

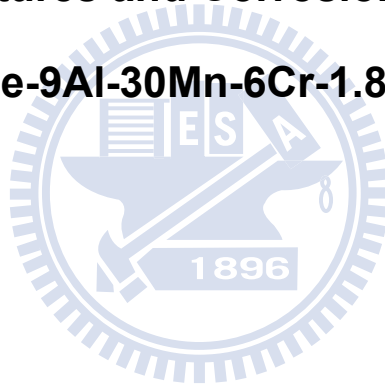
國立交通大學
材料科學與工程研究所

碩士論文

鐵-9鋁-30錳-6鉻-1.8碳合金之顯微結構與抗腐蝕性質

Microstructures and Corrosion Behaviors

in an Fe-9Al-30Mn-6Cr-1.8C Alloy



研究生：王喬立

指導教授：劉增豐 教授

朝春光 教授

中華民國九十九年七月

鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金之顯微結構與抗腐蝕性質

Microstructures and Corrosion Behaviors

in an Fe-9Al-30Mn-6Cr-1.8C Alloy

研究生：王喬立

Student : C.L. Wang

指導教授：劉增豐

Advisor : T.F. Liu

朝春光

C.G. Chao

國立交通大學
材料科學與工程研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

致謝

首先我要感謝我的指導教授劉增豐院長，在研究所期間對我的悉心指導，不管是在研究上，或是為人處事的態度等等，都讓我學習到很多非常寶貴的經驗。另外，感謝在交大材料系六年的時間，每一位我曾經上過課的教授們，讓我學習到許多關於材料科學領域的專業知識，這些是讓我能順利完成碩士學位以及未來在職場上立足的基礎。

這六年在交大的生活，會是我一生中最寶貴的記憶，與所有同學們共同經歷過的一切，彷彿才剛發生，一幕幕在我腦海中盤旋不去。感謝實驗室的學長們，舜哥、國棟學長、段逸軒學長、龍哥、凱明、浩然、黃大哥、黑肥、濟公、高個、祥溢；同學們，缺牙，薛媽媽，hababy 以及學弟們，老雞、胖妞、品儀，在這二年期間給予我的幫助，不管是實驗上的指導，或是平常一起吃飯聊天、出遊放鬆心情，我都銘記在心，永遠不會忘記。

感謝我的家人，我的爸爸、媽媽以及可愛的妹妹，給予我精神上的支持以及經濟上的幫助，在外地求學不是一件簡單的事，不管我發生了甚麼困難，家永遠是我最溫暖的歸屬。最後，我要感謝我的女朋友閔涵，在我身邊給我很多支持和鼓勵，因為有你的陪伴，讓我每天都很開心，能夠無後顧之憂的專注於實驗及論文。僅將本篇研究論文獻給你們。

鐵-9鋁-30錳-6鉻-1.8碳合金之顯微結構與抗腐蝕性質

學生:王喬立

指導教授：劉增豐教授

朝春光教授

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘 要

本研究論文主要目的是利用光學顯微鏡(OM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)以及穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-1.8 wt.%C 合金(合金 A)及 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-6 wt.%Cr-1.8 wt.%C 合金(合金 B)在淬火狀態下及經過 400°C 不同時間時效熱處理後，其顯微結構的改變。此外，利用恆電位儀及歐傑電子能譜分析儀(AES)來測量合金在淬火狀態及時效熱處理後在 3.5% NaCl 水溶液中的動態極化曲線，進一步探討合金顯微結構變化對其抗腐蝕性質的影響。

本研究發現，合金 A(0 Cr)和合金 B(6 Cr)在淬火狀態下，晶粒內為沃斯田鐵相，並且可以在基相中觀察到細微的 κ' -碳化物析出，而在晶界上並無任何析出物。此外， κ' -碳化物是具有 L'_{12} 結構的 $(\text{Fe, Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物。 κ' -碳化物是在淬火時以史賓諾多相分解(spinodal decomposition)的方式在基相內析出。與未添加鉻的 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-1.8 wt.%C 合金(合金 A)相比，添加鉻的合金 B(6 Cr)具有更加良好的抗腐蝕性質。

當合金在 400°C 時效熱處理 3 小時之後，基相中的 κ' -碳化物會略為成長，此時晶粒內仍由 $\gamma + \kappa'$ 所組成，並且在晶界上並無析出物，所以此時的抗腐蝕性質和淬火狀態類似。當時效時間延長至 24 及 36 小時，晶界上會有析出物形成，此析出物為具有 $L'1_2$ 結構的 $(Fe, Mn)_3AlC$ 碳化物，我們稱之為 κ -碳化物。同時，可以觀察到晶界析出物附近形成明顯的無析出區，我們由 TEM 分析得知該區域為 γ_0 ，表示晶界上有 $\gamma + \kappa' \rightarrow \gamma_0 + \kappa$ 反應發生。而晶界上的析出物會導致孔蝕較容易發生，所以此時抗腐蝕性質會略為下降。當時效時間拉長至 96 小時以上，我們可以在晶界上發現鉻的碳化物析出，此碳化物經 TEM 分析後證實為具有六方最密堆積結構 (Hexagonal Close-Packed, HCP) 的富鉻之 M_7C_3 碳化物。由於此碳化物在晶界上異質析出，鄰近的鉻含量會大幅降低，形成鉻的缺乏區，在合金表面無法形成鉻氧化物的保護層，導致抗腐蝕性質大幅下降。

**Microstructures and Corrosion Behaviors
in an Fe-9Al-30Mn-6Cr-1.8C Alloy.**

Student : C. L. Wang

Advisor : Prof. T. F. Liu

Prof. C. G. Chao

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The purpose of this study is to examine the microstructural developments of Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-1.8 wt.%C alloy (Alloy A(0 Cr)) and Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-6 wt.%Cr-1.8 wt.%C (Alloy B(6 Cr)) after being solution heat-treated (SHT) and then aged at 400°C for various times by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). In addition, the corrosion resistant properties of the as-quenched and aged alloys in 3.5% NaCl solution were also examined by electrochemical measurements and auger electron spectroscopy (AES).

In the as-quenched condition, the microstructure of both alloys A(0 Cr) and B(6 Cr) was single austenite (γ) phase containing fine κ' carbides, and no precipitates could be observed on grain boundaries. The fine κ' carbides are $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$ carbides with an $L'1_2$ structure, which were formed within the γ matrix by spinodal decomposition during quenching. In the as-quenched

condition, the corrosion resistance of the alloy B(6 Cr) was much better than that of the alloy A(0 Cr).

When the as-quenched alloy B(6 Cr) was aged at 400°C for 3 h, the fine κ' carbides grew significantly and no precipitates were formed on grain boundaries. Therefore, the corrosion resistant property of the alloy B(6 Cr) aged at 400°C for 3h is similar to that of the alloy B(6 Cr) in the as-quenched condition. However, when the aging time was increased to 24h, some coarse $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$ carbides (κ carbides) having an $L'1_2$ structure started to appear on grain boundaries. With increasing the aging time at 400°C, the coarse κ carbides grew into adjacent austenite grains through $\gamma + \kappa' \rightarrow \gamma_0$ (carbon-deficient austenite) + κ carbide reaction. The precipitation of κ carbides on the grain boundaries would deteriorate the pitting corrosion noticeably. After further prolonged the aging time, Cr-rich M_7C_3 carbides were also found to appear on grain boundaries. The M_7C_3 carbide has a hexagonal close-packed (HCP) structure. Owing to the heterogeneous precipitation of Cr-rich M_7C_3 on grain boundaries, the corrosion resistance of the alloy B(6 Cr) in 3.5% NaCl solution dropped drastically.

目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	XIII

第一章 前言	1
---------------------	---

第二章 實驗步驟

2.1 合金製備	6
2.2 軋延處理	6
2.3 時效熱處理	6
2.4 顯微結構觀察及分析	7
2.4.1 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析	7
2.4.2 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析	7
2.5 抗腐蝕能力測試	7
2.5.1 電化學腐蝕動態極化曲線	7
2.5.2 歐傑電子能譜分析	8

第三章 實驗結果

3.1 淬火狀態下的顯微組織	9
----------------------	---

3.2 時效熱處理後的顯微組織	10
3.3 合金抗腐蝕測試	22
3.4 歐傑電子能譜分析.....	24

第四章 結果討論

4.1 晶界 $\gamma + \kappa' \rightarrow \gamma_0 + \kappa$ 反應	33
4.2 合金抗腐蝕性質和時效熱處理的關係	33

第五章 結論	36
--------------	----

參考文獻	38
------------	----



圖目錄

- 圖 1(a) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理後
之光學顯微鏡照片 13
- 圖 1(b) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理後
包含沃斯田鐵基地相和晶界之穿透式電子顯微鏡明視野照片...13
- 圖 1(c) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理後
包含沃斯田鐵基地相和細微 κ' -碳化物的穿透式電子顯微鏡擇
區繞射圖照片，區軸為[001]，其中 hkl 為沃斯田鐵相，hkl 為
 κ' -碳化物 13
- 圖 1(d) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理後
包含沃斯田鐵基地相和細微 κ' -碳化物的穿透式電子顯微鏡擇
區繞射圖照片，區軸為[011]，其中 hkl 為沃斯田鐵相，hkl 為
 κ' -碳化物 13
- 圖 1(e) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理後
包含沃斯田鐵基地相和晶界之穿透式電子顯微鏡暗視野照片...14
- 圖 2(a) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時後，
沃斯田鐵基地相之穿透式電子顯微鏡明視野照片 15
- 圖 2(b) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時後，
沃斯田鐵基地相之穿透式電子顯微鏡暗視野照片 15
- 圖 2(c) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時後，
包含沃斯田鐵基地相和晶界之穿透式電子顯微鏡明視野照片...15

- 圖 2(d) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時後，
包含沃斯田鐵基地相和晶界之穿透式電子顯微鏡暗視野照片…15
- 圖 2(e) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時後，
包含沃斯田鐵基地相和細微 κ' -碳化物的穿透式電子顯微鏡擇
區繞射圖照片，區軸為[001]，其中 hkl 為沃斯田鐵相，hkl 為
 κ' -碳化物 …………… 16
- 圖 2(f) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時後，
包含沃斯田鐵基地相和細微 κ' -碳化物的穿透式電子顯微鏡擇
區繞射圖照片，區軸為[011]，其中 hkl 為沃斯田鐵相，hkl 為
 κ' -碳化物 …………… 16
- 圖 3 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 24 小時後，
包含沃斯田鐵基地相、晶界上微量析出物和無 κ' -碳化物析出區
之掃描式電子顯微鏡照片 ……………17
- 圖 4(a) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後，
包含沃斯田鐵基地相、晶界上粗大析出物和無 κ' -碳化物析出區
在 10000 倍下之掃描式電子顯微鏡照片 ……………17
- 圖 4(b) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後，
包含沃斯田鐵基地相、晶界上粗大析出物和無 κ' -碳化物析出區
在 20000 倍下之掃描式電子顯微鏡照片 ……………17
- 圖 5(a) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後，
包含沃斯田鐵基地相、晶界上粗大析出物和無 κ' -碳化物析出區

之穿透式電子顯微鏡明視野照片	18
圖 5(b) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和基地相內 κ' -碳化物的穿透式電子顯微鏡 擇區繞射圖照片，區軸為[001]，其中 hkl 為沃斯田鐵相， <u>hkl</u> 為 κ' -碳化物	18
圖 5(c) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和晶界上 κ -碳化物的穿透式電子顯微鏡擇 區繞射圖照片，區軸為[001]，其中 hkl 為沃斯田鐵相， <u>hkl</u> 為 κ -碳化物	18
圖 5(d) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和無 κ' -碳化物析出區之穿透式電子顯微鏡 明視野照片	18
圖 5(e) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和無 κ' -碳化物析出區之穿透式電子顯微鏡 暗視野照片	19
圖 5(f) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後， 晶界附近無 κ' -碳化物析出區的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照 片，區軸為[001]	19
圖 6(a) 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 96 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和大幅成長的 κ' -碳化物之穿透式電子顯微 鏡明視野照片	20

