

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

鐵鋁錳鉻矽(碳)合金相變化

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-028-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：劉增豐

計畫參與人員：王承舜 曾傑享 李 堅璋 蘇俊璋 蔡政堯 陳信良

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 27 日

鐵-9 鋁-30 錳-1.6 碳合金顯微結構與機械性質

*王承舜、曾傑享、李堅璋、蘇俊璋、蔡政堯、陳信良、劉增豐

國立交通大學材料科學與工程研究所

(NSC93-2216-E-0090-28)

本論文主要探討鐵-9wt%鋁-30wt%錳-1.6wt%碳合金，於淬火及不同溫度之時效處理對於顯微結構及機械性質的影響。合金在淬火狀態或經過 550 到 850 °C 短時間之時效熱處理後可觀察到僅有細小的 κ' 碳化物於晶粒內析出，使合金強度增加。但經長時間時效後，除了晶粒內有細小 κ' 碳化物之外，晶界上還可以觀察到在淬火過程中所形成的細微 κ' 碳化物與粗大的 κ' 碳化物共存，造成合金的強度及延性均隨著時效溫度升高而降低。以 SEM 觀察試片的拉伸破斷面，可發現合金經過 550 °C 時效熱處理後強度增加且為延性斷裂；經 850 °C 時效後，合金強度與延性均迅速降低，破壞型態主要為沿晶斷裂，伴隨部份的穿晶破壞模式。

關鍵字：鐵鋁錳碳合金、機械性質

1、前言

許多學者曾發表了有關鐵鋁錳碳四元合金的相變化論文^[1-6]，在鐵-(4.9-11)wt% 鋁-(28-35)wt% 錳-(0.5-1.3)wt% 碳的合金經過固溶處理後，其顯微結構為單一的沃斯田鐵相。在經過 500~750 °C 不同時間的時效處理^[7]後，具有 $L'1_2$ 結構的細微 $(Fe, Mn)_3AlC$ 之 κ' 碳化物開始在沃斯田鐵母相內沿著 $\langle 100 \rangle$ 方向整合性析出，使得合金的強度明顯增加而延性並無顯著降低。然而，隨著時效時間增長，碳化物不僅在沃斯田鐵母相內整合性析出，也會在 γ/γ' 的晶界上異質成核而形成較大的顆粒，此種在晶界上形成的碳化物也具有 $L1_2$ 結構。

K. H. Han 及 W. K. Choo 等人研究以急速固化製程製備成份為鐵-8.8wt% 鋁-31.5wt% 錳-Xwt% 碳的合金顯微結構^[8]。根據他們的研究，碳成份 $0.74wt\% \leq X \leq 1.62wt\%$ 的鐵-8.8 鋁-31.5 錳-X 碳的合金在固溶狀態下，顯微結構為單一的沃斯田鐵相。當碳含量增加到 2.02wt% 或更高時，具有 $L'1_2$ 結構的細微 $(Fe, Mn)_3AlC$ 碳化物開始在沃斯田鐵母相內形成。若合金在溫度 550 °C 到 650 °C 之間進行更長時間的時效處理，在碳含量較高(如 1.62%)的合金內，晶界上會發生 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa$ 的相變化；而碳含量較低(如 0.98%)的合金內則會發生 $\gamma \rightarrow \alpha + \kappa + \beta$ -錳的相變化^[9]。

目前以傳統鑄造製備高碳含量(如 1.6wt%)鐵鋁錳碳合金的顯微結構的資訊相當稀少。因此，本篇論文的目標便是以光學顯微鏡(OM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)，觀察合金在淬火狀態下和經過不同溫度熱處理後的顯微結構，並探討顯微結構與機械性質的影響。

