化物，因此時效處理的效果上顯然有新穎的進步性。

【實施例四】

圖 15(a)為本發明 Fe- 28.6wt.%Mn-9.26wt.%Al-1.98wt.%C 合金，淬火後直接置入一含 50%N₂+50H₂ 混合氣體，壓力 4 torr 之離子氮化腔體內，於 450℃ 進行 12 小時氮化處理後，所得合金剖面之 SEM 影像。由此 SEM 影像可以看出剖面經蝕刻後，大致可分成三區域：由上而下，有一層呈現亮白色之區域；接著是一層厚的淺灰色區域；最後則是主要的原合金基地。在此條件下所得之氮化層厚度大約有 10 μm 。為了瞭解氮化層的結構隨深度的變化情形，我們進一步進行剖面 TEM 分析。圖 15(b)-1 顯示圖 15(a)中最上層虛線長方形方框標 A 所圍區域之 TEM 明視野影像。圖 15(b)-1 中標 I 區域為圖 15(a)中氮化層最上層亮白色之區域，標 II 區域為圖 15(a)中之淺灰色區域。圖 15(b)-2~圖(b)-4 為取自圖中 I 區域之 SADPs，由這些擇區繞射的圖案分析證實該區域之氮化物為具 FCC 結構、晶格常數 $a=0.407\text{nm}$ 之 AlN。圖 15(b)-2~圖 15(b)-4 之晶軸分別為 AlN 之 $[001]$ 、 $[011]$ 和 $[\bar{1}11]$ 。圖 15(c)-1 為 TEM 放大明視野影像，圖 15(c)-2~圖 15(c)-5 則為取自圖中 II 部分之 SADPs，晶軸分別為 $[001]$ 、 $[011]$ 、 $[\bar{1}11]$ 和 $[\bar{2}11]$ 。在這些 SADPs 可明顯看出，標 II 區域係由包含兩個晶格常數非常接近，且均具有 FCC 結構的相所組成。分析結果顯示，內側較接近中心點且亮度較高的點為 AlN；而偏外側亮度較弱者則為亦具有 FCC 結構的 Fe₄N 相。由圖 15(c)-2~15(c)-5 可看出 AlN 與 Fe₄N 之晶向關係為 $(110)_{\text{AlN}} // (110)_{\text{Fe}_4\text{N}}$ ， $[001]_{\text{AlN}} // [001]_{\text{Fe}_4\text{N}}$ 。圖 15(c)-6 為 AlN 之 TEM 暗視野影像，即圖中白色部分為 AlN，黑色部份為 Fe₄N，可見此區域大部份為 AlN，少部份為 Fe₄N。

圖 15(d)-1~(d)-3 為氮化層與 γ -相基地交界處(圖 15(a)中虛線方框所圍之區域 C)之 TEM 明視野、SADP 以及 $(100)_{\kappa'}$ 暗視野影像。由圖 15(d)-2 所示之 SADP 可以看出，在此區域中主要存在有 AlN、 κ' -碳化物 $[(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}_x]$ 、以及 γ -相

基地。其中 AlN 與 γ -相基地之晶向關係，為面心立方對面心立方，且 $(110)_{\text{AlN}} // (110)_{\gamma}$ 、 $[001]_{\text{AlN}} // [001]_{\gamma}$ 。圖 15(d)-3 則顯示氮化處理後， κ' -碳化物的平均大小已成長至 20-30 nm。圖 15(e)顯示合金在氮化後，材料之微硬度 (microhardness) 隨氮化層深度變化之情形，可以看出氮化後表面的硬度極高，可達 1753 Hv，而後往心部逐漸遞減，直達到 $\gamma + \kappa'$ -碳化物的硬度為止。拉伸試驗之 UTS、YS 和 El 分別為 1512 MPa、1402 MPa 及 30.5%，其結果與本發明合金於 450 °C 進行 12 小時時效(未氮化處理者相當)。圖 15(f)顯示合金經氮化處理後拉伸試驗斷面之 SEM 影像，可以看出：(1)在氮化層中，僅發現有少數的小孔洞(micro-voids)存在，但這些小孔洞並沒有傳遞的跡象，顯示氮化層雖然具有極高的硬度，但仍能維持相當的延性；(2)在 $\gamma + \kappa'$ -碳化物的基地中，斷裂面有高密度的漣漪狀波紋，顯示其仍維持與時效處理一樣相當優異的延展性；(3)也許最令人驚訝的是，即使已受相當大的拉伸變形，氮化層與基地間的界面，並無明顯任何裂縫存在的跡象。此可能是因為氮化層中之 AlN 以及 Fe_4N 與 γ 基地一樣，均具有高延展性之 FCC 晶體結構所致。

圖 15(g)顯示本發明合金氮化處理後在 3.5%NaCl 溶液中之典型的腐蝕極化曲線。圖中曲線(a)為未經氮化前該合金在 SHT 淬火狀態下之極化曲線；曲線(b)則是該合金在經 450 °C，12 小時之離子氮化後，所呈現的極化曲線。比較二者，可以明顯看出經離子氮化的合金，因表面有一層約 10 μm 以上之 AlN 以及 AlN+ Fe_4N 氮化層，因此有明顯之鈍化區(passivation region)，且腐蝕電位和孔蝕電位也分別由 $E_{\text{corr}} = -780\text{mV}$ 與 $E_{\text{pp}} = -520\text{mV}$ (未氮化處理)改善至 $E_{\text{corr}} = +170\text{mV}$ 與 $E_{\text{pp}} = +2160\text{mV}$ (離子氮化處理後)，顯示耐腐蝕性大幅提升。這裡值得特別一提的是：本發明合金淬火後，直接在 450 °C 進行 12 小時氮化，所獲得之結果與工業上最常用於需高強度和高耐腐蝕環境之 AISI 410 麻田散鐵不銹鋼以及 17-4PH 析出硬化型不銹鋼經沃斯田鐵化、淬火、回火(或時效)和氮化處理後比較，本發明合金氮化處理後，在機械強度、延展性、氮化表面硬度和在 3.5%wt.%NaCl 溶液之抗腐蝕性等均遠優於這些工業化不銹鋼。詳細比較請見圖 16。

【實施例五】

本發明 Fe-30.5wt.%Mn-8.68wt.%Al-1.80wt.%C 合金淬火後，直接置入含 65%N₂+35%H₂ 混合氣體、壓力 1 torr 之離子氮化腔體中，於 500 °C 進行 8 小時氮化處理。氮化處理後之合金剖面 SEM 影像，如圖 17(a)所示。由 SEM 影像可看出，本發明之合金於此氮化條件下，氮化層之厚度約可達 40 μm。此氮化層厚度比在 450 °C，12 小時氮化後之氮化層厚度(約 10 μm)大甚多。

為了瞭解氮化層之結構，我們進行了 X-ray 繞射實驗分析。圖 17(b)為 500 °C 8 小時離子氮化後之 X-ray 繞射圖。由圖 17(b)中可發現除了原本基材 γ 相之 (111)、(200)、(222)繞射峰之外，亦有 FCC 結構之 AlN(111)、(200)和(220)繞射峰，以及亦具 FCC 結構 Fe₄N 之(111)、(200)和(220)繞射峰。由繞射峰強度，可發現 AlN 繞射峰強度遠高於 Fe₄N 繞射峰強度，由此可知，氮化層大部份為 AlN 與較少量之 Fe₄N 所組成。圖 17(c)為合金氮化後，微硬度隨氮化後深度變化之情形，氮化層的表面硬度為 1860 Hv，而後往心部逐漸遞減，直到約 40μm 後微硬度值遞減至 550 Hv，此結果與 SEM 所觀察得到之氮化層厚度相符。

本發明合金於 500 °C 8 小時氮化處理後之表面硬度略高於 450 °C 12 小時氮化處理後之硬度。氮化後合金拉伸試驗之 UTS、YS 和 El 分別為 1388 MPa、1286 MPa 和 33.6%，其結果與本發明合金於 500 °C 進行 8 小時時效(未氮化處理)相當。圖 17(d)為合金經氮化處理後拉伸試驗斷裂面之 SEM 影像，可以觀察到在氮化層中並無明顯之孔洞或空孔，且有微弱滑移帶。尤其，在氮化層與基地間的界面，無任何明顯裂縫存在的跡象。此現象與氮化層是由 AlN(FCC)和少量 Fe₄N(FCC)組成有密切相關。因 AlN、Fe₄N 和 γ 基地均為相同具有高延展性之 FCC 結構。此結果與 450 °C 12 小時氮化後進行拉伸試驗斷裂後之結果相似。圖 17(e)為本發明合金氮化處理後在 3.5%NaCl 溶液中之典型腐蝕極化曲線。圖中曲線(a)為未氮化前(合金在淬火狀態下)之極化曲線；曲線(b)為該合金經 500 °C 8 小時之離子氮化後，所呈現的極化曲線。由圖中可觀察到，氮化後之合金具有明顯之鈍化區產生，其腐蝕電位與孔蝕電位分別可

達 $E_{\text{corr}} = +140\text{mV}$ 和 $E_{\text{pp}} = +2310\text{mV}$ 。與 450°C 12 小時氮化後結果相似，氮化後可大幅改善本發明合金在 3.5%NaCl 溶液中之抗腐蝕能力。相較於 450°C 12 小時氮化後結果 $E_{\text{corr}} = +170\text{mV}$ 和 $E_{\text{pp}} = +2160\text{mV}$ ，其 500°C 8 小時 ($E_{\text{pp}} = +2310$) 更進一步獲得提升，其原因可能是 500°C 8 小時氮化處理後之氮化層厚度較 450°C 12 小時厚甚多所致。這裡值得特別一提的是：本發明合金淬火後，直接在 500°C 進行 8 小時氮化處理後，其機械強度、延展性、氮化表面硬度和在 3.5%NaCl 溶液之抗腐蝕性，均遠優於工業上最常用於需高強度和高耐腐蝕環境，且經最佳離子氮化後之 AISI 410 以及 17PH 不銹鋼。詳細比較請見圖 16。

【實施例六】

圖 18(a)為本發明 Fe-28.5wt.%Mn-7.86wt.%Al-1.85wt.%C 合金於淬火後，直接置入一含 60% NH_3 +40% N_2 混合氣體之氣體氮化腔體中，於 550°C 進行 4 小時氣體氮化後，所得合金剖面之 SEM 影像。由 SEM 影像可看出，本發明之合金於此條件氣體氮化後，氮化層之厚度約為 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。圖 18(b)為 550°C 4 小時氣體氮化後之 X-ray 繞射圖。由圖 18(b)中可發現除了原本基材 γ 相之(111)、(200)和(220)繞射峰之外，亦有 FCC 結構之 AlN 和 Fe_4N 之(111)、(200)和(220)繞射峰。由繞射峰強度中，可發現 AlN 繞射峰強度遠高於 Fe_4N 繞射峰強度，由此可知，氮化層大部份為 AlN 與較少量之 Fe_4N 所組成，此結果與 500°C 8 小時離子氮化之氮化層結構相似。圖 18(c)為合金氮化後，微硬度隨氮化後深度變化之情形，氮化層的表面硬度為 1514 Hv ，而後往心部逐漸遞減，直到約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 後微硬度值遞減至 530 Hv ，而後保持大約等值之微硬度值。

本發明合金於 550°C 4 小時氣體氮化處理後之表面硬度略低於 450°C 12 小時與 500°C 8 小時離子氮化處理後之表面硬度。氣體氮化後拉伸試驗之 UTS、YS 和 El 分別為 1363 MPa 、 1218 MPa 和 33.5%，其結果與本發明合金於 550°C 進行 4 小時時效(未氮化處理)相當。圖 18(d)為合金經氣體氮化處理後

拉伸試驗斷面之 SEM 影像，可以觀察到在氮化層中並無明顯之孔洞或空孔、有微弱滑移帶且在氮化層與基地間的界面無任何明顯裂縫存在。上述之結果與 450 °C 12 小時和 500 °C 8 小時離子氮化後進行拉伸試驗之結果相似。

圖 18(e)為本發明合金經氣體氮化處理後在 3.5%NaCl 溶液中之典型腐蝕極化曲線。圖中曲線(a)為該合金在淬火狀態下(未氮化處理)之極化曲線；曲線(b)為該合金經 550 °C 4 小時之氣體氮化後，所呈現的極化曲線。由圖中可觀察到，氣體氮化後合金具有明顯之鈍化區產生，其腐蝕電位與孔蝕電位分別為 $E_{\text{corr}} = +200\text{mV}$ 和 $E_{\text{pp}} = +2760\text{mV}$ 。與 450 °C 和 500 °C 離子氮化後結果相似，氮化層可大幅改善本發明合金在 3.5%NaCl 溶液中之抗腐蝕能力，而且與 450 °C 12 小時和 500 °C 8 小時離子氮化後結果相比(450 °C : $E_{\text{corr}} = +170\text{mV}$ 和 $E_{\text{pp}} = +2160\text{mV}$; 500 °C : $E_{\text{corr}} = +140\text{mV}$ 和 $E_{\text{pp}} = +2310\text{mV}$)，550 °C 4 小時氣體氮化之 E_{corr} 與 E_{pp} 均稍優於 450 °C 和 500 °C 離子氮化的結果。詳細比較請見圖 16。

以上為本案所舉之實施例，僅為便於說明而設，當不能以此限制本案之意義，即大凡依所列申請專利範圍所為之各種變換設計，均應包含在本案之專利範圍中。

【圖式簡單說明】

圖 1. Fe-29wt.%Mn-9.8wt.%Al-xwt.%C ($x=1.35, 1.45, 1.58, 1.71, 1.82, 1.95, 2.05$)

合金在淬火狀態下，X-光繞射之(200) γ 布拉格反射(Bragg reflection)峰。

圖 2. Fe-29wt.%Mn-9.8wt.%Al-xwt.%C 合金在淬火狀態下，TEM 照片 2(a)(hkl :