圖 6(b)	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 96 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和大幅成長的 κ' -碳化物之穿透式電子顯微 鏡暗視野照片.....	20
圖 6(c)	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 96 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和晶界上鉻碳化物(M_7C_3)析出之在 5000 倍下 之掃描式電子顯微鏡照片	20
圖 6(d)	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 96 小時後， 包含沃斯田鐵基地相和晶界上鉻碳化物(M_7C_3)析出之在 15000 倍下 之掃描式電子顯微鏡照片	20
圖 6(e)	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後， 晶界上鉻碳化物(M_7C_3)析出之穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照 片，區軸為 $[0001]$	21
圖 6(f)	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時後， 晶界上鉻碳化物(M_7C_3)析出之穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照 片，區軸為 $[1\ 1\ -2\ 0]$	21
圖 7	鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳合金和鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理後在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化 曲線圖	27
圖 8	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時後， 在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖	27
圖 9	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 24 及 36 小	

	時後，在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖	28
圖 10	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 96 及 120 小 時後，在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖	28
圖 11	鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳合金和鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理及 400°C 不同時間之時效熱處理後，在 3.5%NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖	29
圖 12	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理， 並在 3.5%NaCl 水溶液中測試動態極化曲線後，利用歐傑電子能譜 儀，分析金屬表面之元素百分比對縱深圖	30
圖 13	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 3 小時， 並在 3.5%NaCl 水溶液中測試動態極化曲線後，利用歐傑電子能譜 儀，分析金屬表面之元素百分比對縱深圖	30
圖 14	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 24 小時， 並在 3.5%NaCl 水溶液中測試動態極化曲線後，利用歐傑電子能譜 儀，分析金屬表面之元素百分比對縱深圖	31
圖 15	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 36 小時， 並在 3.5%NaCl 水溶液中測試動態極化曲線後，利用歐傑電子能譜 儀，分析金屬表面之元素百分比對縱深圖	31
圖 16	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 96 小時， 並在 3.5%NaCl 水溶液中測試動態極化曲線後，利用歐傑電子能譜 儀，分析金屬表面之元素百分比對縱深圖	32

圖 17 鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 400°C 時效熱處理 120 小時，
並在 3.5%NaCl 水溶液中測試動態極化曲線後，利用歐傑電子能譜
儀，分析金屬表面之元素百分比對縱深圖32



表目錄

表 1	鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳合金及鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理及 400°C 不同時間之時效熱處理後，在 3.5%NaCl 水溶液中之抗腐蝕測試動態極化曲線數據 ……………	25
表 2	鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金經過 1200°C，2 小時固溶熱處理及 400°C 不同時間之時效熱處理，並在 3.5%NaCl 水溶液中測試動態極化曲線後，利用歐傑電子能譜儀，分析金屬表面之元素百分比數據 ……………	26



第一章 前言

完全沃斯田鐵相(γ)的鐵鋁錳碳合金，已經廣泛被許多專家學者研究^[1-14]。在此合金中，錳和碳是沃斯田鐵相的穩定元素，使合金具有較佳的冷加工性以及低溫延展性^[15-30]；鋁則是肥粒鐵相的穩定元素，同時鋁元素使合金在高溫時具有良好的抗氧化能力。另外，錳的含量必須低於 35 wt.%，以避免脆性的 β -Mn 相析出，造成合金的機械韌性下降；另外，雖然提高鋁的含量有助於提高合金的強度，但是當鋁含量超過 10 wt.%且碳含量低於 0.5 wt.%，則會使合金形成沃斯田鐵及肥粒鐵的雙相結構，所以過高的鋁含量會造成沃斯田鐵相的穩定度及合金的延展性降低。綜合以上，我們可以藉由降低鋁的含量或是提高錳及碳的含量來穩定沃斯田鐵相，並且經由添加適當的合金比例來獲得一個完全的沃斯田鐵相^[19-39]。

根據先前學者的研究^[35-36, 40-55]，合金成分範圍介於 Fe-(8-10) wt.%Al-(28-30) wt.%Mn-(0.5-1.3) wt.%C 之合金，經過高溫固溶處理並且急速淬火之後，會形成單一的沃斯田鐵相；再經過 500°C-750°C 適宜的時效處理之後，可以發現細小的 $(\text{Fe, Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物(κ' -碳化物)在晶粒中沿著 $\langle 100 \rangle$ 方向整合性(coherent)析出，此 κ' -碳化物具有 $L'1_2$ 的結構，此時晶界上並無碳化物的析出，所以合金在沒有顯著的韌性損失下，強度有顯著的提升。但當時效的溫度提高或者時效的時間拉長，除了原先晶粒內的 κ' -碳化物會成長之外，在 γ/γ 晶界上也會觀察到粗大化的 κ -碳化物異質析

出，使得合金的脆性增加，延性降低。這種 κ -碳化物也是具有 $L'1_2$ 結構的 $(\text{Fe, Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物 (κ -碳化物)^[35, 37, 55-57]，存在於更高的時效溫度或更長的時效時間，通常是經由 $\gamma \rightarrow \alpha$ (肥粒鐵相) + κ 或者是 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa + \beta\text{-Mn}$ 的反應所形成。舉例來說，Fe-8 wt.%Al-31.5 wt.%Mn-1.05 wt.%C 合金經過固溶熱處理並急速淬火之後為單一的沃斯田鐵相，經過 550°C 短時間時效處理之後，在晶粒內可以發現細小的 κ' -碳化物在母相中析出；經過更長時間 550°C 時效處理之後，粗大的 κ -碳化物開始在晶界以及雙晶界面上析出，其晶界相分解反應為 $\gamma \rightarrow \gamma + \kappa$ ；而 Fe-7.8 wt.%Al-31.7 wt.%Mn-0.54 wt.%C 合金，經過 550°C 時效之後，其晶界相分解反應為 $\gamma \rightarrow \kappa + \beta\text{-Mn}$ ^[35-36, 58-65]。在機械性質方面，先前的研究指出 Fe-(7-10) wt.%Al-(28-32) wt.%Mn-(0.54-1.3) wt.%C 合金，經過固溶熱處理並急速淬火之後，UTS 介於 122-144 ksi 之間，YS 介於 59-80 ksi 之間，延展性介於 50%-72% 之間^[66-69]；當合金經過 550°C 短時間時效處理之後，由於細微的 κ' -碳化物均勻的在母相內析出，但仍不在晶界上析出，達到析出硬化的效果，當延展性大於 30% 時，UTS 提升至 126-182 ksi，YS 提升至 96-158 ksi^[69-70]；而施以更長時間的時效之後，如前所提，由於會有粗大化的 κ -碳化物在晶界上析出，整體的機械強度及延展性都會大幅下降^[71]。

而當合金的碳含量 > 1.3 wt.% 時，經過固溶熱處理並且急速淬火之後，根據先前研究發現^[72-74]，其顯微結構和低含碳量合金的差異在於，沃斯田

鐵母相中會有極細微的 κ' -碳化物在淬火過程中以史賓諾多相分解 (spinodal decomposition) 的方式析出。例如：Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-2 wt.%C 合金，經過固溶熱處理並急速淬火之後，可以發現母相為沃斯田鐵相以及細微的 κ' -碳化物所組成；經過 550°C-1100°C 時效之後，細微的 κ' -碳化物在沃斯田鐵相中成長。當時效時間增加，會有粗大化的 κ -碳化物經 $\gamma \rightarrow \gamma_0 + \kappa$ 反應在晶界上析出^[72]。另外，在 Fe-9 wt.%Al-30.5 wt.%Mn-2 wt.%C 合金也發現，其合金在經過淬火之後，基地會有 structural modulation 的現象發生，並且有 κ' -碳化物以史賓諾多相分解的方式析出，此合金經過 750°C (或低於 750°C) 時效處理時，在晶界上的 κ -碳化物具有 $L'1_2$ 結構。當合金經過 850°C-950°C 長時效處理後，會有粗大的 κ -碳化物及細微的 κ' -碳化物同時在沃斯田鐵母相中產生，其中粗大的 κ -碳化物是時效過程中所形成，而細微的 κ' -碳化物是在淬火時藉由史賓諾多相分解形成^[75]。關於高碳含量合金的機械性質研究比較少，有研究指出在 Fe-8.5 wt.%Al-30 wt.%Mn-2 wt.%C 合金，經過 1100°C 固溶熱處理一小時之後再進行爐冷，在母相內可發現 γ/κ 雙相結構，且在晶界上可觀察到 κ -碳化物的層狀析出物。其 UTS 只有 84 ksi，且延伸率幾乎為零^[73]。而根據另外的研究，Fe-9 wt.%Al-28 wt.%Mn-1.8 wt.%C 合金，經過固溶熱處理並急速淬火之後，母相為沃斯田鐵相以及細微的 κ' -碳化物所組成，UTS 為 156 ksi，YS 為 126 ksi，延展性為 55.5%；當合金經過 450°C 短時間時效處理之後，

細微的 κ' -碳化物在沃斯田鐵相中成長，強度因此大幅提高，UTS 介於 165-225 ksi，YS 介於 133-206 ksi，而延展性介於 25.8-48.6%之間^[71]。

根據先前研究文獻發現^[76-83]，具有優異機械性質之四元鐵鋁錳碳合金，其抗蝕性仍遠不及傳統的鐵鉻鎳系不鏽鋼，造成鐵鋁錳碳合金在需抗腐蝕環境之應用上受到極大的限制。有鑑於此，如何提升鐵鋁錳碳合金的抗蝕能力即成為此合金在應用上極大的關鍵。

在鐵鋁錳碳(Fe-Al-Mn-C)合金中添加少量的鉻，除了可以保有鐵鋁錳碳合金優異的機械性質以外，還可以提昇合金的抗腐蝕性質^[76-83]。在顯微結構方面，經過時效處理後的鐵鋁錳鉻碳合金有可能會在晶界上析出鉻的碳化物。例如：Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-5 wt.%Cr-0.7 wt.%C 合金，在固溶處理並急速淬火之後為單一沃斯田鐵相，而在經過 550°C-750°C 時效處理之後， γ/γ 晶界上會有 $(M_7C_3 + D0_3) \rightarrow (M_7C_3 + B2) \rightarrow (M_7C_3 + \alpha)$ 反應發生^[84]；Fe-8.7 wt.%Al-28.3 wt.%Mn-5.5 wt.%Cr-1 wt.%C 合金，經過 800°C-1250°C 時效處理之後，在 γ/γ 晶界以及晶粒內都會有 $(\gamma + Cr_7C_3) \rightarrow \gamma \rightarrow (\gamma + (\alpha + B2 + D0_3))$ 反應發生^[85]。

正如前面所提，添加鉻的主要目的是為了提高合金的抗蝕性，根據前人的研究，Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-(3, 5, 6.5, 8) wt.%Cr-1 wt.%C 合金以及 Fe-7 wt.%Al-30 wt.%Mn-(0, 3, 6, 9) wt.%Cr-1 wt.%C 合金經過固溶熱處理並急速淬火後，測量在 3.5 % NaCl 溶液中的極化曲線，由結果觀察，確

實相較於未添加鉻的鐵鋁錳碳合金，有更佳的抗腐蝕性；並且在添加 5-6 wt.%Cr 的情況下，可得到最佳的抗腐蝕性質^[86-87]。這是因為適當含量的鉻添加，會在合金表面形成 Cr_2O_3 保護層，因此可以在極化曲線中觀察到鈍化區的形成。

綜觀以上，無論是合金顯微結構或是合金抗腐蝕性質的研究，皆僅限於 FeAlMnCrC 合金且 $C < 1.3 \text{ wt.}\%$ 。在添加鉻且碳含量大於 $1.3 \text{ wt.}\%$ 的合金在時效熱處理後的顯微結構和抗腐蝕性質目前還尚未有人研究，而不同的熱處理時間會改變合金的微觀結構，且隨著時效時間拉長，碳化物會在晶界以及晶粒中析出以及成長。所以本研究論文將探討 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-6 wt.%Cr-1.8 wt.%C 合金，在淬火狀態下經 400°C 時效處理後之顯微結構變化和在 3.5% NaCl 水溶液之抗腐蝕性質。

