

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系



碩士論文

Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

17-7 半沃斯田鐵系析出硬化型不鏽鋼之熱處理

對顯微結構及機械性質之影響

Impact of heat treatments on microstructure and  
mechanical properties in 17-7 semi-austenitic  
precipitation stainless steel

林冠名

Guan-Ming Lin

指導教授：楊哲人 博士

Advisor : Jer-Ren Yang, Ph.D.

中華民國 112 年 07 月

July, 2023

國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

論文中文題目： 17-7 半沃斯田鐵系析出硬化型不鏽鋼之  
熱處理對顯微結構及機械性質之影響

論文英文題目： Impact of heat treatments on  
microstructure and mechanical  
properties in 17-7 semi-austenitic  
precipitation stainless steel

本論文係林冠名君(R10527063)在國立臺灣大學材料  
科學與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 112 年 7  
月 27 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 楊哲人 楊哲人  
(指導教授)

蘇德徵 蘇德徵

王樂民 王樂民

鍾采甫 鍾采甫

系主任、所長 蔡豐羽 蔡豐羽 (簽名)

## 致謝



碩士論文對我而言具有相當大的挑戰，很高興我能完成這個挑戰並邁入下一個階段。在這期間我受到了許多幫助，這些感謝卻是難以言喻，希望在文字的記錄下，這份感謝能永遠留存。

首先要感謝楊哲人老師，當我在實驗上遭受嚴重瓶頸時會適時的給予我各種建議與鼓勵，並且在報告時也會提點各種方向，讓我在後期能夠急起直追。我深感佩服老師對於研究的熱忱，在老師知識的薰陶下我也漸漸的感受到自己的轉變，很慶幸自己能進入這間實驗室學習。

感謝口試委員的指教：王樂民老師，感謝您提點許多論文需要改進的地方，在口試中也受到您許多鼓勵，使我能更加自信的面對自己的論文。蘇德徵老師，感謝在文獻回顧的部分能進一步的和您交流，也提醒了一些數據上我沒留意到的現象，有助於我以另一角度看待結果。鍾采甫老師，感謝您補充了我所不知道的先進實驗手法，雖然未來可能沒有機會使用，但對於後人的研究一定會有幫助。

感謝博士班的學長們：柏翰，當初碩一暑假時各種實驗技巧且都是由你傳授，一直到實驗尾聲也都受到照顧，同時也是我的 NOVA 啟蒙者，非常謝謝你還有你請的午餐。梓敬，各式各樣的 TEM 解析或麻田散鐵的疑難雜症都是向你請教，真是會行走的百科全書，不過可能要換一下熱膨脹儀上面乖乖的口味。仕淵，時尚潮流的引領者，也是我 F20 的啟蒙者，真心覺得你每次報告的內容都很厲害，以後我的拖鞋也要選潮一點。家俊，在我快搞砸實驗時提供各種建議的顧問，EBSD 的各種技巧也幾乎是從你那邊學到的，一直覺得你的髮型散發著有如學者般狂放不羈的氣息。正凌，只要你在實驗室裡不知為何就很歡樂，期待你以後能在 TEM 拍到步槍、機關槍或大手槍。

感謝碩士班畢業的學長們：廷融，第一位教我實驗的學長，即使畢業後仍偶爾會回來找我們聊天或在實驗上給予建議，祝福你在國外也能展翅高飛。忠威，17-7 的各種知識都是從你的研究所獲取的，析出物的拍攝方式也是跟你學的，感謝有你作為 17-7 的開路先鋒。家豪，在我入學時帶了我許多實驗，雖然有時很難分辨是不是在說幹話，但我知道你是個負責又積極的人。承哲，總是給人一種

處變不驚的感覺，讓我終於知道不動如山的最高境界。伯叡，時間管理大師，總是能以最高效率完事，希望我也能習得這項奧義。

感謝同屆的同學們：炯源，以前 G2 總是麻煩你教我，對於學弟妹的教學也總是盡心盡力，祝福你成為麻州賭神。翔琳，感覺我們常常處於同一陣線上一同奮鬥，如今苦盡甘來，也許以後還能一同共事。千育，妳各種實驗的經驗都使得我能向妳學習而無縫接軌，也感謝妳常常借我卡讓我無照行醫，希望妳能對自己更有自信。宜嫻，100、6510 都是由妳教我的，我很佩服妳能很好的掌握各項任務，真的是不折不扣的六邊形戰士。芊瑜，一直很謝謝妳在之前我趕數據時解決了 F20 的問題，不然我就要翻車了，祝福妳以後能一帆風順。

感謝學弟妹們：雨蓁，妳認真學習的態度讓我非常佩服，即使生活總是事與願違，也希望妳能遵循心中的指引。詩雅、泓任、書誠，你們都是非常積極的學生，祝福你們能愉快的渡過剩餘的碩士時光。勇安、子恩、矩仁，你們散發出了對實驗的熱情，對未來也很有明確的目標，希望在未來的求學階段你們也能腳踏實地朝著目標邁進。

最後要感謝家人讓我能無後顧之憂的完成所有的學業，雖然這是千言萬語也無法傳達的心情，但我會將這份感恩銘記於心。

學生生涯將在此告一段落，現在回想起來，才知道一路走來有多麼不容易。在進入研究所前知識的來源是老師們的教導，我以為學習是簡單的，唾手可得的資料讓我對學習抱持錯誤的態度，不經思考而囫圇吞棗，一切只為考試因而不求理解。但在研究所中，學習的目標已不為考試，研究成果的好壞仰賴於學生獨當一面解決問題的能力，我最初的挫敗就是源於錯誤的態度。一直到後來我才領悟到知識的產出是如此珍貴且無可取代，裡面包含著前人的成果、自身的懷疑到理解、構思的發想及各種困難的克服，知識應當受到尊重，而學習也該力求精確求甚解。很慶幸我能在最後的學生生涯裡有所轉變，畢竟學生犯錯的代價在出社會後不值一提。脫離學生的身分並不代表脫離學習，期許自己將來也能夠持續成長。

## 摘要



17-7 不鏽鋼在室溫下主要含有沃斯田鐵與麻田散鐵兩相，而由於較少的鎳元素含量，使得沃斯田鐵在室溫下並非穩定相，是否將沃斯田鐵經由各種處理相變為麻田散鐵仍需取決於材料應用的環境。對於 17-7 不鏽鋼熱處理的工業規範，前人的研究已表明並非最佳的流程，本研究會對其進行改良，最終目標是藉由調控麻田散鐵的相比例以得到不同性質的材料。

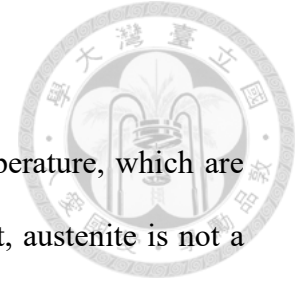
論文前半部分會以參考文獻導入需要具備的背景知識，後半部分則討論實驗流程與結果。內文會分為五大重點：多道回火熱處理、深冷處理、冷抽加工、時效機械性質、析出物觀察，前三部分是調控相比例的手段，而後兩部分則會對其進行性質的總結。光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡是本實驗的主要實驗工具，掃描式電子顯微鏡用以分析相比例及觀察破斷面，而穿透式電子顯微鏡則可觀察對沃斯田鐵、麻田散鐵的形貌及各種析出物。同時，局部方位差角分析也可用於定性解釋許多現象，有助於簡化問題。

