

國立交通大學
奈米科技研究所

碩士論文

鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金衝擊性質與變形微結構
之研究

**A Study on the Impact Properties and Deformed
Microstructures of a Fe-9Al-30Mn-1C Alloy**

研究生：黃敬恆

指導教授：劉增豐教授

朝春光教授

中華民國九十七年七月

摘要

本篇論文利用光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡觀察鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經固溶及 650°C 不同時間時效處理後的顯微結構、顯微結構變化對衝擊性質的影響、在不同溫度下經過衝擊試驗後的破裂行為與變形後的顯微結構變化。合金經過固溶處理後其顯微結構為單一沃斯田鐵相，經 650°C、6 至 48 小時的時效處理後， $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物分別在沃斯田鐵相基地內與晶界上析出與成長。在室溫衝擊試驗時，固溶處理的試片其破斷面為有許多酒渦狀凹洞的延性破斷面，衝擊值也較經 650°C 時效處理的試片為高。時效處理後的試片衝擊值隨著時效時間及晶界上碳化物析出量增加而大幅下降。在室溫至 -196°C 的範圍內，固溶處理後合金的衝擊值隨衝擊溫度下降而降低，並可觀察到韌-脆轉換行為的發生，測試溫度由 -70°C 降至 -140°C 時，衝擊值由 255 J/cm² 急降至 136.2 J/cm²，時效處理之合金亦有似之結果。另外我們發現合金經 650°C、24 小時以上時效處理後，在衝擊試驗後可觀察到形變雙晶的發生，這點以前從未被學者在碳含量高於 0.77wt% 的沃斯田鐵系鐵鋁錳碳合金中發現過。

Abstract

The purpose of this study is to examine the microstructure and its influence on the impact property of the Fe-9Al-30Mn-1C alloy after solution-heat-treated (SHT) and aged at 650°C for various times. The impact tests were carried out at temperatures ranging from 25°C to -196°C. Besides, the fracture behavior and the deformed microstructures of the fractured specimens were also observed. The microstructures were examined by using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

The microstructure of the Fe-9Al-30Mn-1C alloy after SHT was a single austenite (γ) phase. When the SHT alloy was aged at 650°C for 6 to 48 hours, the fine (Fe,Mn)₃AlC carbides grew within the austenite matrix and coarse (Fe,Mn)₃AlC carbides occurred on the grain boundaries. After the impact tests, the ductile dimple fracture surface was observed on the SHT specimen, which had a higher impact value than those of the aged specimens. The impact value of the aged specimens decreased gradually with the increasing aging time and the amount of the precipitates observed on the grain boundaries. When the impact tests were carried out at temperatures ranging from 25°C to -196°C, the impact value of the SHT specimens decreased with decreasing temperature. When the test temperature falls from -70°C to -140°C, the impact energy was dramatically reduced from 255 J/cm² to 136.2 J/cm². The aged specimens had a similar results. Moreover, after aged at 650°C for more than 24

hours, deformation twinning occurred in the Fe-9Al-30Mn-1C alloy during impact tests, which has never been found by other workers in the austenitic FeAlMnC alloy with C content higher than 0.77wt% before.



目錄

摘要	I
Abstract	II
目錄	IV
圖目錄	V
表格目錄	VII
第一章、前言	1
第二章、文獻回顧	3
2-1 鐵鋁錳碳合金相變化	3
2-2 鐵鋁錳碳合金機械性質及變形後的顯微結構	6
第三章、實驗步驟	9
3-1 試片製備	9
3-2 衝擊試驗	9
3-3 顯微結構觀察	10
第四章、結果與討論	14
4-1 顯微組織觀察	14
4-2 衝擊試驗結果	21
4-3 衝擊變形後形變雙晶觀察	30
第五章、結論	36
參考文獻	38

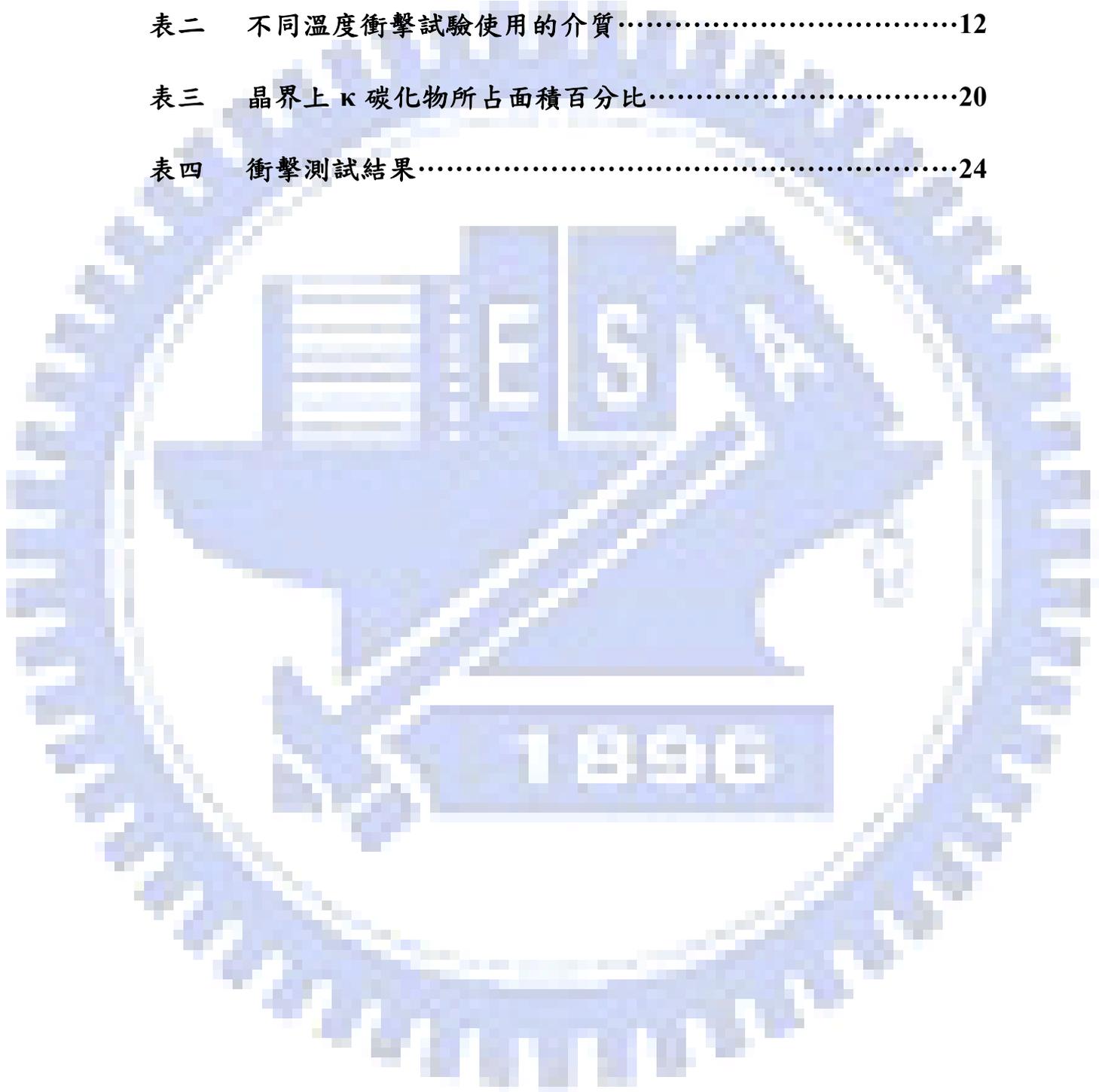
圖目錄

圖 1	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 1050°C、1.5 小時固溶熱處理後之光學顯微鏡照片	14
圖 2(a)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 650°C、6 小時時效處理後之光學顯微鏡照片	15
圖 2(b)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 650°C、6 小時時效處理後之穿透式電子顯微鏡明視野照片	15
圖 2(c)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 650°C、6 小時時效處理後之穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖照片	16
圖 3(a)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 650°C、48 小時時效處理後之光學顯微鏡照片	19
圖 3(b)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 650°C、48 小時時效處理後之穿透式電子顯微鏡明視野照片	19
圖 4	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金在不同熱處理條件下，衝擊溫度與衝擊值的關係	25
圖 5	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金在不同衝擊溫度下，熱處理條件與衝擊值的關係	26
圖 6(a)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經固溶熱處理及 25°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片	27
圖 6(b)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經固溶熱處理及 -196°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片	27
圖 7(a)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理及室溫 25°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片	28

圖 7(b)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理及室溫 25°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片，圖 7(b)為 7 (a)的局部放大	28
圖 7(c)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理及低溫 -196°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片	29
圖 7(d)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理及低溫 -196°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片，圖 7 (d)為 7 (c)的局部放大	29
圖 8(a)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經固溶處理並在 25°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡自由表面照片	31
圖 8(b)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理並在 25°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡自由表面照片	31
圖 8(c)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理並在 25°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡自由表面照片。圖 8(c)為 8(b)的局部放大	32
圖 9(a)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理並在 25°C 進行衝擊測試後的穿透式電子顯微鏡明視野照片	33
圖 9(b)	鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理並在 25°C 進行衝擊測試後的穿透式電子顯微鏡擇區繞射圖	33

表目錄

表一	合金成份.....	12
表二	不同溫度衝擊試驗使用的介質.....	12
表三	晶界上 κ 碳化物所占面積百分比.....	20
表四	衝擊測試結果.....	24



鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金衝擊性質與變形微結構之研究

第一章 前言

鐵鋁錳碳合金被許多學者研究過，其特點如强度高^[1-9]、抗蝕性及抗高溫氧化特性佳^[10-14]、比重低和經濟效益高^[1,14]。在此合金中，錳及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]。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，藉由提高鋁的添加有益於提高合金的強度，但是卻會使沃斯田鐵相的穩定度及合金的韌性降低。而由之前的文獻可知，經由適當比例的添加錳、碳、及鋁可以得到一個完全沃斯田鐵相的結構^[2-9,19-41]。

在過去對鐵鋁錳碳合金機械性質的研究中發現，經過適當的合金成份配置及熱處理後，可使得母相為沃斯田鐵相並有具 $L'1_2$ 結構的細微 $(Fe,Mn)_3AlC$ 碳化物在基地內均勻的整合析出，而使合金的強度在延性沒有明顯損失的情況下顯著的提高，在過去研究中曾有學者發現合金的強度可達到 140~160ksi，而仍可保有 57~31.5%的延伸率，此外更進一步發現到當晶界上有 α (肥粒鐵相，BCC 結構)、 β -Mn(A_{13} 結構)、FeAl 型(B2 結構)、 Fe_3Al 型($D0_3$ 結構)及 κ -碳化物($L'1_2$ 結構)等析出物產生時，合金的延性會有明顯的下降^[28-31, 42-54]。

在過去關於鐵鋁錳碳合金的機械性質的研究中，學者有相當多且完整的拉伸及疲勞試驗報告^[15-31,38-61]，但卻很少發現有鐵鋁錳碳合金

的衝擊性質的研究結果，特別是顯微結構變化對衝擊性質的影響。由於在實際應用上材料的衝擊性質也非常重要，所以本論文的目標是以光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡觀察鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經固溶及 650°C 不同時間時效處理後的顯微結構、顯微結構變化對衝擊性質的影響、在不同溫度下經過衝擊試驗後的破裂行為與變形後的顯微結構變化。

第二章 文獻回顧

2-1 鐵鋁錳碳合金相變化

在過去有關鐵鋁錳碳四元合金研究中提到，鋁的添加可使合金表面形成氧化鋁(Al_2O_3)的氧化層而增加合金的抗蝕性與抗氧化性^[10-14]，並扮演肥粒鐵相(α)形成劑的角色，錳除了可以提升合金的延展與加工性外，並可以穩定沃斯田鐵相結構，但其含量應低於 35wt% 以避免脆性的 β -錳(Al_{13})相析出^[35-37,59]，而碳在此合金中則為強力沃斯田鐵相(γ)形成劑並可強化合金^[2-4,19-31]。藉由適當的鋁、錳、碳成分組合，可得到完全為沃斯田鐵相結構的鐵錳碳合金^[19-41, 47-62]。一般來說，沃斯田鐵系合金的韌性(toughness)與高溫強度通常會優於肥粒鐵系合金。早在 1969 年，Kayak 等學者便曾在文獻中發表報告過鐵-(8~10)鋁-(25~35)錳-1 碳合金具有穩定的沃斯田鐵相結構，並具有優異的抗蝕性與機械性質^[30]。

從前人對鐵鋁錳碳合金相變化的研究中可知，碳含量不僅會影響沃斯田鐵相的穩定性，同時對後續的相變化及析出物的種類都有決定性的影響。當鐵鋁錳碳合金的碳含量較低(0.5wt%)時，有可能得到沃斯田鐵相/肥粒鐵相的雙相合金^[29, 63-67]。例如鐵-10.1 鋁-28.6 錳-0.46 碳合金^[67]，經固溶處理並淬火後的顯微結構為沃斯田鐵相與肥粒鐵相，此外並在肥粒鐵相中發現極細微的 DO_3 相，當此合金在 550°C 時

效處理時， $D0_3$ 顆粒會成長，且可以觀察到 κ 相($L'1_2$)及 β -錳相析出，晶界上則有 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ -錳反應發生。當此合金在 $450^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 之間時效處理後，在肥粒鐵相晶粒內會有下列反應發生： $(\alpha + D0_3) \rightarrow (\alpha + D0_3 + \kappa) \rightarrow (\alpha + B2 + \kappa) \rightarrow \alpha$ 。另外有許多學者在研究碳含量較低的沃斯田鐵/肥粒鐵雙相鐵鋁錳碳合金相變化時，觀察到 α' 相成 ε 相的麻田散鐵相出現^[51-55, 68-69]。

綜合過去有關鐵鋁錳碳合金相變化的研究結果^[35-37, 47-61]，成份範圍鐵-(4.9~11)鋁-(28~35)錳-(0.5~1.3)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。在經過 $500^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 做不同時間的時效處理後，具有 $L'1_2$ 結構的細微 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物開始在沃斯田鐵母相內沿著 $\langle 100 \rangle$ 方向做整合性析出，並在 γ/γ 的晶界上異質成核而形成較大的顆粒。相較於晶粒內的 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物，晶界上 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物可以存在於更高的溫度。為了方便起見，我們分別用 κ' 和 κ 來表示在沃斯田鐵母相內整合析出而形成的 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物與在晶界上異質成核的 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物。延長時效處理時間後，隨著成分及時效時間的不同，粗大的 κ 碳化物會藉 $\gamma \rightarrow \gamma_0$ (碳含量較低的沃斯田鐵相) + κ 、 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa$ 、 $\gamma \rightarrow \kappa + \beta$ -錳、 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa + \beta$ -錳或 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ -錳等反應成長入鄰近的沃斯田鐵相晶粒。

在碳含量較高($\geq 1.5\text{wt}\%$)的鐵鋁錳碳合金中，其淬火狀態的顯微結

構與碳含量較低($<1.5\text{wt}\%$)的鐵鋁錳碳合金最大的不同在於極細微的 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相基地內^[70-72]，當合金在 550°C 至 900°C 時效處理後，細微的 κ' 碳化物會在基地內成長，而粗大的碳化物也會在晶界上出現。



2-2 鐵鋁錳碳合金機械性質及變形後的顯微結構

鐵鋁錳碳合金的機械性質、特別是拉伸性質曾經被許多學者廣泛研究過^[15-31,38-62]，為了能精確控制合金的相變化及機械性質，在大部分研究中鐵鋁錳碳合金都會先經過固溶處理並淬火，之後再進行時效或冷加工處理，有許多種類的鐵鋁錳碳合金可藉析出強化或應變強化的機構達到強化的效果，在室溫測試時其強度可達到約 140~160ksi，而仍可保有 57~31.5%的延伸率^[55]。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°C 時效處理後，由於在沃斯田鐵基地相內整合析出均勻分布的 κ' 碳化物造成的強化效果，這些合金在拉伸測試中表現出優異的強度及延伸率^[55-62]。

過去還曾有學者研究過鐵-(4~5)鋁-(25~30)錳-(0.3~0.5)碳合金在低溫狀態下的機械性質，發現從室溫至-196°C 的溫度範圍內，合金的降伏強度、拉伸強度及延伸率都會隨著溫度下降而增加^[19-21,56]，並認為這些強化的結果是應變誘發(strain-induced)的形變雙晶(deformation twins)造成的變態誘導塑性(transformation induced plasticity, TRIP)所造成的。一般來說在疊差能(stacking fault energy)較低的材料中較易有形變雙晶的形成，而在沃斯田鐵系合金中疊差能通常和鋁、錳及碳含量有密切的關係。例如在鐵錳碳合金中，當錳含量高於 22%時，疊差能便會隨著錳含量的上升而增加，另外，鋁或碳的添加也會使疊差能

增加^[5,72-77]，Zuidena, Subramanyam 及 Lesli 等學者曾建議在 hadfield 鋼中，鋁的添加可能會增加疊差能，並減少甚至消除形變雙晶的形成^[75]。

鋁的含量對沃斯田鐵系鐵鋁錳碳合金在變形後的微結構變化影響也曾被許多學者研究過^[23-26]。在鐵-(1.1~3.1)鋁-(20.5~22.0)錳-(0.1~0.5)碳合金及鐵-(0~8.5)鋁-30 錳-0.9 碳合金中，較高的鋁含量會抑制形變雙晶的形成，據學者推測此反應是由於鋁含量增加使疊差能上升的結果。

在沃斯田鐵系鐵鋁錳碳合金中，碳含量上升也會抑制形變雙晶的產生。Kim 等學者在研究鐵-1 鋁-30 錳-(0~0.3)碳合金的拉伸性質時發現碳含量增加時形變雙晶的數量會減少^[31]。Chou 及 Chao 等學者則是在研究鐵-28 錳-(7.5~8)鋁-(0.75~1.19)碳合金的拉伸性質時發現當碳含量增加到 1.0wt%以上時便觀察不到形變雙晶的形成^[38, 39]。You、Kao 及 Gan 等學者也研究過添加 1.5wt%矽的鐵-10 鋁-30 錳-1 碳合金在 77K~1123K(-196°C~850°C)溫度範圍內的拉伸性質^[15]，同樣也沒有觀察到形變雙晶的產生。

綜觀前人的研究，我們可得知在沃斯田鐵系的鐵-(7~9)鋁-(28~30)錳-(0.7~1.2)碳合金中，碳含量對合金在變形過程中形變雙晶的形成有決定性的影響。

相較於拉伸性質，有關於沃斯田鐵系鐵鋁錳碳合金衝擊性質的研究就顯得較為不足^[26, 40]。其中 Sudarshan, Havey 及 Place 等學者研究發現鐵-7.8 鋁-29.4 錳-1 碳-1.5 矽合金在固溶後淬火狀態下的微結構為單一沃斯田鐵相，當此合金在 293K(20°C)至 77K(-196°C)間的不同溫度進行衝擊測試時，合金的衝擊值會隨著溫度的下降而降低，並呈現類似 304L 及 21-6-9 不鏽鋼的韌-脆轉變的行為^[26]。除此之外，在過去的研究中，有關於熱處理對鐵鋁錳碳合金的衝擊性質及變形過程產生的顯微結構變化影響的研究是非常缺乏的。