第二章 實驗步驟

2.1 合金製備

本實驗將使用 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-1.8 wt.%C 合金(以下簡稱為合金 A)及 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-6 wt.%Cr-1.8 wt.%C 合金(以下簡稱為合金 B)來進行分析。合金的製備主要利用純度極高的電解鐵 (99.5%)、電解鋁 (99.7%)、電解錳 (99.9%)、純鉻和純碳粉末在高週波爐中進行熔鍊鑄造為合金鋼胚，接著在 Ar 氣氛保護下進行 1250°C 均質化 24 小時後迅速淬火至水中。

2.2 軋延處理

將經過均質化處理後的合金鋼胚切割成約 1 cm 厚度的大小，再於 1100°C 之下熱軋至 5 mm 厚度。

2.3 時效熱處理

利用真空熱處理爐進行 1200°C 之固溶熱處理 (solution heat-treated, SHT) 2 小時後迅速淬火至水中。經過固溶熱處理後的試片，在 400 °C 施以 3 小時、24 小時、36 小時、96 小時及 120 小時之時效熱處理。

2.4 顯微結構觀察及分析

(A) 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析

試片經研磨至約 $50\ \mu\text{m}$ 厚度，以丙酮清洗試片表面，再加以電解拋光。拋光使用 20 % 醋酸、15 % 過氯酸及 65 % 乙醇混合的溶液，完成製作之後，利用 JEOL-6500FX 掃描式電子顯微鏡在 15KV 下觀察合金橫截面之微結構。

(B) 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析

穿透式電子顯微鏡試片製作如下：首先將試片研磨至約 $50\ \mu\text{m}$ 厚度，再以 twin-jet 電子拋光機來打薄，使用 20 % 醋酸、15 % 過氯酸及 65 % 乙醇混合的溶液，拋光溫度控制在大約 $0\ ^\circ\text{C}$ 附近，電流強度大約在 3.5 到 $4 \times 10^4\ \text{A/m}^2$ 。試片製備完成後利用 JEOL-2100 穿透式電子顯微鏡在 200KV 下觀察顯微結構，並利用配置在 TEM 上的能量散佈光譜儀 (EDS) 對各相作成份分析。

2.5 抗腐蝕能力測試

(A) 電化學腐蝕動態極化曲線

首先將淬火狀態和時效處理後的合金以水冷式砂輪切割機裁切為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 之試片，將試片冷鑲埋後以水砂紙逐號研磨至 2000 號，並以氧化鋁粉水溶液拋光，再以丙酮清洗試片表面。隨後用防蝕膠帶使其

表面露出約 1cm^2 面積，接著利用 princeton applied research model 273 galvanostat / potentiostat 恆電位儀及配合電腦運算軟體，在 3.5% 氯化鈉水溶液中，以 $5\text{mv}/\text{sec}$ 的速度掃描，電位範圍為 -1.5V 至 0.5V ，並量測及繪製其動態極化曲線，觀察並紀錄其電位與電流之數值。試片為工作電極， Ag/AgCl 為參考電極，白金電極 (Pt , $20\text{mm}\times 80\text{mm}$) 為相對電極，實驗溫度皆在室溫 ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) 下進行。

(B) 歐傑電子能譜分析

首先將經電化學腐蝕測試後之合金試片，以水冷式砂輪切割機裁切為 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 之試片，隨後以歐傑電子能譜分析儀 (Auger Electron Spectroscopy, AES)，進行試片最外層表面鈍化層化學組成之縱深分佈分析 (depth profile)，並將分析之結果作圖。

第三章 實驗結果

3.1 淬火狀態下的顯微組織

圖 1(a)為合金 B (6 Cr)在淬火狀態下的光學顯微鏡(OM)影像。我們可以觀察到在母相中有明顯的退火雙晶(annealing twin)存在，這是沃斯田鐵相(γ -phase)的特徵，並且在晶界上並無明顯析出物。圖 1(b)到(e)為試片經過固溶熱處理後的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像。圖 1(b)為 TEM 的明視野(Bright-Field, BF)影像，我們可以發現在沃斯田鐵母相晶粒中具有許多細微的 κ' -碳化物，並且晶界上沒有觀察到任何的析出物。圖 1(c)以及 (d)為 [001] 和 [011] 方向的擇區繞射圖(selected-area diffraction pattern, SADP)，包含沃斯田鐵母相以及 κ' -碳化物的繞射點。由繞射點可知其沃斯田鐵母相具有面心立方(face-centered cubic, FCC)的結構。而其他強度較弱的點，如：100, 010, 110, 120 等超晶格點(superlattice spots)，是由析出的 κ' -碳化物所形成，並且在這些超晶格點中，可以發現 100, 010 等繞射點的強度比 110 大，由此得知此析出物是具有 $L'1_2$ 結構的 $(\text{Fe, Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物。另外，在 220 等繞射點可以發現有衛星(Satellites)的現象，由此可知 κ' -碳化物是在固溶處理淬火的過程中，透過史賓諾多相分解(Spinodal Decomposition)之反應在沃斯田鐵母相內析出。圖 1(e)為 (001) κ' 暗視野(Dark Field, DF)影像，可以清楚觀察到晶粒內佈滿細微的 κ' -碳化物。綜合以上實驗結果，合金 B(6 Cr)在經過固溶熱處理淬火

後為沃斯田鐵相，並且在母相中具有細微的 κ' -碳化物。其中 κ' -碳化物是在淬火時以史賓諾多相分解的方式在母相內形成。

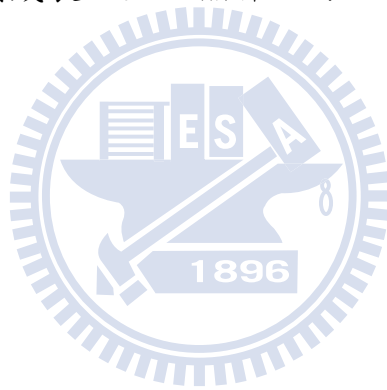
3.2 時效熱處理後的顯微組織

圖 2 為合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 3 小時後，所觀察到的影像。圖 2(a)及(b)分別為基地相內的穿透式電子顯微鏡明視野及暗視野影像，我們可以觀察到沃斯田鐵基地相中的 κ' -碳化物的量變得比較多，並且沿著 $\langle 100 \rangle$ 方向成長，此時母相內仍為 $\gamma + \kappa'$ 共存的狀態。圖 2(c)是晶界附近的 TEM 明視野影像，我們可以觀察晶界上並無析出物；圖 2(d)為晶界附近的 TEM 暗視野影像。圖 2(e)及圖 2(f)分別為 [001] 及 [011] 方向的擇區繞射圖。我們可以觀察到此 κ' -碳化物具有 $L'1_2$ 結構，和淬火狀態時，基地相內析出的 κ' -碳化物相同。所以合金 B(6 Cr)在經過 400°C 時效處理 3 小時之後，晶粒內由沃斯田鐵相以及成長的 κ' -碳化物所組成，並且晶界上並無觀察到析出物。圖 3 為合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 24 小時後的掃描式電子顯微鏡影像，我們可以發現在晶界上有少量的析出物以異質 (heterogeneous) 形式析出，而母相內可觀察到持續成長的 κ' -碳化物。此外，靠近晶界析出物的區域，會發現幾乎沒有 κ' -碳化物存在。圖 4 及 5 為合金 B(6 Cr)在 400°C 經 36 小時時效熱處理後，所觀察到的影像。圖 4(a)是包含晶界的掃描式電子顯微鏡影像，可以發現除了晶粒內的 κ' -碳化物

成長的更大以外，晶界上的析出物也變得更多。圖 4(b)為圖 4(a) 掃描式電子顯微鏡影像的局部放大，我們可以發現晶界附近沒有 κ' -碳化物析出的區域(precipitation free zone)也變得更明顯。圖 5(a)為晶界附近的穿透式電子顯微鏡明視野影像，由圖可以觀察到晶界上的粗大析出物以及晶界附近的無析出區。圖 5(b)為取自沃斯田鐵母相和 κ' -碳化物的擇區繞射圖，區軸為 $[001]$ ，繞射點的排列和超晶格點亮暗對比和圖 2(e)類似，可以證明在沃斯田鐵母相中持續成長的 κ' -碳化物同樣具有 $L'1_2$ 結構。圖 5(c)為晶界析出物的擇區繞射圖，區軸為 $[001]$ ，由圖可知此析出物和晶粒內的 κ' -碳化物一樣具有 $L'1_2$ 結構，我們將這種晶界上的析出稱為 κ -碳化物。圖 5(d)及(e)為晶界無析出區的穿透式電子顯微鏡明視野及暗視野影像，圖 5(f)為取自晶界附近無析出區之 $[001]$ 的擇區繞射圖。藉由觀察此區域的擇區繞射圖，可得知此區域為無 κ' -碳化物析出的沃斯田鐵相，我們稱之為 γ_0 。所以合金 B(6 Cr)在 400°C 經過 36 小時時效熱處理後，晶粒內仍為 $\gamma + \kappa'$ 二相共存，並且 κ' -碳化物長的更大。而晶界上的析出物亦具有 $L'1_2$ 結構的 κ -碳化物，其附近的無 κ' -碳化物析出的沃斯田鐵相，我們稱之為 γ_0 。

圖 6 為合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 96 小時後，所觀察到的影像。圖 6(a)為母相的穿透式電子顯微鏡明視野影像，和前面的圖 2(a)及圖 4(a)比較，此時母相中的 κ' -碳化物經過長時間的時效熱處理，已經成長得非

常大了。圖 6(b)為相同位置的穿透式電子顯微鏡 (100) κ' 暗視野影像。圖 6(c)為晶界附近掃描式電子顯微鏡影像，我們可以明顯看到在晶界上有析出物產生，且晶界附近形成明顯的無析出區。圖 6(d)為相同位置放大倍率的影像，可以更清楚的觀察到上述的無析出區。圖 6(e)及(f)為晶界上析出物 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 及 $[1\ 1\ -2\ 0]$ 方向的擇區繞射圖。由擇區繞射圖分析，我們發現此析出物是具有六方最密堆積(Hexagonal Close-Packed ,HCP)結構的富鉻之 M_7C_3 碳化物。所以合金 B(6 Cr)在 400°C 經過 96 小時時效熱處理後，母相內的 κ' -碳化物持續成長，並且晶界上可以觀察到具有 HCP 結構的富鉻之 M_7C_3 碳化物。



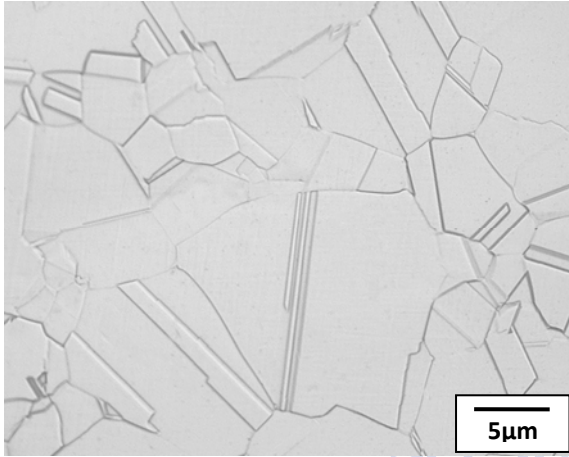


圖 1(a)