由最終的結果可知，多道回火熱處理能得到將近 100% 的麻田散鐵，使材料的機械性質更接近麻時效不鏽鋼，但缺點是會有較嚴重的敏化；深冷處理仍會留下一定比例的沃斯田鐵，雖然強度較低，但能提供優秀的延性；冷抽加工導入的大量缺陷使材料呈現相對複雜的變形組織，時效前的強度就已獲得大幅提升。整體而言，材料的機械性質並非單純由麻田散鐵的比例決定，還需考慮應變場分布、組織細緻程度、析出物偏好的生成位置。17-7 不鏽鋼的各種熱處理皆有其優缺點，因此最重要的是因地制宜選用不同特性的材料。

關鍵字：17-7 不鏽鋼、熱穩定性、機械穩定性、等溫麻田散鐵、雙晶誘發塑性、相變誘發塑性



# Abstract



17-7 stainless steel mainly contains two phases at room temperature, which are austenite and martensite. Due to the low content of nickel element, austenite is not a stable phase at room temperature, and whether to transform austenite into martensite through various heat treatments still depends on the process conditions of the material. For the industrial specification of 17-7 stainless steel heat treatment, previous research has shown that it is not the best process. We improve industrial heat treatments in this research, and our ultimate goal is to obtain materials with different properties by tuning the content of martensite.

In the first half of this thesis, references will be used to introduce the required background knowledge, and in the second half, the experimental process and results will be discussed. The text will be divided into five major points: repeated tempering heat treatment, subzero treatment, cold drawing process, mechanical properties after aging, and observation of precipitates. The first three parts are the means to control the phase ratio, and the latter two parts will summarize their properties. Optical microscope, scanning electron microscope and transmission electron microscope are the main experimental tools in this experiment. The scanning electron microscope is used to analyze the phase ratio and observe the fracture surface, while the transmission electron microscope can be used to observe the morphology of austenite and martensite, also, and various precipitates. At the same time, kernel average misorientation can also be used to qualitatively explain many phenomena, which helps to simplify the problem.

From the final results, it can be seen that repeated tempering heat treatment can obtain nearly 100% of martensite, making the mechanical properties of the material

closer to maraging stainless steel, but the disadvantage is that there will be serious sensitization; subzero treatment will still leave a certain proportion of austenite, although the strength is relatively low, it can provide excellent ductility; a large number of defects introduced by cold drawing processing make the material present a relatively complex deformation structure, and the strength before aging has been greatly improved. Various heat treatments of 17-7 stainless steel have their advantages and disadvantages. Therefore, the most important thing is to choose materials with different characteristics according to local conditions.

Keywords : 17-7 stainless steel, thermal stability, mechanical stability, isothermal martensite, twinning-induced plasticity, transformation-induced plasticity

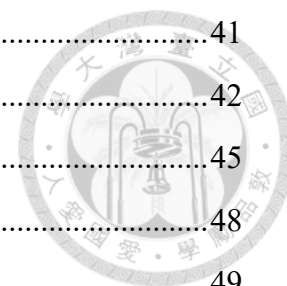


# 目錄



致謝.....	i
摘要.....	iii
Abstract.....	v
目錄.....	vii
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xii
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2.1 不鏽鋼及析出硬化型不鏽鋼.....	2
2.1.1 不鏽鋼簡介及種類.....	2
2.1.2 半沃斯田鐵系析出硬化型不鏽鋼.....	3
2.2 沃斯田鐵穩定性.....	6
2.2.1 沃斯田鐵熱穩定性.....	6
2.2.2 沃斯田鐵機械穩定性.....	7
2.3 麻田散鐵簡介.....	10
2.3.1 麻田散鐵晶體結構.....	12
2.3.2 麻田散鐵相變態機制.....	14
2.3.3 麻田散鐵分類與形貌.....	17
2.3.4 板條狀麻田散鐵與沃斯田鐵的晶體方位關係.....	20
2.3.5 板條狀麻田散鐵的階層結構.....	25
2.4 等溫麻田散鐵.....	27
2.4.1 等溫麻田散鐵相變動力學.....	27
2.4.2 活化能與等溫相變態.....	32
2.5 沃斯田鐵變形行為.....	35
2.5.1 雙晶誘發塑性.....	36
2.5.2 相變誘發塑性.....	39
第三章 研究方法.....	41

3.1 實驗材料.....	41
3.2 熱處理步驟.....	42
3.3 實驗儀器與試片製備.....	45
3.4 分析軟體.....	48
第四章 結果與討論.....	49
4.1 HR 材微結構觀察.....	49
4.1.1 金相.....	49
4.1.2 EBSD 相鑑定與 KAM 分析.....	50
4.1.3 TEM 觀察.....	53
4.2 重複回火熱處理後之微結構觀察.....	54
4.2.1 EBSD 相鑑定與 KAM 分析.....	54
4.3 深冷處理後之微結構觀察.....	57
4.3.1 DSC 分析.....	57
4.3.2 EBSD 相鑑定與 KAM 分析.....	57
4.3.3 TEM 觀察.....	65
4.4 冷抽材微結構觀察.....	67
4.4.1 金相.....	67
4.4.2 XRD 分析.....	68
4.4.3 TEM 觀察.....	69
4.5 各種熱處理之機械性質比較.....	83
4.5.1 硬度試驗.....	83
4.5.2 拉伸試驗.....	84
4.5.3 拉伸試棒破斷面觀察.....	86
4.6 材料內各類析出物觀察.....	89
4.6.1 AlN.....	89
4.6.2 Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> .....	91
4.6.3 NiAl.....	94
第五章 結論.....	98
第六章 未來工作.....	99
參考文獻.....	100



# 圖目錄



圖 2.1.1、Schaeffler diagram[1] .....	3
圖 2.1.2、17-7 析出硬化型不鏽鋼的標準工業製程[2].....	5
圖 2.2.1、(a)不同晶粒尺寸相變時產生不同的彈性應力濃度 (b)細晶強化會抑制麻田散鐵的成長[7].....	8
圖 2.2.2、鐵鎳合金在各種應力作用下 $M_s$ 的變化[9].....	9
圖 2.2.3、410 不鏽鋼在 1200°C 持溫後以不同冷卻速率測得 $M_s$ 溫度[10].....	9
圖 2.2.4、沃斯田鐵( $\gamma$ )的機械穩定[14] .....	9
圖 2.3.1、相變態的主要兩種機制[15].....	11
圖 2.3.2、一階與二階費德曼肥粒鐵( $\alpha_w$ )[16] .....	11
圖 2.3.3、上/下變韌鐵相變態示意圖[16].....	12
圖 2.3.4、碳原子過飽和固溶在體心立方結構中的八面體格隙位置[17].....	13
圖 2.3.5、麻田散鐵的晶格常數隨碳含量的不同而變化[17].....	13
圖 2.3.6、Bain Strain 相變態機制[16].....	15
圖 2.3.7、PTMC 相變態機制[16].....	16
圖 2.3.8、(a)差排形成的麻田散鐵(b)雙晶形成的麻田散鐵[18].....	16
圖 2.3.9、Fe-Ni-C 在不同條件下形成的麻田散鐵類型[20, 21].....	18
圖 2.3.10、(a)板條狀麻田散鐵(b)透鏡狀麻田散鐵(c)片狀麻田散鐵[22] .....	19
圖 2.3.11、透鏡狀麻田散鐵的發展過程[23] .....	20
圖 2.3.12、K-S 方位關係[25] .....	22
圖 2.3.13、(a)低碳 Fe-C 合金(b)高碳 Fe-C 合金 板條狀麻田散鐵階層結構[26].....	26
圖 2.4.1、Fe-24Ni-3Mn 的麻田散鐵等溫相變曲線[31].....	30
圖 2.4.2、沃斯田鐵中的胚點隨麻田散鐵相變而增減[33].....	30
圖 2.4.3、Fe-26Ni-2Mn 在 -66°C 的麻田散鐵等溫相變曲線[30] .....	31
圖 2.4.4、Fe-24Ni-3Mn 的片狀麻田散鐵平均體積 隨相變溫度和相變比例而改變 [31].....	31
圖 2.4.5、Fe-23.2Ni-3.62Mn 等溫麻田散鐵相變曲線呈 C 型曲線[35].....	32
圖 2.4.6、Fe-Ni-Mn 成核活化能與相變自由能呈現性關係[38].....	33