第三章 實驗步驟

3-1 試片製備

本論文所使用合金以電解鐵(99.5%)、電解鋁(99.7%)、電解錳(99.9%)及純碳粉末在高週波感應爐中熔煉後鑄成鋼胚，合金成份以能量分布分析儀及碳硫分析儀進行分析，結果如表一。隨後在高溫爐中進行 1200°C 均質化熱處理 12 小時，目的為使鋼胚中成分均勻，之後切下鑄錠中間厚度約 2 mm 之試片在 950°C 進行熱處理滾軋至厚度為 8 mm，然後車削加工成為衝擊試片。衝擊試片在真空爐中進行 1050°C 的固溶化處理 1.5 小時後迅速水淬。之後在 650°C 分別進行時間為 6 小時、12 小時、24 小時與 48 小時的時效處理。

3-2 衝擊試驗

本試驗為charpy衝擊試驗並依照ASTM E23-05 規格製作試片，試片之寬、高皆為 5mm，長為 55mm，並在長度一半處加工出一深為 1mm、開口為 45 度之V形缺口。衝擊測試的溫度分別為 25°C、0°C、-70°C、-140°C和-196°C。為使試片達到我們所需要的溫度，所有試片均在該溫度介質中浸泡 20 分鐘，所採用之介質如表二。

實驗時擺槌重量為 26 公斤、長度為 0.675 公尺。在執行衝擊實驗時，先將試片固定好，預設擺槌的 α 角度為 140 度，記錄每一個衝擊後的角度(β 角)，並依照以下公式計算出衝擊能。

$$E = W \times R \times (\cos \beta - \cos \alpha) (\text{kgf} \cdot \text{m})$$

W :擺槌重量(kgf)；R :擺槌重心至迴轉中心之距離(m)； α :擺槌被提升至規定位置之角度； β :擊斷試片後擺槌自由上升的高度；E : 試片吸收的能量。

上式中 W，R， α ，是試驗機之固定值，因此測出 β 值後即可計算出 E 值。並將 E 除以試片截面積得到試片的 charpy 衝擊值。

3-3 顯微結構觀察

(1) 光學顯微鏡分析

先將試片切片，依序以 100~2000 號的砂紙研磨後，以氧化鋁粉拋光，最後用 5%的硝酸溶液腐蝕表面，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，此實驗使用的是 JEOL-6500 掃描式電子顯微鏡。

(3) 穿透式電子顯微鏡分析

試片以 100 至 1500 號砂紙研磨至 0.05mm 厚並剪裁直徑 3mm 大小的圓形，然後以 double-jet 電解拋光機來製備。電解液成份為 60%乙醇、30%冰醋酸及 10%過氧酸，並使用液態氮降溫使溫

度控制在 -20°C 到 0°C 之間；電流強度約在 $1.5\sim 2.0\times 10^4\text{ A/m}^2$ 。之後以 JEOL-2100FX 掃描式穿透電子顯微鏡觀察及分析顯微結構。



表一 合金成分(wt%)。

元素	鐵	鋁	錳	碳
成分	Bal.	8.95	29.7	1.02

表二 不同溫度衝擊試驗所使用的介質。

溫度	介質
25°C	無
0°C	冰
-70°C	酒精加乾冰
-140°C	異戊烷加液態氮
-196°C	液態氮

第四章 結果與討論

4-1 顯微組織觀察

圖 1 為試片經過 1050°C、1.5 小時固溶熱處理在水淬狀態下，利用光學顯微鏡所得到的鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金的金相。由圖 1 可以看出在基地內及晶界上沒有任何析出物，而且可以觀察到在基地內有明顯的退火雙晶(annealing twin)，此為沃斯田鐵相的特徵。利用穿透式電子顯微鏡觀察並輔以擇區繞射圖形(selected diffraction pattern, SADPs)分析的結果得知基地為具有面心立方(fcc)結構的沃斯田鐵相(austenite phase)、且沒有任何析出物被觀察到。由實驗結果我們可以得知，在固溶熱處理並淬火狀態下，鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金的顯微組織為單一沃斯田鐵相(single austenite)。

圖 2(a)為試片經過 650°C、6 小時熱處理後的光學顯微鏡照片，由圖中可以看出基地內為具退火雙晶特徵的沃斯田鐵相結構，晶界上則有少量析出物產生。圖 2(b)為試片的穿透式電子顯微鏡明視野照片，可以看出經熱處理後，晶界上有異質析出(heterogeneous)的析出物，晶粒內則有具織構狀結構(modulated structure)的析出物整合(coherently)析出在基地內。圖 2(c)為晶粒內包含細微析出物與基地區域的擇區繞射圖，由圖 2(c)中可以看出，除沃斯田鐵相基地造成的繞

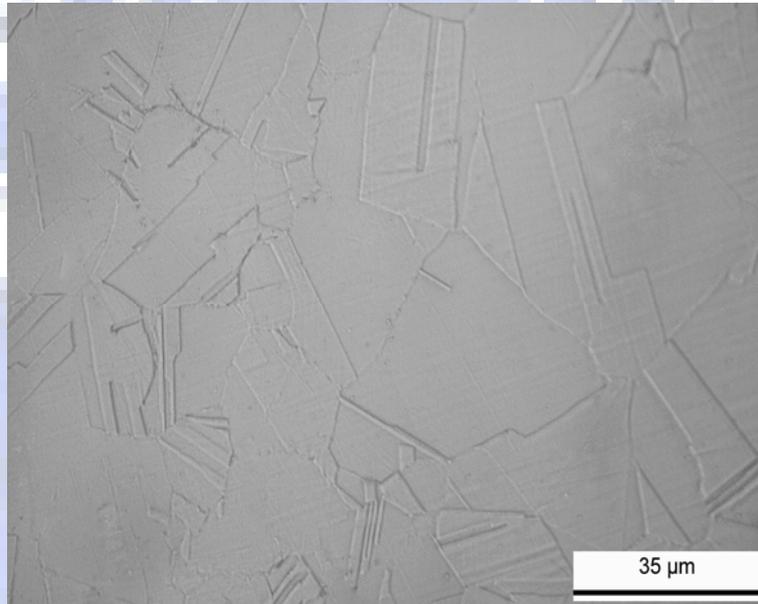


圖 1 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 1050°C、1.5 小時固溶熱處理後之光學顯微鏡照片。

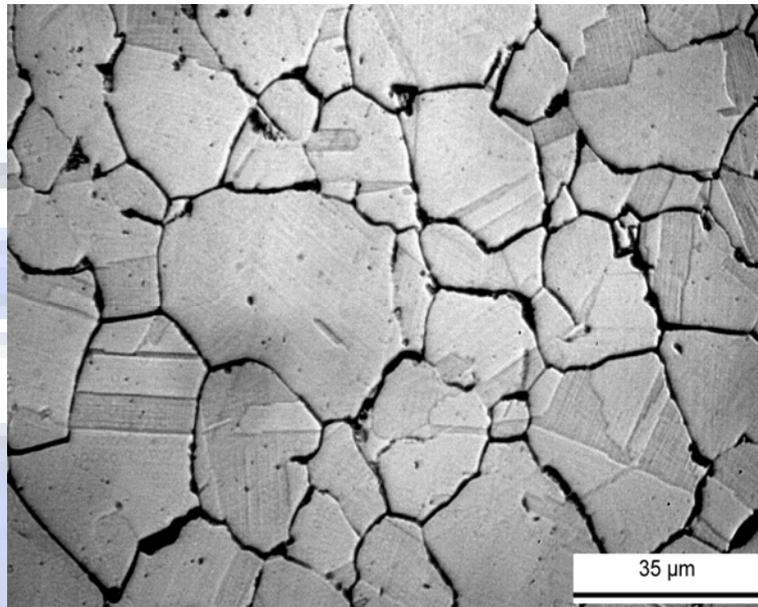


圖 2(a)

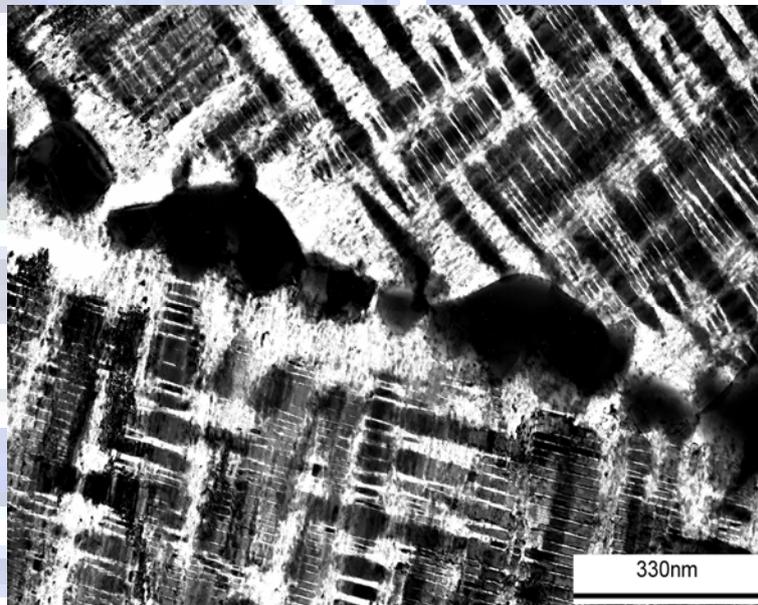


圖 2(b)

