國立交通大學 材料科學與工程研究所

碩士論文

鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金之顯微結構與機械性質 Microstructures and Mechanical Properties in an Fe-9Al-30Mn-2C Alloy

研究生:劉亮延

指導教授:朝春光教授

劉增豐教授

中華民國九十八年七月

誌謝

學生由衷的感謝指導教授劉增豐博士與朝春光博士兩年來的細心指導與諄諄教 誨,使學生的碩士論文能夠如期完成,順利畢業。在這兩年期間,學生在學識與待人 處事方面都學獲益良多。學生以後到社會上工作時仍會時時記得老師的教導,並謹記 在心,在此對吾師劉增豐博士與朝春光博士致上最大的敬意與謝意。

在實驗室兩年的特別感謝實驗室的大學長,王承舜博士在實驗及知識上的教導; 學長林志龍在穿透式電子顯微鏡的操作及分析和實驗、論文上的幫助。讓我了解在研 究時所應持有的態度,使得這兩年期間的實驗都能順順利利的進行。還要感謝學長段 逸軒、王浩仰、陳柏至的關懷與指導,讓我在實驗室待的既輕鬆又快樂。也謝謝同屆 的陳佑慈同學、林哲毅同學、邱柏叡同學的相互陪伴,使我碩士的生活多采多姿。還 要感謝學長黃世陽、蔡浩然、張凱明、陳永昌、蘇祥溢、林欣龍、廖晏辰,以及學弟 林晟毅、薛力銘、張均富、王喬立,能夠認識你們真好。在實驗室兩年的研究生活, 有開心、有辛勞,但是讓我學到了更多,雖然每天要與實驗進行挑戰且朝夕相處,但 是過得很充實,也很有意義。

最後將這份成就獻給我辛勞的父母親及家人,還有我的女友,感謝你們這兩年來 的支持與鼓勵,使我能有動力繼續向前,真的很開心有你們的陪伴。將來我一定會努 力工作賺錢,以報答你們的恩惠。

鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金之顯微結構與機械性質

研究生:劉亮延

指導教授: 朝春光 博士

劉增豐 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

摘要

本篇論文目的是利用光學顯微鏡(OM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金在淬火狀態和經過不同時效熱處理溫度及時間後,其顯微結構的變化,並探討顯微結構對機械性質的影響。

合金經過 1200℃ 固溶處理後,可得到顯微結構為沃斯田鐵母相中包含微細的 (Fe, Mn)sA1C 碳化物(κ'碳化物) 其中具備 L1.s結構的細微κ'碳化物是在淬火過程中 藉由史賓諾多相分解反應產生,且晶界上沒有任何析出物產生,此時合金擁有良好的 最大抗拉強度(UTS)160Ksi 及極佳的 55%延伸率組合。此時合金的破裂模式也為具有 許多酒渦狀凹洞的延性破壞。合金經過低溫 450℃的時效熱處理後,細微的 κ'碳化物 會在沃斯田鐵相基地內成長,隨著時效時間的增加,當時效時間達到 18 小時,此時合 金析出硬化效果達到最佳,其最大抗拉強度(UTS)240Ksi,且具有適當的伸長率(10 %)。此時合金的破斷面呈現小的酒渦狀凹洞與劈裂的河流紋,故其破裂模式由延性破 壞轉變為兼具延性破壞與脆性破壞。值得注意的是未曾有學者研究過高碳含量(大於 1.3%)的沃斯田鐵系鐵鋁錳碳合金經低溫(450℃)時效的機械性質與破壞行為。而隨著 時效溫度的增加,合金可在較短時間達到最大強度峰值,但是其強度值較 450℃時效 差。如在550℃、6小時的時效熱處理,其強度值(196Ksi)達最大。由於藉由高溫時效 熱處理時,經顯微結構的觀察,發現在沃斯田鐵晶界上有 κ碳化物的形成,且隨時效 時間的增加, κ碳化物會繼續成長,因此導致合金的強度及延性大幅下降。此時合金 的破斷面呈現大量的劈裂河流紋,故合金的破壞模式為脆性破斷。



Microstructures and Mechanical properties in an Fe-9AI-30Mn-2C Alloy

Student: Liang-Yen Liu

Advisor : Dr. Chuen-Guang Chao

Dr. Tzeng-Feng Li u

Department of Materials Science and Engineering

National Chao Tung University

Abstract

The purpose of this study is to examine the microstructural development of the Fe-9AI-30Mn-2C alloy after solution-heat-treated (SHT) and aged at various temperatures and different timeperiods by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Besides , the effect of the microstructural development on the mechanical properties has also been investigated .

The as-guenched microstructure of the Fe-9AI-30Mn-2C alloy was austenite phase containing fine (Fe,Mn)₃ AIC carbides . The fine (Fe,Mn)₃ AIC carbides having an L'1₂ structure were formed by spinodal decomposition during quenching . No precipitate could be observed on the grain boundaries . The as-guenched alloy had good combination of ultimate tensile strength (UTS) of 160 ksi with an excellent 55% elongation . The fracture mechanism of the as-guenched alloy was typically ductile dimple fracture . After aged at low temperatures (450° C) , the fine (Fe,Mn)₃ AIC carbides grew within the austenite matrix . With increasing the aging time to 18 hours , optimal precipitation hardness effect could be achieved . The UTS was

240ksi, with suitable 10% elongation. The fracture surface was a mixture of small dimples and cleavage river patterns. Therefore, the fracture mechanism was transferred from typically ductile fracture to a mixture of ductile and cleavage fracture. It is worthwhile to note that the mechanism properties and fracture behavior of the austenitic Fe-Al-Mn-C alloy with C > 1.3 wt. % aged at low temperatures (450 °C) have never been investigated by other workers before. With raising the aging temperatures, the UTS peak value could be achieved, but the UTS peak value was poorer than that aged at 450° C . For instance , when the alloy was aged at 550° C for 6 hours, the UTS peak value was 196 ksi. Microstructural observation reveals that after age at higher temperature $(550^{\circ}C)$, (Fe,Mn)₃AIC carbides started to occur on the austenite grain boundaries. With increasing aging times, the κ carbides grew continuously. Therefore, the strength and the elongation of the alloy droped drastically . The aged specimen exhibited a cleavage fracture surface with obvious cleavage river patterns.

目錄

摘要	•••	•••	••	••	•	••	•	••	•	••	•	• •	•	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	I
Abst	rac	t	••	••	•	••	•	••	•	••	•	• •	• •	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	ΙI	I
目錄		•••	••	••	•	••	•	••	•	••	•	• •	• •	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	V
圖目	錄.	•••	••	••	•	••	•	••	•	••	•	• •	• •	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	. V	Ί
表格	日錢	Ř. .	••	••	•	••	•	••	•	••	•	• •	• •	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	••	•	XI	I

第一章、前言	1
第二章、實驗步驟	5
2-1 試片製備	5
2-2 拉伸試驗	5
2-3 顯微結構觀察及分析	5
2-4破壞行為觀察	6
第三章、結果與討論	3
3-1 固溶處理顯微結構觀察分析	8
3-2 時效熱處理顯微結構觀察分析1	2
3-3 合金的機械性質分析3	0
3-4 破壞行為觀察分析3	5
第四章、結論4	8
參考文獻)

圖目錄

圖 1	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃、2 小時固溶熱處理後之光學顯
	微鏡照片9
圖 2(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃、2 小時固溶熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡明視野照片10
圖 2(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃、2 小時固溶熱處理後之包含沃
	斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
	區軸為[001](hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ'-碳化物)10
圖 2(c)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃、2 小時固溶熱處理後之包含沃
	斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
	區軸為[011] (hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ'-碳化物)11 1896
圖 2(d)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃、2 小時固溶熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡(100) _K 暗視野照片11
圖 3(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、6 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡明視野照片16
圖 3(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、6 小時的時效熱處理後之包含沃
	斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
	區軸為[001] (hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ'-碳化物)16
圖 3(c)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、6 小時的時效熱處理後之包含沃

斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,

	區軸為[011] (hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ'-碳化物)17
圖 3(d)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、6 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡(100) _{κ'} 暗視野照片17
圖 4(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、12 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡明視野照片18
圖 4(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、12 小時的時效熱處理後之包含沃
	斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
	區軸為[001] (hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ'-碳化物)18
圖 4(c)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、12 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡(100) _κ 暗視野照片 E.S
圖 5(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、24 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡明視野照片
圖 5(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、24 小時的時效熱處理後之包含沃
	斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
	區軸為[001](hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ′-碳化物)20
圖 5(c)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、24 小時的時效熱處理後之晶界上
	κ碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,區軸為[001] (hkl 為
	沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ-碳化物)21
圖 5(d)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、24 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡(100) _{κ'} 暗視野照片21