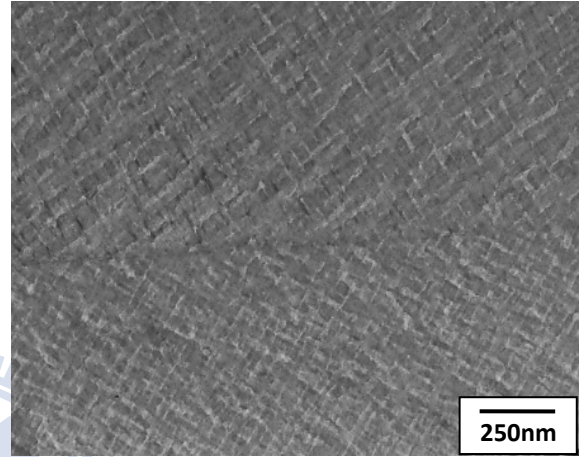


圖 1(b)

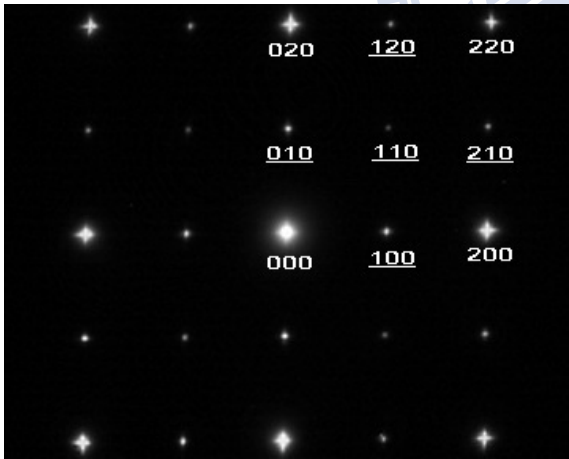


圖 1(c)

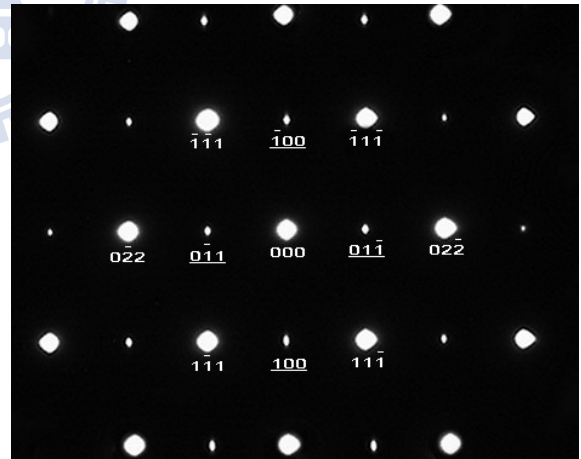


圖 1(d)

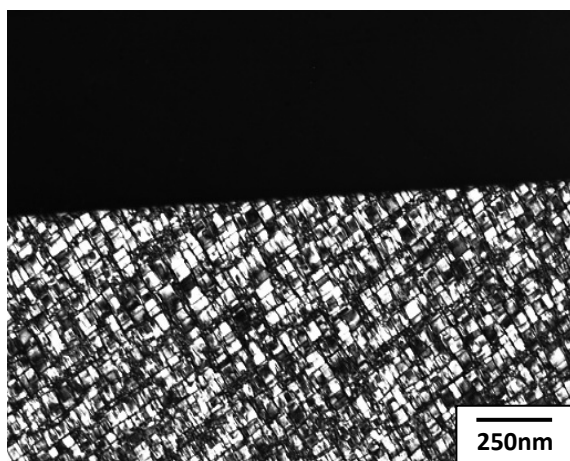


圖 1(e)

圖 1. 合金 B(6 Cr) 在淬火狀態下所觀察到的影像。(a) 光學顯微鏡(OM) 影像。(b) 基地相的 TEM 明視野影像。(c)-(d) 沃斯田鐵基地相的擇區繞射圖，區軸分別為 $[001]$ 和 $[011]$ ，其中 $hk1$ 為沃斯田鐵相， \underline{hkl} 為 κ' -碳化物。(e) 基地相的 TEM 暗視野影像。

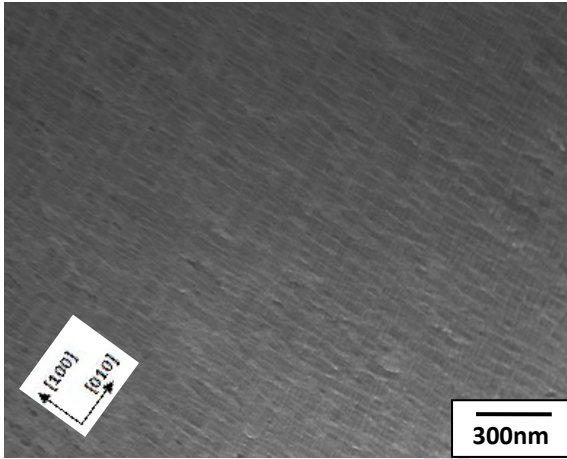


圖 2(a)

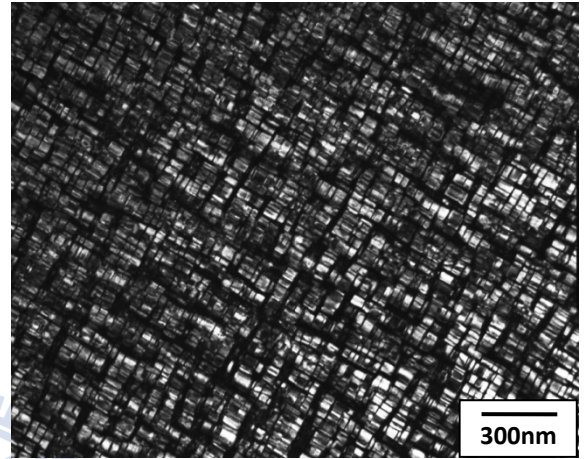


圖 2(b)

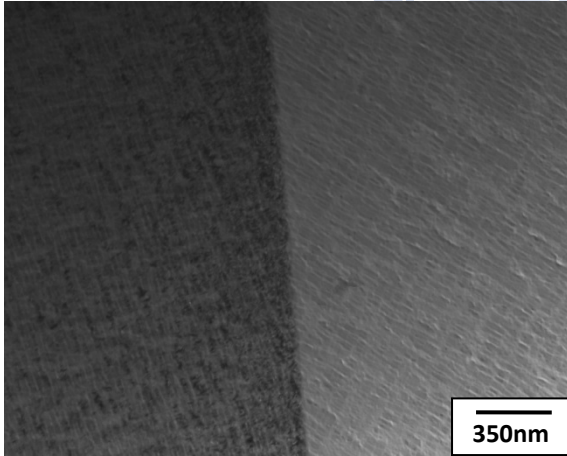


圖 2(c)

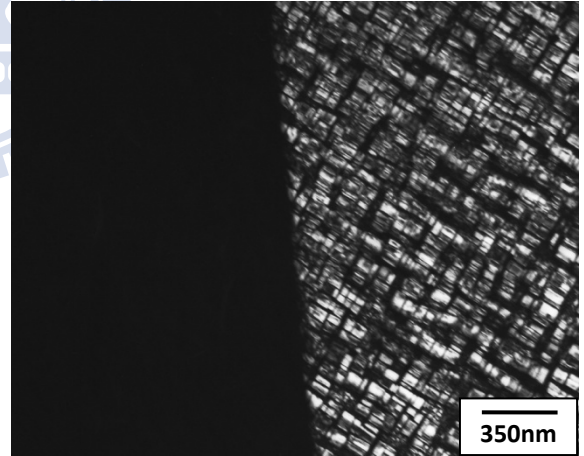


圖 2(d)

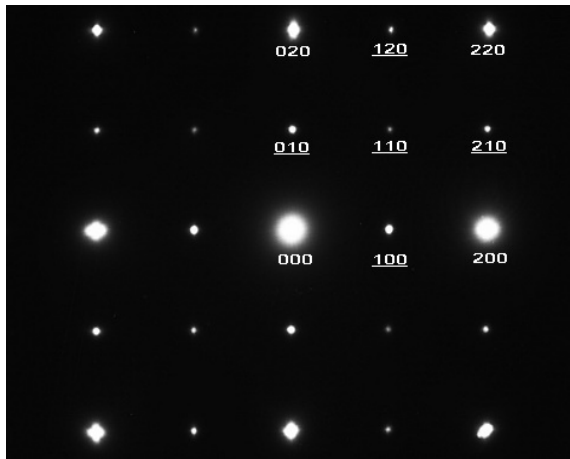


圖 2(e)

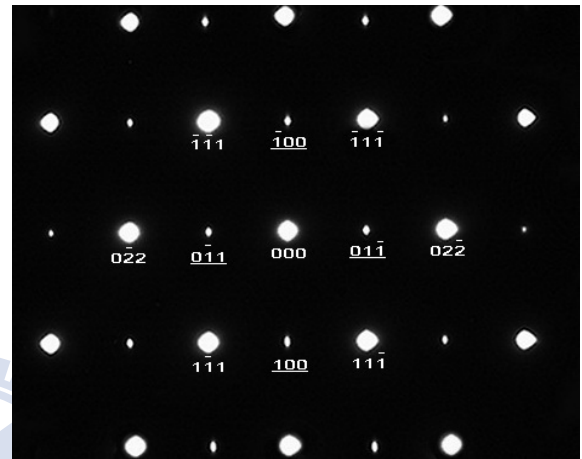


圖 2(f)

圖 2. 合金 B(6 Cr)經過 400°C 時效熱處理 3 小時後的穿透式電子顯微鏡照

片。(a)-(b) 基地相內的明視野及暗視野影像。(c)-(d) 晶界附近的明視野及暗視野影像。(e)-(f) 沃斯田鐵基地相的擇區繞射圖，區軸分別為 $[001]$ 和 $[011]$ ，其中 hkl 為沃斯田鐵相， \underline{hkl} 為 κ' -碳化物。

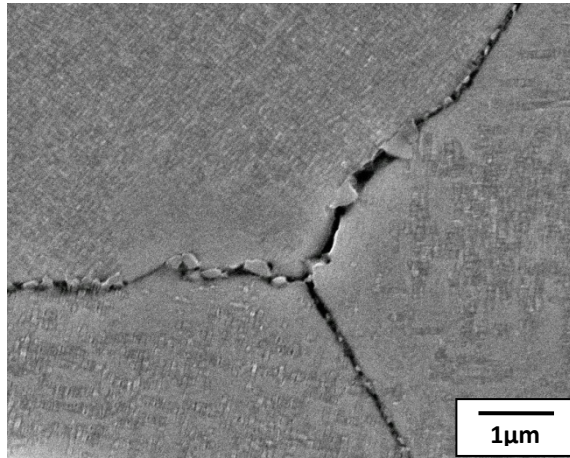


圖 3

圖 3. 合金 B(6 Cr)在 400°C 經過 24 小時時效熱處理後，晶界附近的掃描式電子顯微鏡影像。

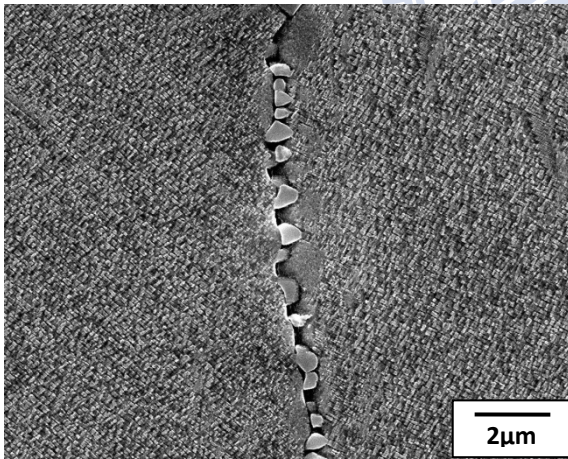


圖 4(a)