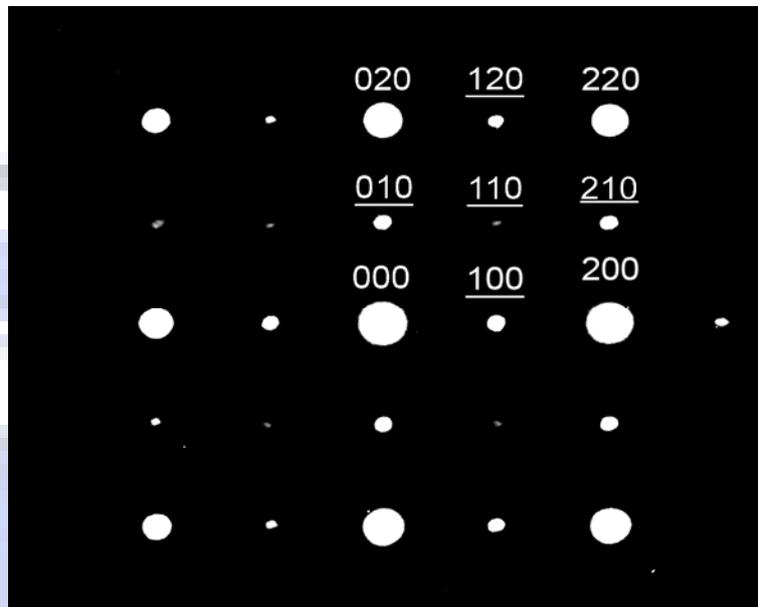


圖 2(c)

圖 2 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 650°C、6 小時時效處理後之(a)光學顯微鏡照片、(b)~(c)穿透式電子顯微鏡照片。(b)為明視野照片、(c)為擇區繞射圖(hkl ：沃斯田鐵相， hkl ： κ' 碳化物，zone-axis 為 $[001]$)。

射點外，還可以觀察到由析出物造成的繞射點，而析出物的晶格常數約為沃斯田鐵相的 2 倍；此外由圖 2(c) 中 100、010、120 及 210 等繞射點強度明顯較 110 繞射點強可以得知此析出物具 $L'1_2$ 結構。針對晶界上析出物的擇區繞射觀察證明晶界上的析出物同樣具有 $L'1_2$ 結構。由穿透式電子顯微鏡的分析得知經 650°C、6 小時時效處理後，基地內尺寸較細微的析出物及晶界上較粗大的析出物皆為具 $L'1_2$ 結構的 $(Fe,Mn)_3AlC$ 碳化物，基地內則仍為沃斯田鐵相。為了方便起見，我們將基地內整合析出的 $(Fe,Mn)_3AlC$ 碳化物稱為 κ' 碳化物，晶界上異質析出的 $(Fe,Mn)_3AlC$ 碳化物稱為 κ 碳化物。

在 650°C 延長時效時間後，我們利用穿透式電子顯微鏡分析發現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 碳化物則隨著時間的增加而成長。如圖 3(a) 及 (b) 所示，圖 3(a) 為試片經 650°C、48 小時時效處理後的光學顯微鏡照片，可見到晶界上析出物的量較 6 小時為多。圖 3(b) 為試片經 650°C、48 小時時效處理後的電子顯微鏡明視野照片，可見到基地內及晶界上析出物尺寸皆增加，晶界上的 κ 碳化物則呈現層狀結構(lamellar structure)。

表三所列為合金經不同熱處理條件後，利用影像分析軟體對光學顯微鏡照片中晶界上 κ 碳化物所占面積比例進行分析的結果，可以看出隨著時效時間增加， κ 碳化物的比例會隨之增加。由光學顯微鏡與

穿透式電子顯微鏡的觀察與分析結果，我們得知在淬火狀態下鐵-9
鋁-30 錳-1 碳合金的顯微結構為單一沃斯田鐵相。經 650°C 時效處理
後，具 $L'1_2$ 結構的 κ' 與 κ 碳化物會分別在基地內和晶界上整合與異質
析出。



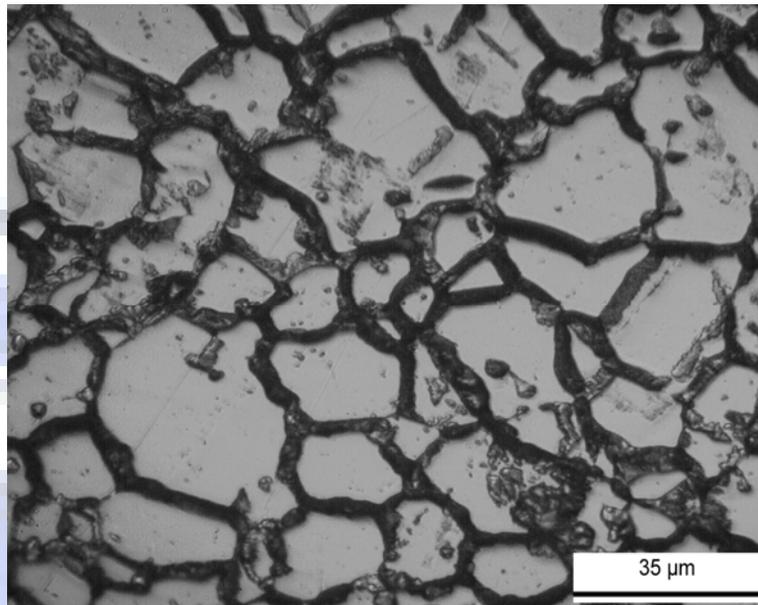


圖 3(a)

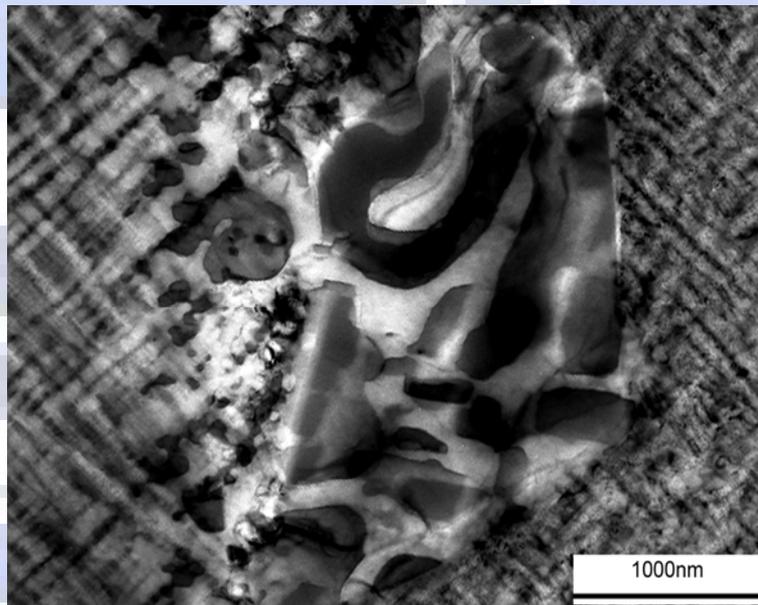


圖 3(b)

圖 3 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經過 650°C、48 小時時效處理後之(a)

光學顯微鏡照片及(b)穿透式電子顯微鏡明視野照片。

表三 晶界上κ碳化物所占面積百分比(%)。

熱處理條件	固溶處理	650°C 6 小時	650°C 12 小時	650°C 24 小時	650°C 48 小時
析出物面積百分比(%)	0	3.33	7.35	18.46	32.98

4-2 衝擊試驗結果

鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金在不同條件下 charpy 衝擊試驗的結果整理於表四；衝擊溫度對合金衝擊值的影響另外整理如圖 4。由圖 4 中可以看出，固溶與經不同時間時效處理的試片，其衝擊值都會隨著衝擊溫度下降而下降，並且在 -70°C 至 -140°C 的溫度區間內有韌性-脆性轉換(ductile-to-brittle transition)行為發生，這種現象與過去學者在 304、304L 及 21-6-9 等不鏽鋼及經固溶處理後的鐵-7.8 鋁-29 錳-1 碳-1.5 矽合金中觀察到的結果類似^[26]。而隨著時效處理時間及晶界上 κ 碳化物析出量的增加，合金的韌-脆轉換行為則變得較不明顯。另外我們以韌性破斷時所吸收最高能量的 50% 計算試片的能量轉換溫度(energy transition temperature, T_{RE})，發現所有試片的能量轉換溫度均約為 -130°C 。

時效時間對衝擊值的影響如圖 5 所示。由圖 5 中可以看出，合金在固溶狀態時衝擊值最高，當合金在經過 650°C 作時效處理後，隨著時效時間的增加，合金的衝擊值(吸收的能量)會隨之下降，這點與我們在顯微結構中觀察到晶界上 κ 碳化物析出的析出趨勢是相符的。一般來說，析出物雖然能阻礙材料在受力變形時差排的移動而有強化的效果，但卻也會造成應力集中的現象而對材料的延性、韌性有不良的影響，特別是當析出物不整合(incoherent)析出在晶界上時，因應力集

中而造成晶界發生破斷的效應會更明顯。在過去有關鐵鋁錳碳合金機械性質的研究中^[56, 71-72]，學者發現到當鐵鋁錳碳合金的晶界上有κ碳化物析出時，合金的延性會顯著的下降，這是因為κ碳化物的剛性(stiffness)遠較沃斯田鐵相高，當受力產生變形時κ碳化物會因無法承受與沃斯田鐵相相當的變形量而先破斷，使裂縫在κ碳化物間起源、傳播並連結造成劈裂(cleavage)。