γ)及 2(b)-1 至 2(g)-1 分別表示 C: 1.35, 1.45, 1.58, 1.71, 1.82, 1.95 和 2.05

wt.%合金之 SADP(hkl : γ , hkl : κ' -碳化物)，其晶帶軸(zone axis)為[001]，

2(b)-2 至 2(g)-2 分別表示 C: 1.45, 1.58, 1.71, 1.82, 1.95 和 2.05wt.%合金之

(100) κ' 暗視野影像。

圖 3. Fe-27.5wt.%Mn-7.82wt.%Al-2.08wt.%C 合金在淬火狀態下，TEM 照片。

(a)明視野影像，(b)-(c)分別為上、下兩個晶粒之(100) κ' 暗視野影像。

圖 4. Fe-29.3wt.%Mn-9.06wt.%Al-2.21wt.%C 合金在淬火狀態下，TEM 照片。

(a)明視野影像，(b)-(c)分別為上、下兩個晶粒之(100) κ' 暗視野影像。

圖 5. Fe-28.1wt.%Mn-9.02wt.%Al-6.46wt.%Cr-1.75wt.%C 合金在淬火狀態下，(a)

光學顯微鏡照片，(b)TEM 明視野影像，(c)取自晶界上粗大析出物之 EDS。

圖 6. Fe-26.9wt.%Mn-8.52wt.%Al-2.02wt.%Ti-1.85wt.%C 合金在淬火狀態下，

(a)TEM 明視野影像，(b)取自晶界上粗大析出物之 EDS。

圖 7. Fe-28.3wt.%Mn-9.12wt.%Al-1.05wt.%Mo-1.69wt.%C 合金淬火後於 500°C

時效 8 小時，(a)TEM 明視野影像，(b)取自晶界上粗大析出物之 EDS。

圖 8. Fe-29.1wt.%Mn-9.22wt.%Al-0.80wt.%Si-1.85wt.%C 合金在淬火狀態下，

(a)TEM 明視野影像，(b)-(c)分別為取自晶界上粗大析出物之 TEM

SADP(hkl : $D0_3$ 相)及 EDS。

圖 9. 舉列一些本發明合金，比較用合金及先前技藝揭示合金之合金元素組成

及其相關顯微結構特性之比較表。

圖 10. 本發明合金與鐵-錳-鋁-碳合金系統之先前公開技藝(包括專利和研究文

獻)之合金成份組成比較表。

圖 11. Fe-27.6wt.%Mn-9.06wt.%Al-1.96wt.%C 合金經 1200°C，2 小時固溶化熱

處理後淬火至室溫水中，(a)TEM(100) κ' 暗視野影像，(b)-(c)分別為拉伸斷裂後自由表面和斷裂面之 SEM 影像。

圖 12. Fe-28.6wt.%Mn-9.84wt.%Al-2.05wt.%C 合金淬火後在 450 時效處理，(a)-1~(a)-2 分別表示時效 6 小時 TEM 明視野影像和(100) κ' 暗視野影像。(b)-1~(b)-2 分別表示時效 9 小時 SEM 影像及拉伸斷裂後自由表面之 SEM 表面形貌影像。(b)-3~(b)-4 分別表示時效 12 小時 SEM 影像及拉伸斷裂後自由表面之 SEM 表面形貌影像。

圖 13.本發明 Fe-28.6wt.%Mn-9.84wt.%Al-2.05wt.%C 及 Fe-29.0wt.%Mn-9.76wt.%Al-1.82wt.%C 合金在淬火狀態下和經 450°C, 500°C 和 550°C 時效處理後與習知公開揭露的 Fe-Mn-Al-C 合金系統之拉伸機械性質比較表。

圖 14. Fe-29.0wt.%Mn-9.76wt.%Al-1.82wt.%C 合金淬火後在 550°C 時效，(a)時效 4 小時 SEM 影像，(b)-1~(b)-3 分別表示時效 5 小時 TEM 明視野影像，取自晶界上粗大析出物 TEM SADP(hkl : γ , hkl : κ -碳化物)及 EDS，(c)時效 6 小時 TEM 明視野影像。

圖 15. Fe-28.6wt.%Mn-9.26wt.%Al-1.98wt.%C 合金淬火後直接置入含 50%N₂+50%H₂ 混合氣體、壓力 4 torr 之離子氮化腔體內，於 450°C 進行 12 小時氮化處理，(a)剖面 SEM 影像，(b)-1 氮化層 TEM 明視野影像。(b)-2~(b)-4 取自圖(b)-1 中標 I 區域之 SADPs，晶軸分別為 AlN 之[001],[011]和 $[\bar{1}11]$ 。(c)-1~(c)-6 分別表示圖(b)-1 中標 II 區域之 TEM 明視野影像、SADPs(hkl : AlN, hkl : Fe₄N)和 AlN 暗視野影像。其中 SADPs 晶軸分別為 AlN 和 Fe₄N 之[001], [011], $[\bar{1}11]$ 和 $[\bar{2}11]$ 。(d)-1~(d)-3 分別表示圖(a)中標 C 區域之 TEM 明視野影像、SADP (AlN, γ 和 κ' 晶軸均為[001]； hkl : γ , hkl : κ' -碳化物，箭頭所指:AlN)和(100) κ' 暗視野影像。(e)表面微硬度隨氮化層深度變化圖。(f)拉伸斷裂後；斷裂面 SEM 影像。(g)在淬火狀態(未氮化)和氮化後在 3.5%NaCl 溶液中腐蝕極化曲線。

圖 16. 一些本發明合金和商業化 AISI 304, 316, 410 和 17-4PH 不銹鋼、未氮

化及氮化後機械性質、在 3.5%NaCl 溶液中抗腐蝕性和表面硬度之比較表。

圖 17. Fe-30.5wt.%Mn-8.68wt.%Al-1.80wt.%C 合金淬火後直接置入含 65%N₂+35%H₂ 混合氣體、壓力 1 torr 之離子氮化腔體內，於 500°C 進行 8 小時氮化處理，(a)剖面 SEM 影像，(b)X-光繞射圖，(c)表面微硬度隨氮化層深度變化圖，(d)拉伸斷裂後，斷裂面 SEM 影像。(e)在淬火狀態(未氮化)和氮化後在 3.5%NaCl 溶液中腐蝕極化曲線。

圖 18. Fe-28.5wt.%Mn-7.86wt.%Al-1.85wt.%C 合金淬火後直接置入含 60%NH₃+40%N₂ 混合氣體之氣體氮化腔體內，於 550°C 進行 4 小時氮化處理，(a)剖面 SEM 影像，(b)X-光繞射圖，(c)表面微硬度隨氮化層深度變化圖，(d)拉伸斷裂後，斷裂面 SEM 影像。(e)在淬火狀態(未氮化)和氮化後在 3.5%NaCl 溶液中腐蝕極化曲線。

七、申請專利範圍：

1. 一種鐵錳鋁碳合金，係包含有 23~34wt.% 錳(Mn)、6~12wt.% 鋁(Al)、1.4~2.2wt.% 碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之合金材料。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鐵錳鋁碳合金，該合金經在 980°C~1200°C 進行固溶化處理後淬火，所得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成。
3. 一種鐵錳鋁碳合金，係包含有 25~32wt.% 錳(Mn)、7.0~10.5wt.% 鋁(Al)、1.6~2.1wt.% 碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之合金材料。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之鐵錳鋁碳合金，該合金經在 980°C~1200°C 進行固溶化處理後淬火，所得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成。
5. 一種具高強度以及高延展性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，係包含有：
 - (1). 將包含有 23~34wt.% 錳(Mn)、6~12wt.% 鋁(Al)、1.4~2.2wt.% 碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之材料經一熔煉技術手段，以形成一合金材料；及
 - (2). 該合金材料在 980 °C~1200 °C 進行固溶化處理後淬火，以得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理後

之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成；及

(3).將該淬火後之合金，於 450 °C~550 °C 溫度間進行時效(aging)處理。

6. 一種具高強度以及高延展性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，係包含有：

(1).將包含有 25~32wt.%錳(Mn)、7.0~10.5wt.%鋁(Al)、1.6~2.1wt.%碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之材料經一熔煉技術手段，以形成一合金材料；及

(2).該合金材料在 980 °C~1200 °C 進行固溶化處理後淬火，以得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理後之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成；及

(3).將該淬火後之合金，於 450 °C~550 °C 溫度間進行時效(aging)處理。

7.一種具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，係包含有：

(1).將包含有 23~34wt.%錳(Mn)、6~12wt.%鋁(Al)、1.4~2.2wt.%碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之材料經一熔煉技術手段，以形成一合金材料；及

(2).該合金材料在 980 °C~1200 °C 進行固溶化處理後淬火，以得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理後之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成；及

(3).將該淬火後之合金，置於離子氮化爐中，於 450 °C~550 °C 溫度間進行離子氮化處理。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，其中，離子氮化處理所用的氣體，為含 20~80% 氮氣之氮氣和氬氣的混合氣體，離子氮化爐之氣壓係介於 1~6 torr 之間。

9.如申請專利範圍第 7 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，其中，經離子氮化處理後形成之氮化層主要為 AlN 化合物。

10.一種具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，係包含有：

(1).將包含有 23~34wt.% 錳(Mn)、6~12wt.% 鋁(Al)、1.4~2.2wt.% 碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之材料經一熔煉技術手段，以形成一合金材料；及

(2).該合金材料在 980 °C~1200 °C 進行固溶化處理後淬火，以得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理後之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成；及

(3).將該淬火後之合金，置於氣體氮化爐中，於 450 °C~550 °C 溫度間進行氣體氮化處理。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，其中，氣體氮化處理所用的氣體，為含 20~80% 氮

氣之氮氣和氬氣或氮氣、氮氣和氬氣的混合氣體。

12.如申請專利範圍第 10 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵鋁鋁碳合金之處理方法，其中，經氣體氮化處理後形成之氮化層主要為 AlN 化合物。

13.一種具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵鋁鋁碳合金之處理方法，係包含有：

(1).將包含有 25~32wt.%鋁(Mn)、7.0~10.5wt.%鋁(Al)、1.6~2.1wt.%碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之材料經一熔煉技術手段，以形成一合金材料；及

(2).該合金材料在 980 °C~1200 °C 進行固溶化處理後淬火，以得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理後之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成；及

(3).將該淬火後之合金，置於離子氮化爐中，於 450 °C~550 °C 溫度間進行離子氮化處理。

14.如申請專利範圍第 13 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵鋁鋁碳合金之處理方法，其中，離子氮化處理所用的氣體，為含 20~80%氮氣之氮氣和氬氣的混合氣體，離子氮化爐之氣壓係介於 1~6 torr 之間。

15.如申請專利範圍第 13 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵鋁鋁碳合金之處理方法，其中，經離子氮化處理後形成之氮化層主要為 AlN 化合物。

16. 一種具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，係包含有：

- (1).將包含有 25~32wt.%錳(Mn)、7.0~10.5wt.%鋁(Al)、1.6~2.1wt.%碳(C)及其餘比例為鐵(Fe)之材料經一熔煉技術手段，以形成一合金材料；及
- (2).該合金材料在 980 °C~1200 °C 進行固溶化處理後淬火，以得顯微結構為完全沃斯田鐵相，且在沃斯田鐵相基地內有十分緻密細微奈米尺寸之 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物(κ' -碳化物)；其中 κ' -碳化物係該合金在固溶化處理後之淬火過程中藉由節點分解(spinodal decomposition)相變化機制於沃斯田鐵相基地內形成；及
- (3).將該淬火後之合金，置於氣體氮化爐中，於 450 °C~550 °C 溫度間進行氣體氮化處理。

17.如申請專利範圍第 16 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，其中，氣體氮化處理所用的氣體，為含 20~80%氮氣之氮氣和氮氣或氮氣、氮氣和氫氣的混合氣體。

18.如申請專利範圍第 16 項所述之具高強度、高延展性以及高耐腐蝕性之鐵錳鋁碳合金之處理方法，其中，經氣體氮化處理後形成之氮化層主要為 AlN 化合物。

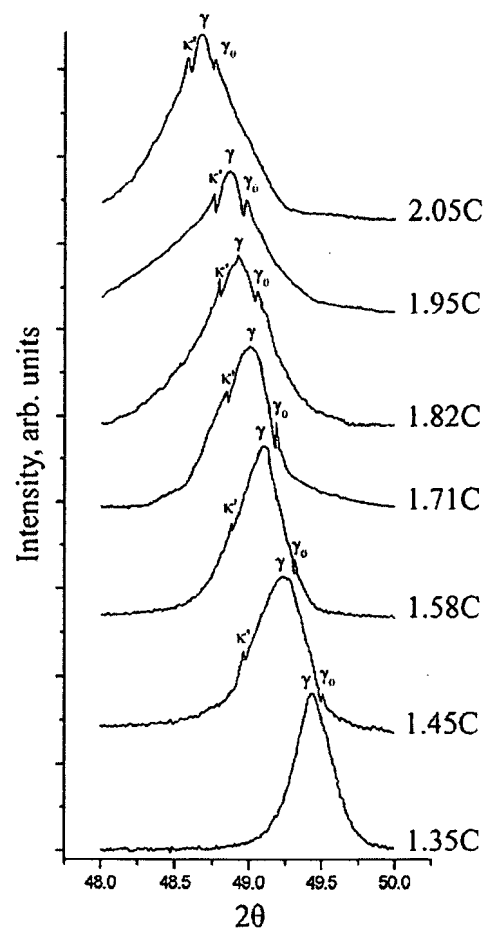


圖 1

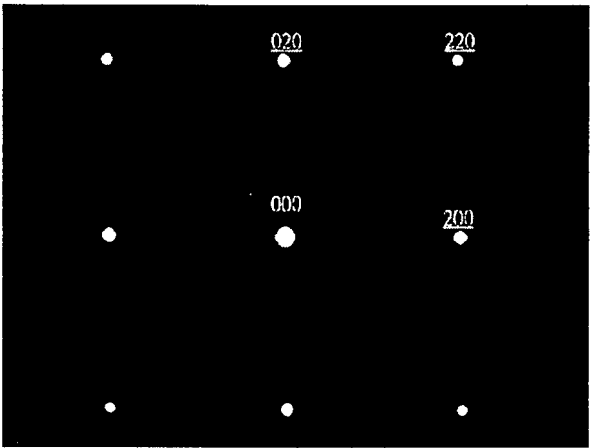


圖 2(a)