圖 2.4.7、Fe-24Ni-3Mn 的等溫相變行為隨 $re$ 和 $T$ 而變[38]	34
圖 2.5.1、雙晶與 $\epsilon$ 麻田散鐵的形成機制[45]	37
圖 2.5.2、Fe-Mn-C 合金中沃斯田鐵的變形雙晶[47]	38
圖 2.5.3、Fe-Mn-Si-Al 合金中沃斯田鐵的變形雙晶[47]	38
圖 2.5.4、應力助長麻田散鐵與應變誘發麻田散鐵的關係[54]	40
圖 2.5.5、 $\alpha'$ 麻田散鐵在兩條 $\epsilon$ 麻田散鐵的交會處形成[56]	40
圖 3.1.1、HR 材的熱處理流程圖	42
圖 3.2.1、多道回火與時效之熱處理流程	44
圖 3.2.2、深冷處理與時效之熱處理流程	44
圖 4.1.1、HR 材(a)橫切面(b)縱切面之金相	49
圖 4.1.2 HR 材橫切面之 EBSD	51
圖 4.1.3 HR 材縱切面之 EBSD	51
圖 4.1.4 HR 材縱切面之 KAM(扣除沃斯田鐵)	52
圖 4.1.5、HR 材沃斯田鐵之 TEM 影像	53
圖 4.1.6、HR 材麻田散鐵 TEM 影像	53
圖 4.2.1、第一道回火後之 EBSD	55
圖 4.2.2、第二道回火後之 EBSD	55
圖 4.2.3、第三道回火後之 EBSD	56
圖 4.2.4、第三道回火後之 KAM(扣除沃斯田鐵)	56
圖 4.3.1、深冷處理之 DSC 放熱曲線	57
圖 4.3.2、(a)以 100°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD	59
圖 4.3.3、(a)以 50°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD	60
圖 4.3.4、(a)以 10°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD	61
圖 4.3.5、(a)以 5°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD	62
圖 4.3.6、(a)深冷前(b)深冷後之 KAM 對照(以 100°C/s 冷卻至室溫)	63
圖 4.3.7、不同冷速試樣在深冷處理前後的相比比例比較	64
圖 4.3.8、深冷處理後之 TEM 影像	65
圖 4.3.9、對應繞射圖譜	66
圖 4.4.1、經 40%冷抽後之(a)橫切面(b)縱切面金相	67
圖 4.4.2、經 60%冷抽後之橫截面(a)橫切面(b)縱切面金相	68

圖 4.4.3、HR 材與冷抽材之 XRD 圖譜.....	69
圖 4.4.4、沃斯田鐵變形組織，(a)(b)分別是以不同角度(相差很小)拍攝的影像	71
圖 4.4.5、沃斯田鐵變形組織，(a)(b)(c)分別是以不同角度(相差很小)拍攝的影像 (d)繞射圖.....	72
圖 4.4.6、沃斯田鐵中的雙晶誘發塑性，(a)低倍率(b)高倍率影像及(c)繞射圖 ..	73
圖 4.4.7、奈米雙晶之(a)高解析影像，標線有助判別雙晶與母晶的關係 (b)快速 傅立葉轉換繞射圖，雙晶繞射點以黃圈標註.....	74
圖 4.4.8、沃斯田鐵中的雙晶誘發塑性，(a)影像(b)繞射圖 .....	75
圖 4.4.9、應變誘發塑性之交替結構，(a)明場像(b)繞射圖(c) $\gamma$ 暗場像(d) $\alpha'$ 暗場 像.....	76
圖 4.4.10、應變誘發塑性之交替結構，(a)明場像(b)暗場像(c)繞射圖 .....	77
圖 4.4.11、應變誘發塑性之交替結構，(a)影像(b)繞射圖.....	78
圖 4.4.12、雙晶麻田散鐵之(a)明場像(b)繞射圖(c)母相暗場像(d)雙晶暗場像 ...	79
圖 4.4.13、被剪切的麻田散鐵，(a)(b)別是以不同角度(相差很小)拍攝的影像， 黃圈為被剪切處.....	80
圖 4.4.14、板條狀麻田散鐵.....	81
圖 4.4.15、雙晶麻田散鐵，(a)明場像(b)繞射圖(c)母晶暗場像(d)雙晶暗場像 ...	82
圖 4.5.1、時效前後硬度試驗曲線.....	84
圖 4.5.2、ASTM E8M-04 拉伸試棒規格 .....	85
圖 4.5.3、HR_RT 與 HR_subzero 尖峰時效拉伸曲線 .....	85
圖 4.5.4、HR-RT 尖峰時效破斷面之(a)低倍率(a)高倍率 SEM 影像.....	87
圖 4.5.5、HR-subzero 尖峰時效破斷面之(a)低倍率(a)高倍率 SEM 影像 .....	88
圖 4.6.1、AIN 之(a)TEM 影像及其(b)繞射圖 .....	90
圖 4.6.2、 $Cr_{23}C_6$ 在沃斯田鐵相中析出，(a)影像(b)繞射圖 .....	92
圖 4.6.3、 $Cr_{23}C_6$ 在沃斯田鐵相中析出，(a)影像(b)繞射圖 .....	93
圖 4.6.4、NiAl 於麻田散鐵中析出，(a)低倍率明場像(b)高倍率明場像(c)NiAl 暗場像(d)繞射圖 .....	96
圖 4.6.5、HR_RT 尖峰時效之(a)低倍率(b)高倍率 STEM 影像 及其(c)(d)元素分布 圖.....	97

# 表目錄



表 2.3.1、各合金中麻田散鐵的晶癖面[19].....	17
表 2.3.2、各種麻田散鐵及其特徵[22].....	19
表 2.3.3、FCC 與 BCC 之間的方位關係[24].....	21
表 2.3.4、K-S 方位關係衍伸出的 24 個變體[26].....	23
表 2.3.5、描述 K-S 方位關係的 24 個座標轉換矩陣[25].....	24
表 3.1.1、S17700 化學成分表.....	41
表 4.6.1、麻田散鐵與 NiAl 的正晶帶軸選擇.....	95

# 第一章 前言



鋼鐵在人類文明上的地位佔有一席之地，因為其容易取得並且又可進行多變化的熱處理，造就了古代文明的鐵器革命，各種層面技術的發展也接踵而至。時至今日，各種先進的鋼種也陸續的被研發，彷彿其發展潛力沒有極限，而鋼鐵工業的進展同時也會反映出一個國家的實力。