圖 6 為鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金 1050°C、1.5 小時固溶處理後，經衝擊測試的破斷面掃描式電子顯微鏡照片，圖 6(a)及(b)的衝擊溫度分別為 25°C 及-196°C。由圖 6(a)中我們可以看出固溶處理後的試片在 25°C 衝擊時，破裂面上可以觀察到許多代表延性破裂特徵的酒渦狀凹洞(dimple)，當衝擊測試的溫度降為-196°C 時，不僅酒渦狀凹洞減少、破斷面變得較為平坦、且可以觀察到裂縫沿著晶粒間傳播，呈現出典型的脆性破裂特徵。圖 6(a)至(b)的變化與我們在圖 4 中觀察到的韌性-脆性轉變行為相符。

圖 7(a)及(c)分別為試片經 650°C、48 小時時效處理後，在 25°C 及-196°C 進行衝擊試驗的破斷面掃描式電子顯微鏡照片；圖 7(b)及(d)則分別為(a)及(c)的局部放大。由圖 7 中我們幾乎觀察不到酒渦狀凹洞的存在，而是呈現劈裂破斷表面(cleavage fracture surface)的脆性破斷特徵。並且可以在局部觀察到破斷後的κ碳化物，而在低溫衝擊

時，更可以觀察到裂縫除了在κ碳化物間互相連接外還會在基地內傳播。

由顯微結構的觀察及衝擊試驗結果，我們發現到鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金在 650°C 時效處理時，隨著時效時間的增加，晶界上κ碳化物的量會增加，尺寸也會成長，並導致合金的衝擊值隨之下降。



表四 衝擊測試結果(能量單位：J/cm²)

溫度	SHT	6hr	12hr	24hr	48hr
25°C	298.5	281.7	244.6	196.6	93.6
0°C	287.7	274.1	236.3	187.9	88.1
-70°C	255.8	236.9	201.1	170.3	70.8
-140°C	136.2	130.4	106.2	89.2	33.1
-196°C	78.6	68.8	66.4	53.7	23.5