圖 6(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、3 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡明視野照片22
圖 6(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、3 小時的時效熱處理後之包含沃
	斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
	區軸為[001] (hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ'-碳化物)22
圖 6(c)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、3 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡(100) _{κ'} 暗視野照片23
圖 7(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、6 小時的時效熱處理後之掃描式
	電子顯微鏡照片
圖 7(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、6 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡明視野照片
圖 7(c)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、6 小時的時效熱處理後之包含沃
	斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
	區軸為[001] (hkl為沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ′-碳化物)25
圖 7(d)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、6 小時的時效熱處理後之晶界上
	κ碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,區軸為[001] (hkl 為
	沃斯田鐵母相, <u>hkl</u> 為κ-碳化物)25
圖 7(e)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、6 小時的時效熱處理後之穿透式
	電子顯微鏡(100) _{κ'} 暗視野照片

圖 8(a) 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時的時效熱處理後之掃描式

	~ -	_
r 7 既纵位切 U	- () [_]	7
田十組伽田山	- Z. I	1
	 _	

- 圖 8(b) 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時的時效熱處理後之掃描式
- 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時的時效熱處理後之穿透式 圖 8(c)
- 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時的時效熱處理後之包含沃 圖 8(d) 斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,
- 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時的時效熱處理後之晶界上 κ 碳化物的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片,區軸為[001] (hkl 為 1896

圖 8(e)

- 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金之最大抗拉強度、降伏強度及延伸率與時效溫 圖 9
- 圖 10(a) 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃, 2 小時固溶熱處理後迅速淬火,
- 圖 10(b) 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃, 2 小時固溶熱處理後迅速淬火,
- 圖 11(a) 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450°C、6 小時時效熱處理後,經拉伸試

圖 11(b) 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450°C、6 小時時效熱處理後,經拉伸試

		驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片41
圖	12(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、12 小時時效熱處理後, 經拉伸試
		驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片42
圖	12(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、12 小時時效熱處理後, 經拉伸試
		驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片42
圖	13(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、24 小時時效熱處理後, 經拉伸試
		驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片43
圖	13(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 450℃、24 小時時效熱處理後, 經拉伸試
		驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片
圖	14(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、3 小時時效熱處理後,經拉伸試
		驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片
圖	14(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、3 小時時效熱處理後,經拉伸試
		驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片44
圖	15(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、6 小時時效熱處理後,經拉伸試
		驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片45
圖	15(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、6 小時時效熱處理後, 經拉伸試
		驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片45
圖	16(a)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時時效熱處理後, 經拉伸試
		驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片46
圖	16(b)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時時效熱處理後,經拉伸試

	驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片4	6
圖 16(c)	鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 550℃、24 小時時效熱處理後, 經拉伸試	
	驗之自由表面的局部放大掃描式電子顯微鏡照4	7



表目錄

表一 鐵-9.0wt%鋁-30wt%錳-2.0wt%碳合金經由在固溶熱處理和

經過不同時效熱處理溫度及時間後的機械性質	
----------------------	--



第一章 前言

近年來沃斯田鐵基的鐵鋁錳碳合金已被許多專家學者廣泛研究,且被視為某些傳統 鎮絡系不鏽鋼的替代品,其特點如強度高^[1-9],抗蝕性及高溫抗氧化性佳^[10-14],比重低 和經濟效益高^[1,14]。在此合金中,錳和碳是沃斯田鐵相的穩定元素,使得合金有較好的 冷加工性及低溫延展性^[2-4,15-31]。但錳含量應低於 35wt%,以避免脆性的β-錳(A₁₈)相析 出,造成合金強度及延性下降。而鋁的添加則扮演了使肥粒鐵相穩定的角色,並使得 合金在高溫下擁有更好的抗氧化能力。另外藉由提高鋁的含量有助於提高合金的強 度,但是卻會使沃斯田鐵相的穩定度及合金的韌性降低。研究顯示,當鋁含量超過10wt %且碳含量低於 0.5wt%,會使合金形成肥粒鐵與沃斯田鐵兩相結構,造成合金強度及 延性下降。因此,利用添加適當比例的錨,碳、鋁含量可以得到一個完全的沃斯田鐵 相的結構^[2-9,19-41]。

在大部份的鐵鋁錳碳合金的研究中都會先經過固溶熱處理並迅速淬火之後再進行 時效處理,許多種類的鐵鋁錳碳合金可藉由析出強化的機構來達到強化的效果,在室 溫拉伸時合金強度可達到 140~160ksi,且仍可保有 57~31.5%的延伸率^[42]。典型的 沃斯田鐵系鐵鋁錳碳(鐵-(8~10) 鋁-(28~30) 錳-(0.9~1.3) 碳)合金,經固 溶及在約 550℃時效處理後,由於在沃斯田鐵基地相內整合析出均勻分佈的 κ'碳化 物,造成強化的效果,這些合金在拉伸測試中表現優異的強度及延伸率^[43-50]。

綜合過去有關鐵鋁錳碳合金相變化研究結果^[51-68],成份範圍在鐵-(8~10)鋁-(28 ~35)錳-(0.9~1.3)碳的合金經過固溶處理後急速淬火,其顯微結構為單一的沃斯 田鐵相;再經過 500℃~750℃做不同時間的時效處理後,具有 L'12 結構的細微 (Fe, Mn)₃A1C_x碳化物開始在沃斯田鐵母相內沿著<100>方向做整合性(coherent)的 析出,而在晶界上則完全看不到析出物。因為細微的(Fe, Mn)₃A1C 碳化物在沃斯田鐵母 相內整合性的析出,使得合金強度明顯增加,而延性並沒有顯著降低。然而當時效的 時間延長或提高時效溫度時,不但會有κ'-碳化物在沃斯田鐵母相內整合性析出,更會 有粗大的κ-碳化物在γ/γ晶界上異質析出。κ-碳化物亦為一具有L'12結構的析出物 ^[80-73],而此晶界上的析出物會造成合金的脆性增加,而延性降低。相較於晶粒內的 (Fe, Mn)₃A1C 碳化物,晶界上(Fe, Mn)₃A1C 碳化物可以存在更高的温度。分別用κ'和κ 來表示在沃斯田鐵母相內整合析出而形成的(Fe, Mn)₃A1C 碳化物與在晶界上異質成核 的(Fe, Mn)₃A1C 碳化物。

由先前的研究得知鐵-8.0wt% 銘-31.5wt% 錳-1.05wt% 碳的合金經 550℃時效 時,其晶界相分解反應為 $\gamma \rightarrow \gamma + \kappa$:而鐵-7.8wt% 銘-31.7wt% 錳-0.54wt% 碳的合 金經 550℃時效時其晶界相分解反應為 $\gamma \rightarrow \kappa + \beta$ -錳^[74,83]。在含碳量較高(>1.5 wt%) 的鐵鋁錳碳合金中其淬火狀態的顯微結構與含碳量較低(<1.3 wt%)的鐵鋁錳碳合金 的最大不同在於極細微的 κ' 碳化物會在淬火過程中以史賓諾多相分解(spinodal decomposition)反應析出在沃斯田鐵母相基地中^[84-86],當合金在 550℃至 900℃時效處 理後,細微的 κ' 碳化物會在基地內成長,而粗大的 κ 碳化物也會在晶界上出現。在研 究鐵-9.0wt% 銘-30wt% 錳-2.0wt% 碳的合金時也發現^[87],其合金在淬火狀態下,基地 有 structural modulation 現象,且有(Fe,Mn)3AlCx碳化物在淬火過程中以史賓諾多 相分解(spinodal decomposition)反應產生,而合金在 750℃或低於 750℃做時效處理 時, κ 碳化物具有 L'12結構,當合金在 850℃至 950℃做長時間的時效處理後,可觀察 到粗大的 κ 碳化物及細微的 κ '碳化物,其中粗大的 κ 碳化物是在時效處理時異質析出 而形成;而細微的 κ '碳的化物是在淬火過程中藉由史賓諾多相分解反應產生。