在繁多種類的鋼種中，17-7 不鏽鋼做為本研究的重點，目前鮮少有研究專注於 17-7 不鏽鋼的結構。此鋼種雖然在強度、延性、抗蝕性皆不是最佳，但卻能經由不同的熱處理結合出不錯的特性，使其成為用途廣泛的材料。就以目前工業上流傳的熱處理規範而言，並沒有研究對此進行全面的分析，也就難以判斷這是否為最佳的製程。

藉由與華新麗華公司產學合作的機會，本研究會對 17-7 半沃斯田鐵系析出硬化型不鏽鋼的不同熱處理進行初步討論，並試著以各種熱處理以獲得性質有別的材料，使後人能進一步劃分其所適用的範圍。在本研究中主要會分為三個方向，分別是對敏化熱處理、深冷處理、變形加工的相變機制及其產生的微結構進行分析，最後輔以時效機械性質的討論。當了解這些結構對性質造成的影響，就可得知工業規範的熱處理邏輯，並提供改良流程的著手點。期望本研究能達到拋磚引玉的效果，為將來更深入的分析打下基礎。

## 第二章 文獻回顧



### 2.1 不鏽鋼及析出硬化型不鏽鋼

不鏽鋼(Stainless steel)的發明對於近代而言是一項極為重要的進展，大則工程材料小則家庭用品，大多是以不鏽鋼製造。不鏽鋼是以鐵與碳為基底，再另外添加其他合金元素而煉成的高合金鋼(High alloy steel)。其中，鉻含量必須至少含有 12wt%，才可在大氣或水中等含有氧氣的氣氛中產生緻密的氧化鉻保護層，進而減緩材料中的鐵與氣氛中的氧形成氧化鐵的腐蝕反應。由此可知，不鏽鋼並非真正的不會生鏽，而是對於腐蝕的耐性較高。

#### 2.1.1 不鏽鋼簡介及種類

不鏽鋼的種類多達上百種，其根據基材(Matrix)結構與熱處理的不同大致可分為五類：麻田散鐵系(Martensitic)、肥粒鐵系(Ferritic)、沃斯田鐵系(Austenitic)、析出硬化型(Precipitation-hardening)、雙相型(Duplex)。其中，析出硬化型不鏽鋼的研究是得益於第二次世界大戰期間為了因應航太工業的需求，因此以 17-7 半沃斯田鐵系不鏽鋼為基礎進一步添加其他合金元素發展而成。此類不鏽鋼是由鉻鎳系不鏽鋼並添加少量的銅、鋁、鉬、鈷、鈦、鈮等元素，再經過適當的固溶處理與時效處理以析出細小金屬間化合物，雖然可能會犧牲些許的耐蝕性與氫脆敏感性，但可以大幅強化材料。其特徵是強度及延性兼具，焊接性、抗腐蝕性也都有不錯的表現。

析出硬化型不鏽鋼又可依組織的不同分為三類：麻田散鐵系(如 17-4 PH)、沃斯田鐵系(如 A286)、半沃斯田鐵系(如 17-7 PH)，原理皆是藉由在基材中以熱處理產生析出物進而強化材料機械性能。不鏽鋼內含有的各種元素對於材料內部各相的穩定性有很大的影響，例如鎳、碳、錳為沃斯田鐵相(Austenite)穩定元素；鉻、鉬、矽、鈮、鈦為肥粒鐵相(Ferrite)穩定元素，以此概念加以計算各元素的影響權重即可繪製出 Schaeffler diagram，對於已知成分的不鏽鋼我們可藉由 Schaeffler diagram 初步判斷其內部組織，如圖 2.1.1 所示。



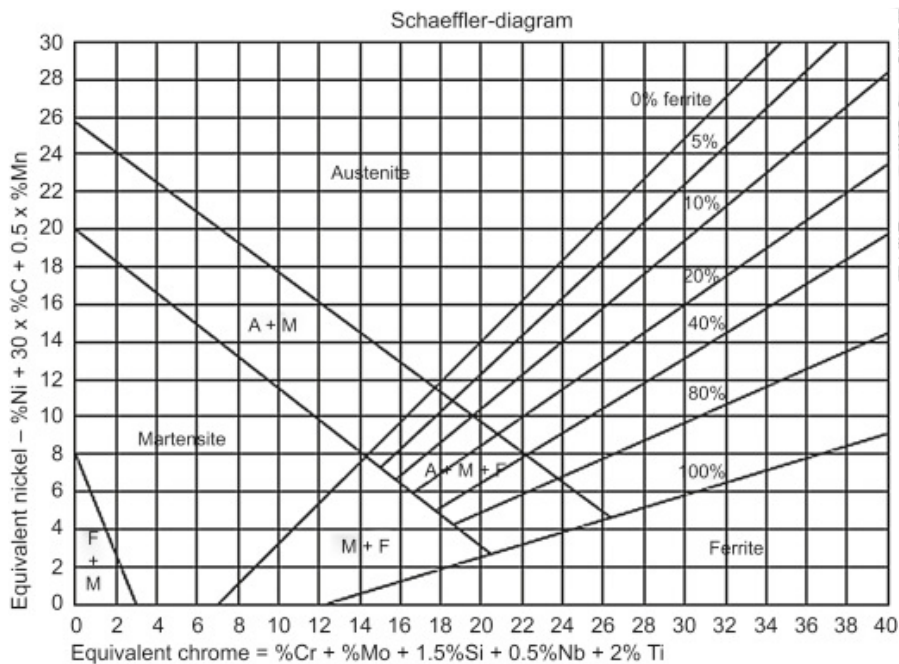


圖 2.1.1、Schaeffler diagram[1]

## 2.1.2 半沃斯田鐵系析出硬化型不鏽鋼

半沃斯田鐵系不鏽鋼在室溫下通常具有主要的雙相結構：沃斯田鐵相與麻田散鐵相(Martensite)。造成此雙相結構是因為合金元素上的調控，即沃斯田鐵相穩定元素與肥粒鐵相穩定元素的競爭，以致於室溫下沃斯田鐵屬於介穩相(Metastable phase)。藉由利用不同的熱處理可以控制兩相的比例，並在後續的時效處理後獲得不同的材料性質。

在本研究中所使用的材料 17-7 不鏽鋼較偏向於麻時效不鏽鋼(Maraging steel)，兩者的共同點皆是以較強的麻田散鐵相作為基地，在時效處理時析出與其晶格常數相似的的奈米析出物，藉此提供材料的強度。而不同點在於 17-7 亦具有沃斯田鐵，用以提供材料的延性、抗腐蝕性甚至是耐疲勞性。這種不鏽鋼的磁性低於其他 PH 等級，但具有高強度和硬度、良好的加工成型性，並且熱處理後的變形最小，使其適用於許多航空航天應用。舉凡航太工業、化學加工設備、食品加工設備、石油精煉設備、彈簧、貝爾維爾墊圈(Belleville washer)、熱交換器、手術零件、蜂窩狀結構、刀片等，只要任何需要同時具備高強度與耐腐蝕性的使用環境，皆可適用 17-7 不鏽鋼。