2、實驗步驟

(一)試片製備

本論文所使用的合金其化學成份為鐵-9wt% 鋁-30wt% 錳-1.6wt% 碳，以電解鐵(99.5%)、電解鋁(99.7%)、電解錳(99.9%)和純碳粉末在高周波感應爐中熔煉後鑄造成鋼胚，並切下中間部份厚度約 14mm 再進行 950°C 的熱軋。軋延成厚度約為 3mm 的板材，再加工成拉伸試片。試片在 1150°C 真空爐中進行 1.5 小時的固溶熱處理後迅速水淬。接著，再分別在 550~850°C 時效處理後迅速水淬。

(二)顯微結構觀察

(1) 光學顯微鏡分析

先將試片切片，冷鑲埋後依序以 100~2000 號的砂紙研磨後，以氧化鋁粉拋光，最後用 10% 的硝酸溶液(nital)腐蝕表面，即可在光學顯微鏡下觀察金相組織。

(2) 穿透式電子顯微鏡分析

試片需研磨至 0.05mm 厚並剪裁成為直徑 3mm 大小的圓形，然後以 double-jet 電解拋光機來製備。使用 30% 醋酸，10% 過氧酸及 60% 乙醇為電解液，電解拋光時溫度控制在 -20°C 到 0°C 之間，電流強度約在 1.5 到 2.0×10^4 A/m²。試片電解拋光後即以掃描穿透式電子顯微鏡(STEM，操作電壓 200kV)下觀察及分析顯微結構，或使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行觀察。

(3) 機械性質測試

將試片歸類並測定標距為 30mm，進行拉伸試驗。以定位移率拉伸模式，位移變化率為 0.2mm/sec，量測拉伸強度與降伏強度，另外再計算試片破斷後的面積縮減率與伸長率。

(4) 破壞行為觀察

以水冷式砂輪切割機將拉伸試棒的破斷部份沿橫截面切下，即可用場發射型掃描式電子顯微鏡(SEM，操作電壓 15kV)觀察試片的破斷面，並分析其破壞機構。

3、結果與討論

(一) 顯微結構觀察

圖 1(a) 為合金固溶熱處理後的 OM 照片，圖 1(b) 則是 TEM 的明視野照片，圖 1(c) 是包含沃斯田鐵母相和細微析出物的擇區繞射圖(selected-area diffraction pattern, SADP)，區軸為 [001]。從擇區繞射圖型可以看到除了沃斯田鐵母相造成的反射點外，還包含了強度較弱的超晶格點(superlattice spots)，這些超晶格點是由析出物而出現的。其中 100 和 120 的強度大於 110，可得知細微的析出物是具有 $L'1_2$ 結構的 $(Fe, Mn)_3AlC$ 碳化物(κ' -碳化物)。從以上的觀察得知，合金在固溶處理後的穩定相為單一沃斯田鐵相，而細微的 κ' -碳化物則是在淬火過程中經由史賓諾多分解(spindal decomposition)所產生的。

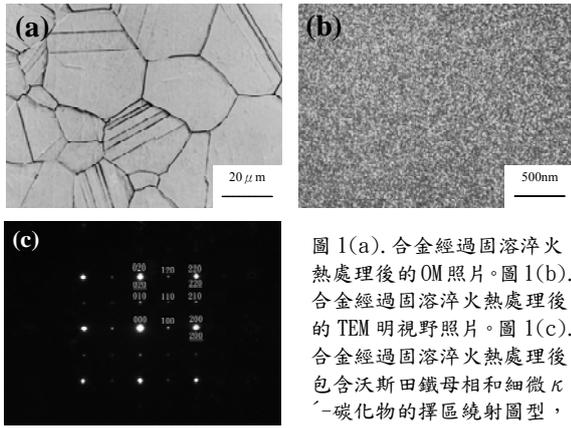


圖 1(a). 合金經過固溶淬火熱處理後的OM照片。圖 1(b). 合金經過固溶淬火熱處理後的TEM明視野照片。圖 1(c). 合金經過固溶淬火熱處理後包含沃斯田鐵母相和細微 κ' -碳化物的擇區繞射圖型。