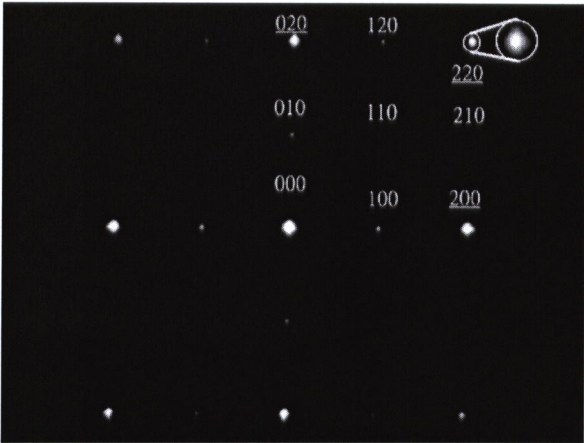


圖 2(b)-1

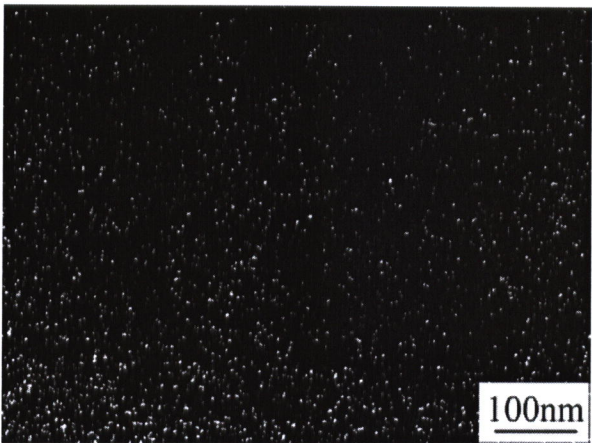


圖 2(b)-2

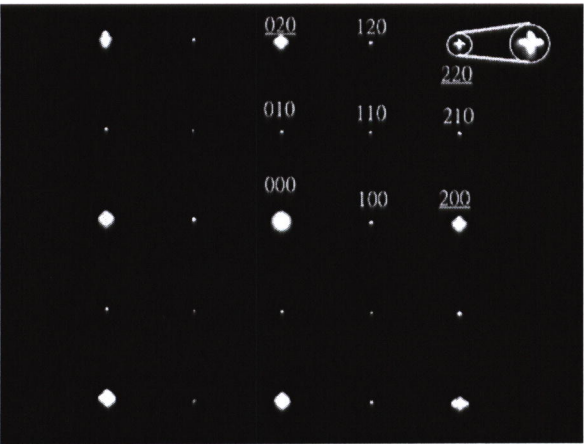


圖 2(c)-1

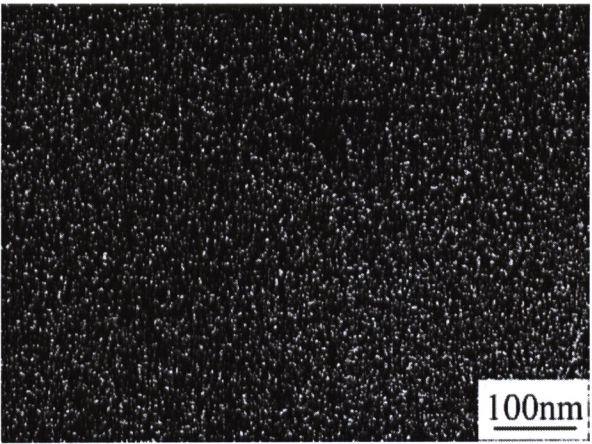


圖 2(c)-2

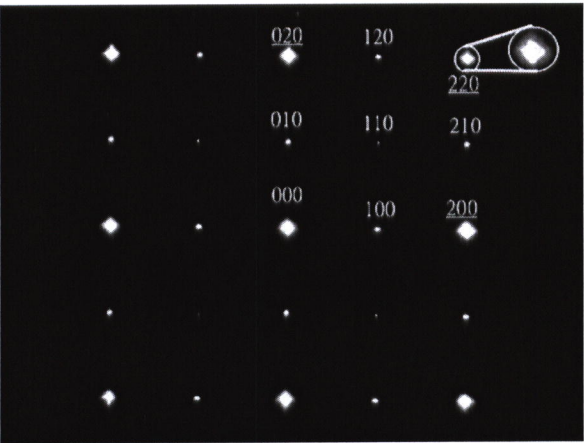


圖 2(d)-1

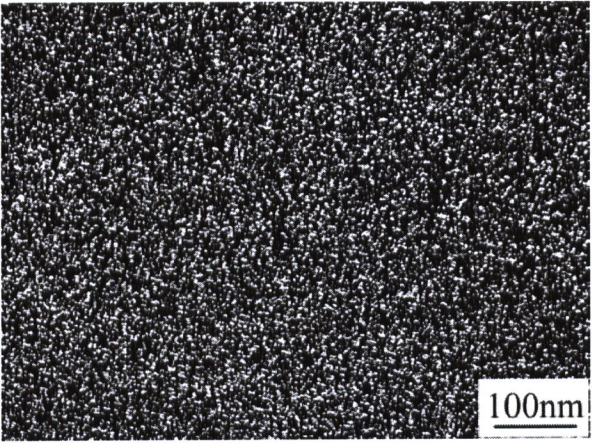


圖 2(d)-2

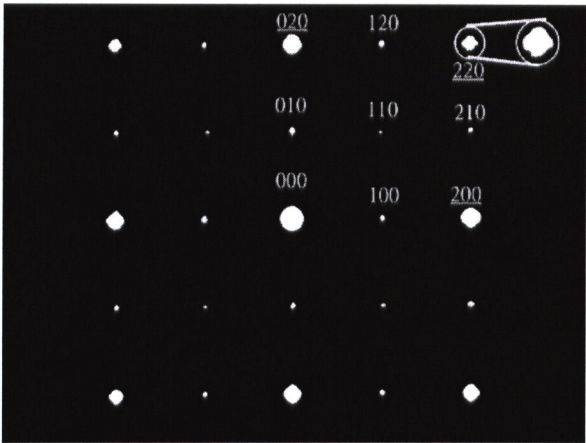


圖 2(e)-1

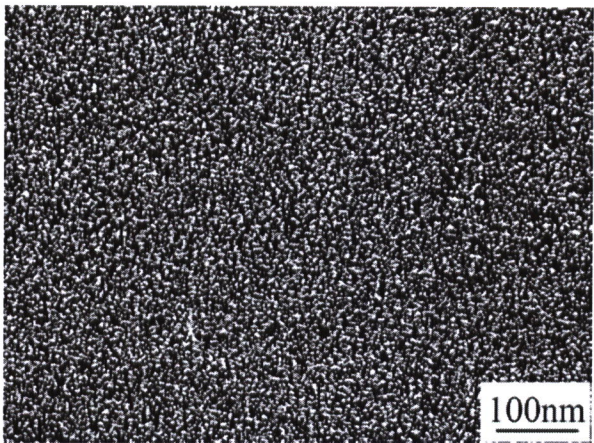


圖 2(e)-2

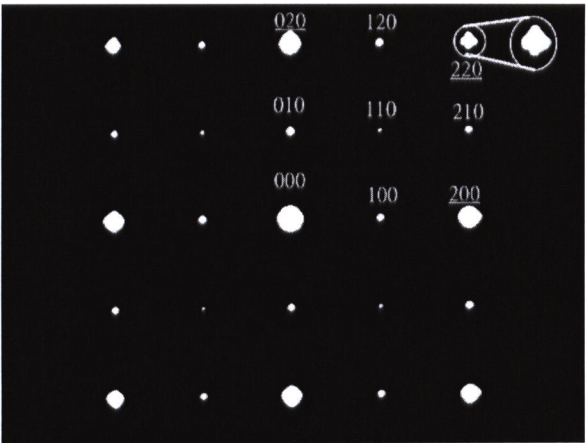


圖 2(f)-1

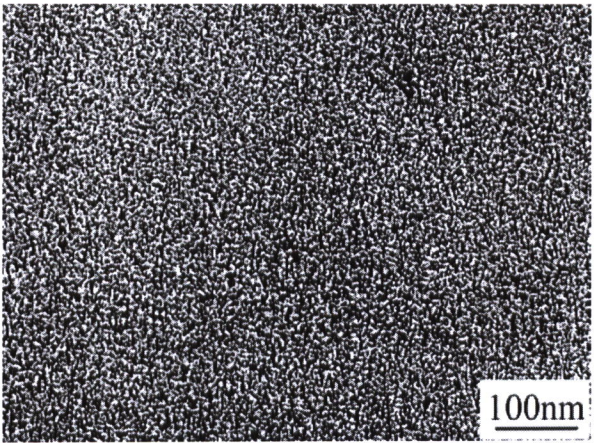


圖 2(f)-2

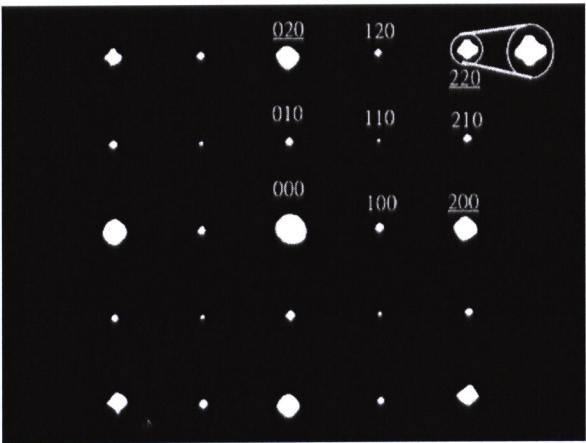


圖 2(g)-1

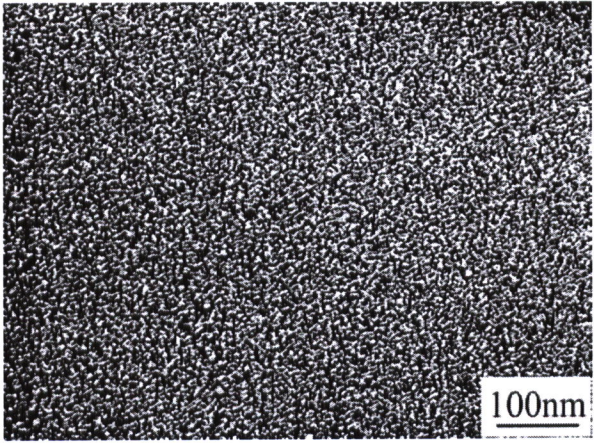


圖 2(g)-2

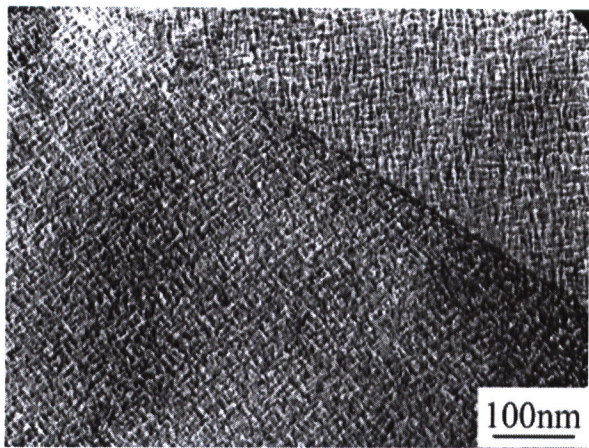


圖 3(a)

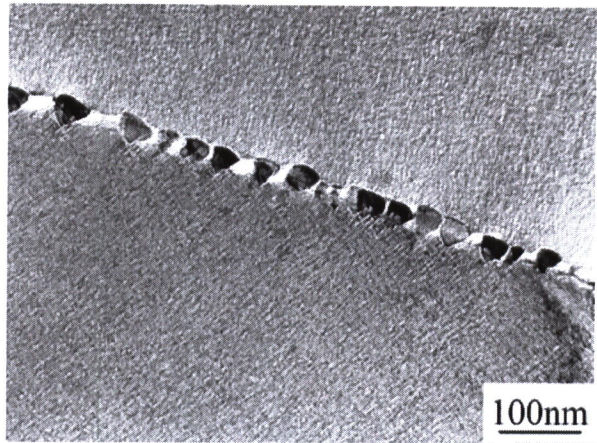


圖 4(a)

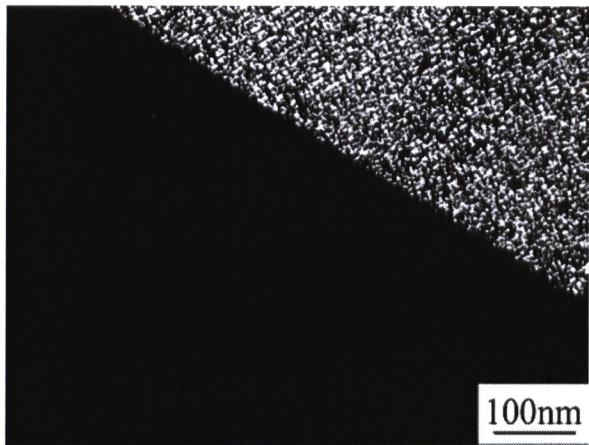


圖 3(b)

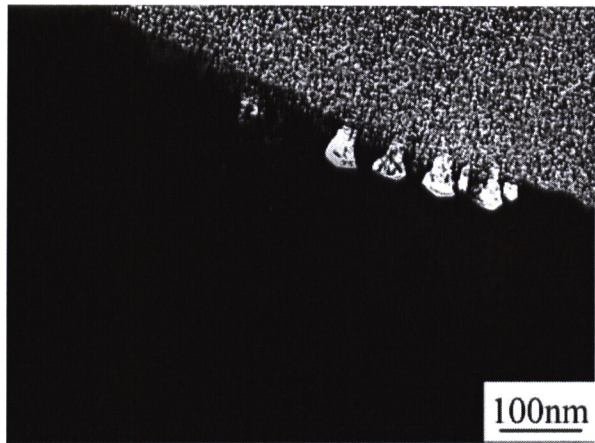


圖 4(b)