對於 17-7 不鏽鋼，最主要的研究重點為控制兩相的比例，因強度和延性分別是由不同相提供。以下介紹三種將沃斯田鐵轉變為麻田散鐵的工業標準製程，

分別為 CH900、RH950、TH1050，其流程圖如圖 2.1.2 所示。其中英文字代表熱處理代號，數字代表時效溫度(華氏)。三種製程皆需要先進行 1040±15°C 的固溶處理(Conditon A)，目的是為了使材料變為單相(沃斯田鐵相)，並且除了將各元素固溶回母相以利成分均勻分布，還能使其他不利於材料性質的相分解(以 17-7 不鏽鋼而言， $\delta$  肥粒鐵( $\delta$ -ferrite)和 AlN 即為不利於材料的相)。除此之外最後也都會進行時效處理，除了麻田散鐵中析出奈米級 NiAl 金屬間化合物，也會扮演將麻田散鐵進行回火(Tempering)的重要功能。

這三種製程在成本及性質上各有優缺，並且有許多可改良的步驟。其中以 CH900 會得到最佳的強度，但可預期的延性也會相對較低；而 RH950 與 TH1050 同時保留麻田散鐵與較多的殘留沃斯田鐵(Retained austenite)，因此延性會較佳但強度較低，且 TH1050 亦有敏化發生，故抗腐蝕性較低。

### **CH900**

在 1040°C 固溶處理後，進行劇烈冷加工(Cold work)，例如 50% 以上的冷抽處理(Cold drawing)。劇烈冷加工除了會使沃斯田鐵發生應變誘發麻田散鐵(Strain-induced martensite)，也會分別導入大量的缺陷至殘留沃斯田鐵與原本的麻田散鐵，而產生全面性的強化，但相對的延性也會降低。最後再進行 900°F(482°C) 的時效處理。

### **RH950**

在 1040°C 固溶處理後，加熱至 955°C 持溫 10~60 分鐘進行沃斯田鐵化，接著再降溫至 -100°F(-73°C) 持溫 8 小時，即深冷處理(Subzero treatment)。深冷處理的原理是將材料降溫至遠低於  $M_s$  溫度(Martensite start temperature)，以低溫驅動力瞬間強制產生麻田散鐵，是為非熱相變麻田散鐵(Athermal martensite)，隨後在低溫的長時間持溫可接著使麻田散鐵繼續成核成長，是為等溫麻田散鐵(Isothermal martensite)。最後再進行 950°F(510°C) 的時效處理。這三種製程中，此種熱處理對於材料的均勻性要求最高，只要材料有任何不均皆會對結果造成嚴重的誤差。

### **TH1050**

在 1040°C 固溶處理後，加熱至 760°C 兩相區持溫 90 分鐘，並於 55°F(13°C) 持溫 30 分鐘，最後再進行 1050°F(565°C) 的時效處理。400~800°C 溫度範圍是不鏽鋼的敏化(Sensitivity)溫度區間，會在沃斯田鐵的晶界析出  $Cr_{23}C_6$ ，除了會對材料的延性造成嚴重的破壞，還會降低不鏽鋼的抗腐蝕性，因此一般而言不鏽鋼不

會在此溫區停留。但正是因為會析出  $Cr_{23}C_6$ ，沃斯田鐵同時也會降低熱穩定性 (Thermal stability)，因此在降溫的過程中更容易產生麻田散鐵，以利後續的時效處理。

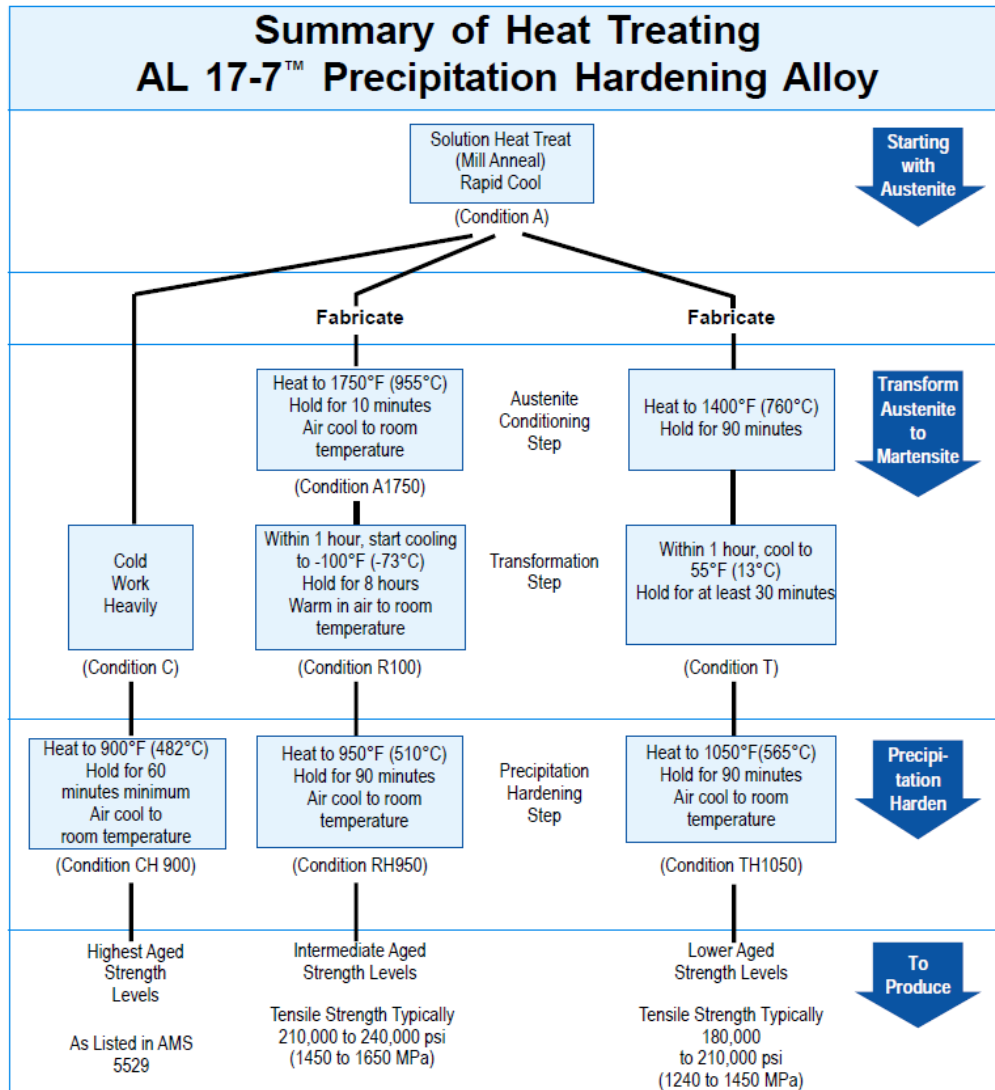


圖 2.1.2、17-7 析出硬化型不鏽鋼的標準工業製程[2]