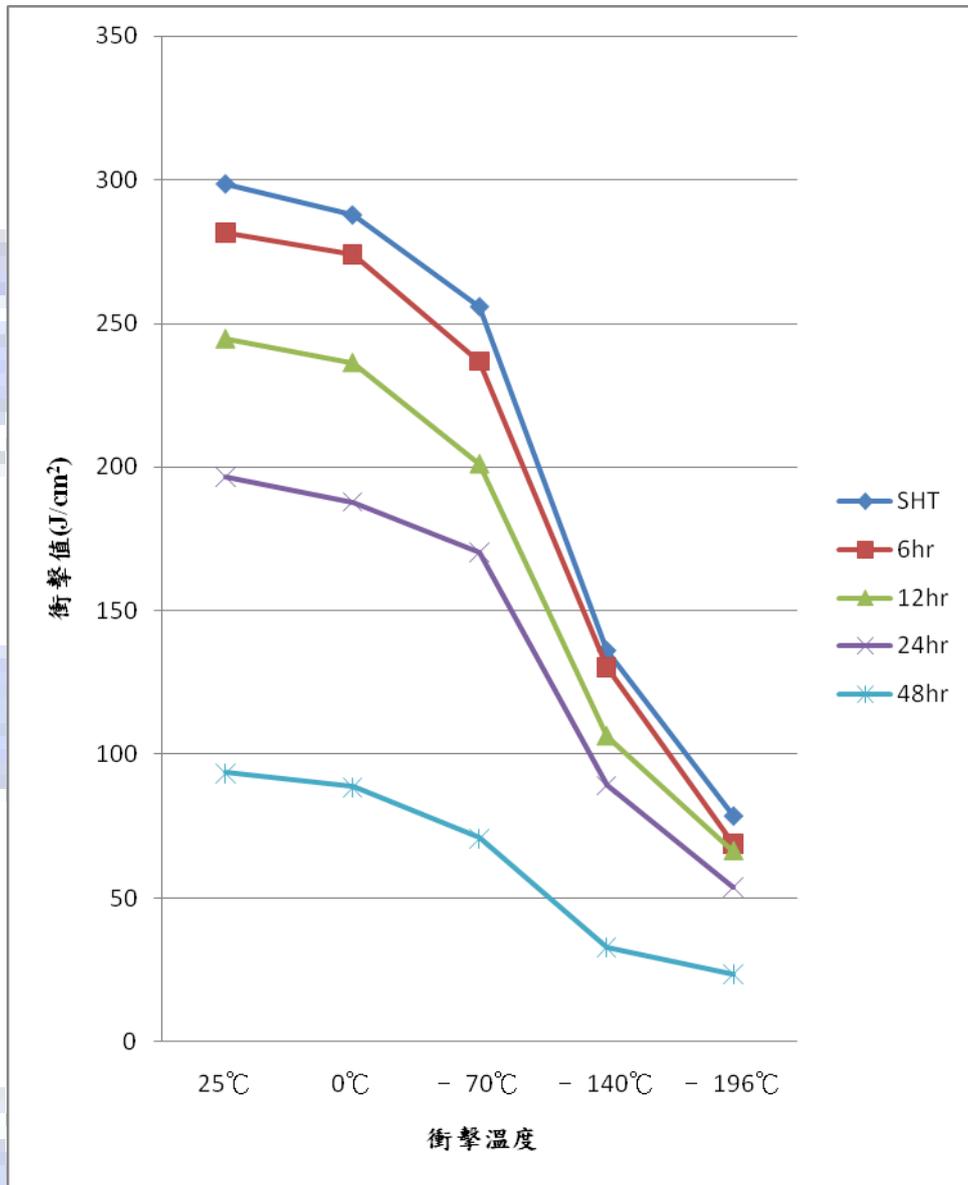


圖 4 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金在不同熱處理條件下，衝擊溫度與衝擊值的關係。

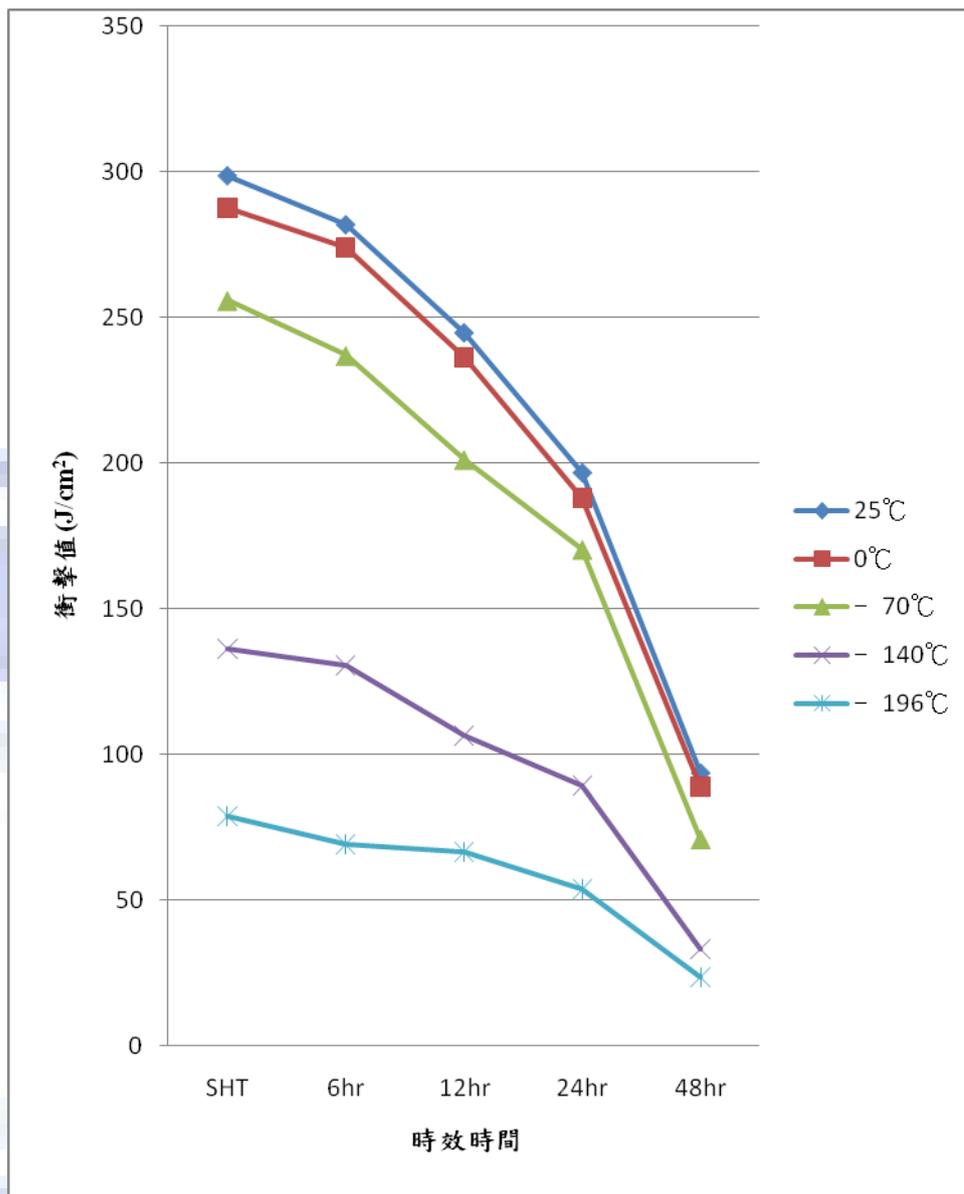


圖 5 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金在不同衝擊溫度下，熱處理條件與衝擊值的關係。

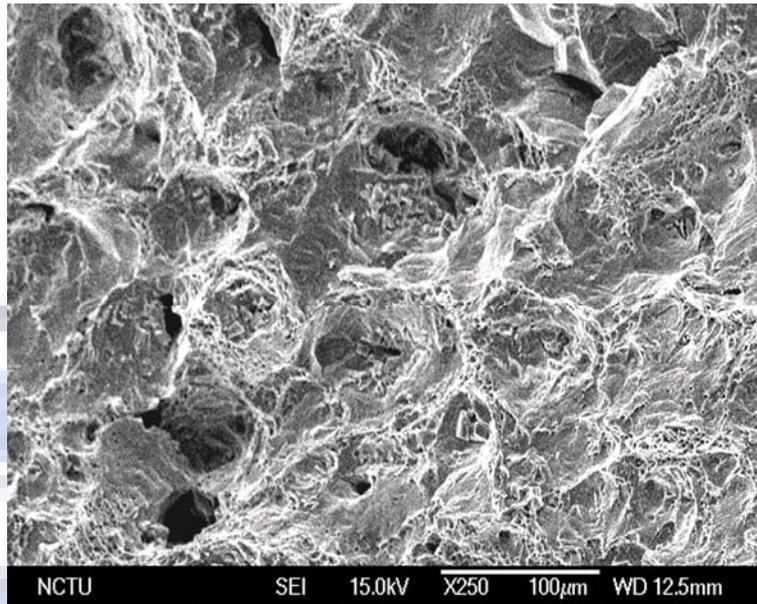


圖 6(a)

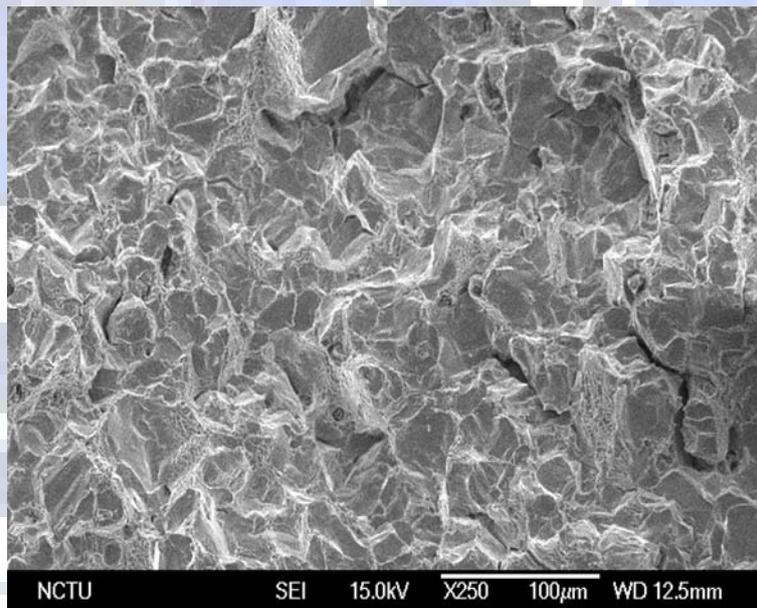


圖 6(b)

圖 6 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經固溶熱處理及衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片。(a)及(b)的衝擊溫度分別為 25°C 及 -196°C。

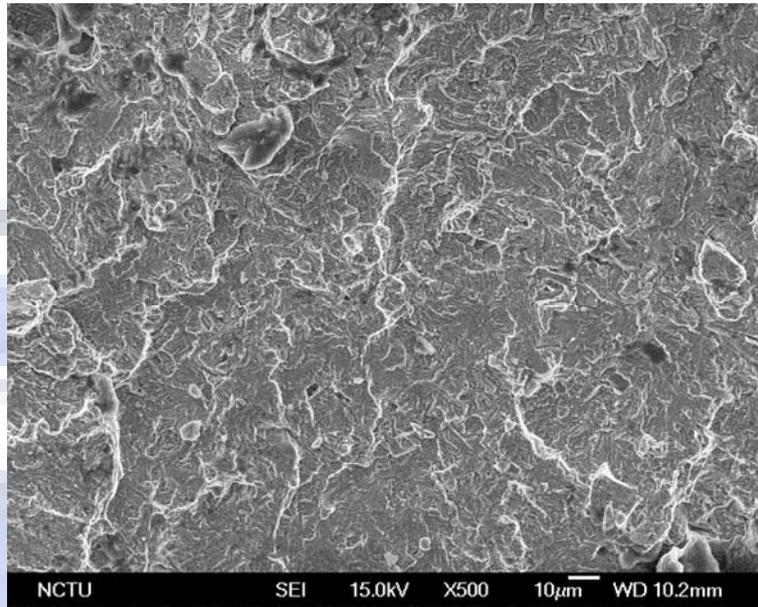


圖 7(a)

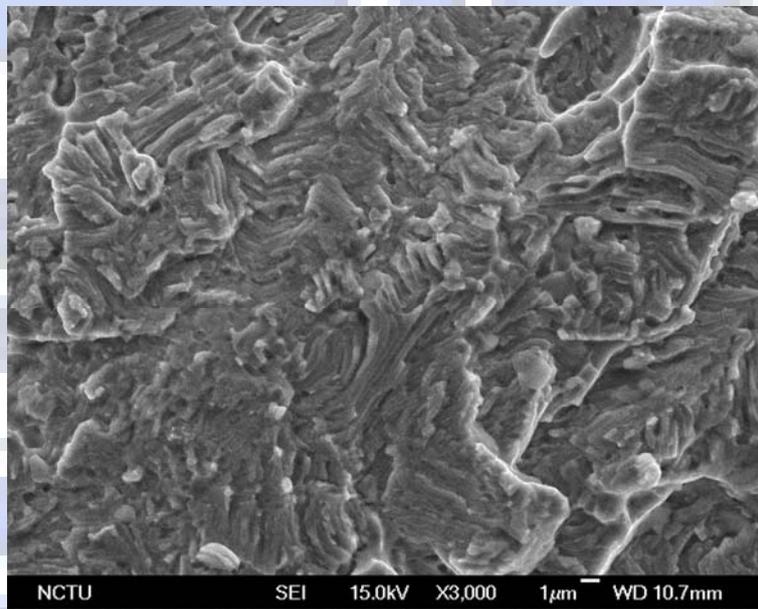


圖 7(b)

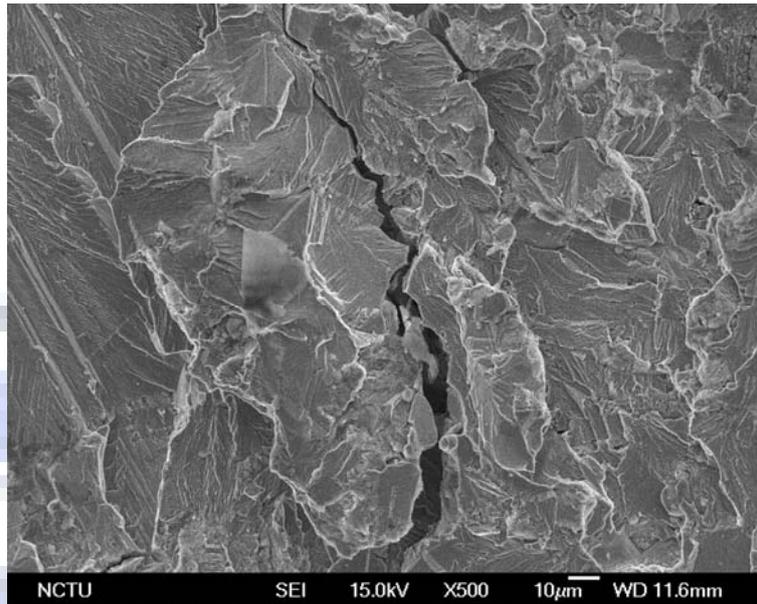


圖 7(c)

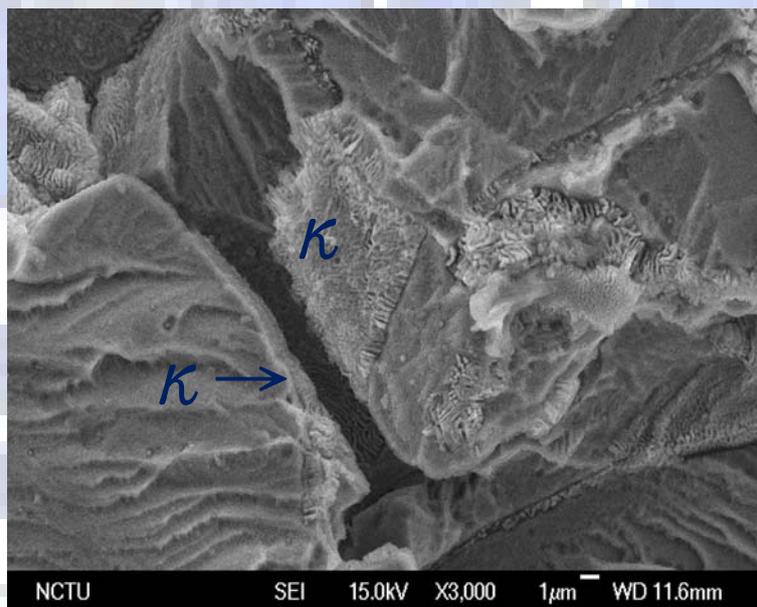


圖 7(d)

圖 7 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理及衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡破斷面照片。(a)及(c)的衝擊溫度分別為 25°C 及 -196°C，(b)及(d)分別為(a)與(b)的局部放大。