當合金在 550°C 時效 6 小時後，細微的 κ' -碳化物在沃斯田鐵母相內成長，但晶界上則完全看不到析出物存在，如圖 2(a) 的 TEM 明視野照片所示。而圖 2(b) 為 [001] 的擇區繞射圖，和固溶化熱處理後所析出的碳化物相同。圖 2(c) 為 [100] TEM 暗視野照片，可發現這些 κ' -碳化物均沿著 $\langle 100 \rangle$ 方向成長。因此經 550 °C 時效 6 小時後的顯微組織仍為包含 κ' -碳化物的沃斯田鐵相，其中 κ' -碳化物已經成長變大。

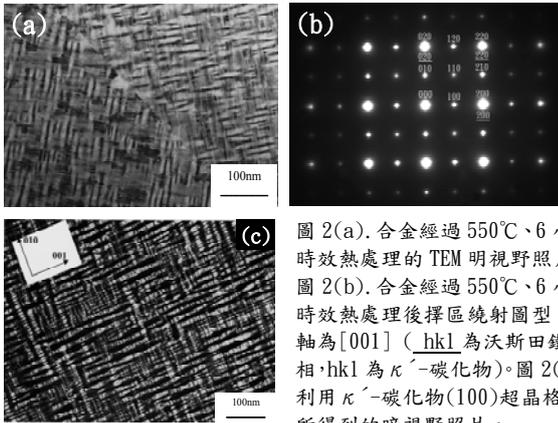


圖 2(a). 合金經過 550°C、6 小時時效熱處理的 TEM 明視野照片。圖 2(b). 合金經過 550°C、6 小時時效熱處理後擇區繞射圖型，區軸為 [001] (hkl 為沃斯田鐵母相， hkl 為 κ' -碳化物)。圖 2(c). 利用 κ' -碳化物 (100) 超晶格點所得到的暗視野照片。

從圖 3(a) 的 SEM 照片發現，當時效溫度增加到 750 °C 時，不僅 κ' -碳化物持續在晶粒內持續成長，連晶界上也開始出現析出物。圖 3(b) 為 TEM 明視野照片，更清楚地說明晶界上有析出物出現；而圖 3(c) 為 [001] 擇區繞射圖，證實晶界上的析出物也為具有 $L1_2$ 結構的 κ -碳化物。合金在經過 750°C 時效 6 小時後， κ' -碳化物與 κ -碳化物同時出現。

經 850 °C 時效處理 6 小時後，除了晶界上的 κ -碳化物變得很粗大外，也可以發現在沃斯田鐵相靠近粗大 κ -碳化物的區域，有些極細的析出物出現，如圖 4(a)。另外將母相內的 κ' -碳化物和 550 °C 時效處理下相比，已經長大很多。圖 4(b) 為包含了沃斯田鐵相和極細微析出物的 [001] 擇區繞射圖，此析出物是在淬火過程中以史賓諾多相分解 (spinodal decomposition) 所形成的 κ' -碳化物。而晶界上粗大的 κ -碳化物之 [100] 擇區繞射圖，如圖 4(c)，可以看出超晶格點 100 和 120 的強度與 110 相當，因此可確定晶界上粗大的 κ -碳化物具有 $L1_2$ 結構。進一步將時效時間增加至 10 小時後發現，晶界上的組織擴展到整個沃斯田鐵晶粒內，如圖 4(d)。因此合金在 850 °C 的穩定結構為 (沃斯田鐵相 + 粗大 κ 碳化物)，其中粗大的 κ 碳化物是在 850 °C 時效