一般來說由於析出硬化的效應在母相內均匀的析出,可以增加合金的強度及延性,且破壞模式為凹渦狀的延性破壞。當經長時間時效後,在晶界上脆性的 κ 碳化物 析出物會造成裂縫在此成核 (necleation)和傳播 (propagation),因為相對於沃斯 田鐵晶粒內部有差排互鎖的效應,脆性碳化物的晶界似乎更容易造成應力集中的效 應,況且另一方面由於晶界 κ 碳化物的析出會消耗絕大部分鄰近晶界所存有的碳含 量,因此晶粒內部 κ ′碳化物的含量又大大的減少,在這種情況下將嚴重的降低合金的 強度及延性,故可觀察到合金的破壞模式是屬劈裂的脆性破壞。

目前在高碳 (>1.3wt%C) 沃斯田鐵系的鐵鋁錳碳合金的機械性質研究相當少, 僅數篇而已。在鐵-(15at%, 8.5wt%) 鋁-(26at%, 29.5wt%) 錳-(8at%, 2wt%) 碳合金研究中^[85],合金經 1100℃的固溶處理1小時後再進行爐冷,在母相內可得到γ/ κ兩相結構,而在晶界上可發現 κ碳化物的層狀析出物,其合金拉伸機械性質所得之 強度為 580Mpa(84ksi),且延伸率幾乎為零。

但是在本研究群之前研究鐵-9.0wt%鋁-30wt%錳-2.0wt%碳的相變化及機械性 質過程中發現,合金經由1200℃的固溶處理後迅速淬火可得到完全的沃斯田鐵相結構 加上淬火過程中以史賓諾多相分解(spinodal decomposition)反應析出在沃斯田鐵母 相基地中的κ'碳化物,其合金拉伸測試結果具有高強度(153ksi)及極佳的延展性(57 %)。

當整合性(coherent)的析出物要成核成長時,需要高溫做為成核的驅動力。而

由先前研究鐵-9.0wt%鋁-30wt%錳-2.0wt%碳合金經由高溫固溶處理迅速淬火下 來,可得到以史賓諾多相分解(spinodal decomposition)反應在沃斯田鐵母相基地中 產生的κ'碳化物,此κ'碳化物為整合性(coherent)的析出物,故不須像含碳量<1.3wt %的鐵鋁錳碳合金需要至550℃做長時間時效,使析出物成核、成長。因此時效溫度可 較低,即可達到成長所需的驅動力,且合金所得到的強度峰值也較大。

目前高碳(2.0wt%C)鐵鋁錳碳合金的機械性質研究相當的少;且沃斯田鐵系的 鐵鋁錳碳合金其時效溫度的選擇都是以550℃為最佳條件,從來沒有人研究過在固溶狀 態下,以低溫時效來觀察鐵-9.0wt%鋁-30wt%錳-2.0wt%碳合金的相變化及機械性質 奧破壞行為之研究。因此本篇論文的主要目的是以光學顯微鏡術(Optical Microscopy, OM)、掃描式電子顯微鏡術(Scanning Electron Microscopy, SEM)與穿 透式電子顯微鏡術(Transmission Electron Microscopy, TEM)來觀察鐵-9.0wt%鋁 -30wt%錳-2.0wt%碳合金藉由高溫固溶熱處理得到完全的沃斯田鐵相加上κ'碳化 物,再經過不同的低溫時效熱處理後,探討其顯微結構及機械性質的影響。

第二章 實驗步驟

1. 試片製備

本論文所使用的合金其化學成分為:鐵-9wt%鋁-30wt%錳 2.0wt%碳,利用電解鐵 (99.5%)、電解鋁(99.7%)、電解錳(99.9%)和純碳粉末在高週波感應爐中熔煉鑄造 成鋼胚。合金成份以能量分佈分析儀及碳硫分析儀進行分析。隨後再通以氫氣保護的 高溫爐中進行 1250℃均質化熱處理 12 小時,目的為使鋼胚中成分均勻,之後再切下鑄 錠厚度約 15mm 之試片在 950℃進行熱滾軋至厚度約為 4mm 之板材然後車削加工成為拉 伸試片,拉伸試片在真空爐中進行 1200℃的固熔化熱處理 2 小時後迅速水淬,之後分 別在 450℃進行 6 小時、12 小時、18 小時、24 小時與 550℃進行 3 小時、6 小時、12 小時、24 小時的時效處理。



2. 拉伸試驗

將所設計一系列合金拉伸試棒利用萬能拉伸試驗機(Instron8501)進行拉伸試驗,在室溫下以固定位移拉伸模式進行拉伸測試,位移量為0.02mm/sec,量測抗拉強度與降伏強度及延伸率並作圖。

3. 顯微結構觀察及分析

(1)光學顯微鏡(OM)分析

利用水冷式砂輪切割機將試片切片,冷鑲埋後依序以100~2000號的砂紙研磨,後再用氧化鋁粉拋光,最後以95%乙醇+5%硝酸溶液腐蝕表面,再以光學顯微鏡觀察

金相組織。

(2) 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析

使用掃描式電子顯微鏡進行觀察之試片,其製備方法同光學顯微鏡,此實驗使用 掃描式電子顯微鏡(JEOL-6500,15KV)進行微結構觀察。

(3)穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

將試片以100 至 1500 號砂紙研磨製 0.05mm 厚,並剪裁成直徑 3mm 大小的圓形, 試片再以 double-jet 電解拋光機來製備。電解液的成份為 65%乙醇(C₂H₅OH),25%冰 醋酸(CH₃COOH)及 10%過氯酸(HClO₄)。電解拋光時使用液態氮降溫電解液,使溫度控制 在-20℃到 0℃之間,電流強度約在 1.5~2.0*10⁴A/m²。試片製備完後即可在 1896</sub> (JEOL-2100FX,操作電壓 200KV)掃描穿透式電子顯微鏡觀察及分析顯微結構。

(4)破壞行為觀察

4-1 破斷面觀察

利用水冷式砂輪切割機將拉伸試棒的破斷部分沿橫截面切下,即可用場發射型掃描式電子顯微鏡(JEOL-6500, 15KV)進行破斷面觀察並分析其破壞機構。

4-2 自由表面觀察

拉伸試棒未拉前須先將試棒表面以100至1500號砂紙研磨,再用氧化鋁粉拋光。

拉伸試棒拉伸後利用水冷式砂輪切割機將拉伸試棒的破斷部分附近表面切下,再以95 %乙醇+5%硝酸溶液腐蝕表面,即可用場發射型掃描式電子顯微鏡(JEOL-6500,15KV) 進行自由表面觀察及分析。



第三章 結果與討論

3-1. 固溶處理顯微結構觀察分析

圖1為鐵-9鋁-30錳-2碳合金經過1200℃,2小時固溶熱處理後淬火的光學顯微鏡 照片,可清楚看到母相為單一之沃斯田鐵相,在晶粒內存在有退火雙晶(annealing twin) 的結構,此為沃斯田鐵相的特徵。圖 2(a)為合金經固溶熱處理後,穿透式電子顯微鏡 的明視野(bright-field, BF)照片,可觀察到沃斯田鐵母相內佈滿密密麻麻的κ'-碳化 物且具有織構狀結構(modulated structure),且在晶界上沒有任何的析出物。圖 2(b) 和(c)為包含沃斯田鐵母相和細微析出物的擇區繞射圖型(selected-area diffraction pattern, SADP), 區軸(zone axis)分別為[001]和[011]。從擇區繞射圖型可以看到由 母相的繞射點,可得知基地為具有面心立方 (fcc) 沃斯田鐵相 (austenite phase), 且還包含了強度較弱的超晶格點(superlattice spots),如100、010、210、110、120… 等,這些超晶格點是由微細的析出物所產生的。我們可觀察出這些超晶格點中,100 和 120 的點強度大於 110, 可得知微細的析出物是具有 L'12 結構的(Fe, Mn) 3A1C 碳化物 (κ'碳化物)^[3,32,33,55,62,88-90]。圖 2(d)為合金經固溶熱處理後,穿透式電子顯微鏡的(100)_κ 暗視野(dark-field, DF)照片。可清楚看到在沃斯田鐵晶粒內佈滿微細的 κ'碳化物。從 以上的實驗結果可得知合金在固溶熱處理後的結構為沃斯田鐵相和包括細微 κ′-碳化 物,而其中細微的 κ′-碳化物是在淬火過程中以史賓諾多相分解(spinodal decomposition)反應在沃斯田鐵母相基地內產生。經由擇區繞射圖型中(220)點的放大 可觀察到繞射點會有衛星(satellites)的現象可證明。



圖 1. 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃, 2 小時固溶熱處

理後淬火的 OM 照片。



圖 2(b)



圖 2(c)



圖 2(d)