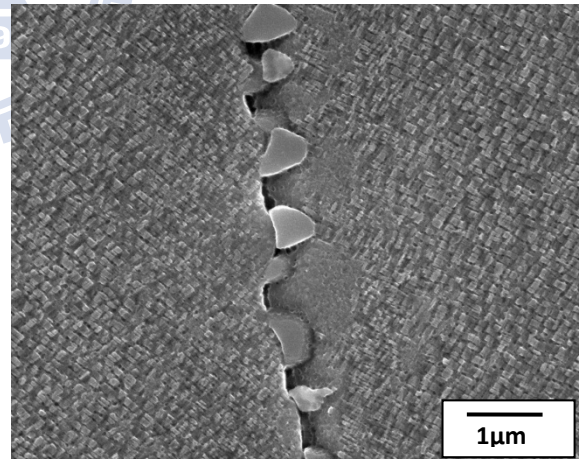


圖 4(b)

圖 4. (a)-(b)合金 B(6 Cr)在 400°C 經過 36 小時時效熱處理後的掃描式電子顯微鏡影像。

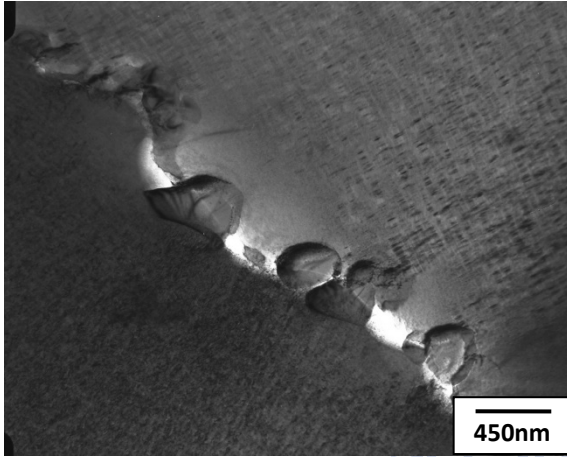


圖 5(a)

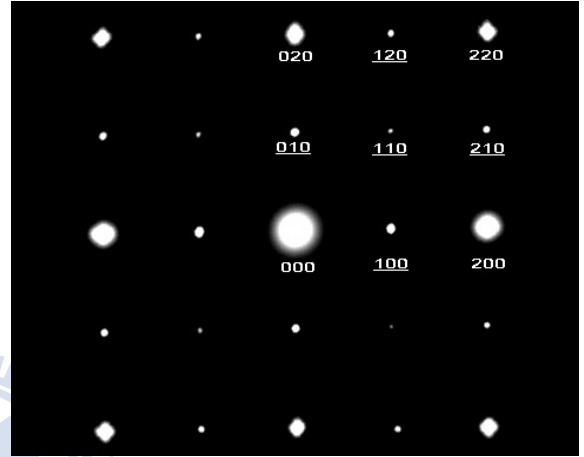


圖 5(b)

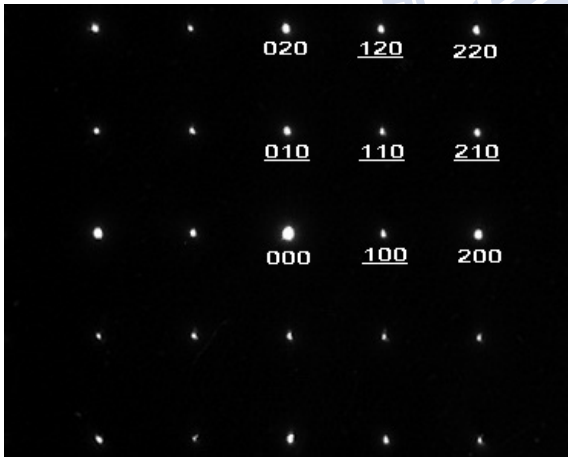


圖 5(c)

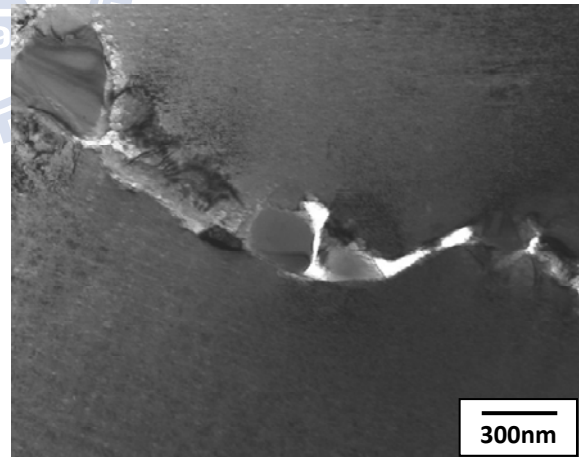


圖 5(d)

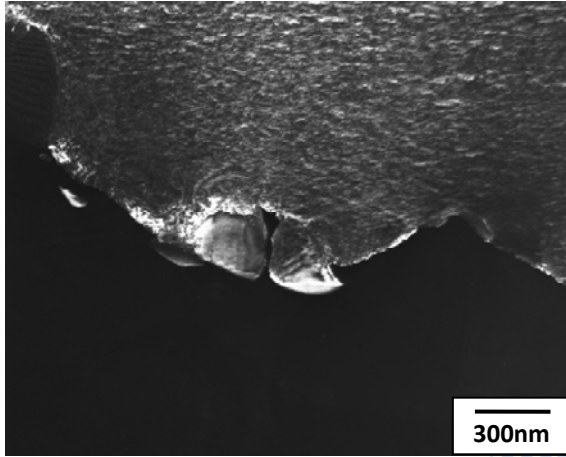


圖 5(e)

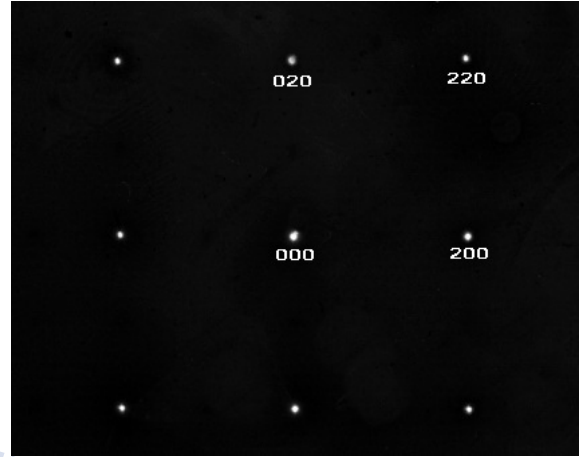


圖 5(f)

圖 5. 合金 B(6 Cr) 在 400°C 經過 36 小時時效熱處理後的 TEM 影像。(a) 晶界附近的明視野影像。(b) 沃斯田鐵基相 [001] 方向的擇區繞射圖，其中 hkl 為沃斯田鐵相， \underline{hkl} 為 κ' -碳化物。(c) 晶界上析出物 [001] 方向的擇區繞射圖，其中 hkl 為沃斯田鐵相， \underline{hkl} 為 κ -碳化物。(d)-(e) 晶界附近無析出區的明視野及暗視野影像。(f) 晶界附近無析出區 [001] 方向的擇區繞射圖。

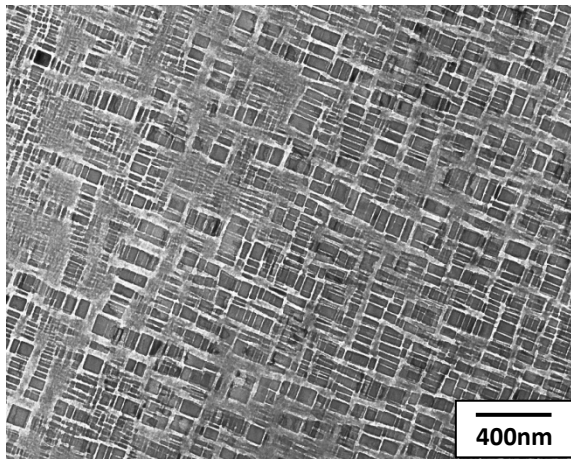


圖 6(a)

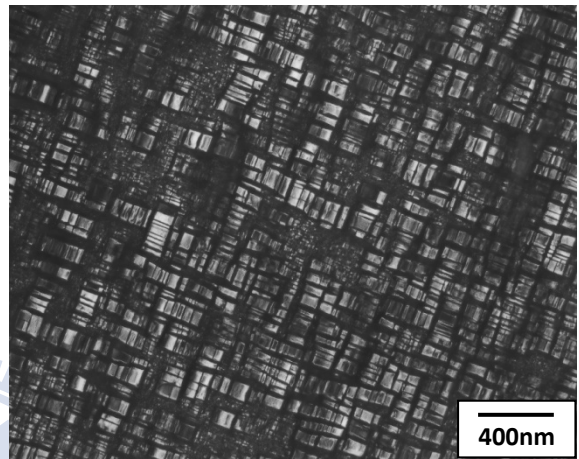


圖 6(b)

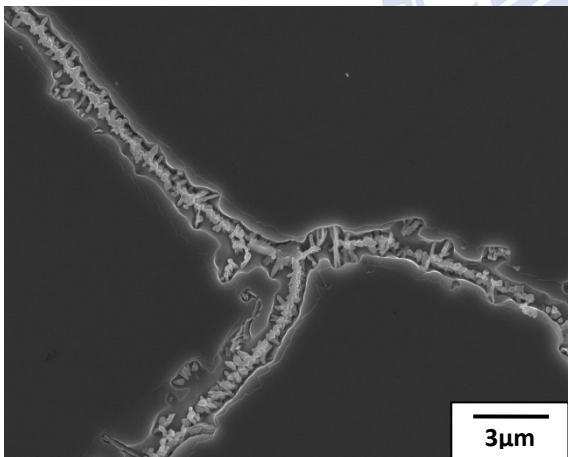


圖 6(c)

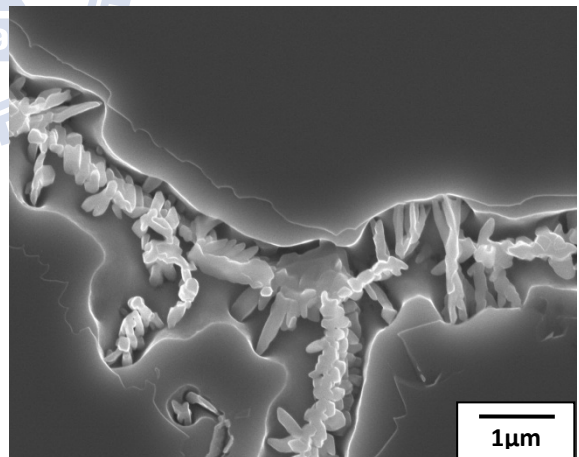


圖 6(d)

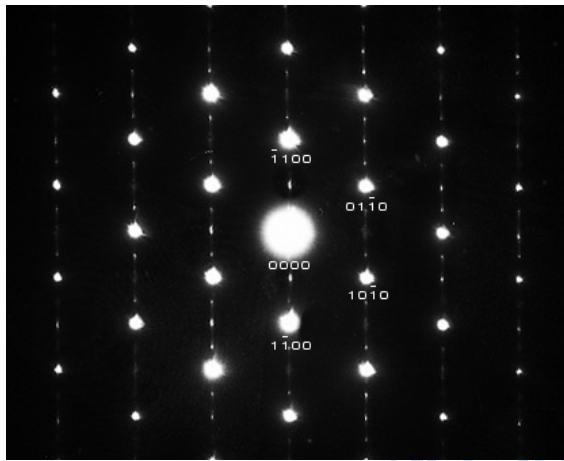


圖 6(e)

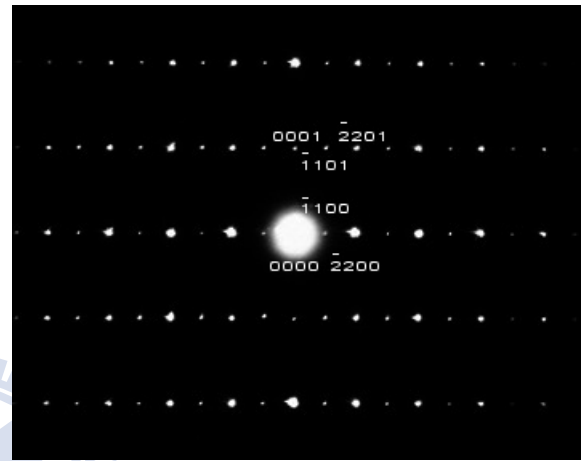


圖 6(f)