過程中經由成核成長機構 (nucleation & growth mechanism) 所形成，而細微的 κ 碳化物則是在淬火過程中經由史賓諾多分解所形成。

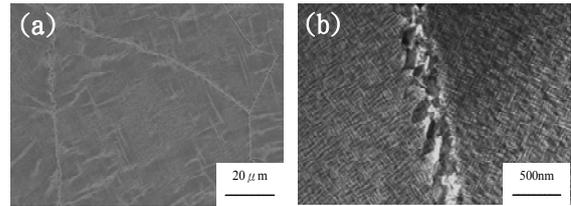


圖 3(a). 合金經過 750°C、6 小時時效處理的 SEM 照片。圖 3(b). 合金經過 750°C、6 小時時效熱處理的 TEM 明視野照片。圖 3(c). 合金經過 750°C、6 小時時效熱處理後的擇區繞射圖型，區軸為 [001] (hkl 為沃斯田鐵母相， hkl 為 κ -碳化物)。

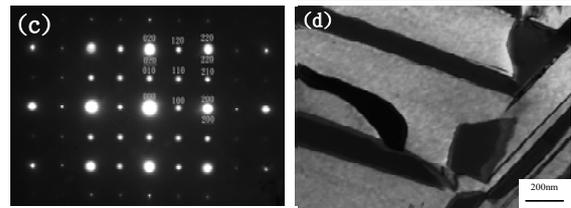
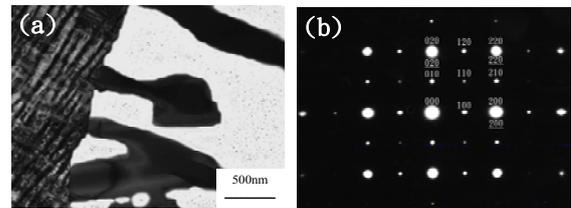
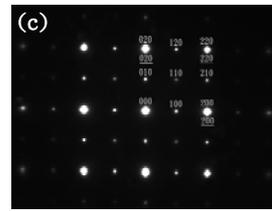


圖 4(a). 合金經過 850°C、6 小時時效熱處理的 (a) TEM 明視野照片。圖 4(b). 合金經過 850°C、6 小時時效熱處理後晶界上細微 κ 碳化物的擇區繞射圖型。圖 4(c). 合金經過 850°C、6 小時時效熱處理後晶界上粗大 κ 碳化物的擇區繞射圖型，區軸均為 [001] (hkl 為沃斯田鐵母相， hkl 為 κ' 或 κ 碳化物)。圖 4(d). 合金經過 850°C、10 小時時效熱處理的 TEM 明視野照片。

提高時效溫度到 1050 °C 時，晶粒內粗大的 κ' -碳化物已完全消失，只剩下由史賓諾多分解而產生的細微 κ' -碳化物以及晶界上粗大的 κ -碳化物，如圖 5。因此，晶界上 κ -碳化物的存在溫度比晶界內的 κ' -碳化物要高。另外，因為固溶化後只剩下細微 κ' -碳化物，故合金在 1150 °C 的穩定結構為單一沃斯田鐵相。

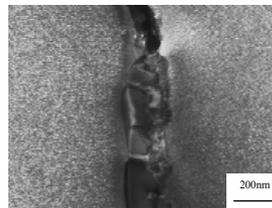


圖 5. 合金經過 1050°C、10 小時時效的 TEM 明視野照片。

(二) 合金的機械性質及破壞行為

表 1 為合金在淬火狀態和經過不同溫度的時效處理後之拉伸強度 (U. T. S.)、降伏強度 (Y. S.)、伸長率 (E. L.) 與面積縮減率 (R. A.)。

Aging temp.	UTS (ksi)	YS (ksi)	EL (%)	RA (%)
SHT	126.3	103.4	37.8	50.2
550°C	158.1	143.5	31.2	40.1
750°C	130.2	117.6	17.6	28.0
850°C	108.5	97.6	7.3	11.5