圖 2. 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃, 2 小時固溶熱處理後的TEM照片。(a)BF照片,
(b)-(c)包含沃斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸分別為[001]
和[011],(hk1為沃斯田鐵母相,<u>hk1</u>為 κ'-碳化物),(d)(100)_κ, DF照片。

3-2. 時效熱處理顯微結構觀察分析

圖 3(a)為合金經過 450℃、6 小時時效熱處理後的穿透式電子顯微鏡 BF 照片,顯 示細微的 κ'-碳化物在沃斯田鐵母相內沿著 <100>方向成長,且 κ'-碳化物的量也變 多,晶界上沒有觀察到其他析出物的存在。而圖 3(b)和 3(c)為包含沃斯田鐵母相和細 微 κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸分別為[001]和[011],經由繞射點可證明在沃斯田 鐵晶粒內成長的 L'12結構 κ'-碳化物,與固溶化熱處理時所析出的碳化物是相同的。同 樣可證明合金為沃斯田鐵相加上 κ'碳化物。圖 3(d)為合金經過 450℃、6 小時時效熱 處理後的穿透式電子顯微鏡(100)_κ DF 照片。所以合金在經過 450℃、6 小時的時效熱 處理後的顯微組織仍是包含 κ'-碳化物的沃斯田鐵相,其中 κ'-碳化物已經成長變大。

圖 4(a)為合金經過 450°C、12 小時時效熱處理後的穿透式電子顯微鏡 BF 照片,可 觀察到合金經過較長時間的時效熱處理後, κ' -碳化物會持續成長,而晶界上同樣沒有 1896 析出物的產生。而圖 4(b)為包含沃斯田鐵母相和細微 κ' 碳化物的擇區繞射圖型,區軸 為[001],經由繞射點可證明在沃斯田鐵晶粒內持續成長的 κ' -碳化物同樣具有 L'1₂的 結構。圖 4(c)為合金經過 450°C、12 小時時效熱處理後的穿透式電子顯微鏡(100) κ DF 照片。故此 κ' -碳化物的成長在合金中為達到析出硬化的主要因素。

當時效熱處理時間增加到 450℃、24 小時,由圖 5(a)為穿透式電子顯微鏡的 BF 照片,可觀察到不僅 κ'-碳化物持續在沃斯田鐵晶粒內成長,且連沃斯田鐵晶界上也開 始有析出物產生,由此可知經由更長時間的時效熱處理後,晶界上會有異質 (heterogeneous)析出的析出物,而在沃斯田鐵晶粒內則佈滿微細且的 κ'-碳化物整合 析出在基地內。而圖 5(b)為包含沃斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸 為[001], 繞射點的觀察與圖 2(b)相似, 可證明在沃斯田鐵晶粒內持續成長的 κ' -碳化物同樣具有 L'12的結構。圖 5(c)為晶界上 κ 碳化物的擇區繞射圖型, 區軸為 [001], 表示在晶界上粗大的 κ -碳化物亦具有 L'12的結構。圖 5(d)為合金經過 450°C、24 小時 時效熱處理後的穿透式電子顯微鏡的(100) κ DF 照片。故合金在經過 450°C、24 小時的 時效熱處理後, κ' -碳化物與 κ -碳化物會同時存在。為了方便起見, 我們將基地內整 合析出的(Fe, Mn) $_{3}$ A1C 碳化物稱為 κ' -碳化物; 而在晶界上異質析出的(Fe, Mn) $_{3}$ A1C 碳 化物稱為 κ -碳化物。

當合金經過更高溫度 550℃、3 小時時效熱處理後,由圖 6(a)為穿透式電子顯微鏡 的 BF 照片。可觀察到在沃斯田鐵基地內有細微的 κ'-碳化物,而晶界上同樣沒有析出 物的產生。而圖 6(b)為包含沃斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的的擇區繞射圖型,區軸為 [001],經由繞射點可證明在沃斯田鐵晶粒內持續成長的 κ'-碳化物也同樣具有 L'12 的 1896 結構。圖 6(c)為合金經過 550℃、3 小時時效熱處理後的穿透式電子顯微鏡的(100)_κ DF 照片。所以合金在經過 550℃、3 小時時效熱處理後的顯微組織仍是包含 κ'-碳化物的 沃斯田鐵相,其中 κ'-碳化物已經成長變大。

圖 7(a)為合金經過 550℃、6 小時時效熱處理後的掃描式電子顯微鏡照片,此時可 觀察到在沃斯田鐵母相內的 κ'-碳化物迅速成長,且在晶界上也有 κ-碳化物的產生。 由圖 7(b)為穿透式電子顯微鏡的 BF 照片可清楚看到晶界上會有異質(heterogeneous) 析出的 κ-碳化物,而在沃斯田鐵晶粒內的微細 κ'-碳化物持續成長。圖 7(c) 為包含 沃斯田鐵母相和細微 κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸為[001],經由繞射點可證明在沃 斯田鐵晶粒內持續成長的 κ'-碳化物也同樣具有 L'12的結構。而圖 7(d) 為晶界上 κ碳 化物的擇區繞射圖型,區軸為 [001],可以確定在晶界上粗大的κ-碳化物具有 L'12的 結構。圖 7(e)為合金經過 550℃、6 小時的時效熱處理後的穿透式電子顯微鏡的(100)_κ' DF 照片。

當經過更長時間 550℃、24 小時時效熱處理後,由圖 8(a)與 8(b)的掃描式電子顯 微鏡照片可觀察到在沃斯田鐵晶界上異質析出的 K-碳化物會繼續成長。由圖 8(a)和 8(b)可觀察到 κ-碳化物的量越來越多且 κ-碳化物已長得非常的粗大且量多,而在沃 斯田鐵晶粒內的 κ′-碳化物也持續成長。再由圖 8(c)穿透式電子顯微鏡 BF 照片所示, 基地仍為沃斯田鐵相,而基地內整合析出的κ′-碳化物與晶界上異質析出的κ-碳化物 會隨著時效溫度與時間的增加而成長,且在晶界上的 κ-碳化物則呈現層狀結構 (lamellar structure)。另外可發現將圖 8(c)與圖 7(b)相比, 在沃斯田鐵相基地內 整合析出的 κ′-碳化物已經長大很多。圖 8(d) 為包含沃斯田鐵母相和細微 κ′碳化物的 擇區繞射圖型,區軸為[001], 經由繞射點可證明在沃斯田鐵晶粒內持續成長的κ'-碳化物也同樣具有 L'12的結構。圖 8(e)為晶界上粗大 κ-碳化物的擇區繞射圖型,可以 確定為具有 L'12 結構,故在晶界上的顯微組織為層狀的沃斯田鐵相+κ-碳化物。因此 合金在 550℃、24 小時時效熱處理的穩定結構為(沃斯田鐵相+細微的 κ′-碳化物+粗大 的κ-碳化物),其中粗大的κ-碳化物是在 550℃的時效熱處理中經由成核、成長機制 (nucleation&growth mechanism)所形成。

在典型的沃斯田鐵系鐵鋁錳碳 (鐵-(8~10) 鋁-(28~30) 錳-(0.9~1.3) 碳) 合金,經固溶處理,合金的顯微結構為單一的沃斯田鐵相,無任何的析出物;在約550 ℃長時間的時效處理後,在沃斯田鐵基地相內整合析出均勻分佈的κ'碳化物,造成強 化的效果,在室温拉伸時合金最大抗拉強度(UTS)可達到140~160ksi,且仍可保有57 ~31.5%的延伸率^[42];本論文採用添加2.0wt%碳於鐵-9.0wt%鋁-30wt%錳合金中, 再經由高溫1200℃、2小時的固溶處理後迅速淬火,除了可得到完全的沃斯田鐵相結 構,並且會在淬火過程中以史賓諾多相分解反應在沃斯田鐵母相基地中型成 κ'碳化 物,因此合金在相對於較低溫的450℃和較短時間的時效熱處理,就能使合金達到時效 硬化的效果,其強度明顯增加,達到170~240ksi,且仍具有38~10%的延展性。





圖 3(b)





圖 3(d)

 圖 3. 合金經過 450°C、6小時時效熱處理後的TEM照片。(a)BF照片,(b)-(c)包含沃斯
田鐵母相和細微κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸分別為[001]和[011],(hk1為沃 斯田鐵母相,<u>hk1</u>為κ'-碳化物),(d)(100)_κ, DF照片。



圖 4(b)