4-3 衝擊變形後形變雙晶觀察

圖 8(a)及(b)分別為固溶與經 48 小時時效處理之試片在 25°C 進行衝擊試驗後，在很接近破斷面的自由表面上利用掃描式電子顯微鏡觀察到的照片，圖 8(c)則為 8(b)的局部放大。由圖 8 中我們可以看到固溶試片在衝擊後除了晶粒有稍微變形外，沃斯田鐵基地內僅有退火雙晶而微結構並沒有其他的變化，但經過時效處理的試片中除了退火雙晶外，尚可以觀察到大量類似形變雙晶的結構出現^[8, 38, 39]，另外由圖 8 中可以看出退火雙晶與形變雙晶的尺寸有非常明顯的差異。我們並利用穿透式電子顯微鏡對經時效處理過並進行衝擊測試後的試片進行觀察，結果如圖 9(a)及(b)。圖 9(a)是明視野照片，顯示試片中有形變雙晶產生，圖 9(b)是圖 9(a)中包含形變雙晶周圍區域的擇區繞射圖，其zone-axis方向為[011]。利用擇區繞射圖進行分析我們發現形變雙晶的雙晶平面(twin plane)為典型面心立方結構的{111}平面，而在圖 9(b)中除了沃斯田鐵相基地的繞射點外，還可以觀察到具L'1₂結構的κ'碳化物的繞射點。(圖 9(b)中hkl代表沃斯田鐵相基地、hkl代表κ'碳化物、hkl_T或hkl_T 則代表由形變雙晶造成的繞射點)。由微結構的觀察我們另外發現當合金在 650°C 進行 24 小時以上的時效處理後，便可以觀察到形變雙晶出現。

由之前對微結構的觀察結果得知，熱處理對鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合

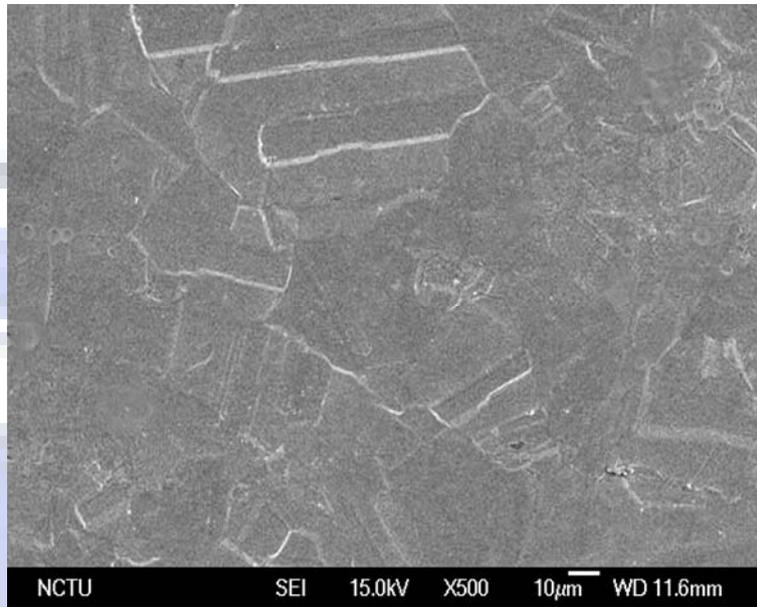


圖 8(a)

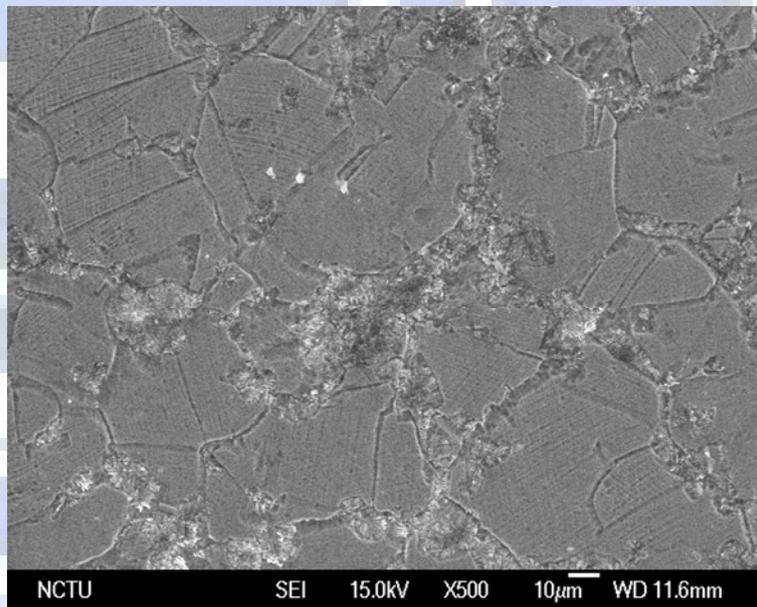


圖 8(b)

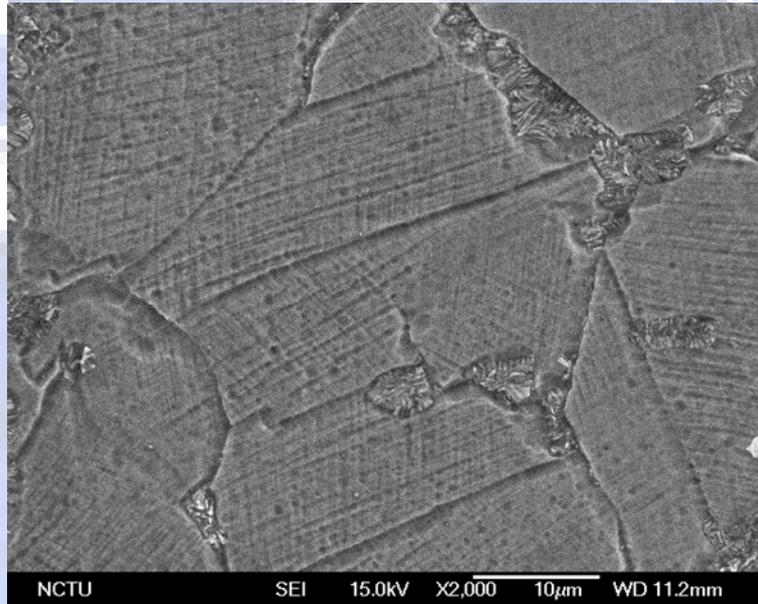


圖 8(c)

圖 8 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經(a)固溶處理及(b)650°C、48 小時時效處理並在 25°C 衝擊測試後的掃描式電子顯微鏡自由表面照片。(c)為(b)的局部放大。

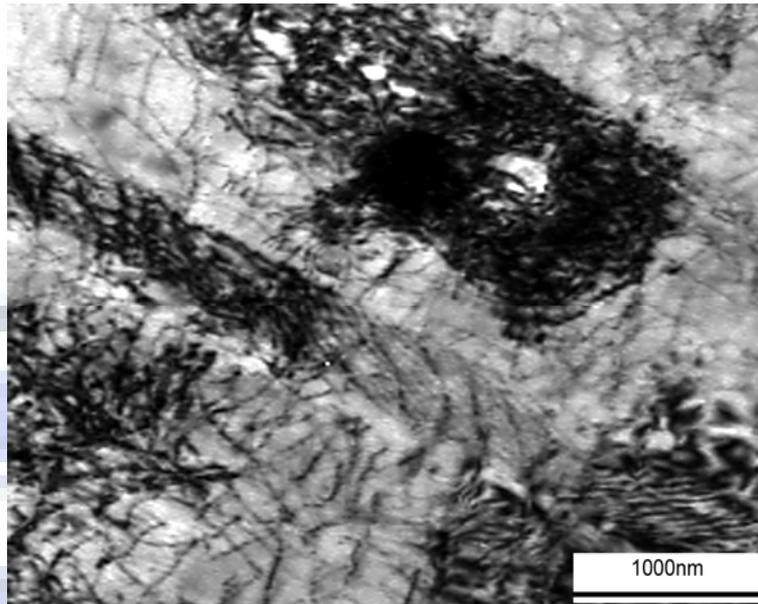


圖 9(a)

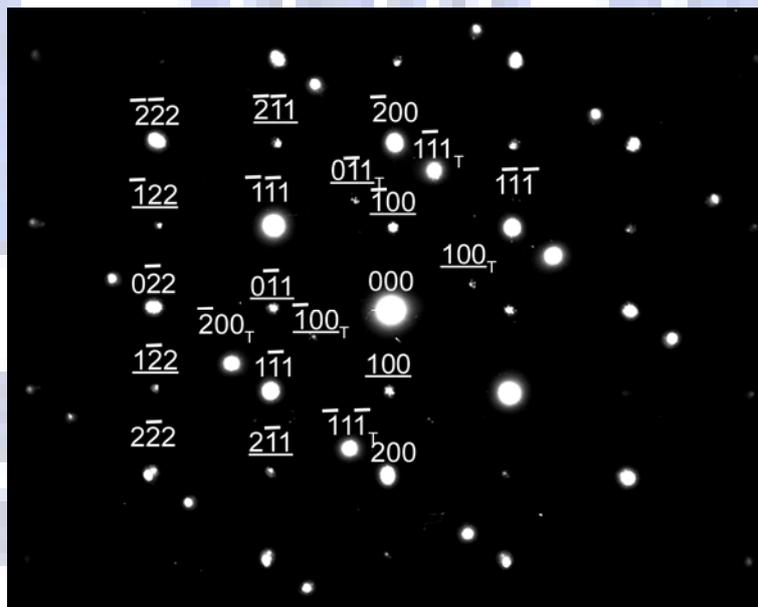


圖 9(b)