## 2.2 沃斯田鐵穩定性

常溫下的沃斯田鐵根據穩定性可分為穩定相(Stable)與介穩相(Metastable)。材料中含有愈多 FCC 穩定元素，則(常溫)沃斯田鐵會愈穩定，例如 304 不鏽鋼與 316 不鏽鋼，兩者皆含有較高濃度的鎳。部分在常溫下為完全麻田散鐵的材料，也可藉由特殊的熱處理得到穩定沃斯田鐵，即逆沃斯田鐵(Reversed austenite)。舉例而言，錳鋼或錳含量高的低合金鋼(Low-alloy steel)因具有較高的硬化能(Hardenability)，故冷卻至常溫下容易得到完全的麻田散鐵，但若再將其升溫至臨界溫度而使麻田散鐵將碳與錳擴散至鄰近的沃斯田鐵中，即可在局部產生 FCC 穩定環境，降至室溫即可得到穩定的逆沃斯田鐵[3, 4]。而當材料中 BCC 穩定元素佔據優勢，但在熱處理完成時仍無法產生完全麻田散鐵的結構時，其殘留沃斯田鐵(Retained austenite)就會是介穩相(殘留沃斯田鐵並不直接等於介穩沃斯田鐵)。沃斯田鐵穩定性會決定在冷卻至  $M_s$  以下後相變為麻田散鐵的難易，以下分別對熱穩定性與機械穩定性(Mechanical stability)進行說明。

### 2.2.1 沃斯田鐵熱穩定性

$M_s$  是麻田散鐵開始相變的溫度，即使是同一材料，以不同的熱處理仍會有不同的  $M_s$ ，但只要高於此溫度，沃斯田鐵就會是熱力學上穩定的狀態。許多文獻皆有對  $M_s$  的變化進行深入的探討，大致可分為四個重要影響因素：

#### 化學成分

對於鐵基二元合金中，已有文獻指出鋁、鈮、鈦、鈮、鈷、鎢會增加  $M_s$ (即降低沃斯田鐵熱穩定性)，而碳、氮、錳、鎳、鉻、銅、鉬、矽會降低  $M_s$ (即提升沃斯田鐵熱穩定性)。但對於多元素合金，有研究表明[5]鎢、鈮、鈦會增加  $M_s$ ，而碳元素可能是造成此現象的關鍵。

#### 晶粒大小

當沃斯田鐵晶粒小於一定尺寸(例如小於 20  $\mu\text{m}$ )時， $M_s$  會大幅下降[6]，涉及以下原因：(1)在較大晶粒內產生麻田散鐵初期，周圍的沃斯田鐵會受到更高的彈性應力濃度(相當於相變驅動力)，有助於麻田散鐵進一步成長，如圖 2.2.1(a)所示。(2)發生麻田散鐵相變時體積會膨脹，以至於周圍的沃斯田鐵必須塑性調節並產生幾何必須差排(Geometrically necessary dislocations, GNDs)，但過小的沃斯田鐵晶粒會有細晶強化效應(Hall-Petch effect)，造成差排堆積在晶界上而有機

械穩定效應[7]。(3)較小的晶粒會提供較少的麻田散鐵異質成核點，故麻田散鐵成核機率較低[8]。

### 應力狀態

對於鐵鎳合金，有文獻指出[9]單軸拉應力與單軸壓應力皆有助於提高  $M_s$ ，這也符合實驗上發生的應力助長麻田散鐵(Stress-assisted martensite)與應變誘發麻田散鐵；而靜水壓應力(Hydrostatic compression)則會降低  $M_s$ ，這是因為多軸壓應力會抑制麻田散鐵相變時的體積膨脹效應。圖 2.2.2 為鐵鎳合金在各種應力作用下  $M_s$  的變化。

### 冷卻速率

降溫速率高可能導致沃斯田鐵(1)空位濃度難以消除至平衡濃度，點缺陷可以強化基地(2)無法析出碳化物以降低沃斯田鐵穩定性，兩個原因皆會造成  $M_s$  下降，提升沃斯田鐵的熱穩定性[10]，如圖 2.2.3 所示。但在某些情況下，也有可能出現相反的趨勢，因此仍需視材料討論

其他像是施加外加磁場也可使  $M_s$  降低[11]，因麻田散鐵具有磁性，外加磁場可使其自由能下降而提前產生，但在狹義上並未降低沃斯田鐵的穩定性，不列入討論。

## 2.2.2 沃斯田鐵機械穩定性

剪切型相變與重構型相變在特徵上有一重要的差別：較強缺陷(如晶界)有助於重構型相變的發展，因晶界的長程連續的不完美性可做為高擴散路徑(High diffusivity paths)，新相可以容易的在晶界成核成長。舉例而言，若將碳鋼緩慢冷卻，則各種初析相(Proeutectoid)將會從晶界產生，從而延伸成長。但對於剪切型相變，強大的缺陷卻會阻礙新相的成長，這就是為何麻田散鐵的階層結構無法橫跨晶界延伸至另一個沃斯田鐵晶粒，只要是剪切型相變都一定會涉及母相的機械穩定性。

當麻田散鐵相變時，體積膨脹效應將會為周圍的沃斯田鐵導入 GNDs，但相變的發生並不會消除這些差排，而是會被併入擴張的麻田散鐵內。隨著相界的移動，界面上差排的累積將會愈嚴重，直到最後形成難以剪切的障礙而使相變難以繼續進行，即為機械穩定。圖 2.2.4 為中即可觀察到  $\gamma$  與  $\alpha_{ub}$ (上變韌鐵)的界面存

在嚴重缺陷，且靠近相界的  $\gamma$  含有大量差排糾纏。須注意的是，沃斯田鐵中 GNDs 的堆積對於麻田散鐵相變的影響分為兩個面向：沃斯田鐵中的差排堆積或剪切帶 (Shear band) 會有利於麻田散鐵的孕核 (Incubation)，因此少量的塑性變形會使  $M_s$  下降 [12, 13]，而這也符合上一節熱穩定性的結論。但若是材料變形嚴重使得沃斯田鐵中 GNDs 過量，就會阻礙麻田散鐵的擴張 [14]。因此若將材料進行回復 (Recovery) 而消除麻田散鐵中部份差排，將可降低沃斯田鐵的機械穩定性以進一步獲得更多的麻田散鐵。

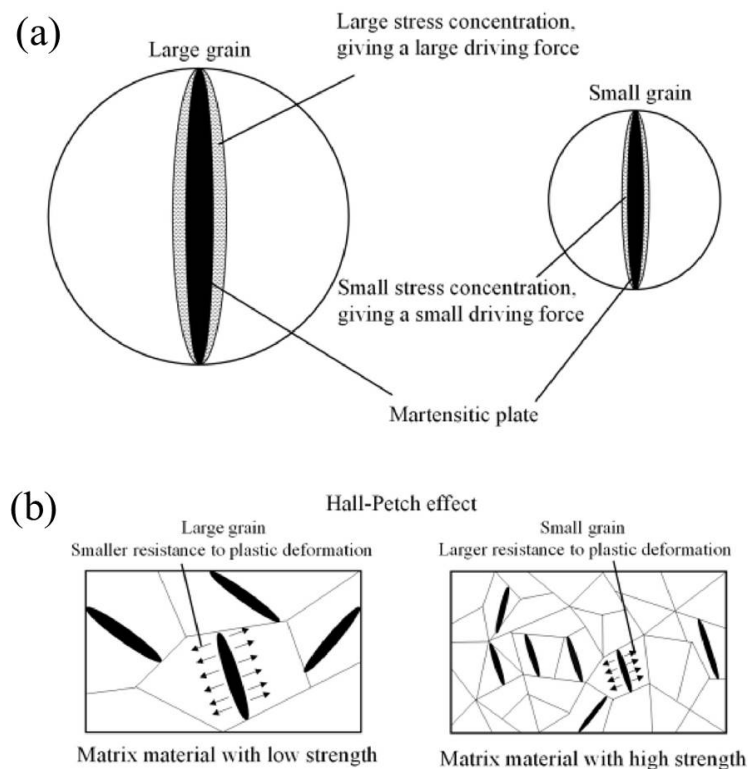


圖 2.2.1、(a)不同晶粒尺寸相變時產生不同的彈性應力濃度

(b)細晶強化會抑制麻田散鐵的成長[7]