圖 4. 合金經過 450°C、12 小時時效熱處理後的TEM照片。(a)BF照片,(b)包含沃斯田鐵 母相和細微κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸為[001],(hkl為沃斯田鐵母相,<u>hkl</u> 為κ'-碳化物),(c)(100)_κ, DF照片。



圖 5(b)



圖 5(c)



圖 5(d)

圖 5. 合金經過 450℃、24 小時時效熱處理後的TEM照片。(a)BF照片,(b)包含沃斯田鐵母相和細微κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸為[001],(hkl為沃斯田鐵母相,<u>hkl</u>為κ'-碳化物),(c)晶界上κ碳化物的擇區繞射圖型,區軸為[001],(hkl為沃斯田鐵母相,<u>hkl</u>為κ-碳化物),(d)(100)_κ, DF照片。



圖 6(b)



圖 6. 合金經過 550°C、3 小時時效熱處理後的TEM照片。(a)BF照片,(b)包含沃斯田鐵 母相和細微κ'碳化物的擇區繞射圖型,區軸為[001],(hkl為沃斯田鐵母相,<u>hkl</u> 為κ'-碳化物),(c)(100)_κ' DF照片。



圖 7(b)



圖 7(d)



 圖 7. 合金經過 550°С、6 小時時效熱處理後(а)SEM照片,(b)-(e)TEM照片,(b)BF照片,
(c)包含沃斯田鐵母相和細微к'碳化物的擇區繞射圖型,區軸為[001],(hk1為沃 斯田鐵母相,<u>hk1</u>為к'-碳化物),(d)晶界上к碳化物的擇區繞射圖型,區軸為
[001],(hk1為沃斯田鐵母相,<u>hk1</u>為к-碳化物),(e)(100)_к, DF照片。



圖 8(b)



圖 8(d)

				400	000		
	•		020	120	220		
			010	<u>110</u>	<u>210</u>		
		•	000	•	200		
	٠	•		•	•		
	•		•		•		
	7/						

圖 8. 合金經過 550℃、24 小時時效熱處理後(a)SEM照片,(b) SEM照片的局部放大,
(c)-(e)TEM照片,(c)BF照片,(d)包含沃斯田鐵母相和細微κ'碳化物的擇區繞射
圖型,區軸為[001],(hkl為沃斯田鐵母相,<u>hkl</u>為κ'-碳化物),(e)晶界上κ碳化物的擇區繞射圖型,區軸為[001],(hkl為沃斯田鐵母相,<u>hkl</u>為κ-碳化物)。

圖 8(e)

3-3. 合金的機械性質分析

表一.為利用萬能拉伸試驗機(Instron 8501)所得之鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後迅速淬火與不同時效熱處理溫度及時間所得材料的最大抗 拉強度(UTS)、降伏強度(YS)與伸長率(EL%)機械性質。所測得之最大抗拉強度、降伏 強度、伸長率與時效溫度及時間之關係如圖 9 所示。

由表一. 我們可觀察到在鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後 迅速淬火,此時合金擁有良好的最大抗拉強度(UTS)160ksi 及極佳的 55%延伸率,這 是由於在沃斯田鐵的母相中包含微細的(Fe, Mn)3A1C碳化物(κ'碳化物),其中具備L'12 結構的細微 κ'碳化物是在淬火過程中藉由史賓諾多相分解反應產生,並且擁有沃斯田 鐵相的合金因其具有面心立方結構,在受到應力時,晶粒內差排很容易產生滑移,故 延展性非常好,所以材料會擁有良好的韌性。再由圖 9 的結果我們可得知,當合金經 過450℃的時效熱處理後,合金的強度會比固溶熱處理時來的優越,且隨時效時間的增 加其抗拉強度會越來越佳,但是延性會慢慢下降。我們可由圖 3(a)和圖 4(a)顯微結構 的觀察得知這是因為細微 化'碳化物在沃斯田鐵晶粒內析出成長所造成的析出硬化效 果。當析出物分佈很均勻且進一步成長,整合析出的效應就明顯增加,此時差排要移 動所需的應力就提高,故合金需要較大的外力才能發生塑性變形,相對的材料的延展 性也會降低。當合金經過 450°C、18 小時的時效熱處理後 , κ'碳化物繼續在沃斯田鐵 晶粒內析出成長,此時材料可達最大析出硬化效果,其抗拉強度可達 240ksi。而當合 金經過 450℃、24 小時的時效熱處理後,強度及伸長率會開始下降。我們可由圖 5(a) 顯微結構的觀察得知這是因為不僅在沃斯田鐵晶粒內有 κ′碳化物的成長,而且在沃斯

田鐵晶界上也可觀察到有 κ 碳化物的生成。當晶界上出現了碳化物,導致沿晶破裂; 而晶粒內的碳化物也成長了,析出硬化的效果也跟著降低。而當合金經過 550℃、24 小時的時效熱處理後,強度及伸長率會最差,這是由於在顯微結構所觀察到在沃斯田 鐵晶界上的 κ 碳化物已變得非常多且呈現(沃斯田鐵+κ 碳化物)的層狀結構。故在晶界 上脆性粗大的 κ 碳化物 顆粒 會造成 裂 縫在 此成 核(necleation)和 傳 播 (propagation)。由於晶界 K 碳化物的析出會消耗絕大部分鄰近晶界所存有的碳含 量,因此晶粒內部 κ'碳化物的含量又大大的減少了,在這種情況下將嚴重的降低合金 的強度及延性。由圖 9 的結果去比較合金經由 450℃與 550℃的時效熱處理,可發現在 較低 450℃的時效溫度,合金要達到最佳析出硬化效果所需的時間較長,在時效 18 小 時可達到,但是所得之強度峰值是較高的,強度值為 240ksi;而在 550℃時效,合金 雖然可以在較短時間達到析出硬化的效果,在時效 6 小時即可達到,但是所得之強度 的峰值也較差,強度值為196ksi。故2.0碳的鐵鋁錳碳合金因為在固溶熱處理後迅速 淬火即可得到藉由史賓諾多相分解反應產生整合性的κ'碳化物,因此合金在較低的時 效温度就可產生最佳析出硬化的效果,且所得之強度峰值也最大。在過去有關鐵鋁錳 碳合金的機械性質研究中^[63, 85, 86],學者發現到當鐵鋁錳碳合金的晶界上有 κ 碳化物析出 時,合金的延性會顯著下降,這是因為κ碳化物的剛性(stiffness)遠較沃斯田鐵相 高,當受力變形時, κ碳化物會因無法承受與沃斯田鐵相當的變形量而先破裂,使裂 縫在 κ 碳化物間產生起源、傳播並連結,最後造成劈裂(cleavage)。

經由以上的結果可得知鐵-9.0wt%鋁-30wt%錳-2.0wt%碳合金經由 550℃的時效 熱處理時,時效時間短,約6小時在沃斯田鐵相的晶界就會有κ碳化物的析出。而由 前人的研究成份範圍在鐵-(8~10) 鋁-(28~35) 錳-(0.9~1.3) 碳的合金經過固 溶處理後急速淬火,其顯微結構為單一的沃斯田鐵相;再經過 500° C~750°C做 0.5 小 時到 16 小時的時效處理後,具有 L'12 結構的細微(Fe, Mn)₃A1Cx 碳化物開始在沃斯田鐵 母相內沿著<100>方向做整合性(coherent)的析出,而在晶界上則完全看不到析出 物。這是因為本論文鐵鋁錳合金的含碳量添加到 2.0wt%,而碳是形成 κ 碳化物的主要 元素,故合金在 550° C、6 小時的時效熱處理時,在沃斯田鐵相的晶界就會產生 κ 碳化 物。



表一. 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金經由在固溶熱處理和經過不同時效熱處理溫度及時間後

的機械性質。

熱處理條件	UTS(MPa)	UTS(ksi)	YS(ksi)	EL(%)
SHT	1105	160	128	55
450°C,6h	1214	1765	144	38
450°C,12h	1565	227	193	24
450°C,18h	1654	240	211	10
450°C,24h	1476	214896	194	3
550°C,3h	1272	184	151	32
550°C,6h	1354	196	173	14
550°C,12h	1163	168	151	3
550°C,24h	910	132	125	1



圖 9. 鐵-9 鋁-30 錳-2 碳合金之最大抗拉強度、降伏強度及延伸率與時效溫度及時間關

係圖。

3-4. 破壞行為觀察分析

合金在拉伸試驗下,其破斷面型態和破裂模式都深受熱處理條件與顯微結構 之影響,兩者間之關係我們利用掃描式電子顯微鏡來進行觀察與分析。破斷面 (fracture surface)與自由表面(free surface)之掃描式電子顯微鏡觀察分析,其結 果分別呈現如下。