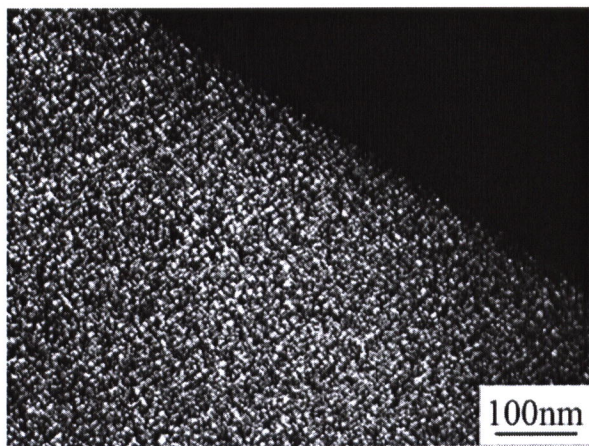


圖 3(c)

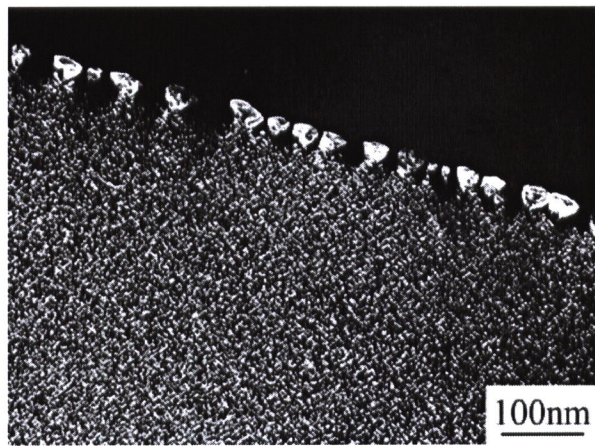


圖 4(c)

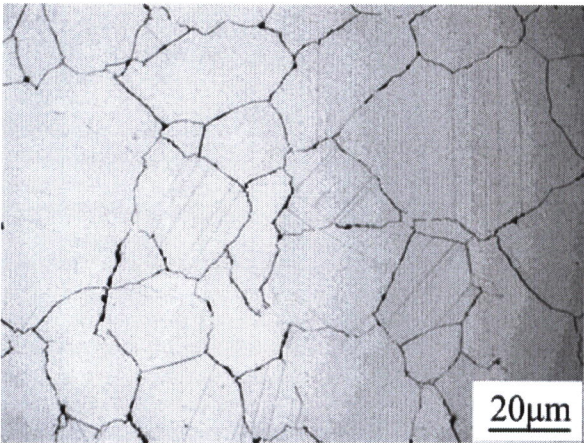


圖 5(a)

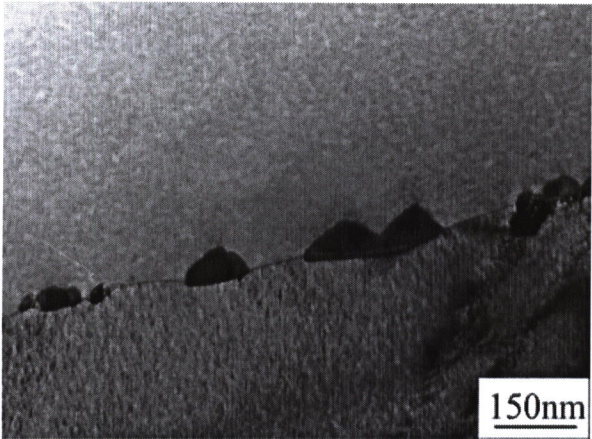


圖 6(a)

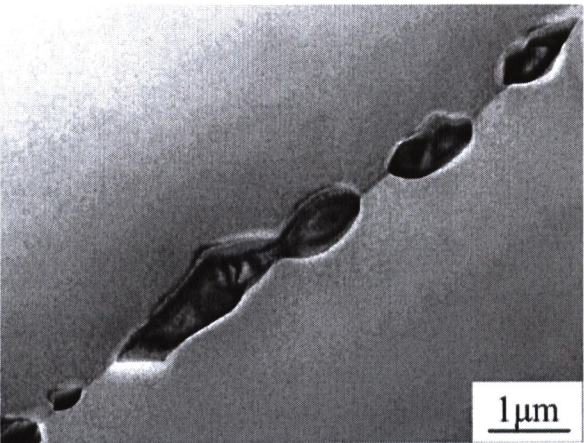


圖 5(b)

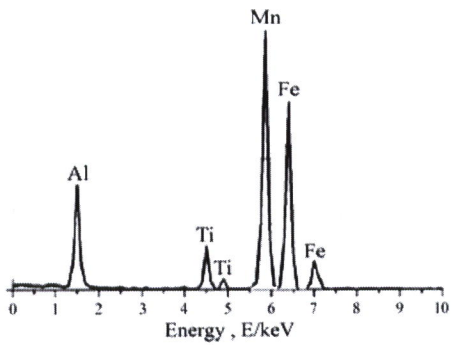


圖 6(b)

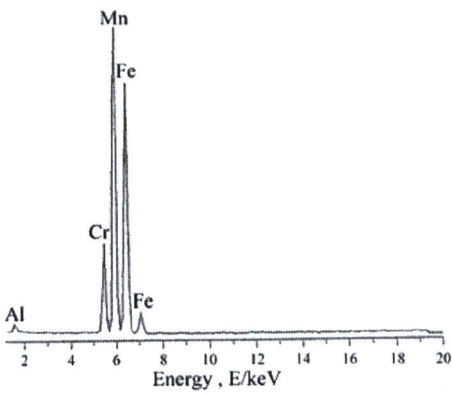


圖 5(c)

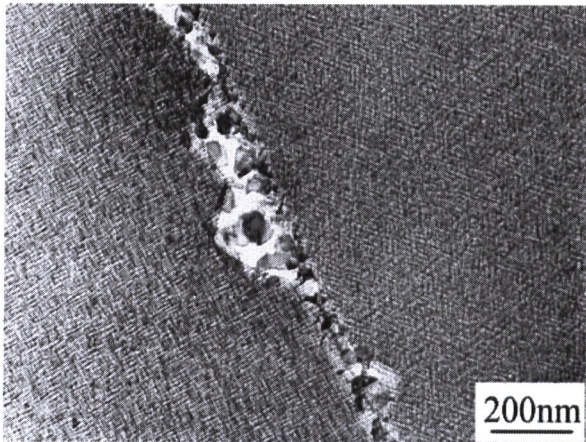


圖 7(a)

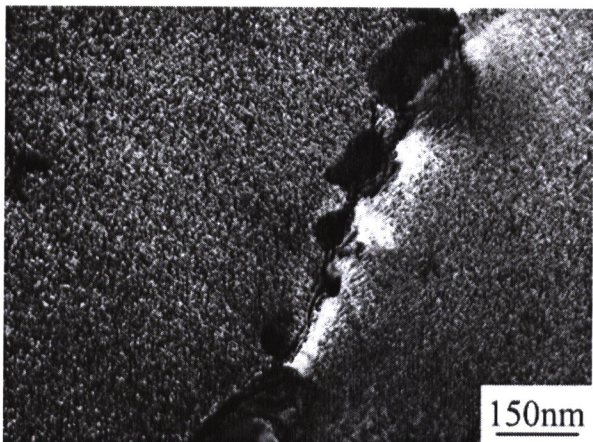


圖 8(a)

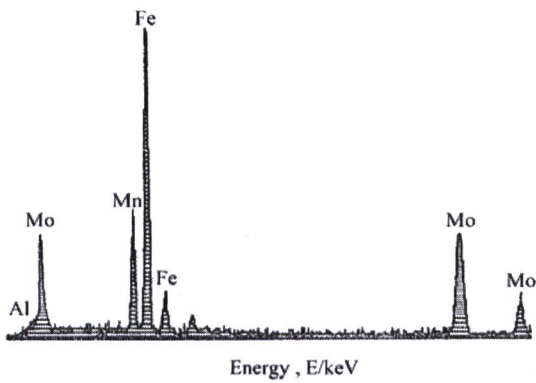


圖 7(b)

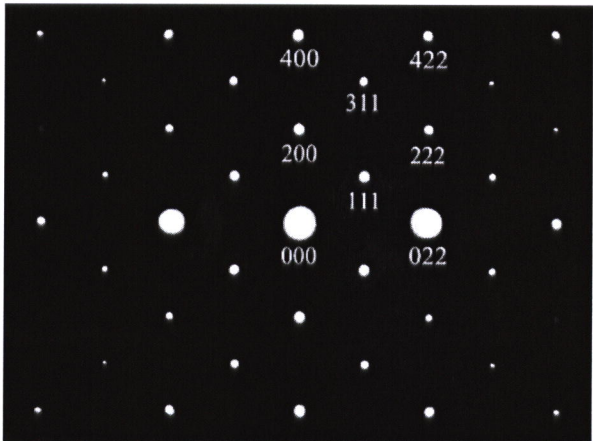


圖 8(b)

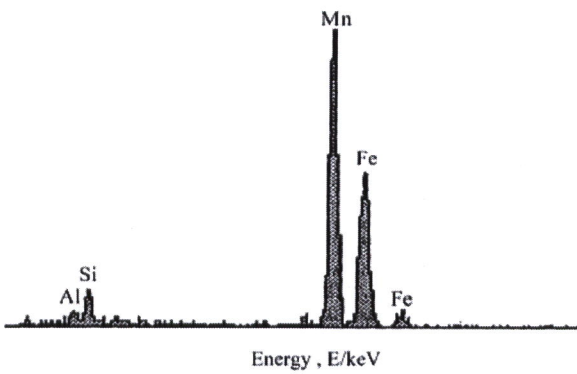


圖 8(c)

合金 編號	合金成份(wt. %)					顯微結構特性
	Fe	Mn	Al	C	其他元素	
1.	Bal.	29.1	9.82	1.45		合金編號 1~22 為本發明合金一些成份範 例。本發明合金經 980°C~1200°C 固溶化熱 處理後，淬火至室溫水或冰水中，其顯微 結構為 γ + κ' -碳化物。奈米尺度緻密細微 κ' - 碳化物乃在淬火過程中藉由結點分解相變 化機制在 γ 基地內形成。依合金成份不 同，在淬火狀態下， κ' -碳化物的大小約為 5.5~13.5 nm。在淬火狀態下，在晶界上無 任何析出物。
2.	Bal.	29.3	9.83	1.58		
3.	Bal.	28.7	9.78	1.71		
4.	Bal.	29.0	9.76	1.82		
5.	Bal.	28.9	9.81	1.95		
6.	Bal.	28.6	9.84	2.05		
7.	Bal.	26.9	8.86	1.76		
8.	Bal.	28.6	9.26	1.98		
9.	Bal.	25.9	9.35	1.62		
10.	Bal.	27.8	6.86	1.92		
11.	Bal.	23.6	8.56	1.78		
12.	Bal.	27.5	7.82	2.08		
13.	Bal.	31.5	6.25	1.69		
14.	Bal.	29.2	8.76	1.43		
15.	Bal.	24.8	8.91	1.56		
16.	Bal.	27.6	9.06	1.96		
17.	Bal.	27.8	10.32	1.78		
18.	Bal.	31.3	8.02	1.83		
19.	Bal.	24.2	10.42	1.48		
20.	Bal.	30.5	8.68	1.80		
21.	Bal.	26.5	6.31	1.75		
22.	Bal.	28.5	7.86	1.85		
23.	Bal.	28.8	9.81	1.35		淬火狀態下為單一 γ 相，無任何析出物。
24.	Bal.	29.5	8.92	1.28		
25.	Bal.	28.2	8.87	2.18		淬火狀態下為 γ +緻細 κ' -碳化物，在 γ 晶界上 有粗大 κ -碳化物。
26.	Bal.	29.3	9.06	2.21		
27.	Bal.	28.9	5.61	1.82		淬火狀態下為單一 γ 相，無任何析出物。
28.	Bal.	27.8	5.12	1.68		
29.	Bal.	29.0	7.66	1.82	Cr:3.28	合金 29~30 合金在淬火狀態下為 γ +緻細 κ' - 碳化物，但在時效後在 γ 晶界上有粗大鉻碳 化物。合金 31~32 在淬火狀態下為 γ +緻細 κ' -碳化物在 γ 晶界上有粗大鉻碳化物。
30.	Bal.	27.8	8.15	1.91	Cr:4.65	
31.	Bal.	28.1	9.02	1.75	Cr:6.46	
32.	Bal.	28.5	8.90	1.65	Cr:7.10	
33.	Bal.	26.9	8.52	1.85	Ti:2.02	淬火狀態下為 γ +緻細 κ' -碳化物，在 γ 晶界上 有粗大鈦碳化物。
34.	Bal.	28.3	9.12	1.69	Ti:1.25	
35.	Bal.	29.1	9.22	1.85	Si:0.80	淬火狀態下為 γ +緻細 κ' -碳化物，在 γ 晶界上有 粗大 DO_3 相。
36.	Bal.	28.3	9.12	1.69	Mo:1.05	淬火狀態下為 γ +緻細 κ' -碳化物，但在時效處理 後，在 γ 晶界上有粗大鉬碳化物。
37.	Bal.	26~34	6~11	0.54~1.3		淬火狀態下為單一 γ 相，無任何析出物。
38.	Bal.	25~31	63~10	0.65~1.1	V:0~0.75, Nb:0~0.6 W:0~0.8, Mo:0~1.5	淬火狀態下為 γ 相及少量(V,Nb)C 碳化物。