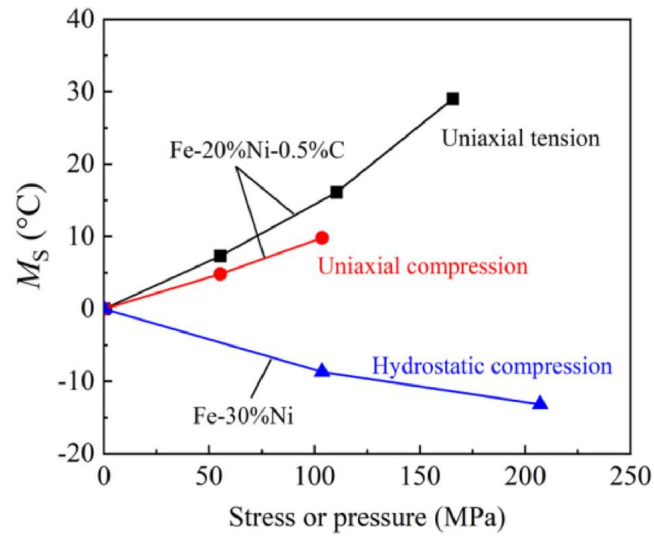


圖 2.2.2、鐵鎳合金在各種應力作用下  $M_s$  的變化[9]

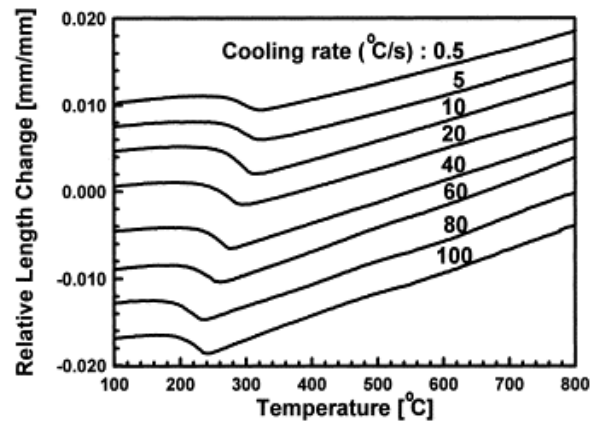


圖 2.2.3、410 不鏽鋼在 1200°C 持溫後以不同冷卻速率測得  $M_s$  溫度[10]

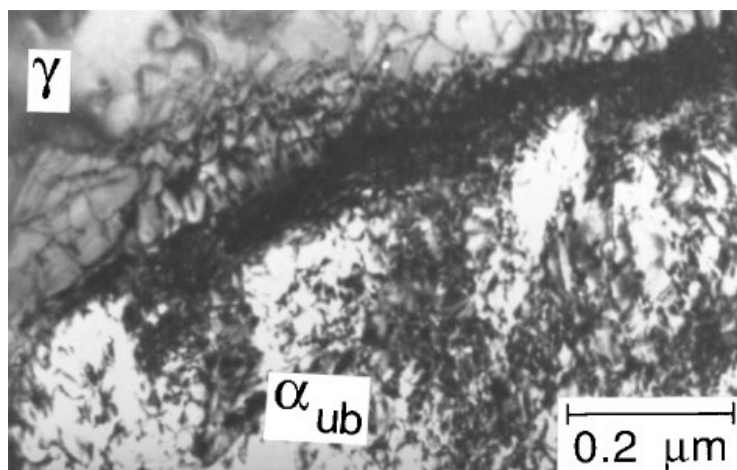


圖 2.2.4、沃斯田鐵( $\gamma$ )的機械穩定[14]

## 2.3 麻田散鐵簡介

若將相變態依據原子擴散情形進行分類可分為兩類：第一類為重構型相變(Reconstructive)亦稱平民型(Civilian)相變，第二類為剪切型(Displasive)相變亦稱紀律型(Military)相變，如圖 2.3.1 所示。任何以前者機制產生的新相會較後者偏向於平衡態(Equilibrium state)，因後者會存在內應力且缺乏原子擴散至平衡態濃度的過程[15]。

在金屬材料中大部分反應皆屬於重構型相變，相變機制牽涉到原子的擴散，故與時間相關。同時原子的擴散行為也須藉由破壞鍵結以達成，在熱力學上以活化能(Activation energy)表達此抽象概念，跨越此能障的難易會與溫度有很大的關係。在此相變中母相與新相通常在晶格結構與元素成分上皆會不同，但有兩種較特別的相變不在此限：離相分解(Spinodal decomposition)與整塊相轉變(Massive transformation)。前者的母相與新相只會在元素成分上不同，並且在熱力學上為自發反應(Spontaneous reaction)；後者的母相與新相只會在晶格結構上不同。

另一方面，剪切型相變是由局部的大量原子進行均勻且有紀律性的極短距離位移(小於一個鍵長)以產生新的相，過程中並不會發生原子擴散，是一種與時間無關的瞬間變形行為。包括費德曼肥粒鐵(Widmanstätten ferrite)、麻田散鐵都是以這種機制形成，而變韌鐵(Bainite)的生成同時包含重構型相變與剪切型相變的特徵。剪切型相變在晶體學上，新相與母相的界面將會存在著在巨觀上不變形、不旋轉的平面，且此平面的米勒指數(Miller index)無法化為整數，稱為晶癖面(Habit plane)，而此剪切應變即稱為不變平面應變(Invariant-plane strain, IPS)。以剪切型相變產生的新相形貌通常會呈現片狀、板狀或條狀，這也與其相變機制有極大的關係，如圖 2.3.2、圖 2.3.3 所示。