圖 9 鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經 650°C、48 小時時效處理並在 25°C 進行衝擊測試後的穿透式電子顯微鏡照片。(a)為明視野，(b)為擇區繞射圖(hkl：沃斯田鐵相基地、 \underline{hkl} ： κ' 碳化物、 hkl_T 或 \underline{hkl}_T ：由形變雙晶造成的繞射點，zone axis為[011])。

金在變形前後的微結構變化有非常大的影響。當合金在固溶狀態下，其微結構為單一的沃斯田鐵相；經衝擊試驗後，沒有觀察到形變雙晶的產生。然而當合金經過 650°C、24 小時以上的時效處理後，其微結構則為沃斯田鐵相基地內包含成長後的 κ' 碳化物，晶界上有 κ 碳化物的析出，在衝擊試驗後則可以在基地內觀察到形變雙晶的產生，這點與其他學者的研究結果有很大的不同。

在之前有關沃斯田鐵系鐵-(7.5~8)鋁-(28~29.4)錳-(1)碳-(0-1.5)矽合金，在變形後微結構變化的研究中^[15,26,38-39]，形變雙晶僅在碳含量較低的合金中被觀察到。例如在鐵-8 鋁-28 錳(0.77、1.01、1.19)碳合金中，當碳含量高於 0.77wt%時便觀察不到形變雙晶的存在^[39]。一般來說，在面心立方結構的合金中，較低的疊差能能促進形變雙晶的產生^[39]，而在鐵鋁錳碳合金中，鋁、錳及碳的含量增加都會提高合金的疊差能^[23,24,73-76]，並抑制形變雙晶的產生。在我們目前的研究中，合金內碳含量達到 1wt%，鋁及錳的含量也分別達到 9wt%及 30wt%，照前人的研究結果推論，應不會觀察到形變雙晶，我們目前觀察到的結果應與時效處理造成合金的微結構與成份變化有很大的關係，雖然由於碳原子的原子量為 12 而無法在能量分布分析儀上做定量分析，但我們可以推知經時效處理而使 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物析出時，碳化物中碳原子所佔的比率接近 20at%(約為 5wt%)^[71,72]，如此高的碳含量勢

必將大量消耗基地內的碳原子而使基地內的碳含量下降，並降低沃斯田鐵基地的疊差能，而促使形變雙晶發生。值得注意的是在以往有關沃斯田鐵系鐵鋁錳碳合金的研究中，從未有學者發現過類似的情況。另外，一般來說在大多數合金中，形變雙晶的產生多能對材料有增加韌性的效果，在實驗過程中我們也觀察到當時效時間延長到 24 小時以上時在衝擊試驗後便可以觀察到形變雙晶的產生，且形變雙晶的密度會隨著時效時間增加而提高，由衝擊試驗的結果(表四及圖 4)我們可以觀察到本合金經過長時間(48 小時)時效處理後韌-脆轉換行為變的較不明顯，表示形變雙晶的產生對合金有一定程度的增加韌性效果，然而若需明確了解形變雙晶對鐵鋁錳碳合金機械性質的影響，則尚需更進一步的研究。

第五章 結論

本論文研究鐵-9 鋁-30 錳-1 碳合金經固溶及 650°C 不同時間時效處理後的顯微結構、顯微結構變化對衝擊性質的影響、在不同溫度下經過衝擊試驗後的破裂行為與變形後的顯微結構變化，得到結論如下：

1. 合金在經過 1050°C，1.5 小時固溶處理並水淬後，其顯微結構為單一的沃斯田鐵相；在 650°C 進行時效處理後，具 $L'1_2$ 結構的 $(Fe,Mn)_3AlC$ 碳化物分別在沃斯田鐵相基地內與晶界上析出與成長。
2. 在 25°C 至 -196°C 的範圍內，固溶處理後合金的衝擊值皆隨衝擊溫度下降而降低，並可觀察到韌-脆轉換行為的發生，測試溫度由 -70°C 降至 -140°C 時，衝擊值由 255 J/cm² 急降至 136.2 J/cm²，時效處理之合金亦有相似之結果。
3. 合金經固溶處理後，在衝擊試驗時其破斷面為有許多酒渦狀凹洞的延性破斷面，衝擊值也較經 650°C 時效處理的試片為高。合金經 650°C、6 至 48 小時的時效處理後，由於晶界上析出 κ 碳化物而受力時裂縫容易在碳化物區域連結與傳播的關係，使材料的衝擊值隨著時效時間及碳化物析出量增加而大幅下降，其破斷面也呈現典型脆性破斷的劈裂面。

4. 合金經 650°C 、24 小時以上時效處理後，由於含高碳的 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$ 碳化物析出並消耗大量的碳原子而使基體內的碳含量下降，並降低了合金的疊差能，在衝擊試驗後在沃斯田鐵基體內觀察到形變雙晶的發生，這點從未被學者在碳含量高於 0.77wt% 的沃斯田鐵系鐵鋁錳碳合金中發現過。



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. Hsiao 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.J. S. Chou and C. G. Chao, *Scripta Metall. et Mater.* Vol.26, pp.1417(1992).

43. N. J. Ho, C. M. Chen and S. C. Tjong, *Scripta Metall.*, 21, pp.1319(1987).
44. K. Sato, K. Tagawa and Y. Inoue, *Metall. Trans. A*, 21A, pp.5-11 (1990).
45. T.S. Shun, C.M. Wan and J.G. Byrne, *Acta Metall. Mater.*, 40(12), pp.3407-3412(1992).
46. C.Y. Chao and T.F. Liu, *Scripta Metall. Mater.*, 25 pp.1623-1628(1991).
47. M. C. Li, H. Chang, P. W. Kao, D. Gan, *Mat. Chem. & Phys.* Vol.59, pp.96(1999).
48. R. Wang and F. H. Beck, *Met. Prog.*, pp.72(1983).
49. H. Huang, D. Gan and P. W. Kao, *Scripta Metall.* Vol.30, pp.499(1994).
50. W. C. Cheng, C. F. Liu, Y. F. Lai, *Scripta Mater.* Vol.48, pp.295(2003).
51. W. C. Cheng, H. Y. Lin, *Mater. Sci. & Eng. A323*, pp.462(2002).
52. W. C. Cheng, H. Y. Lin, C. F. Liu, *Mater. Sci. & Eng. A335*, pp.82(2002).
53. W. C. Cheng, H. Y. Lin, *Mater. Sci. & Eng. A341*, pp.106(2003).
54. W. C. Cheng, H. Y. Lin, Y. F. Lai, *Mater. Sci. & Eng. A337*, pp.281(2002).
55. W. K. Choo, J.H. Kim, J.C. Yoon, *Acta Mater.* 45, pp.4877(1997).
56. J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P. L. Dancosine, *Met. Prog.*, 119, May, pp.71-74 (1981).
57. E. H. Toscano, *Scripta Metall.*, 17, pp.309-312 (1983).

- 58.T. F. Liu and C.C. Wu, *Scripta Metall.*, 23(7), pp.1087-1092(1989).
- 59.W.K. Choo and K.H. Han, *Metall. Trans. A*, 20A, pp.205(1989).
- 60.G. S. Krivonogov, M. F. Alekseyenko and G. G. Solov'yeva, *Phys. Met. Metallogr.* 39(4), pp.86(1975).
- 61.W. K. Choo and K. H. Han, *Metall. Trans. A*, 14A, pp.973(1983).
- 62.W. K. Choo and D. G. Kim, *Metall. Trans. A*, 18A, pp.759(1987).
- 63.L. I. Lysak, M. F. Alekseyenko, A. G. Drachinskaya, N. A. Storchak and G. S. Krivonogov, *Metallofizika*, Vol.59(4), pp.29(1975).
- 64.I. Briggs, G. J. Russel and A. G. Clegg, *J. Mater. Sci.* Vol.20, pp.668(1985).
- 65.L. I. Lysak, M. F. Alekseyenko, A. G. Drachinskaya, N. A. Storchak and G. S. Krivonogov, *Metallofizika*, J. Iron Steel Inst., pp.54(1969).
- 66.T. F. Liu, J. S. Chou and C. C. Wu, *Metall. Trans. A*, 21A, pp.1891-1899(1990).
- 67.C. C. Wu, J. S. Chou and T. F. Liu, *Metall Trans. A*, 22A pp.2265-2275(1991).
- 68.F. C. Chen, P. Li, S. L. Chu, C. P. Chou, *Scripta Materialia*, 25, pp.585-590(1991).
- 69.H. Y. Chu, F. R. Chen, T. B. Wu, *Scripta Materialia*, 35, pp.737-747(1996).
- 70.C. S. Wang, C. N. Hwang, C. G. Chao and T. F. Liu, *Scripta Materialia*, 57, pp.809-812(2007).

- 71.Y. Kimura, K. Handa, K. Hayashi, Y. Mishma, *Intermetallics* 12, pp.607(2004).
- 72.Y. Kimura, K. Handa, K. Hayashi, Y. Mishma, *Mater. Sci. Eng.* A329-331, pp.680(2002).
- 73.S. Takaki, T. Furuya and Y. Tokunaga, *ISIJ Intern.*, 30(8), pp.632-638(1990).
- 74.R. Fawley, M. A. Quader and R. A. Dodd, *Met. Soc*, 242, pp.771(1968).
- 75.B. K. Zuidema, D. K. Subramanyam and W. C. Leslie, *Metall Trans. A*, 18A, pp.1629(1987).
- 76.P. Y. Volosevich, V. N. Gidnev and Y. N. Petrov, *Fiz Metall. Metalloved*, 40(3), pp.554-559(1975).
- 77.P. Li, S. L. Chu, C. P. Chou and F. C. Chen, *Scripta Metall. Mater.*, 25, pp.585-590(1991).