附註：合金編號 1 至 22 為本發明合金，23~36 為比較合金，37~38 為先前技藝研究合金。

圖 9

中華民國 (美國)專利		申請專利範圍之成份範圍 (* : 代表此專利合金成份中亦可選擇添加之元素含量)										
公告號	Fe	Mn	Al	C	Cr	Si	Mo	Nb	Ti	Co	Cu	N
本發明	Bal.	23~34	6~12	1.4~2.2								
185568	Bal.	26~28	6.5~8	0.9~1.1	5~6	0.2~1.5	1.0~1.2				0.9~1.1	0.02~0.04
460591 (同US6617050)	Bal.	25~31	6.3~7.8	0.65~0.85	5.5~9	*0.8~1.5	*0.5~1.0		*2.0~5.0			
506845 (同US0082067)	Bal.	28~31.5	7.8~10	0.9~1.1	*5~7	*0.8~1.5			0.35~2.5			
584568 (同US0006007)	Bal.	25~31	7~10	0.9~1.1	5~7	*0.8~1.5	*0.5~1.0					
I235677	Bal.	23~30	6.3~10	0.8~1.05	5~9	*0.6~1.0				0.2~1.0		0.2~0.4
I279448	Bal.	23~33	8.1~9.8	0.6~1.2	3~7.8	0.1~0.5						
US5647922	Bal.	15~35	0.1~6.0	<1.5								至少含以下一種 0.0005~0.04%B, 0.0005~0.050%Ti, 0.0005~0.050%Zr, 0.0005~0.040%Al, 0.0005~0.040%Ce, 0.0005~0.030%Ca
US5431753	Bal.	15~35	0.1~6.0	<1.5	<9.0	<0.6		<1.0	<0.5		<5.0	<0.2
US4968357	Bal.	22~36	4.5~10.5	0.4~1.25								至少含以下一種 0.06~0.50%Ti, 0.02~0.2%Nb 和 0.10~0.40%V
US4875933	Bal.	10~45	4~15	0.01~1.4	0~12	0~2.5	*0.1~3.5	*0.1~3.5	*0.1~3.5		*0.1~3.5	另可含 0.1~3.5%V、W ; 0.1~7.5%Ni ; 0.01~1.0Y, Sc, Ta 和 Hf
FeMnAlC	Bal.	26~34	6~11	0.54~1.3								本發明內容參考文獻(1)~(20)
FeMnAlMC	Bal.	25~31	6.3~10	0.65~1.1								M=(V, Nb, W, Mo), M≤1.75%本發明 明內容參考文獻(21)~(25)
FeMnAlCrC	Bal.	26.5~31	6.85~10	0.69~1.06	2.6~9.56							本發明內容參考文獻(30)~(39)

圖 10

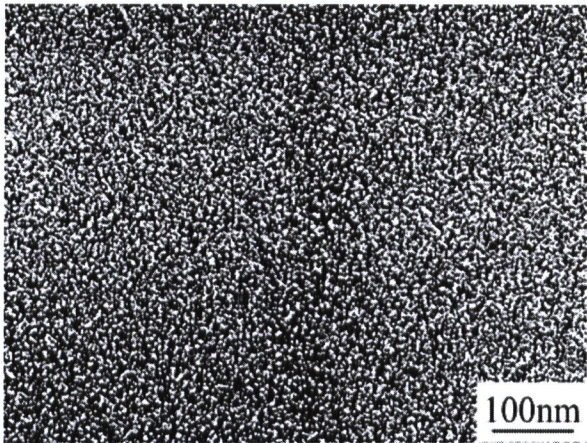


圖 11(a)

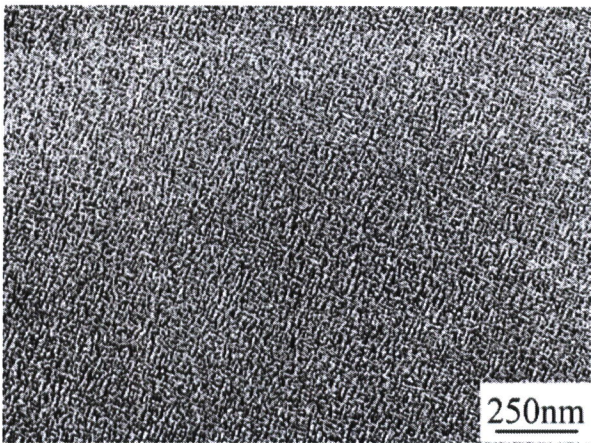


圖 12(a)-1

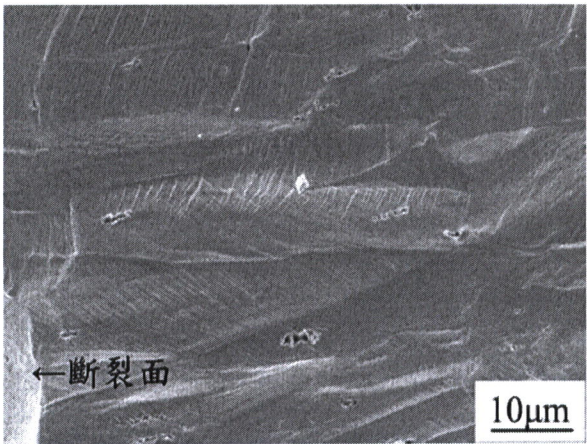


圖 11(b)

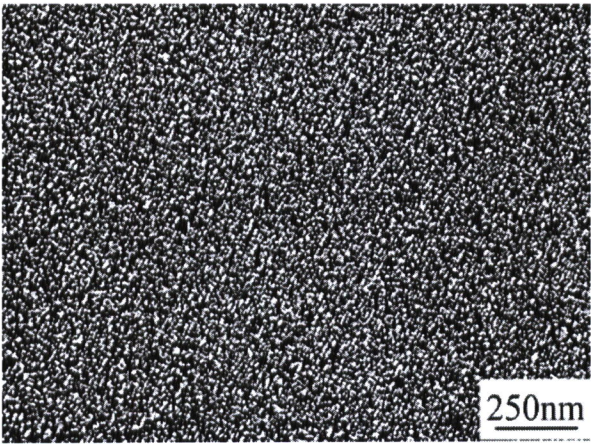


圖 12(a)-2

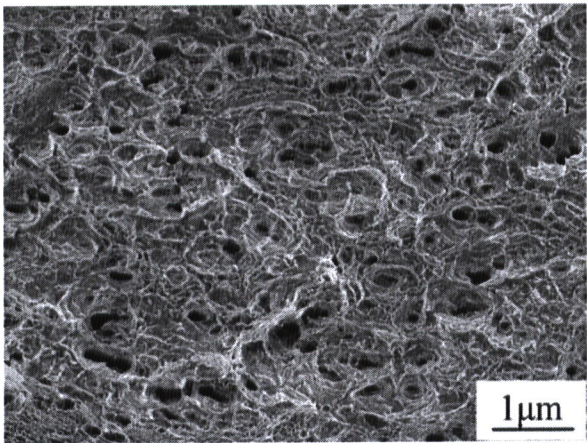


圖 11(c)

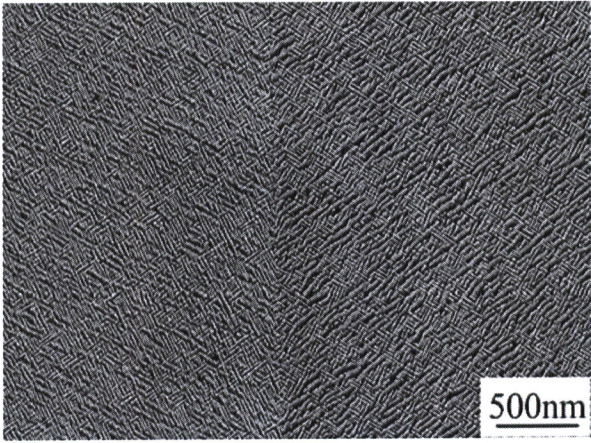


圖 12(b)-1

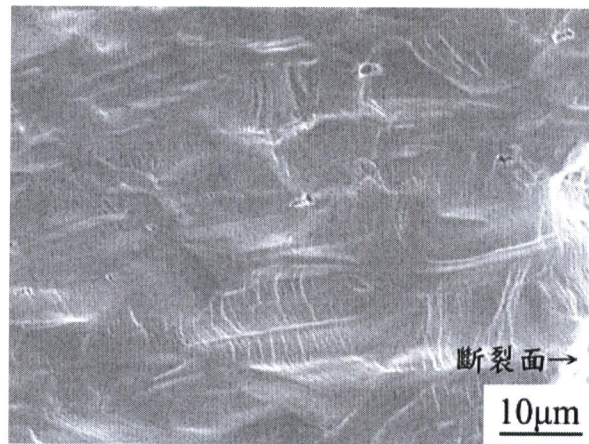


圖 12(b)-2

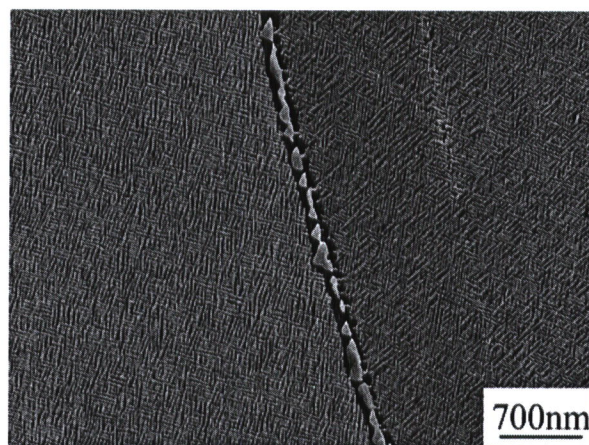


圖 12(b)-3

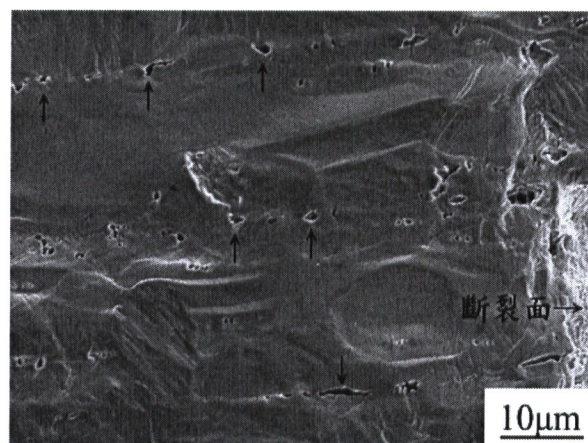


圖 12(b)-4

合金成分 (wt.%)	熱處理條件	機械性質		
		最大抗拉強度(MPa)	降伏強度(MPa)	伸長率(%)
Fe-29.0%Mn-9.76%Al-1.82%C (本發明合金)	固溶熱處理	1082	872	55.3
	450℃時效 9 小時	1487	1383	32.5
	450℃時效 12 小時	1530	1417	28.0
	500℃時效 8 小時	1402	1290	32.2
Fe-28.6%Mn-9.84%Al-2.05%C (本發明合金)	固溶熱處理	1123	912	52.5
	450℃時效 9 小時	1518	1414	30.8
	450℃時效 12 小時	1552	1432	26.3
	500℃時效 8 小時	1438	1312	31.4
Fe-(28~34)%Mn-(6~11)%Al- (0.54~1.3)%C (公開技藝揭露之 Fe-Mn-Al-C 合金)	固溶熱處理	840~993	410~551	72~52
	550℃時效 15~16 小時	1130~1220	890~1080	39~31.5
Fe-(25~31)%Mn-(6.3~10)%Al- (0.6~1.75)%M -(0.65~1.1)%C [公開技藝揭露之 Fe-Mn-Al-M -C 合金, M=(V,Nb, W,Mo)]	固溶熱處理	814~993	423~552	70~50
	550℃時效 15~16 小時	953~1259	910~1094	41~26

圖 13

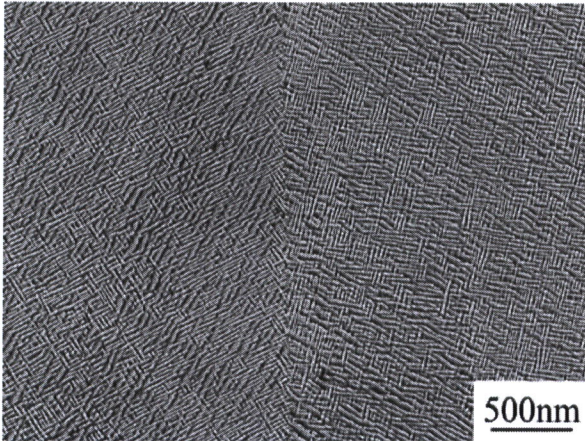


圖 14(a)

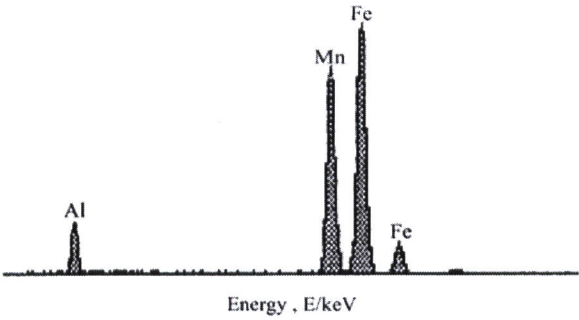


圖 14(b)-3

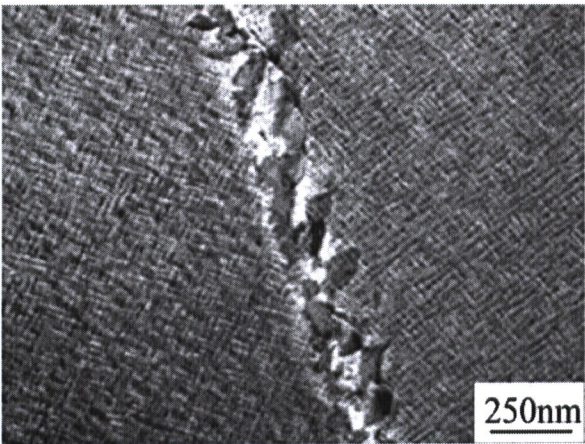


圖 14(b)-1

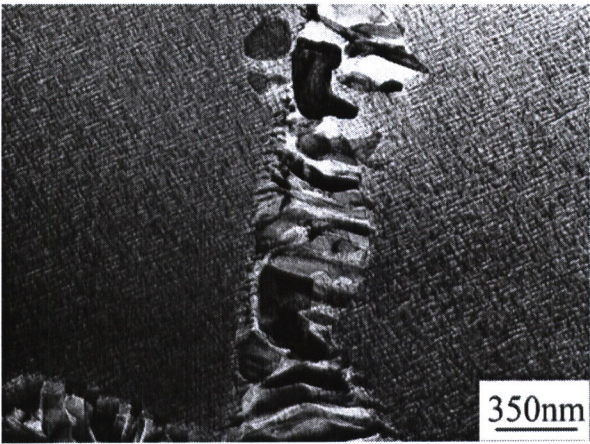


圖 14(c)