圖 10(a)為合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後迅速淬火,經拉伸試驗之破斷面 的掃描式電子顯微鏡照片。可觀察到整個破斷橫截面有很多深的孔穴,且有許多大小 不一的空孔和酒渦狀凹洞(dimple),分佈相當均勻,此表示破裂前,裂縫前端已發生 明顯塑性變形,這是典型的延性破裂特徵。破裂行為一開始時,內部所有微孔洞被垂 直應力作用而上下破斷,故呈現又深又密的酒渦狀凹洞。可以推斷出這些空孔和酒渦 狀凹洞應該是在平面應變(plane strain)的狀態下產生的。有研究指出較大的酒渦狀 凹洞是因為第二相的顆粒與母相間的滑移而產生;小而密的渦洞是由塑性變形所造成 ^[91-93]。圖 10(b)為合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後迅速淬火,經拉伸試驗之自由 表面的掃描式電子顯微鏡照片。可觀察到試片表面經拉伸後會有許多的滑移帶(slip bands)產生,而且還有許多近圓形的小裂縫(void)生成,且裂縫不會傳播,這是由於 合金的延性(55%)很好可觀察到的現象。因為在顯微結構可觀察到沃斯田鐵晶粒內有 整合性的細微的 κ'碳化物產生,可使合金的強度獲得改善,且材料的破壞模式為延性 破壞。變形發生時,差排必須越過析出物才能進一步移動,這就產生多重滑移的現象, 析出物越多,差排的多重滑移容易發生,導致較大的變形量,相對的析出硬化的效果 也越顯著,產生變形時需要較高的應力才能使差排滑移,因此合金擁有良好的強度

(160ksi)及最佳延性(55%)。

圖 11(a)為合金經過 1200 ℃ , 2 小時固溶熱處理後迅速淬火加上 450 ℃ 、6 小時時 效熱處理後,經拉伸試驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片。破斷面的型態和固溶化 熱處理試片相似,表面上依舊有孔穴均勻分佈,但是可看出酒渦狀凹洞尺寸有粗大化 之傾向,頸深較淺。所以合金強度(176ksi)繼續增加,但延性(38%)就下降了。故強 度的增加將使微裂縫前端之差排在拉應力作用下不易滑移產生塑性變形,則裂縫前端 將因應力集中而使裂縫快速擴展,而導致破裂,進而使微細孔洞擴大,酒渦狀凹洞尺 寸粗大化,頸深也因拉斷所需時間縮短而較淺。圖 11(b)為合金經過 1200℃,2 小時固 溶熱處理後迅速淬火加上450℃、6小時時效熱處理後,經拉伸試驗之自由表面的掃描 式電子顯微鏡照片。其自由表面形態與固溶熱處理之試片相似,同樣會有滑移帶的產 生,還有近圓形的小裂縫生成,但是其量比固溶熱處理之試片少,而且這些近圓形的 小裂縫會變得較大,但也不發生傳播,這是由於在晶粒內的細微的 κ'碳化物開始成長, 如圖 3(a)所示,故合金強度(176ksi)獲得提升,但延性(38%)也會慢慢下降,材料的 破壞模式仍為延性破壞。

圖 12(a)為合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後迅速淬火加上 450℃、12 小時時 效熱處理後,經拉伸試驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片。此時合金由於析出硬化 之效應,強度(227ksi)繼續增加,而延性(24%)明顯下降。可觀察到因合金強度提升, 而使材料塑性變形不易,材料內部的裂縫(crack)在拉應力的作用下快速擴展,產生少 許的劈裂(cleavage)現象,而酒渦狀凹洞數量變少,頸深更淺,此時酒渦狀凹洞仍大 量分佈在破裂表面,其整個破斷型態有相當大的改變。經觀察發現合金之破裂表面大 的酒渦狀凹洞已消失,只剩下些許的小酒渦狀凹洞,表面也出現了大量的劈裂及流紋 (river pattern)之脆性破裂特徵。破斷面可看到很多均匀的纖維狀花紋,這也象徵有 差排滑移的發生。這應該是因為晶粒內的 κ'碳化物已經長得相當大,漸漸失去與母相 的整合性,裂紋容易在其中成核、成長,當對試片施加拉應力時,裂紋開始延伸產生 少許的劈裂現象。故將使其破裂模式由延性破壞轉變為兼具延性破壞與脆性破壞。圖 12(b)為合金經過1200℃,2小時固溶熱處理後迅速淬火加上450℃、12小時時效熱 處理後,經拉伸試驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片。可觀察到表面同樣會有滑 移帶產生,還有經拉伸時在表面生成的小裂縫,但是其量都會變得更少,故表示合金 的強度獲得提升而延性下降。

圖 13(a)為合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後迅速淬火加上 450℃、24 小時時 效熱處理後,經拉伸試驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片。此時合金強度(214ksi) 開始下降,且延性(3%)下降更加明顯,經觀察破斷面變得較為平坦,可觀察到裂縫延 著晶粒間傳播,且可觀察到同時有延晶裂紋與穿晶裂紋,呈現出典型的脆性破裂特徵。 一些裂紋似乎是沿著晶界形成的,由顯微組織的觀察得知合金經過 450℃、24 小時的 時效熱處理後,晶界上開始出現 κ碳化物,因此裂紋容易在晶界碳化物內產生並延著 晶界傳播,故合金的強度與延性開始下降。圖 13(b) 為合金經過 1200℃,2 小時固溶 熱處理後迅速淬火加上 450℃、24 小時時效熱處理後,經拉伸試驗之自由表面的掃描 式電子顯微鏡照片。可觀察到表面會生成許多小裂縫,且有許多小裂縫開始產生傳播, 且滑移帶變得更少,近圓形的裂縫會開始擴大,且生成在晶界上,這是由於在顯微組 織可觀察到晶界上會有 κ碳化物的產生,合金的強度(214ksi)及延性(3%)便開始下

37

降,故合金的破壞模式為脆性破壞。

圖 14(a)為合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後迅速淬火加上 550℃、3小時時 效熱處理後,經拉伸試驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片。可觀察到破斷面的型態 和固溶化熱處理試片相似,表面上依舊有孔穴均勻分佈,但是可看出酒渦狀凹洞尺寸 有粗大化之傾向,但頸深較淺。這是由於在沃斯田鐵相中的κ′碳化物長得較大,所以 合金強度(184ksi)繼續增加,但延性(32%)就下降了。圖 14(b)為合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後迅速淬火加上 550℃、3 小時時效熱處理後,經拉伸試驗之自由表面 的掃描式電子顯微鏡照片。其自由表面形態與固溶熱處理之試片相似,同樣會有滑移 帶的產生,還有近圓形的小裂縫生成,但是其量較固溶熱處理之試片少,而且這些近 圓形的小裂縫會變得較大,但不發生傳播,小裂縫會生成在晶粒內與晶界上。故材料 的破壞模式是屬於延性破壞。

圖 15(a)為合金經過 1200℃,2,小時固溶熱處理後迅速淬火加上 550℃、6 小時時 效熱處理後,經拉伸試驗之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片。可以觀察到延晶裂紋; 還可觀察到些許且又小的酒渦狀凹洞,此時合金強度(196 ksi),而延性(14%)。照片 中顯示有大量的延晶劈裂面。這是由於在晶界上有粗大 κ碳化物的存在。圖 15(b)為合 金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後迅速淬火加上 550℃、6 小時時效熱處理後,經拉 伸試驗之自由表面的掃描式電子顯微鏡照片。可觀察到表面僅有少許的滑移帶產生, 而晶界上因有 κ碳化物,故裂縫容易在晶界生成傳播,因此時合金延性僅有 14%。

圖 16(a)為合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後迅速淬火加上 550℃、24 小時的時效熱處理後,經拉伸之破斷面的掃描式電子顯微鏡照片。可觀察到晶界上出現了量