表一. 合金在淬火狀態和經過不同溫度時效處理後的機械性質。

在 550°C 的時效處理後，拉伸強度與降伏強度均出現最大值；而隨著時效溫度提高，強度值也跟著下降。在固溶化處理和 550°C 的時效處理之間，強度有增加的現象，這是因為 κ' -碳化物在晶粒內析出成長所造成的析出硬化。另外，伸長率及面積縮減率會隨著時效溫度提高而降低，此現象在 750°C 以上的時效處理溫度特別明顯，這是因為晶界上出現了碳化物，導致不需要大量塑性變形即可發生破裂；而晶粒內的碳化物也成長了，慢慢失去與母相的整合性 (coherency)，所以析出硬化的效果跟著降低。很明顯地，當經過較高溫度時效後，合金的破壞模式將從延性破裂慢慢轉變成為脆性破裂。

圖 9(a)和(b)是合金經過固溶化熱處理後破斷面的 SEM 照片。照片顯示整個破斷橫截面具有許多深的空孔和渦洞(dimples)，而且分佈相當的均勻。而不論在試片的內部或外部，渦洞以及空孔的開口方向幾乎相同，可以推斷出這些空孔和渦洞應該是在平面應變 (plane strain) 的狀態下產生的。有研究指出較大的渦洞是因為第二相的顆粒與母相間的滑移而產生進而成長；至於小而密的渦洞則是由塑性變形所造成，不需要成核成長；但在此合金中，合金經過固溶化的顯微組織有許多碳化物析出，小而密的渦洞應是細微的碳化物從母相間拔出所造成，這會造成較大量的塑性變形，而大的空孔則是孔洞相互合併而產生的。孔洞的成核、成長與合併在延性破裂中扮演重要的角色。而變形發生時，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，產生變形需要較高應力，因此合金有良好的強度及最佳延性。

圖 10(a)到(b)是合金經過 550°C 時效熱處理 6 小時的破斷面 SEM 照片。破斷面的型態和固溶化的試片相似，表面上依舊有孔穴均勻分佈，由圖 10(a)可看出渦洞變的較大且較淺。這是因為母相內的碳化物已經長大，破壞發生時需消耗較多的能量在破壞母相與碳化物的界面鍵結，而塑性變形所消耗的能量較低，比例也較少。所以合金的強度達到最大，但延性就下降了。圖 10(b)取自試片破斷面的外圍，可看到許多形狀被拉長的孔洞且開口向同一方向傾斜。這種情形可能是因為微孔洞成長且相互合併形成不同大小的空孔，而較大的孔洞和小孔洞連接起來，形成薄板狀的空孔群，從頸縮區的中心一直延伸到試片表面。當薄板狀的空孔群延伸到外圍時，只剩下周圍的部份承受拉應力，因此在局部區域產生極大的剪應力以及大量的塑性變形，終致完全破裂。

圖 11(a)到(b)是合金經過 750°C 時效熱處理 6 小時的破斷面 SEM 照片，整個破斷面的型態有相當大的改變。破斷面上幾乎看不到大的空孔，甚至連渦洞的量也不多，反而可以看到很多類似穿晶破壞的條紋。除此之外，破斷面也有很多均勻的纖維狀花紋，這也象徵有差排滑移發生。這應該是因為晶粒內的 κ' -碳化物已經長得相當大，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，出現類似穿晶破壞的裂紋。但 κ' -碳化物之間仍存在高延性的沃斯田鐵母相，導致裂紋前端交界處發生密集的差排滑移，阻礙裂紋傳播，這時裂紋前

端就會有看起來像纖維狀的花紋。另外，圖 11(a) 與圖 11(b)中有一些次裂紋似乎是沿著晶界形成的。由前面的觀察得知，合金經過 750°C 的時效熱處理後，晶界上開始出現 κ -碳化物，因此裂紋容易在碳化物內產生並沿著晶界傳播。儘管如此，穿晶破裂仍是合金在此時效溫度下主要的破壞模式。從以上的說明也可確定合金的強度與延性已經開始下降了。