圖 6. 合金 B(6 Cr) 在 400°C 經過 96 小時時效熱處理後的 TEM 及 SEM 影像。

(a)-(b) 基相內的明視野及暗視野影像。(c)-(d) 晶界上的掃描式電子顯微鏡影像。(e)-(f) 晶界上析出物的擇區繞射圖，區軸分別為 $[0001]$ 及 $[11\bar{2}0]$ 。

3.3 合金抗腐蝕測試

圖 7 為合金 A (0 Cr)及合金 B(6 Cr)在淬火狀態下，於 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖。圖 7 顯示，添加 6 wt.% 鉻的合金 B(6 Cr)在達到 E_{cr} (臨界電位)的時候，會有明顯鈍化區的形成；而未添加鉻的合金 A (0 Cr)則無鈍化區的形成。由表 1 可知，合金 B(6 Cr)在淬火狀態下，腐蝕電位(E_{corr})為 -575.1 mV，而當孔蝕電流密度(I_p)達到 $3.52 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 時，臨界電位(E_{cr})為 -510.3 mV，孔蝕電位(E_{pp})為 -80.5 mV，能形成電位差值達 429.8 mV 的寬廣鈍化區。相較之下，合金 A(0 Cr)在淬火狀態下，腐蝕電位(E_{corr})為 -860.3 mV，比合金 A(6 Cr)低很多。圖 8 為合金 B(6 Cr)在 400°C 進行時效熱處理 3 小時後之動態極化曲線，如表一所示，此時之腐蝕電位(E_{corr})為 -595.8 mV，臨界電位(E_{cr})為 -520.5 mV，孔蝕電位(E_{pp})為 -101.3 mV，電位差值為 419.2 mV，這些電化學參數和淬火狀態下的合金 B(6 Cr)非常接近。圖 9 為合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 24 以及 36 小時後之動態極化曲線，可以發現在這二個時效時間下，極化曲線有類似的趨勢。此時之腐蝕電位(E_{corr})分別為 -608.4 mV 及 -618.8 mV，臨界電位(E_{cr})分別為 -535.4 mV 及 -545.5 mV，孔蝕電位(E_{pp})分別為 -157.9 mV 及 -199.7 mV，電位差值分別為 377.5 mV 及 345.8 mV，以上數值亦列於表一。這些電化學參數，相較於前述二種狀態(淬火狀態及 3 小時時效熱處理)，有略為下降的趨勢。圖 10 為在 400°C 時效時間 96 以及 120 小時的動態極化曲線。

圖 10 顯示，此時的鈍化區寬度變得十分狹窄，並且腐蝕電位(E_{corr})也大幅下降。如表一所示，此時合金的腐蝕電位(E_{corr})分別為-762.1 mV 及-815.9 mV，臨界電位(E_{cr})分別為-695 mV 及-725.2 mV，孔蝕電位(E_{pp})分別為-463.1 mV 及-595.2 mV，電位差值分別為 231.9 mV 及 130 mV，和合金 B(6 Cr)時效時間小於 36 小時之合金比較，電化學數值確實有急遽下降的趨勢。

圖 11 為合金 A(0 Cr)以及合金 B(6 Cr)在淬火狀態和經 400°C 不同時間時效熱處理後的動態極化曲線之疊圖。綜合以上實驗結果，在 SHT 及短時效熱處理之後，可獲得一穩定寬廣之鈍化區；但在時效時間拉長之後，鈍化區的寬度也漸漸變得狹窄，腐蝕電位(E_{corr})、臨界電位(E_{cr})、孔蝕電位(E_{pp})、電位差值等電化學數值也逐漸往負電位方向移動。尤其，時效熱處理時間達 96 小時以上時，其電化學數值急劇下降。

3.4 歐傑電子能譜分析

為了更進一步探討時效時間對合金抗腐蝕性質之影響，除了利用電化學腐蝕測試動態極化曲線分析外，我們同時也使用歐傑電子能譜分析儀 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 來進行試片表面之鈍化層的化學組成 (atomic concentration) 及縱深 (sputter depth) 分佈分析。表 2 為合金 B(6 Cr) 在 3.5 % NaCl 水溶液中進行抗腐蝕測試，形成鈍化層，再利用 AES 分析金屬表層元素的原子百分比。在圖 12 至圖 17 為利用表 2 之元素百分比對縱深作圖所得的一系列圖組。觀察圖 12 至圖 15 的鉻及鋁元素原子百分比，可以發現在縱深 1 nm 時，鉻及鋁的原子百分比會突然上升；隨著縱深增加，再逐漸下降至穩定狀態。而圖 16 及圖 17，在靠近表層的地方，鉻及鋁元素原子百分比無此現象發生。此外，在圖 12 至圖 17，我們亦發現合金表面的氧原子百分比大約為 40 % 左右；當縱深為 4nm 時，會下降至約 30 %；隨著縱深逐漸增加，氧原子百分比最終會下降至 15 % 左右。這表示不論合金 B(6 Cr) 經過多少時間的時效熱處理，其氧原子濃度皆會隨著縱深的增加而減少。

表1 合金在3.5 % NaCl水溶液中之抗腐蝕測試動態極化曲線數據

Alloys	E_{corr} (mV)	E_{cr} (mV)	E_{pp} (mV)	ΔE (mv)	I_p (A/cm ²)
A(0 Cr) - SHT	-860.3	--	--	--	--
B(6 Cr) - SHT	-575.1	-510.3	-80.5	429.8	3.52E-06
B(6 Cr) - 3h	-595.8	-520.5	-101.3	419.2	6.20E-06
B(6 Cr) - 24h	-608.4	-535.4	-157.9	377.5	7.32E-06
B(6 Cr) - 36h	-618.8	-545.5	-199.7	345.8	8.92E-06
B(6 Cr) - 96h	-762.1	-695	-463.1	231.9	9.45E-06
B(6 Cr) - 120h	-815.9	-725.2	-595.2	130	1.02E-05

E_{corr} : 腐蝕電位 (Corrosion Potential)
 E_{cr} : 臨界電位 (Critical Potential)
 E_{pp} : 孔蝕電位 (Pitting Potential)
 ΔE : 鈍化區寬度
 I_p : 孔蝕電流密度 (Pitting Current Density)

表2 合金B(6 Cr)在淬火狀態和經400°C不同時效時間後，在3.5 %NaCl水溶液中進行腐蝕動態極化曲線測試，使用AES分析合金表面之元素原子百分比數據。

Alloys	Depth (nm)	Fe	Mn	Al	Cr	C	O
SHT	0	1.95	3.58	8.20	3.05	43.02	40.20
	1	14.30	6.50	12.80	6.30	15.60	44.50
	2	26.71	12.30	10.10	4.20	4.64	42.05
	3	28.74	14.70	9.80	4.75	3.68	38.33
	4	35.41	16.73	9.75	4.85	4.06	29.20
	5	34.82	22.24	9.60	4.88	4.16	24.30
	6	41.73	25.24	9.78	4.90	4.35	14.00
3h	0	1.95	3.58	7.80	3.20	42.27	41.20
	1	14.30	6.50	12.30	6.10	17.00	43.80
	2	26.71	12.30	9.90	4.30	4.64	42.15
	3	27.50	14.70	10.00	4.89	3.68	39.23
	4	35.31	16.73	9.60	4.80	4.06	29.50
	5	33.95	22.24	9.80	4.95	4.16	25.00
	6	41.59	25.24	9.90	4.92	4.35	14.00
24h	0	1.95	3.58	8.60	3.35	42.32	40.20
	1	14.80	6.50	11.90	5.90	16.60	44.30
	2	28.10	12.30	10.24	4.15	4.64	40.57
	3	28.74	14.70	9.68	4.80	3.68	38.40
	4	35.53	16.73	9.60	4.88	4.06	29.20
	5	34.67	22.24	9.70	4.93	4.16	24.30
	6	41.68	25.24	9.78	4.95	4.35	14.00
36h	0	1.93	3.45	8.30	3.10	43.02	40.20
	1	14.25	6.44	11.40	5.70	16.00	46.21
	2	26.69	13.10	10.30	4.08	4.64	41.19
	3	28.78	14.52	9.82	4.73	3.68	38.47
	4	35.22	17.12	9.78	4.87	4.06	28.95
	5	33.90	22.33	9.65	4.86	4.16	24.30
	6	41.63	25.11	9.82	4.89	4.35	14.20
96h	0	2.50	4.88	9.70	3.80	40.42	38.70
	1	20.10	6.50	11.10	5.20	16.00	41.10
	2	28.00	12.30	9.90	4.40	4.64	40.76
	3	29.00	14.70	9.80	4.65	3.68	38.17
	4	34.56	16.73	9.95	4.60	4.06	30.10
	5	34.40	22.24	10.00	4.90	4.16	24.30
	6	41.65	25.30	9.80	4.70	4.35	14.20
120h	0	3.50	5.40	9.60	3.05	41.03	36.50
	1	24.50	6.44	10.30	6.30	16.02	37.69
	2	27.98	12.32	9.45	4.20	5.62	39.93
	3	28.50	14.67	9.69	4.75	3.57	38.92
	4	34.29	17.10	9.87	4.85	4.04	30.10
	5	36.29	20.10	10.20	4.88	4.21	24.30
	6	38.41	27.60	9.78	4.90	4.31	15.20

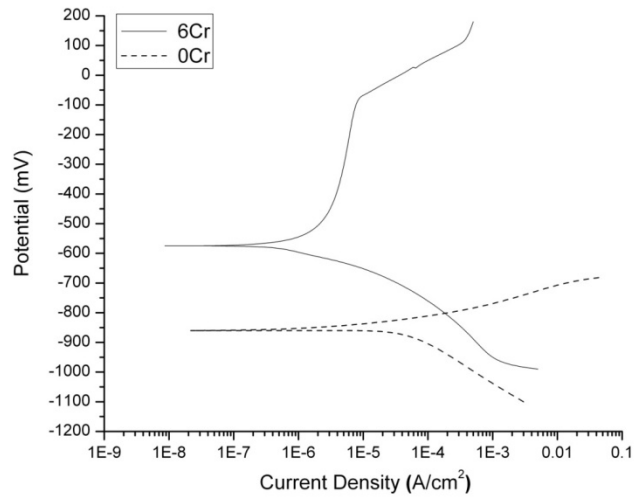


圖 7. 合金 A(0 Cr)及合金 B(6 Cr)，在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖。

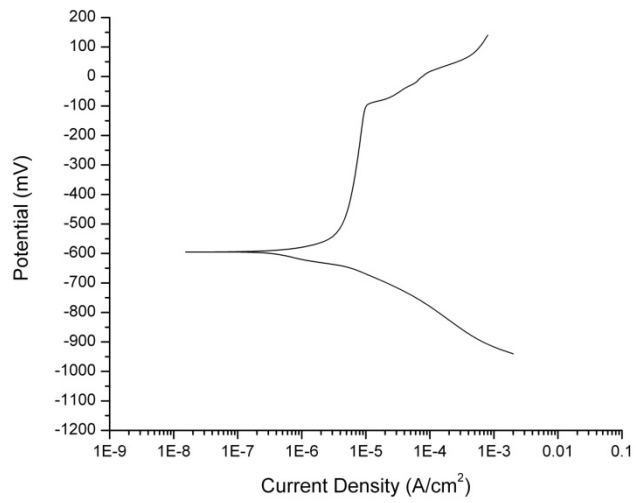


圖 8. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 3 小時後，在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖。