多且粗大的 κ 碳化物,晶界上的粗大 κ 碳化物會被裂縫撕裂而繼續傳播,這更促使延 晶破裂的發生。而沿著平行的結晶面成長的劈裂裂紋易於相交重疊,呈現階梯狀,這 種緊密排列的階梯狀裂紋就是所謂的"河流紋"。因此在破裂的最末期,試片截面已 無法負荷巨大的應力,進而迅速發生延晶劈裂,也產生大量的流紋,故此時合金的破 壞模式為延晶的脆性破斷。圖 16(b)和(c)為合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後迅 速淬火加上 550℃、24 小時時效熱處理後,經拉伸試驗之自由表面的掃描式電子顯微 鏡照片。由圖 16(b)可觀察到滑移帶量變得十分少,且晶界上的 κ 碳化物變得又多又 大,呈現層狀結構,導致裂縫在此成核、成長並傳播,且裂縫又大又深。而由圖 16(c) 放大顯示可清楚的看到晶界上的 κ 碳化物會造成應力集中,導致裂縫生成,裂縫再延 著 κ 碳化物而傳播,故合金的強度(132ksi)及延性(1%)變得很差,顯示合金的破壞模 式為脆性破壞。

綜合以上的討論,在較低的時效溫度下,具有 L'12 結構的細微 κ'碳化物在母相內 均匀的成長,且隨時效時間增加而慢慢長大,進而達到析出硬化的效果,故合金具較 大的塑性變形,且具有較高的強度,其破壞行為也以酒渦狀的延性破裂為主。當時效 時間更長,此時析出硬化的效果達到最大,其破裂模式由延性破壞轉變為兼具延性破 壞與脆性破壞。而較高的時效溫度使粗大的 κ 碳化物在晶界上析出,隨著時間的增加, 晶界上的析出物也成長,導致裂縫生成及傳播,故合金強度及延性會快速下降,破壞 模式也從原先的延性破裂轉變為脆性的延晶破裂。故合金的整個破裂模式會從延性破 壞→延性破壞與脆性破壞→脆性延晶破裂。





圖 10(b)

圖 10. 合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後淬火的 SEM 照片。(a)破斷面照片,(b)

自由表面照片。



圖 11(a)



圖 11(b)

圖 11. 合金經過 1200℃,2 小時固溶熱處理後淬火加上 450℃、6 小時時效熱處理後的 SEM 照片。(a)破斷面照片,(b)自由表面照片。



圖 12(a)



圖 12(b)

圖 12. 合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後淬火加上 450℃、12小時時效熱處理後的 SEM 照片。(a)破斷面照片,(b)自由表面照片。



圖 13(a)



圖 13(b)

圖 13. 合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後淬火加上 450℃、24 小時時效熱處理後的 SEM 照片。(a)破斷面照片,(b)自由表面照片。





圖 14(b)

圖 14. 合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後淬火加上 550℃、3小時時效熱處理後的 SEM 照片。(a)破斷面照片,(b)自由表面照片。





圖 15(b)

圖 15. 合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後淬火加上 550℃、6 小時時效熱處理後的 SEM 照片。(a)破斷面照片,(b)自由表面照片。



圖 16(b)



圖 16. 合金經過 1200℃,2小時固溶熱處理後淬火加上 550℃、24 小時時效熱處理後的 SEM 照片。(a)破斷面照片,(b)自由表面照片,(c)自由表面局部放大照片。

第四章 結論

本篇論文主要在探討對於鐵-9 鋁-30 錳-2 碳的合金在淬火狀態和經過不同時效熱 處理溫度及時間後,其顯微結構的變化。並探討顯微結構對於機械性質與破斷機構的 影響。得到的結論如下:

- 合金經過 1200℃,2 小時的固溶處理後,可得到顯微結構為沃斯田鐵母相中包含微細的(Fe, Mn)₃A1C 碳化物(κ'碳化物),其中具備L'1₂結構的細微κ'碳化物是在淬火 過程中藉由史賓諾多相分解反應產生,且晶界上沒有任何析出物產生,故合金擁有 良好的強度(160ksi)及延性(55%)的組合。
- 2. 合金經過低溫 450℃,6 小時的時效熱處理後,細微的 κ'碳化物會在沃斯田鐵相基 地內沿著<100>方向成長,而當時效時間達到 18 小時,此時合金可達到最佳析出 硬化效果,其最大抗拉強度(UTS)為 240ksi,且具有適當的伸長率(10%)。此低溫 1896
- 3. 合金經過高溫 550℃,6 小時的時效熱處理後,除了細微的κ'碳化物會在沃斯田鐵 相基地內成長,且在沃斯田鐵晶界上會有κ碳化物的形成;隨著時效時間達到 24 小時,在沃斯田鐵晶界上的κ碳化物會成長粗大,且呈現層狀結構,因此導致合金 的強度(132ksi)及延性(1%)大幅下降。
- 合金經過較高溫度的時效熱處理後,其強度峰值可在較短的時效時間內達成,如550 ℃、6小時的時效熱處理,其強度為196ksi。但是所得之強度值會比450℃的時效 熱處理差。這是由於合金碳含量添加到2.0wt%,在固溶狀態可得到沃斯田鐵加κ′ 碳化物,故可經低溫時效處理來達到時效硬化的效果。

5. 合金經固溶處理後,其拉伸試片之破斷面呈現許多大且深的酒渦狀凹洞之延性破壞。再經由 450℃、6 小時的時效熱處理,酒渦狀凹洞會變得較少且較淺。而隨著時效熱處理的時間增加或時效溫度的增加,試片之破斷面呈現小的酒渦狀凹洞與劈裂的河流紋,故其破裂模式由延性破壞轉變為兼具延性破壞與脆性破壞。當時效時間增加,如 550℃、24 小時後,此時合金的破斷面呈現大量的劈裂河流紋,故合金的破壞模式為延晶脆性破斷。



参考文獻

- [1] D.J. Schmatz, *Trans ASM*, 52, pp.898~913(1960).
- [2] J. E. Krzanowski, *Metall. Trans. A*, 19A, pp.1873-1876(1988).
- [3] Sato, K. Tagawa and Y. Inoue, *Scripta Metall.*, 22, pp.899-902 (1988).
- [4] K. Sato, K. Tagawa and Y Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, A114 pp.45-50 (1989).
- [5] P.R. Rao and V. V. Kutumbarao. Intern. Mater. Rev., 34(2), pp.69-86(1989).
- [6] C.J. Altstetter, A.P. Bently, J. W. Fourie, *Mater. Sci. Eng.*, 7. 82, pp.13-25(1986).
- [7] S.K. Banerji, Foote Mineral Co., Exton, PA (1981).
- [8] S.K. Banerji, Foote Mineral Co., Exton, PA (1982).
- [9] T. F. Liu: "Hot rolled Alloy Steel Plate and The Method Of Making", U.S. Patent No.4968357(1990).
- [10] S. K. Banerji, *Met Prog.*, *April*, pp.59-62(1978).
- [11] W. T. Tsai, J.B. Duh and J. T. Lee, J. Mater. Sci., 22, pp. 3517-3521(1987).
- [12] C.J. Wang and J.G. Duh, J. Mater. Sci., 23, pp.3447-3454(1988).
- [13] W.S. Yang and C. M. Wan, J. Mater. Sci., 24, pp.3497-3503(1989).
- [14] J.C. Benz and J.W. Leavenworth Jr., J. Met., March, pp.36-39(1985).
- [15] R.K.You, P. W.Kao and D.Gran, *Mater. Sci. Eng.*, A117, pp. 141-147(1989).
- [16] A. Prodhan and A. K. Cjarkrabarti, *J Mater. Sci.*, 25, pp.1856-1862(1990).
- [17] S. C. Chang, Y. H. Hsiau and M. T. Jahn, J. Mater. Sci., 24, pp. 1117-1120(1989).
- [18] M. T. Jahn, S. C. Chang and Y. H. Hsiao, J. Mater. Sci. Let., 8, pp.723-724(1989).
- [19] Y. G. Kim, Y. S. Park and J. K. Han, *Metall. Trans. A.* 16A, pp.1689-1693(1985).
- [20] Y. G. Kim, J. K. Han and E. W. Lee, *Metall. Trans. A*, 17A, pp.2097-2098(1986).
- [21] K. T. Luo, P. W. Kao and D. Gan, *Mater. Sci. Eng.*, A151, pp. L15-L18(1988).
- [22] Y. G. Kim and C. Y. Kim, *Metall. Trans. A*, 19A, pp. 1625-1626(1988).
- [23] H. J. Lai and C. M. Wan, J. Mater. Sci., 24, pp.2449-2453(1989).
- [24] H. J. Lai and C. M. Wan, *Scripta Metall.*, 23, pp.179-182(1989).