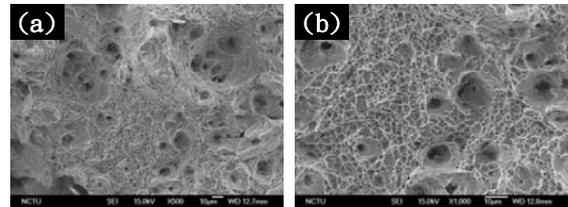


圖 9(a). 固溶化熱處理合金經拉伸斷裂後破斷面內部的 SEM 照片。圖 9(b). 固溶化熱處理合金經拉伸斷裂後破斷面外圍的 SEM 照片。

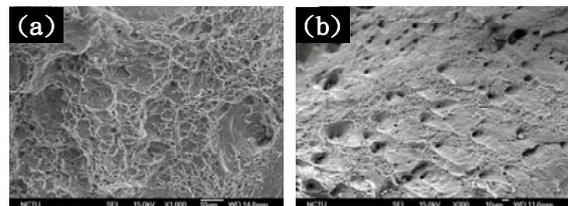


圖 10(a). 經過 550°C、6 小時時效處理合金經拉伸斷裂後破斷面內部的 SEM 照片。圖 10(b). 經過 550°C、6 小時時效處理合金經拉伸斷裂後破斷面外圍的 SEM 照片。

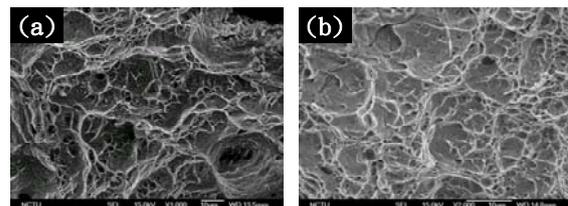


圖 11(a). 經過 750°C、6 小時時效處理合金經拉伸斷裂後破斷面內部的 SEM 照片。圖 11(b). 經過 750°C、6 小時時效處理合金經拉伸斷裂後破斷面外圍的 SEM 照片。

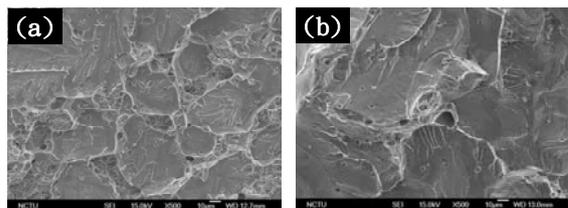


圖 12(a). 經過 850°C、6 小時時效處理合金經拉伸斷裂後破斷面內部的 SEM 照片。圖 12(b). 經過 850°C、6 小時時效處理合金經拉伸斷裂後破斷面外圍的 SEM 照片。

當時效溫度提高到 850°C 時，破斷面如圖 12(a) 和(b)所示，可以觀察到同時有沿晶裂紋與穿晶裂紋，是一種混合型的破壞模式。圖 12(a)及圖 12(b)中可進一步發現穿晶的裂紋，大量的次裂紋又大又深，和破裂面以不同角度相交。這可能是晶粒的崩解而造成的。因為合金在 850°C 的時效熱處理下，晶粒內有相當大的 κ' -碳化物，裂紋很容易相互連接，造成晶粒本身的破裂。而晶界上也出現了粗大的 κ -碳化物，這更促使了沿晶破裂的發生。晶粒內與晶界上粗大的碳化物對於裂紋的傳播有很大的貢獻。因為劈裂裂紋可以輕易的從晶界沿著碳化物與母相的界面折向晶粒

內，而原本晶粒內的裂紋與晶界交會後也能延伸到其它的晶粒。圖 12(a)即為試片內部的破斷面照片，有大量的混合形態（包含沿晶與穿晶）裂紋。至於晶界上的細微 κ' -碳化物對於破壞行為的影響就相當不明顯。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”。圖 12(b)為試片外圍的破斷面照片，因為破裂的最末期，試片截面已無法負荷巨大的應力，迅速發生沿晶劈裂，也產生大量的流紋。在此時效溫度下，合金的破壞行為以沿晶破裂為主，伴隨著部份穿晶破裂。也因為晶粒內與晶界上都出現了粗大的碳化物，減弱了晶界與晶粒的強度，導致合金的強度與延性都大幅降低。