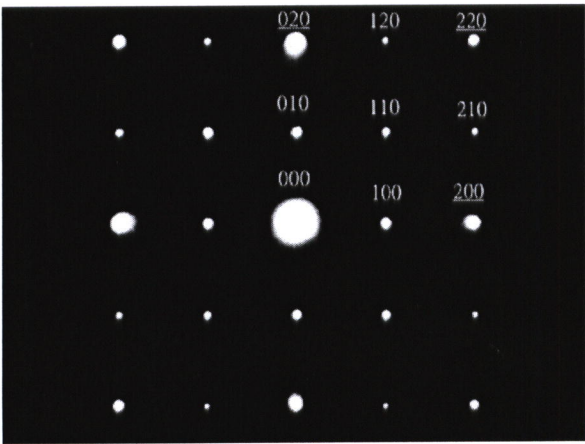


圖 14(b)-2

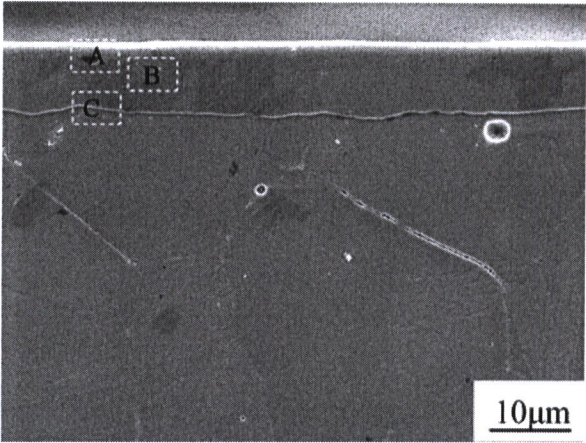


圖 15(a)

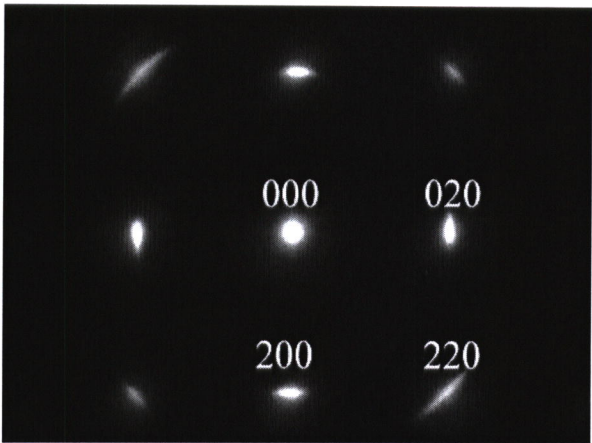


圖 15(b)-2

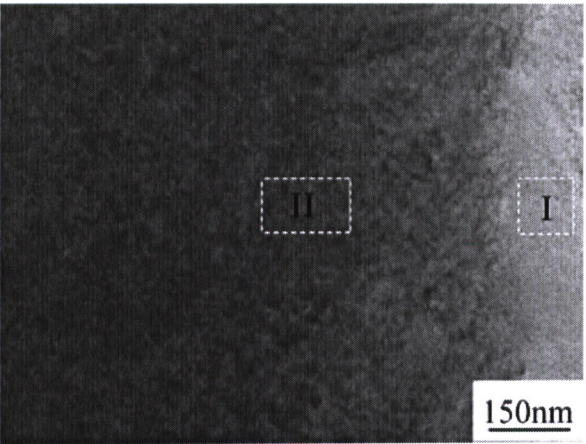


圖 15(b)-1

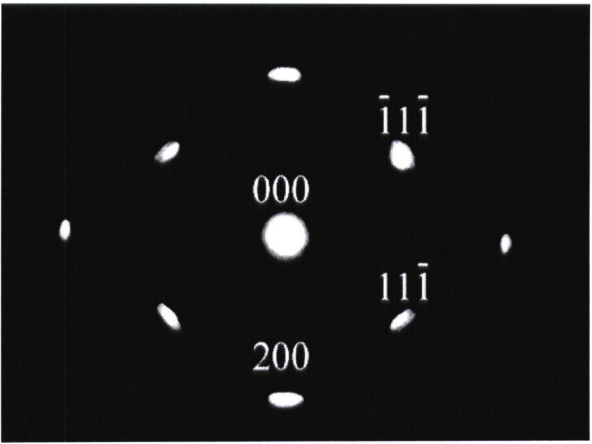


圖 15(b)-3

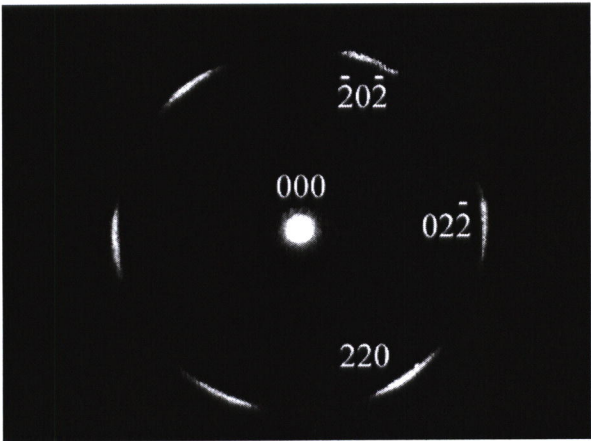


圖 15(b)-4

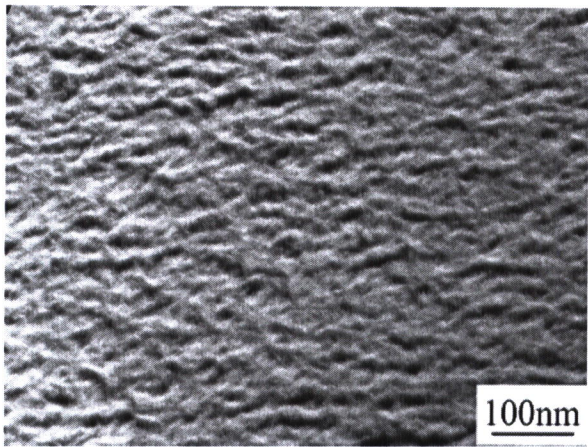


圖 15(c)-1

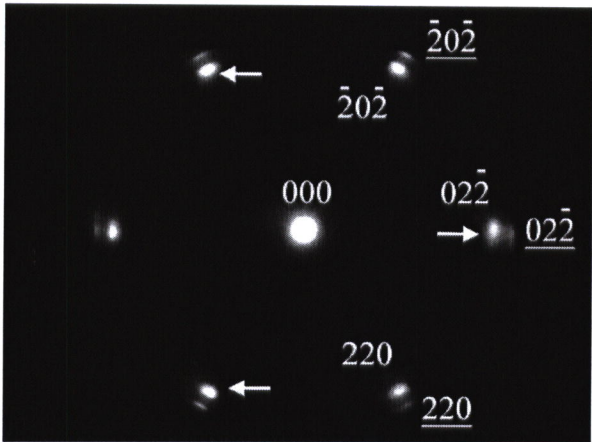


圖 15(c)-4

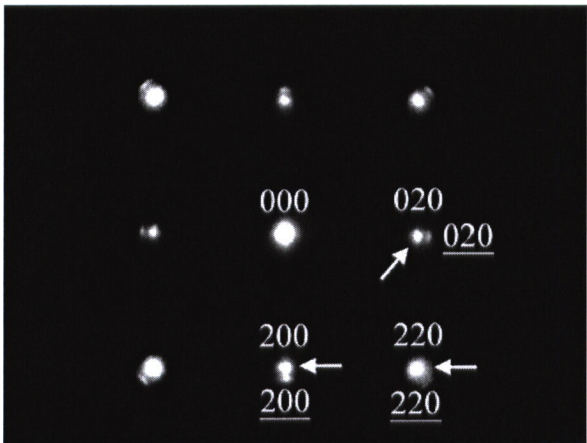


圖 15(c)-2

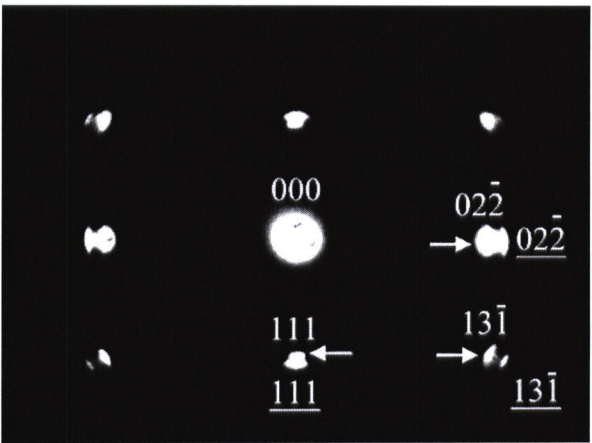


圖 15(c)-5

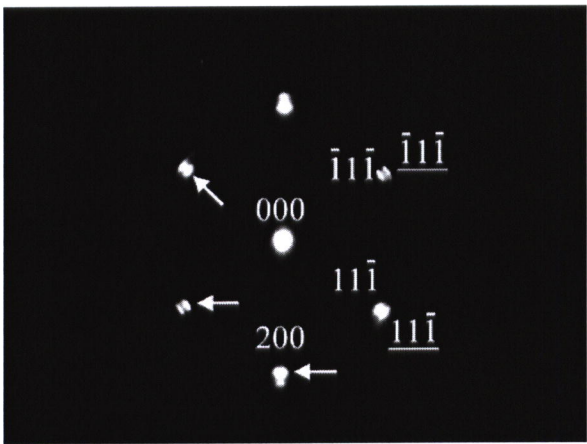


圖 15(c)-3

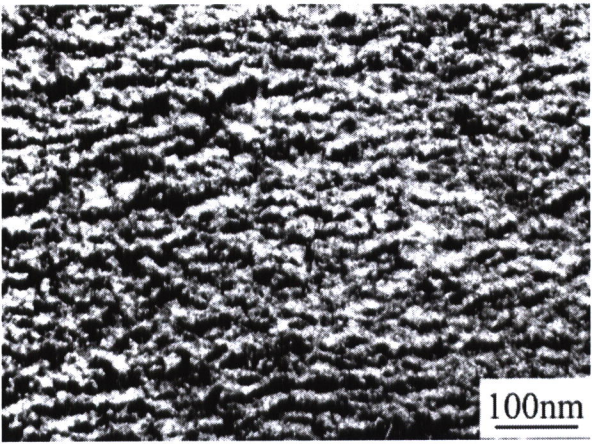


圖 15(c)-6

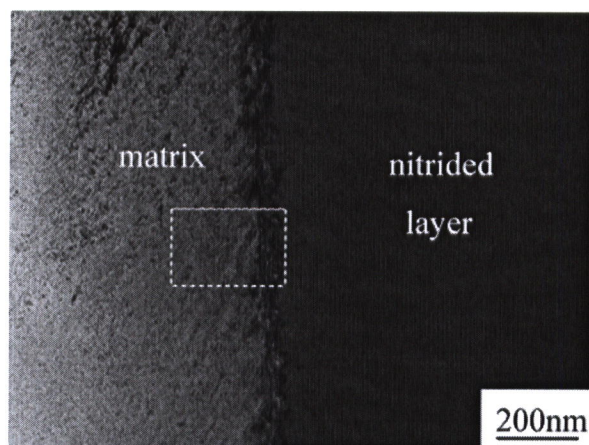


圖 15(d)-1

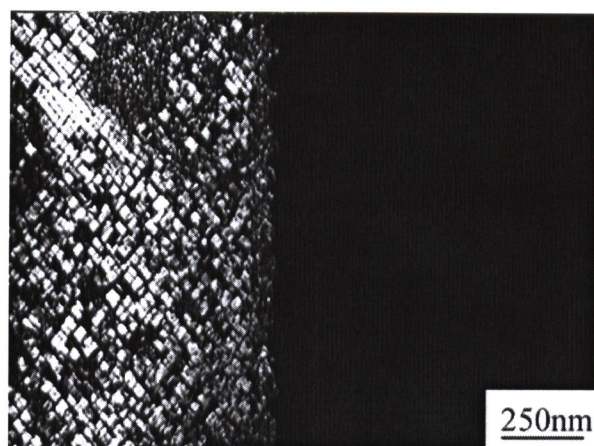


圖 15(d)-3

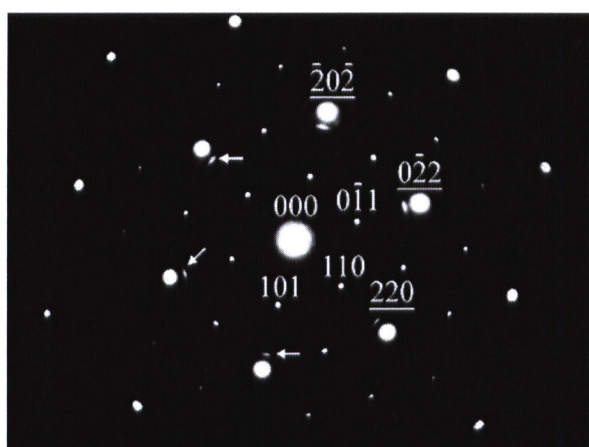


圖 15(d)-2

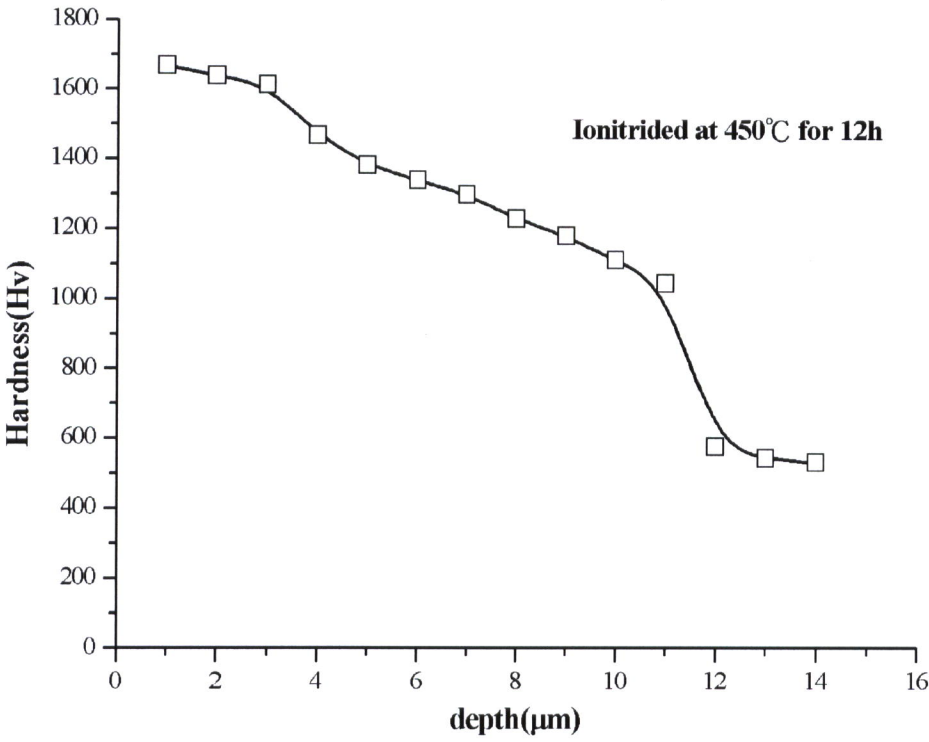


圖 15(e)