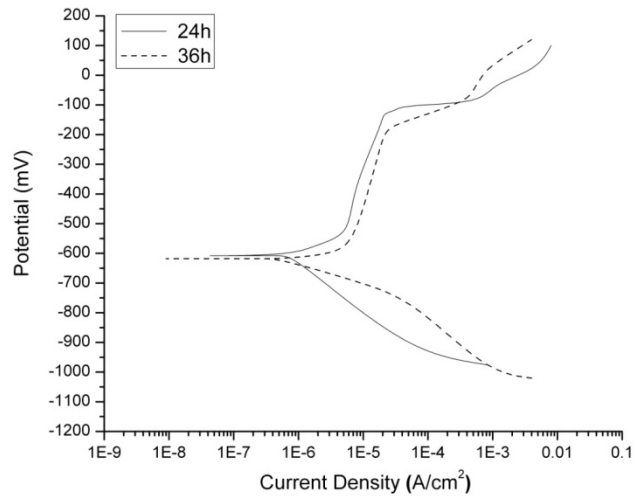


圖 9. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 24 及 36 小時後，
在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖。

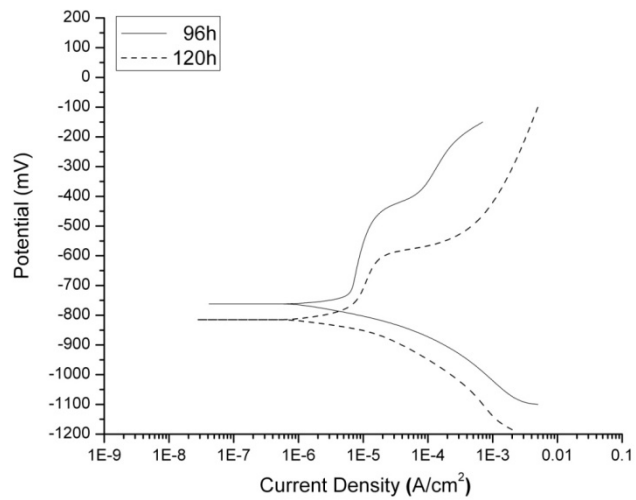


圖 10. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 96 及 120 小時後，
在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖。

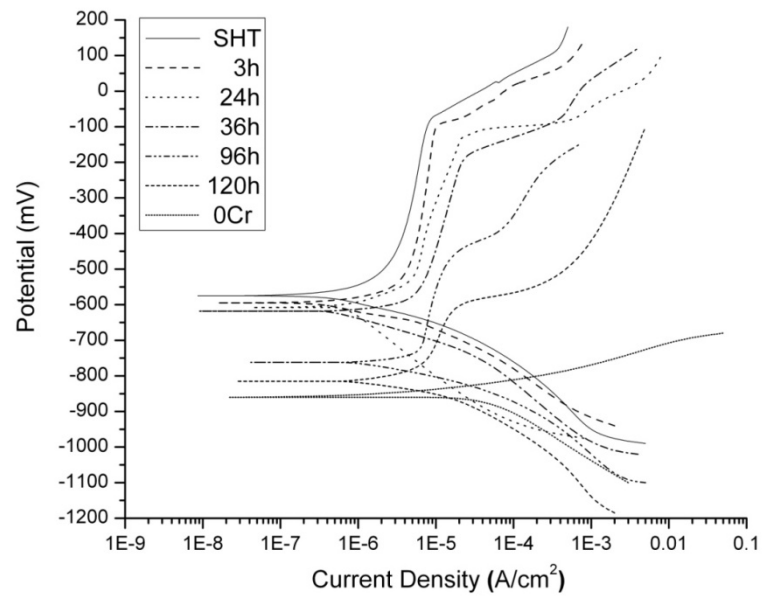


圖 11. 合金 A(0 Cr)及 B(6 Cr)在淬火狀態和經 400°C 不同時間

時效熱處理後，在 3.5 % NaCl 水溶液中之動態極化曲線圖。

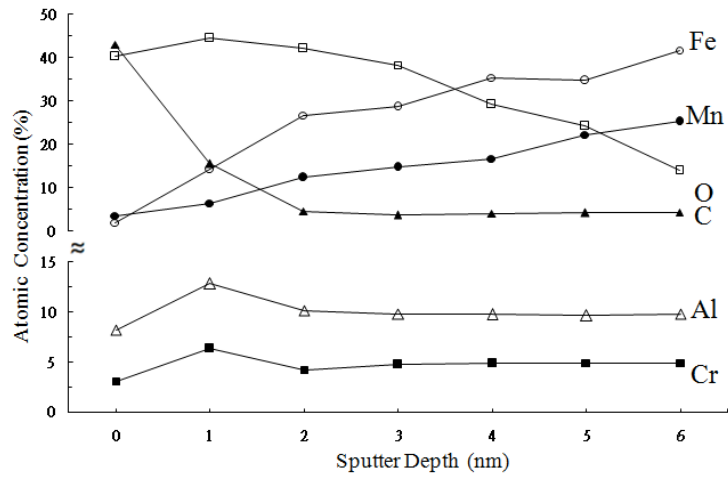


圖 12. 合金 B(6 Cr)在淬火狀態下，表面鈍化層之元素

百分比對縱深圖。

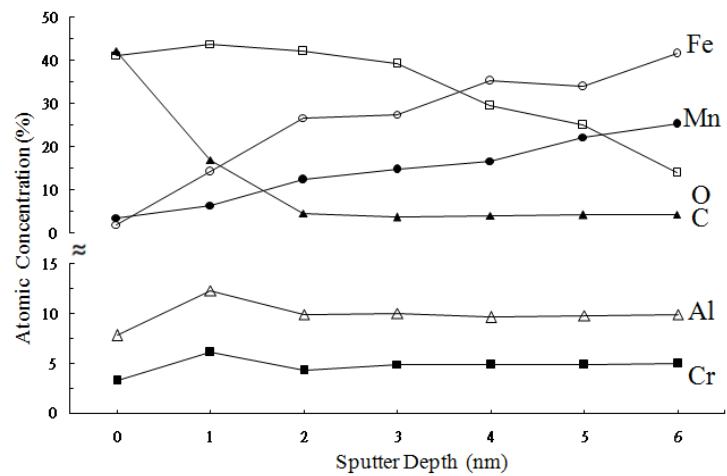


圖 13. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 3 小時後，

表面鈍化層之元素百分比對縱深圖。

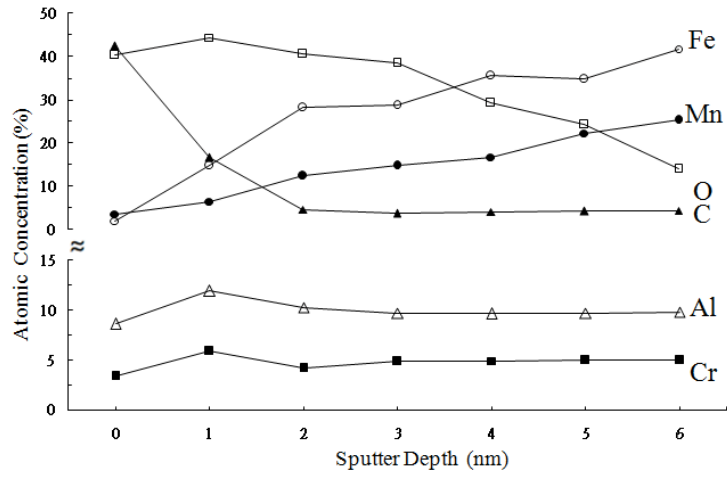


圖 14. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 24 小時後，
表面鈍化層之元素百分比對縱深圖。

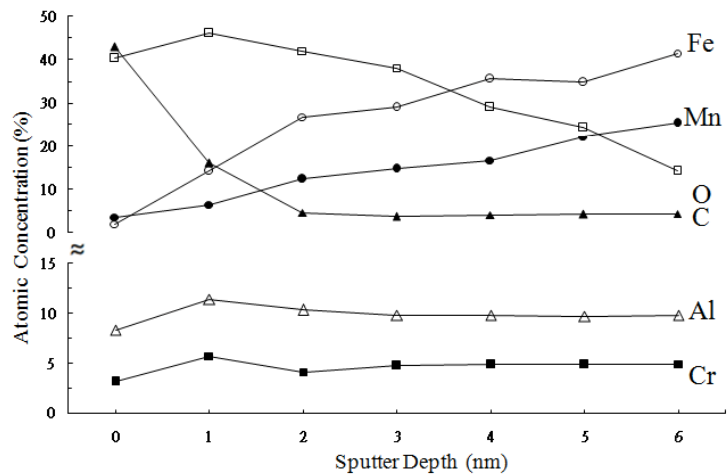


圖 15. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 36 小時後，
表面鈍化層之元素百分比對縱深圖。

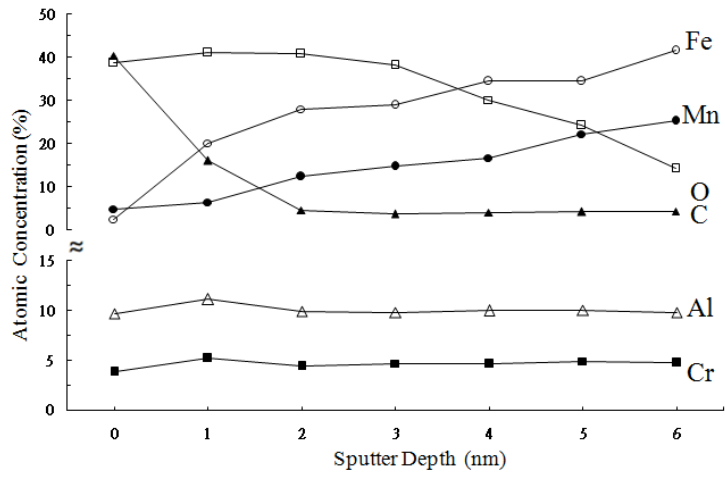


圖 16. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 96 小時後，
表面鈍化層之元素百分比對縱深圖。

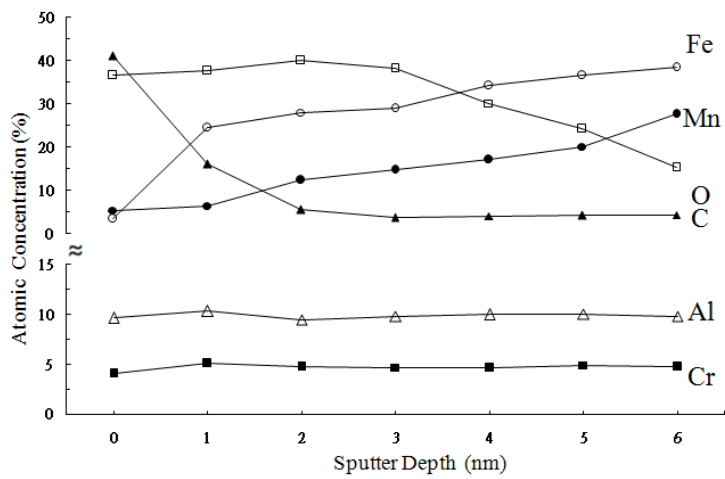


圖 17. 合金 B(6 Cr)經 400°C 時效熱處理 120 小時後，
表面鈍化層之元素百分比對縱深圖。

第四章 結果討論

4.1 晶界 $\gamma + \kappa' \rightarrow \gamma_0 + \kappa$ 反應

當在 400°C 進行 24 小時以上的時效熱處理後，在晶界上可以觀察到有析出物產生，我們稱之為 κ -碳化物。在 κ -碳化物附近的區域，會發現少部分的 κ' -碳化物無析出區，如圖 3 及圖 4(a)、(b)所示。經由圖 5(f)擇區繞射圖的分析，發現此區域為單一的沃斯田鐵相，我們稱為 γ_0 。這是因為原先富含碳成分的沃斯田鐵母相，經時效熱處理所造成的晶界異質析出物 κ -碳化物，將使大量的碳減少，導致 γ 相內的 κ' -碳化物消失，就變成我們所觀察到的無 κ' -碳化物析出區了。綜合以上，我們可以合理的推測合金 B(6 Cr) 在 400°C 進行 24 小時以上的時效熱處理後，在晶界上有 $\gamma + \kappa' \rightarrow \gamma_0 + \kappa$ 的反應發生。