- [25] P. Li, S. L. Chu, C. P. Chou and F. C. Chen, *Scripta Metall. et Mater*. Vol.25, pp.1869(1991).
- [26] T.S. Sudarshan, D.P. Harvey, T.A. Place, *Metall. Trans A*, 19, pp.1547-1553(1988).
- [27] J. M. Han, C. Y. Lim and Y. G. Kim. Acta Metall Mater., 39(9), pp.2169-2175(1991).
- [28] T. S. Shun, C. M. Wan and J. G. Byne, *Scripta Metall. Mater.*, 25, pp.1769-1774(1991).
- [29] K.H. Han, W.K. Choo and D. E, Laughlin, *Scripta Metall.*, 22, pp.1873-1878(1988).
- [30] G. L. Kayak, Met. Sci Heat Treat., 2, pp.95-97 (1969).
- [31] Y. G. Kim, J. M. Han and J. S. Lee, *Mater. Sci. Eng.* A114, pp.51-59(1989).
- [32] K.H. Han, J. C. Yoon and W. K. Choo, *Scripta Metall.*, 20, pp.33-36(1986).
- [33] K. Ishida, H. Ohtani, N. Satoh, R. Kainuma and T. Nishizawa, *ISIJ Intern.*, 30(8), pp.680~686(1990).
- [34] J.A. Serreal and C. C. Koch, *Mater. Sci. Eng.*, A136, pp,141-149 (1991).
- [35] G. S. Krivonogov, M. F. Alekseyenko and G. G. Solov'vyeva, *Fiz Metal Metalloved.*, 39(4), pp.775-781(1975).
- [36] K. H. Han and W.K. Choo, *Metall Trans. A*, 14A, pp,973-975(1983).
- [37] W. K. Choo and K. H. Han, *Metall. Trans. A*, 16A, pp.5-10(1985).
- [38] J.S. Chou, C.G. Chao, *Scripta Metall. Mater.*, 26, pp.261-266(1992).
- [39] J.S. Chou, C.G. Chao, *Scripta Metall. Mater.*, 27, pp.1229-1234(1992).
- [40] O. Acserlrad, J. Dille, L.C. Pereira, J. L Pelplamke *Metall. Trans. A*, 35A, pp.3863-3866(2004).
- [41] F. C. Chen, C. P. Chou, P. Li and S. L. Chu, *Mater. Sci. & Eng. A*, 160, pp.261(1993).
- [42] K.H.Han, J.C. Yoon and W.K. Choo, Scripta Metall. 20, 33(1986).
- [43] W. K. Choo, J.H. Kim, J.C. Yoon, Acta Mater. 45, pp.4877(1997).
- [44] J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P. L. Dancosine, *Met. Prog.*, 119, May,

pp.71-74 (1981).

- [45] E. H. Toscano, *Scripta Metall.*, 17, pp.309-312 (1983).
- [46] T. F. Liu and C.C. Wu, *Scripta Metal.l*, 23(7), pp.1087-1092(1989).
- [47] W.K. Choo and K.H. Han, *Metall. Trans. A*, 20A, pp.205(1989).
- [48] G. S. Krivongov, M. F. Alekseyenko and G. G. Solov'yeva, *Phys. Met. Metallogr*. 39(4), pp.86(1975).
- [49] W. K. Choo and K. H. Han, *Metall. Trans. A*, 14A, pp.973(1983).
- [50] W. K. Choo and D. G. Kim, *Metall. Trans. A*, 18A, pp.759(1987).
- [51] G. S. Krivonogov, M. F. Alekseyenko and G. G. Solov'vyeva, *Fiz Metal Metalloved.*, 39(4), pp.775-781(1975).
- [52] K. H. Han and W.K. Choo, *Metall Trans. A*, 14A, pp,973-975(1983).
- [53] W. K. Choo and K. H. Han, *Metall. Trans. A*, 16A, pp.5-10(1985).
- [54] M. C. Li, H. Chang, P. W. Kao, D. Gan, *Mat. Chem. & Phys.* Vol.59, pp.96(1999).
- [55] R. Wang and F. H. Beck, *Met. Prog.*, pp.72(1983).
- [56] H. Huang, D. Gan and P. W. Kao, *Scripta Metall*. Vol.30, pp.499(1994).
- [57] W. C. Cheng, C. F. Liu, Y. F. Lai, *Scripta Mater*. Vol.48, pp.295(2003).
- [58] W. C. Cheng, H. Y. Lin, *Mater. Sci. & Eng.* A323, pp.462(2002).
- [59] W.C.Cheng, H. Y. Lin, C. F. Liu, *Mater. Sci. & Eng.* A335, pp.82(2002).
- [60] W. C. Cheng, H. Y. Lin, *Mater. Sci. & Eng.* A341, pp.106(2003).
- [61] W.C.Cheng, H.Y. Lin, Y. F. Lai, *Mater. Sci. & Eng.* A337, pp.281(2002).
- [62] W. K. Choo, J.H. Kim, J.C. Yoon, Acta Mater. 45, pp.4877(1997).
- [63] J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P. L. Dancosine, *Met. Prog.*, 119, May, pp.71-74 (1981).
- [64] E. H. Toscano, *Scripta Metall.*, 17, pp.309-312 (1983).
- [65] T. F. Liu and C.C. Wu, *Scripta Metal.l*, 23(7), pp.1087-1092(1989).
- [66] W.K. Choo and K.H. Han, *Metall. Trans. A*, 20A, pp.205(1989).

- [67] G. S. Krivongov, M. F. Alekseyenko and G. G. Solov'yeva, *Phys. Met. Metallogr.* 39(4), pp.86(1975).
- [68] W. K. Choo and K. H. Han, *Metall. Trans. A*, 14A, pp.973(1983).
- [69] G.S.Krivonogov,M.F.Alekseyenko and G.G.Solov'yeva,Phys.Met. Metallogr.,39(4),86(1975).
- [70] W.K.Choo and K.H.Han, Metall Trans.A, 16A, 5(1985).
- [71] W.K.Choo and K.H.Han, Metall Trans.A,20A,205(1989).
- [72] K.Sato,K.Tagawa Y.Inoue,Metall.Trans.A,21A,5(1990).
- [73] J.H.Han., Acta Metall., V39(1991) 2169-2173, "The role of deformation twin on mechanical properties of an Austenite Fe-30Mn-1.2Al-0.3C alloy.
- [74] L.I.Lysak, M.F.Alekseyenko, A.G.Drachinskaya, N.A Storchak and G.S. Kivonogov, Metallogizika, 59(4), 29(1975).
- [75] W.K.Choo and K.H.Han, Metall. Trans. A, 14A, 973(1983).
- [76] W.K.Choo, H.Han and D.E.Laughlin, Scripta Metall, 22, 1873 (1988).
- [77] J.E.Krzanowski, Metall, Trans. A, 19A, 1873(1988).
- [78] P.J.James, J.Iron Steel Inst. 54. Jan. (1969).
- [79] K.Sato, K.Tagawa and Y.Inoue, Mater. Sci. Eng, A111, 45(1989).
- [80] S.C.Tjong, Mater. Char, 24, 275(1990).
- [81] T.F.Liu, J.S.Chou and C.C.Wu, Metall. Trans. A, 21A, 1891(1990).
- [82] C.Y.Chao and T.F.Liu, Scripta Metall, 25, 1623 (1991).
- [83] A.Inoue, Y.Kojima, T.Minemura and T.Masumoto, Metall. Trans. A, 12A, 1245(1891).
- [84] C. S. Wang, C. N. Hwang, C. G. Chao and T. F. Liu, *Scripta Materialia*, 57, pp.809-812(2007).
- [85] Y. Kimura, K. Handa, K. Hayashi, Y. Mishma, *Intermetallics* 12, pp.607(2004).
- [86] Y. Kimura, K. Handa, K. Hayashi, Y. Mishma, *Mater. Sci. Eng.* A329-331,

pp.680(2002).

- [87] D.J.Schmatz:Trans.ASM.52,898(1960).
- [88] C.N. Hwang, T.F. Liu, Scripta Mater. 36 (1997) 853.
- [89] C.N. Hwang, C.Y. Chao, T.F. Liu, Scripta Metall. 28 (1993) 263.
- [90] C.Y. Chao, C.N. Hwang, T.F. Liu, Scripta Metall. 28 (1993) 109.
- [91] C.C.Menzemer,T.S.Srivatsan,M.Al-Hajri and R.Ortiz,Mater.Sci.& Eng.A289,2000,p198.
- [92] S.Rizal H.Homma,International Journal of Impact Eng.Vol.24,2000,p69.
- [93] Ola Wall, Eng. Fracture Mechanics Vol. 69, 2002, p835.