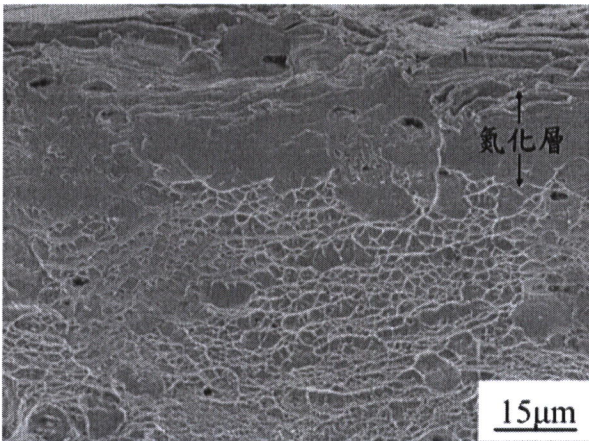


圖 15(f)

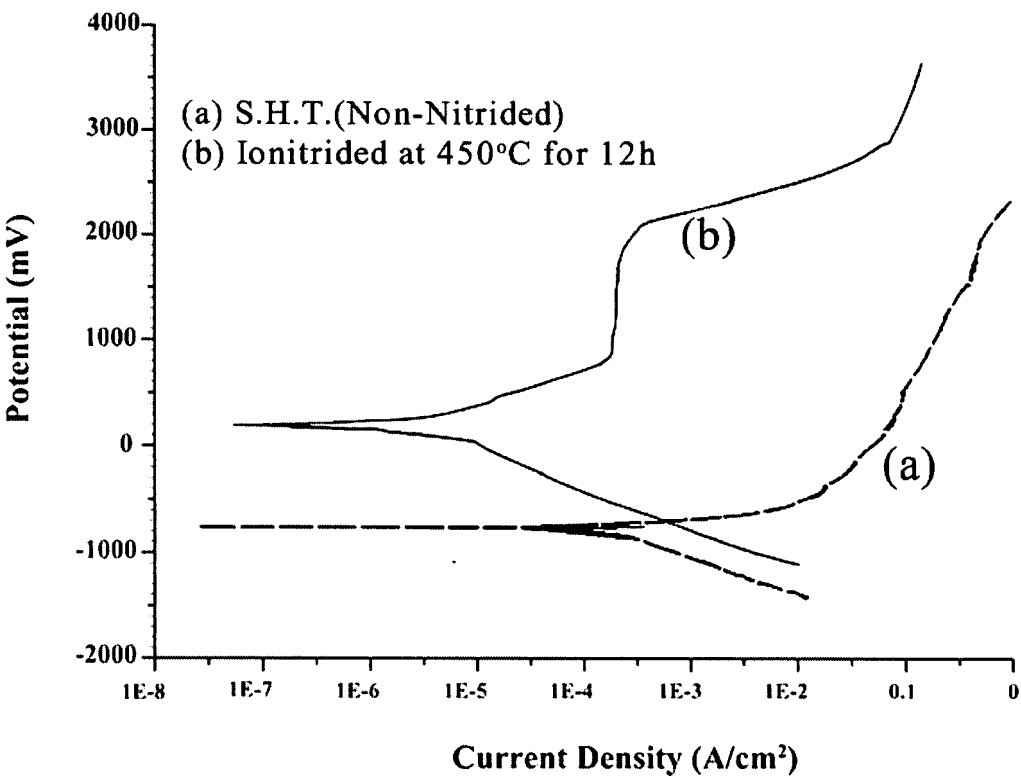


圖 15(g)

合金	合金成分 (wt.%)	機械性質			3.5%氯化鈉溶液之恆電位儀極化數據		表面層硬度(Hv)
		最大抗拉強度 (MPa)	降伏強度 (MPa)	伸長率 (%)	腐蝕電位(mV)	孔蝕電位(mV)	
本發明合金	Fe-28.6%Mn-9.26%Al-1.98%C [450°C, 12 小時]	1512	1402	30.5	未氮化	-780	Hv≈560 (HRC≈53.0)
					氮化後(註 1)	+170	1735 Hv
	Fe-30.5%Mn-8.68%Al-1.80%C [500°C, 8 小時]	1388	1286	33.6	未氮化	-710	Hv≈550 (HRC≈52.3)
					氮化後(註 1)	+140	1860 Hv
AISI 304 不銹鋼	Fe-28.5%Mn-7.86%Al-1.85%C [550°C, 4 小時]	1363	1218	33.5	未氮化	-660	Hv≈530 (HRC≈51.1)
					氮化後(註 1)	+200	1514 Hv
AISI 316L 不銹鋼	18%Cr, 8%Ni, 17%Cr, 12%Ni, 2.5%Mo	515~559	205~269	55~40	未氮化	-350~-210	Hv≈184 (HRB≈88)
					氮化後(註 2)	-330~-100	1600 Hv
AISI 410 麻田散鐵 不銹鋼	12.5%Cr, 0.15%C	480~580	170~290	50~40	未氮化	-200	Hv≈216 (HRB≈95)
					氮化後(註 2)	-83.8	1350 Hv
AISI 17-4PH 析出硬化型 不銹鋼	16%Cr, 4.2%Ni, 3.4%Cu, 0.6%Si, 0.3%Mn, 0.25%Nb, 0.04%C	900	740	20	未氮化	-312	Hv≈295 (HB≈280)
					氮化後(註 2)	-30	1204 Hv
		1310	1207	14	未氮化	-400~-200	Hv≈434 (HRC≈44)
					氮化後(註 2)	-500~-200	1200 Hv

(註 1):表中為本發明合金在 450°C, 12 小時和 500°C, 8 小時為離子氮化; 而 550°C, 4 小時為氣體氮化。
(註 2):表中 AISI 304、316、AISI 410(600°C 回火後)與 AISI 17-4PH(450°C 时效後) 在 420~480°C 進行 8~20 小時的離子氮化處理。
(註 3):該參考文獻於 3.5%氯化鈉溶液之恆電位儀極化實驗數據僅至 600mV, 尚無孔蝕電位。

圖 16
- 18 -

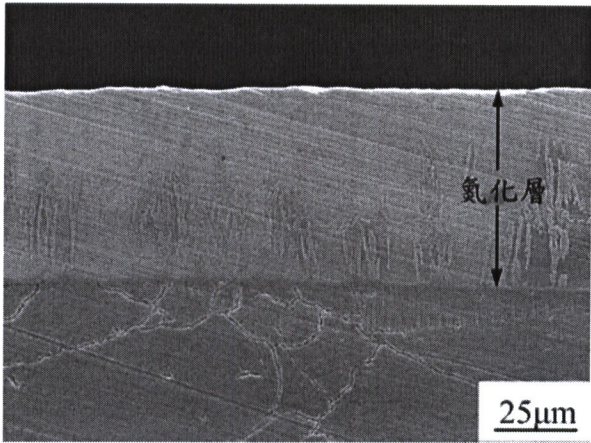


圖 17(a)

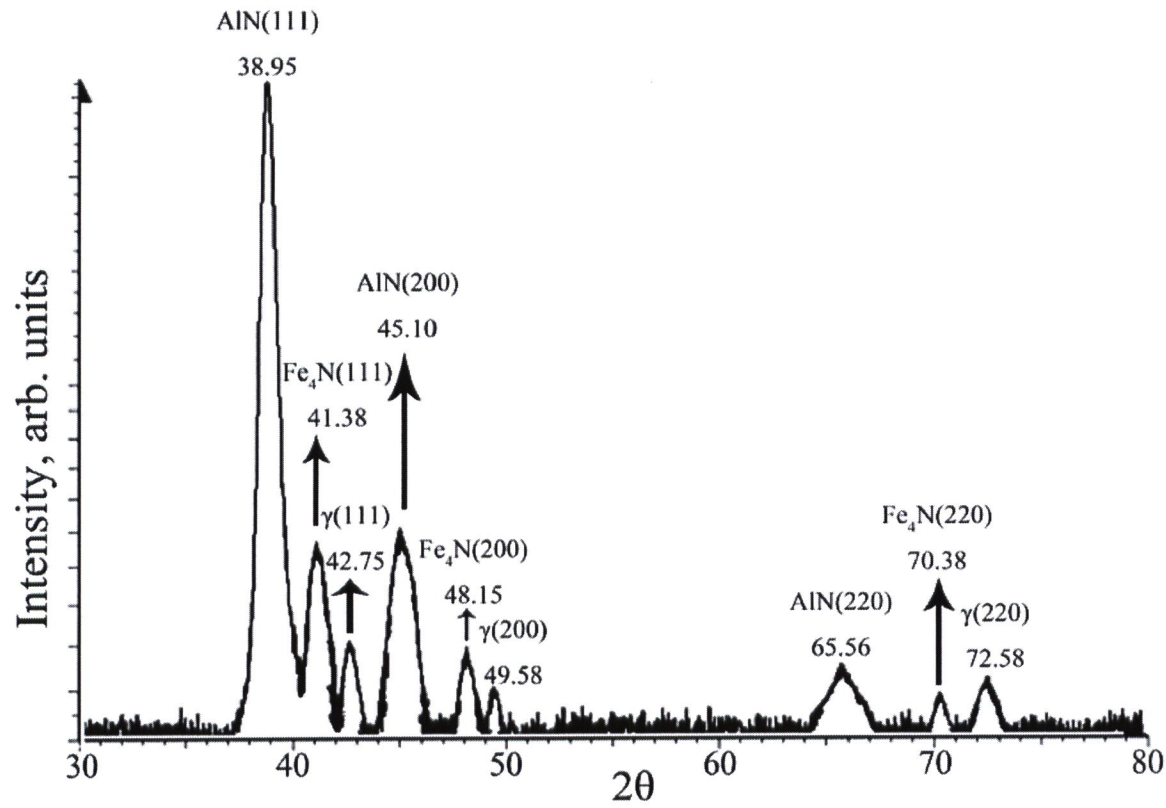


圖 17(b)

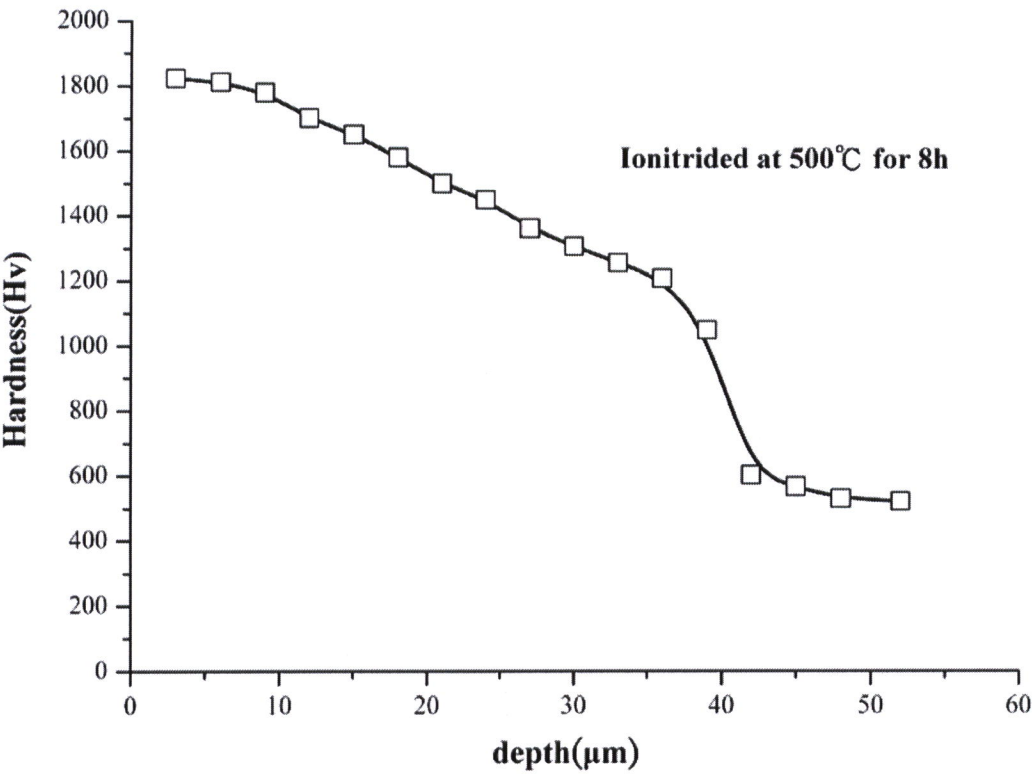


圖 17(c)