4.2 時效熱處理和合金抗腐蝕性質的關係

由前面的實驗結果可知，鉻的添加確實會提高鐵鋁錳碳合金的抗腐蝕性質。以下我們將討論合金 B(6 Cr) 經 400°C 不同時間時效熱處理後的抗腐蝕性質變化。合金 B(6 Cr) 經過 400°C 時效熱處理 3 小時後，其抗腐蝕性質和淬火狀態下相似，無顯著改變。這是因為合金 B(6 Cr) 經過短時間時效熱處理後，雖然母相內的 κ' -碳化物略為成長，但晶粒內仍為 $\gamma + \kappa'$ 共存的狀態，且晶界上並無析出物形成，所以合金 B(6 Cr) 在此時效時間下，抗腐

蝕性質並未受到明顯影響。當時效時間提升至 24 小時及 36 小時，合金 B(6 Cr)的抗腐蝕性質會有些微的下降。這是因為合金 B(6 Cr)經過時效熱處理後，除了晶粒內部的 κ' -碳化物成長之外，在晶界上可以觀察到小部分的碳化物析出，由前面實驗結果可知，這些析出物為亦具有 $L'1_2$ 結構的 κ -碳化物。這些晶界上的 κ -碳化物析出，會造成晶體的缺陷，孔蝕將會更容易在晶界上發生，導致合金的抗腐蝕性質略為下降。當時效時間提升至更長的 96 及 120 小時，合金 B(6 Cr)的抗腐蝕性質發生劇烈的下降，鈍化區也變得非常狹窄。我們根據前面對於顯微結構的討論，當時效時間達 96 小時以上，會有富鉻之 M_7C_3 碳化物在晶界上析出。由 EDS 成分比例分析可以得知，由於某部分的鉻析出到晶界上， M_7C_3 碳化物鄰近的鉻含量大幅減少，成為鉻的缺乏區，進一步抑制了氧化鉻(Cr_2O_3)保護膜在金屬表面的形成。所以在長時效時間下，合金之腐蝕電位(E_{corr})會急遽的下降，同時鈍化區也大幅縮減，此時合金會更容易發生孔蝕的現象。

由圖 12 至圖 15 中可看出，鉻及鋁的元素原子百分比，在縱深 1 nm 時，會有峰值(peak)的現象發生，顯示合金的抗腐蝕性質主要是藉由鉻及鋁的氧化物：氧化鉻(Cr_2O_3)及氧化鋁(Al_2O_3)在合金表面所形成的保護層(鈍化層)所提供。峰值的現象代表合金在表層的地方有鈍化區的形成，具有較佳的抗蝕性質。而圖 16 及圖 17 的合金並無明顯峰值發生，表示合金在該時效條件下只有極小的保護層形成，所以抗腐蝕性質較差。此外，氧元素原子

百分比會隨著縱深的增加而逐漸減少，大約從 40 %左右下降至 15 %之穩定狀態。會有上述的情形主要是因為具有金屬性之元素傾向於由氧化物轉變為金屬，所以越接近內部，鐵、錳之元素原子百分比會逐漸增加，相對的氧元素原子百分比因而下降。另外，由氧化鋁(Al_2O_3)及氧化鉻(Cr_2O_3)所形成的保護層也會隨著縱深增加而逐漸消失，所以越往合金內部，氧原子的濃度會逐漸下降。

綜合以上，我們藉由 AES 分析的結果，可以得知合金在淬火狀態下或短時間時效熱處理後，仍有保護層形成，所以依然具有良好的抗腐蝕性質；但在經過更長時間的時效熱處理後，會有 κ -碳化物或富含鉻的碳化物 M_7C_3 在晶界上析出，而形成鉻的缺乏區，使得金屬表層無足夠的鉻形成氧化鉻 (Cr_2O_3) 保護層，造成合金的抗腐蝕性質下降，這與利用電化學腐蝕測試動態極化曲線的結果一致。

第五章 結論

本研究論文主要目的是利用光學顯微鏡(OM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)以及穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-1.8 wt.%C 合金(合金 A(0 Cr))及 Fe-9 wt.%Al-30 wt.%Mn-6 wt.%Cr-1.8 wt.%C 合金(合金 B(6 Cr))在淬火狀態下及經過 400°C 不同時間時效熱處理後，其顯微結構的改變。此外，利用恆電位儀及歐傑電子能譜分析儀(AES)來測量合金在淬火狀態及時效熱處理後在 3.5% NaCl 水溶液中的動態極化曲線，並探討合金顯微結構變化對其抗腐蝕性質的影響。所得的結論如下：

- (1) 合金 A(0 Cr)及合金 B(6 Cr)在經過固溶熱處理淬火後為沃斯田鐵相，並且在母相中具有細微的 κ' -碳化物。其中 κ' -碳化物是在淬火時以史賓諾多相分解(spinodal decomposition)的方式在母相內形成。此外，添加少量鉻的合金 B(6 Cr)在 3.5% NaCl 水溶液中，會在金屬表面形成具有抗腐蝕保護作用之氧化鉻(Cr_2O_3)及氧化鋁(Al_2O_3)，所以其動態極化曲線可觀察到明顯的鈍化區。因此抗腐蝕性質比起未添加鉻的合金 A(0 Cr)較佳。
- (2) 合金 B(6 Cr)在經過 400°C 時效處理 3 小時之後，晶粒內由沃斯田鐵相以及成長的 κ' -碳化物所組成，並且晶界上並無觀察到析出物，在此時效時間下，抗腐蝕性質並未受到明顯影響，和淬火狀態時類似。
- (3) 合金 B(6 Cr)在經過 400°C 時效處理 24 及 36 小時後，晶粒內的 κ' -

碳化物略為成長，並且在晶界上可觀察到 κ -碳化物析出。此外，晶界附近形成無 κ' -碳化物析出區(precipitation free zone)。隨著時效時間越長，晶界析出物越粗大，無析出區越明顯。由於 κ -碳化物析出的關係，導致容易發生孔蝕。因此，抗腐蝕性質略為下降。

- (4) 合金 B(6 Cr)在經過 400°C 時效處理 96 小時以上，晶粒內的 κ' -碳化物明顯成長，並且在晶界上會有具 HCP 結構的富鉻之 M_7C_3 碳化物析出。由 EDS 成分分析可知，此碳化物會造成晶界附近的鉻成分降低，使得合金的抗腐蝕性質發生劇烈的下降。



參考文獻：

- [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] K. H. Han and W.K. Choo, *Metall Trans. A*, 14A, pp,973-975(1983).
- [42] W. K. Choo and K. H. Han, *Metall. Trans. A*, 16A, pp.5-10(1985).
- [43] M. C. Li, H. Chang, P. W. Kao, D. Gan, *Mat. Chem. & Phys.* Vol.59, pp.96(1999).
- [44] R. Wang and F. H. Beck, *Met. Prog.*, pp.72(1983).
- [45] H. Huang, D. Gan and P. W. Kao, *Scripta Metall.* Vol.30, pp.499(1994).
- [46] W. C. Cheng, C. F. Liu, Y. F. Lai, *Scripta Mater.* Vol.48, pp.295(2003).
- [47] W. C. Cheng, H. Y. Lin, *Mater. Sci. & Eng.* A323, pp.462(2002).
- [48] W.C.Cheng, H. Y. Lin, C. F. Liu, *Mater. Sci. & Eng.* A335, pp.82(2002).
- [49] W. C. Cheng, H. Y. Lin, *Mater. Sci. & Eng.* A341, pp.106(2003).
- [50] W.C.Cheng,H.Y. Lin, Y. F. Lai, *Mater. Sci. & Eng.* A337, pp.281(2002).
- [51] W. K. Choo, J.H. Kim, J.C. Yoon, *Acta Mater.* 45, pp.4877(1997).
- [52] J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P. L. Dancosine, *Met. Prog.*, 119, pp.71-74 (1981).
- [53] E. H. Toscano, *Scripta Metall.*, 17, pp.309-312 (1983).

- [54] T. F. Liu and C.C. Wu, *Scripta Metall*, 23(7), pp.1087-1092(1989).
- [55] W.K. Choo and K.H. Han, *Metall. Trans. A*, 20A, pp.205(1989).
- [56] K.Sato,K.Tagawa Y.Inoue,*Metall.Trans.A*,21A,5(1990).
- [57] J.H.Han.,*Acta Metall.*,V39(1991) 2169-2173
- [58] A.Inoue,Y.Kojima,T.Minemura and T.Masumoto,*Metall. Trans.A*, 12A, 1245(1891).
- [59] C.Y.Chao and T.F.Liu,*Scripta Metall*,25,1623(1991).
- [60] W.K.Choo,.H.Han and D.E.Laughlin,*Scripta Metall*,22,1873(1988).
- [61] J.E.Krzanowski,*Metall,Trans.A*,19A,1873(1988).
- [62] P.J.James,*J.Iron Steel Inst*.54.Jan.(1969).
- [63] K.Sato,K.Tagawa and Y.Inoue,*Mater.Sci.Eng*,A111,45(1989).
- [64] S.C.Tjong,*Mater.Char*,24,275(1990).
- [65] T.F.Liu,J.S.Chou and C.C.Wu,*Metall.Trans.A*,21A,1891(1990).
- [66] S.C. Chang, M.T. Jahn, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1117.
- [67] H.J. Lai, C.M. Wan, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 2449.
- [68] E.K. James, *Metall. Trans. A* 19 (1988) 1873.
- [69] W.K. Choo, J.H. Kim, J.C. Yoon, *Acta Mater.* 45 (1997) 4877.
- [70] I. Kalashnikov, O. Acselrad, A. Shalkevich, L.C. Pereira, *J. Mater. Eng. Perform.* 9 (2000) 597.
- [71] K. M. Chang, T.F.Liu, *Scripta Materialia*, 63 (2010) 162–165.
- [72] C. S. Wang, C. N. Hwang, C. G. Chao and T. F. Liu, *Scripta Materialia*, 57, pp.809-812(2007).
- [73] Y. Kimura, K. Handa, K. Hayashi, Y. Mishma, *Intermetallics* 12, pp.607(2004).
- [74] Y. Kimura, K. Handa, K. Hayashi, Y. Mishma, *Mater. Sci. Eng.* A329-331.
- [75] D.J.Schmatz:*Trans.ASM*.52,898(1960).

- [76] Y.S. Zhang, X.M. Zhu, *Corrosion Science*, 46(2004)p.853~876.
- [77] C.J. Wang, J.G. Duh, *Journal of Materials Science*, 23,(1988)p.769~775.
- [78] Y.H. Zhang, X.Zhu, and S.Zhong, *Materials Tech*, steel research 64,11, (1993),p.564~569.
- [79] Y.S. Zhang, X.M. Zhu, *Corrosion Science*, 41,(1999), p.1817~1833.
- [80] R.K. Yao, S.M. Chu, Po-We Kao,D. Gan and H. Chang, *Scripta Metallurgica*, 22, (1988), p.995~998.
- [81] J.Y Liu, S.C. Chang, *Journal of Materials Science*, 31, (1996), p.4159~4164.
- [82] Y.S. Zhang, X.M. Zhu, M. Liu,R.X. Che, *Applied Surface Science*,222, (2004), p.89~101.
- [83] Y.F. Cheng, F.R. Steward, *Corrosion Science*, 46, (2004),p.2405~2420.
- [84] Yi Hsuan Tuan,T.F. Liu,*Materials Trans.*,Vol.49,No.7 (2008) pp.1589.
- [85] Keng-Liang Ou, Chin-Sung Chen,*Journal of Alloys and Compounds*, 488 (2009) pp.246.
- [86] C.S Wang et al., *Japan Institute of Metals*, vol. 48, pp. 2973-2977 (2007).
- [87] Y.H. Tuan et al., *Materials Chemistry and Physics*, Volume 114, Issues 2-3,pp 595-598 (2008).