綜合以上討論，在較低的時效溫度下，具有 $L'1_2$ 結構的 κ' -碳化物在母相內均勻的析出，合金允許較大的塑性變形且有較高的強度，破壞行為也以渦洞狀的延性破裂為主；而較高的時效溫度使具有 $L'1_2$ 結構的 κ -碳化物在晶界上析出，隨著析出物成長，強度及延性會快速下降，破壞模式也從原先的延性破裂轉為脆性的穿晶及沿晶破裂。細微 κ' -碳化物的形成提供合金良好的強度，但因為裂紋容易在晶粒內及晶界上粗大的 κ -碳化物中產生，對於合金的韌性有負面的影響。

4、結論

本篇論文主要在探討熱處理對於鐵-9wt%鋁-30wt%錳-1.6wt%碳的顯微組織和機械性質的影響，得到結論如下：

- (1)合金在經 1150 °C 固溶熱處理之後，細小的 κ' 碳化物在沃斯田鐵母相的晶粒內析出，造成析出硬化的效果，合金擁有良好的強度和低溫加工性，且有最佳的延展性。破斷面可觀察到許多細小且深的渦狀凹洞，空孔薄板為破壞的主要機構。斷裂模式為杯-錐狀破裂。
- (2)經 550 °C、6 小時時效熱處理，原本細小的 κ' 碳化物在晶粒內持續成長，而晶界上則觀察不到析出物，所以合金有最佳的強度，但延展性則略為下降。破斷面上的渦狀凹洞則變的較大且較淺，證明破裂發生前的塑性變形量較小。
- (3) 經 750 °C、6 小時的時效熱處理，不但在沃斯田鐵晶粒內的 κ' 碳化物持續成長，在晶界上也開始有 κ 碳化物以異質成核的方式析出。所以破斷面上可以發現除了許多穿晶破壞的裂紋，還有些許沿晶破壞的特徵。合金因為晶界上有碳化物析出成為破裂的起源，造成強度與延性均開始下降。
- (4)經 850 °C、6 小時的時效熱處理後，晶界上析出了大量粗大的 κ 碳化物以及許多細小的 κ 碳化物，在晶粒內的 κ' 碳化物也變得很大，故晶粒和晶界的強度均明顯下降，材料的強度及延性都大幅減少。破壞型態以沿晶破壞為主，也可發現部份穿晶破壞的裂紋。
- (5)隨著時效溫度提高，合金的破壞模式也從延性斷裂轉變為脆性斷裂；而進行不同溫度的時效處理後，碳化物會在不同的位置以不同的型態析出。碳化物的析出對合金的機械性質有很大的影響。

誌謝

感謝國科會提供實驗經費援助(計畫代號 NSC93-2216-E-009-028)，使得本實驗得以順利遂行，在此予以表達感謝之意。

參考文獻

1. J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P. L. Dancoisne, Met. Prog. 1981, p71.
2. S. K. Banerji, Met. Prog. 1978, p59.
3. R. Wang and F. H. Beck, Met. Prog. 1983, p72.
4. J. C. Grcia, N. Rosas and R. J. Rioja : Met. Prog. 1982, p47.
5. C. M. Chu, H. Huang, P. W. Kao and D. Gan, Scripta Metall. Vol.30, 1994, p505.
6. H. Huang, D. Gan and P. W. Kao, Scripta Metall. Vol.30, 1994, p499.
7. W. K. Choo and K. H. Han, Metall. Trans.A, 16A, 1985, p5.
8. K. H. Han and W. K. Choo, Metall. Trans.A, 20A, 1989, p205.
9. C. Y. Cho and T. F. Liu, Scripta Metall. Vol.25, 1991, p1623.