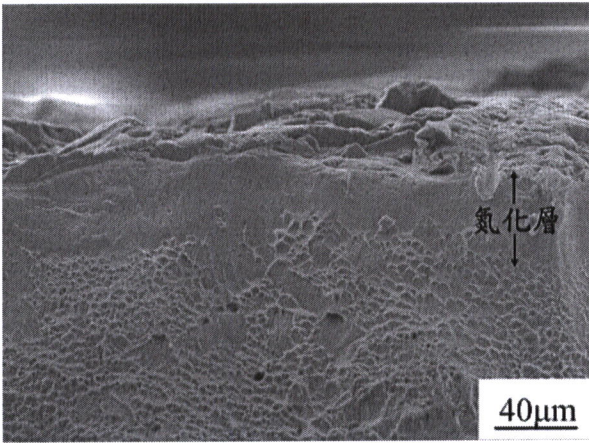


圖 17(d)

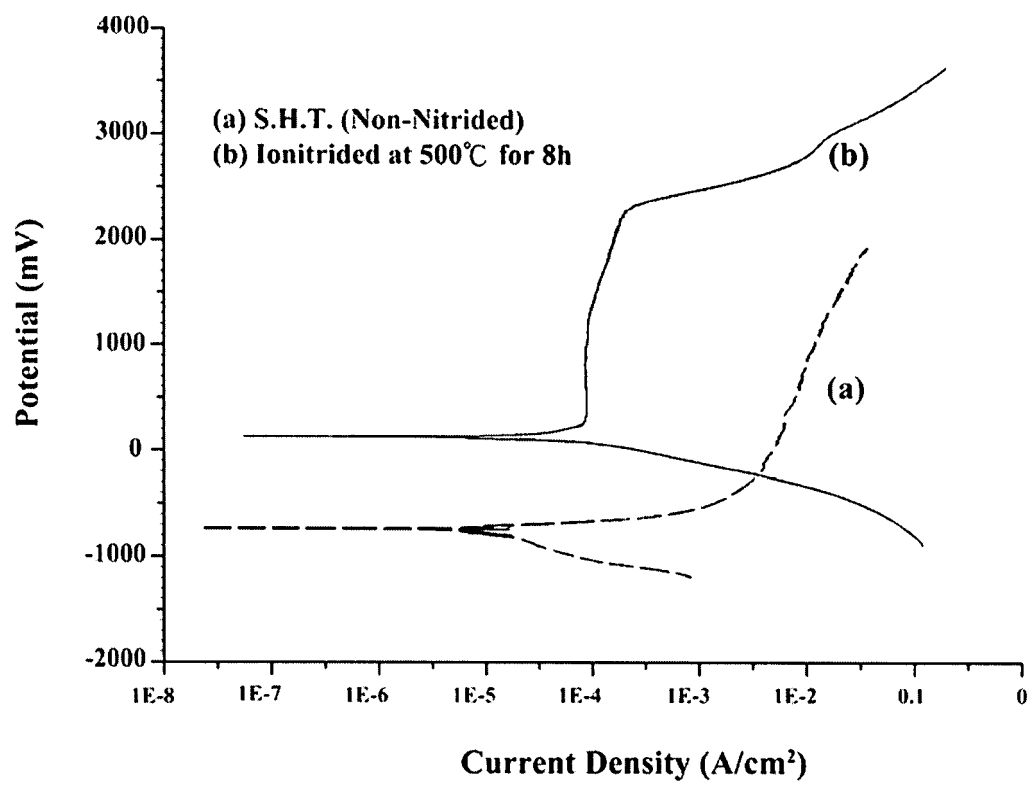


圖 17(e)

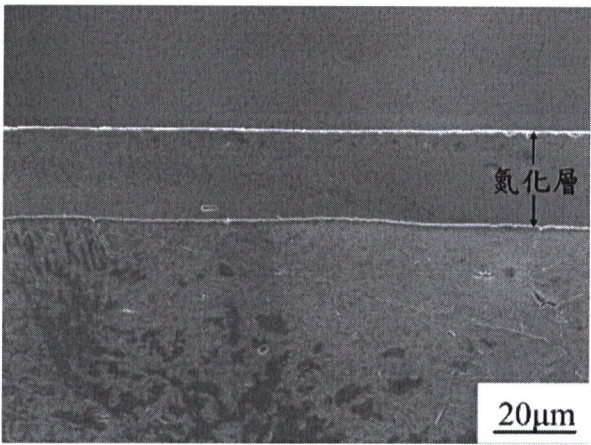


圖 18(a)

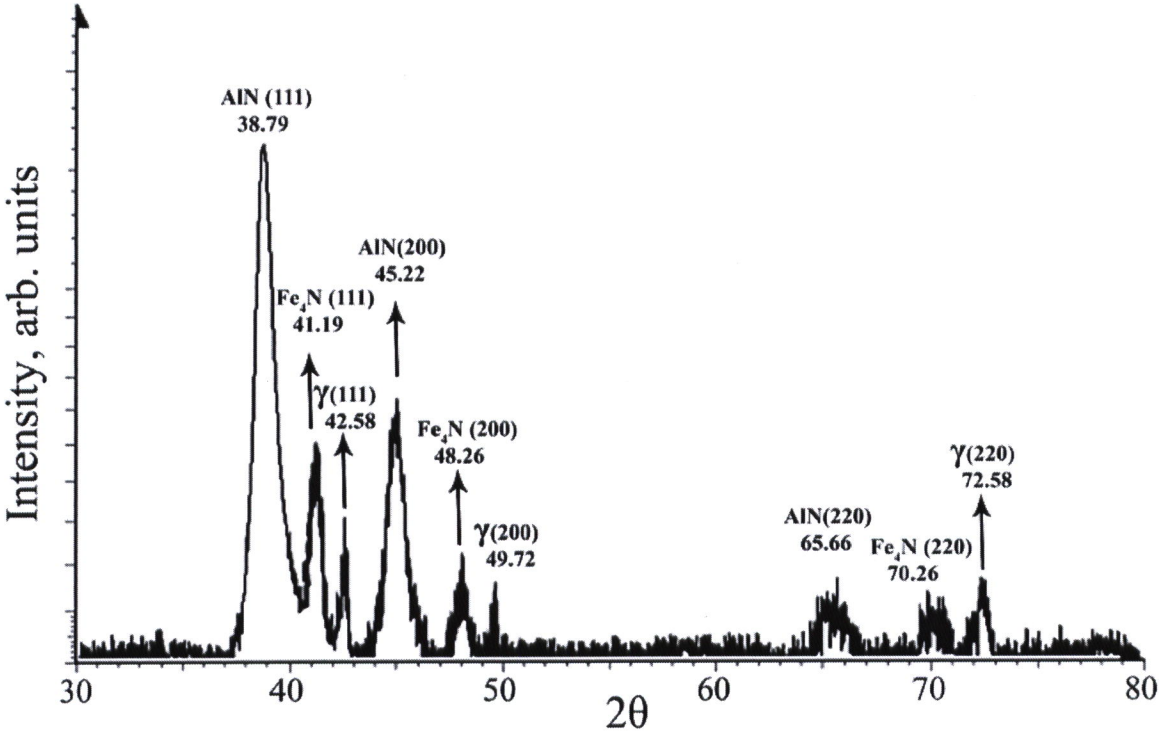


圖 18(b)

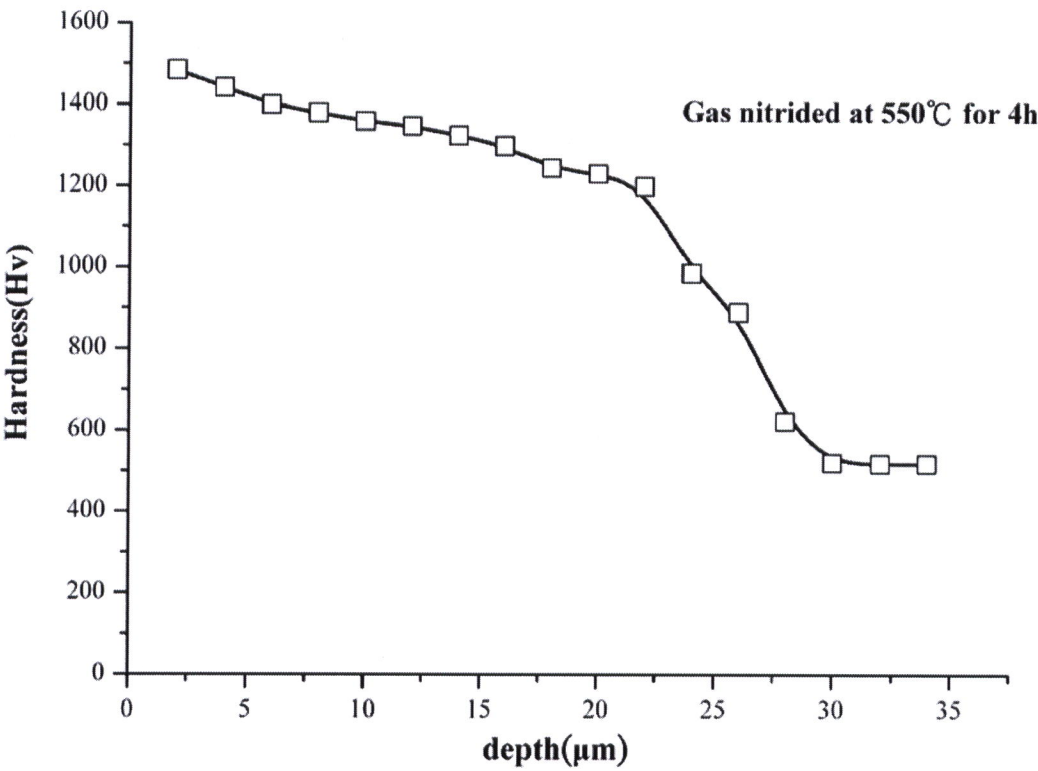


圖 18(c)

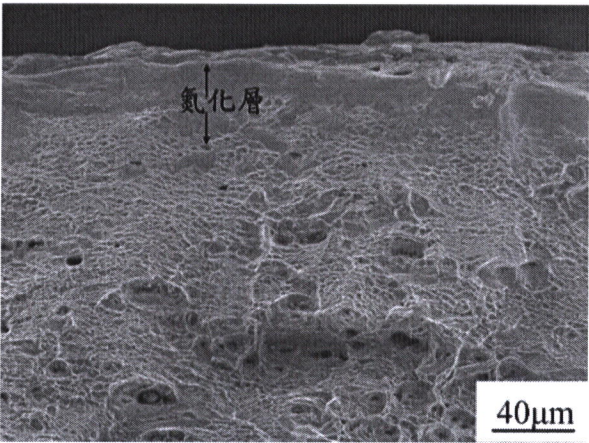


圖 18(d)

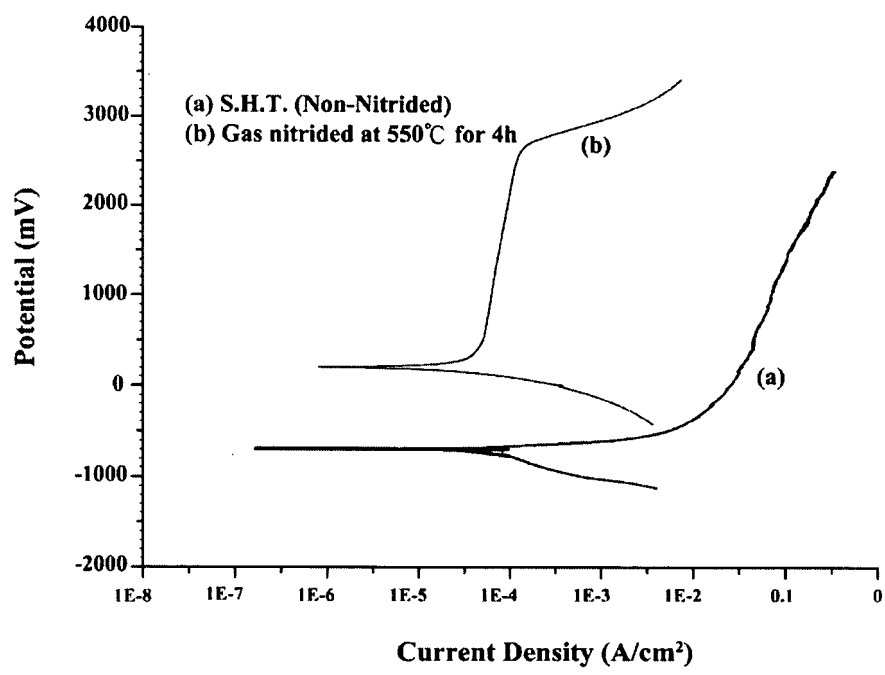


圖 18(e)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

化及氮化後機械性質、在 3.5%NaCl 溶液中抗腐蝕性和表面硬度之比較表。

圖 17. Fe-30.5wt.%Mn-8.68wt.%Al-1.80wt.%C 合金淬火後直接置入含 65%N₂+35%H₂ 混合氣體、壓力 1 torr 之離子氮化腔體內，於 500°C 進行 8 小時氮化處理，(a)剖面 SEM 影像，(b)X-光繞射圖，(c)表面微硬度隨氮化層深度變化圖，(d)拉伸斷裂後，斷裂面 SEM 影像。(e)在淬火狀態(未氮化)和氮化後在 3.5%NaCl 溶液中腐蝕極化曲線。

圖 18. Fe-28.5wt.%Mn-7.86wt.%Al-1.85wt.%C 合金淬火後直接置入含 60%NH₃+40%N₂ 混合氣體之氣體氮化腔體內，於 550°C 進行 4 小時氮化處理，(a)剖面 SEM 影像，(b)X-光繞射圖，(c)表面微硬度隨氮化層深度變化圖，(d)拉伸斷裂後，斷裂面 SEM 影像。(e)在淬火狀態(未氮化)和氮化後在 3.5%NaCl 溶液中腐蝕極化曲線。

〔主要元件符號說明〕

無