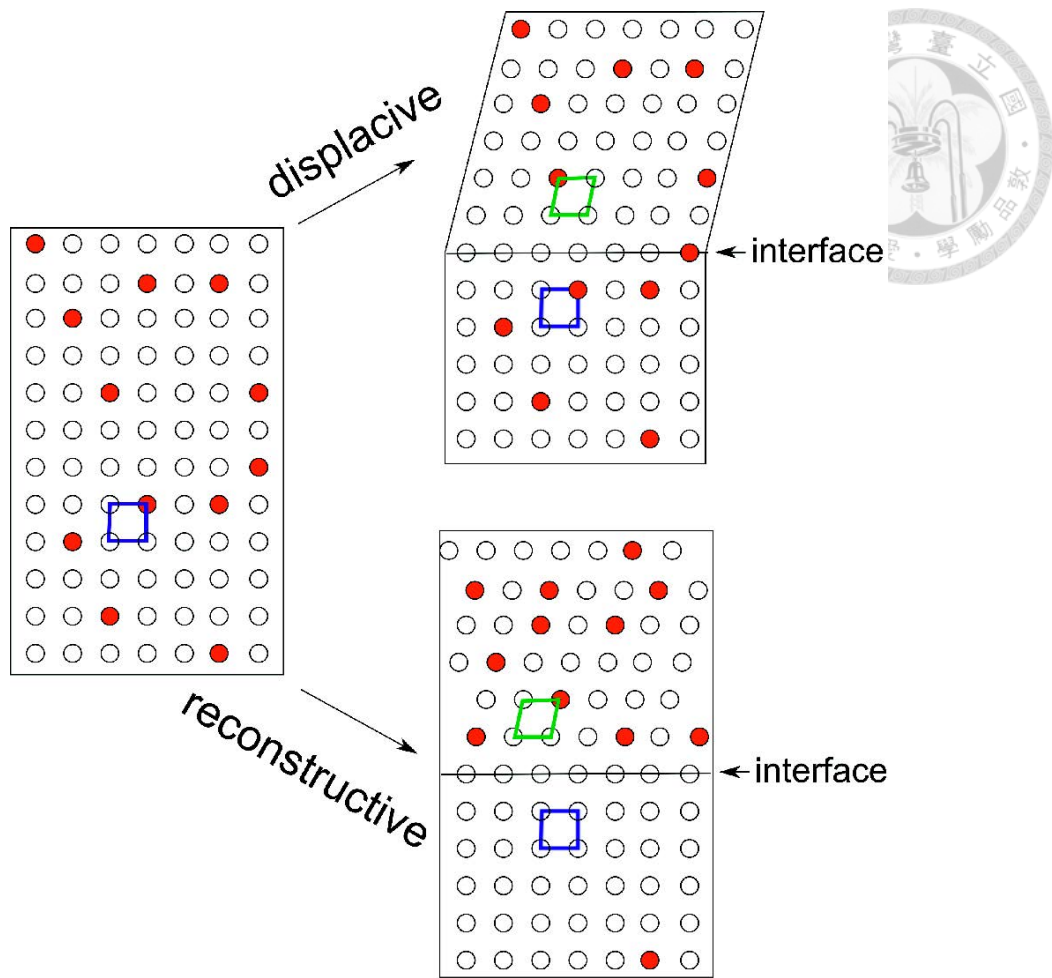


圖 2.3.1、相變態的主要兩種機制[15]

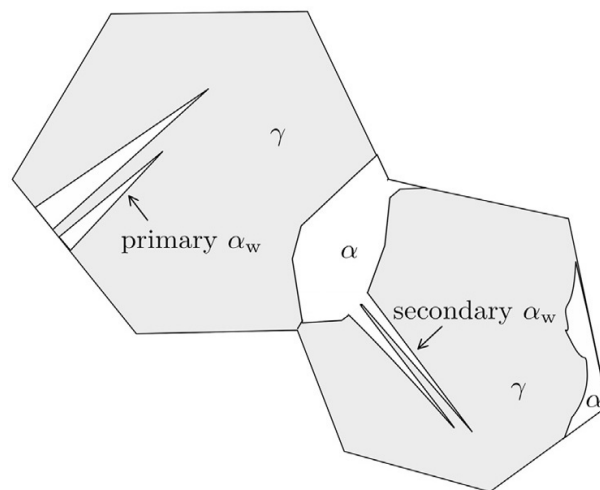


圖 2.3.2、一階與二階費德曼肥粒鐵( $\alpha_w$ )[16]

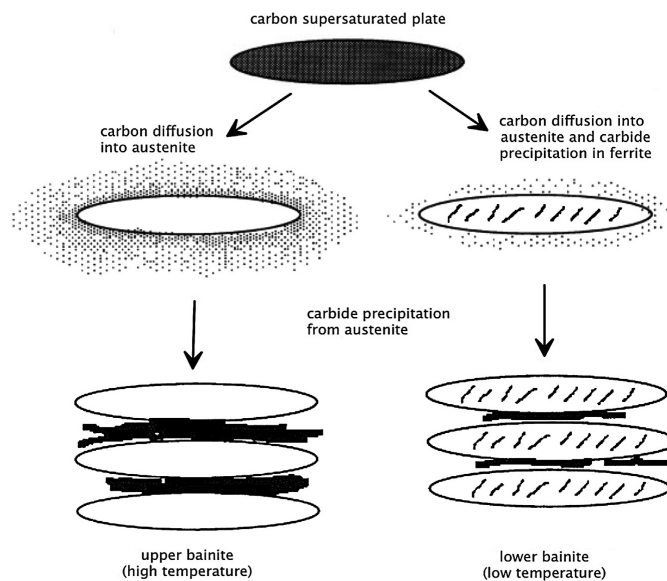


圖 2.3.3、上/下變韌鐵相變態示意圖[16]

### 2.3.1 麻田散鐵晶體結構

對於硬化能(Hardenability)較高的鋼鐵，若將高溫沃斯田鐵相淬火(Quench)至  $M_s$  溫度以下就會產生麻田散鐵，是為體心正方結構(Body-centered tetragonal, BCT)。如前所述，這是一種瞬間完成的無擴散型相變，原本沃斯田鐵中所含有的成分將會保留在麻田散鐵中，因此原本應該析出為碳化物(例如雪明碳鐵 Cementite)的碳元素就會被困在麻田散鐵體心立方結構中的八面體格隙位置(Octahedral interstitial sites)，在基地以過飽和狀態固溶，如圖 2.3.4 所示。此結構中 z 軸被拉長的程度會隨著碳含量的多寡而改變，如圖 2.3.5 所示。在圖 2.3.5 中可觀察到當碳含量上升，z 軸(對應晶格常數 c)會被拉長而 x、y 軸會被壓縮(對應晶格常數 a)，這是因為材料在受到單軸向應力時都會有蒲松效應(Poisson effect)，以盡可能保持晶格體積不變而有最小內應力。而當碳含量愈低則三軸晶格常數愈接近，直到某一程度即可近似於體心方結構(Body-centered cubic, BCC)。麻田散鐵晶格常數與碳含量的關係可利用以下線性方程式表達：

$$c(\text{nm}) = 0.288661 + 0.0166 \text{ wt}\%C$$

$$a(\text{nm}) = 0.28661 - 0.00124 \text{ wt}\%C$$

或者[17]

$$c/a = 1 + 0.045 \text{ wt}\%C$$

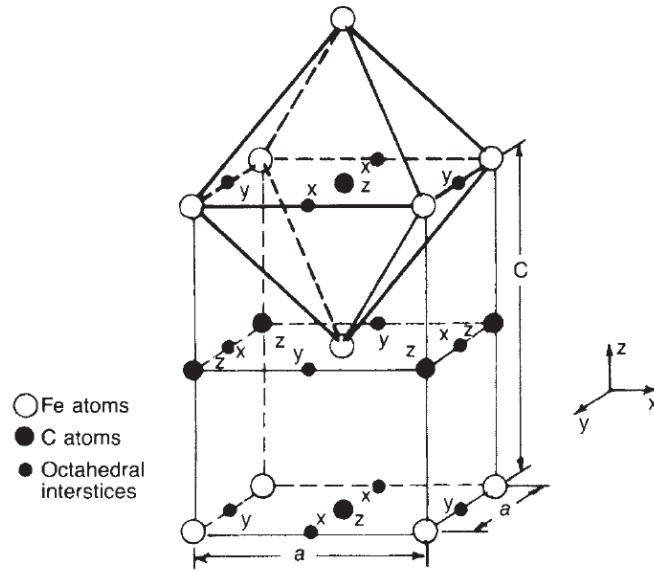


圖 2.3.4、碳原子過飽和固溶在體心立方結構中的八面體格隙位置[17]

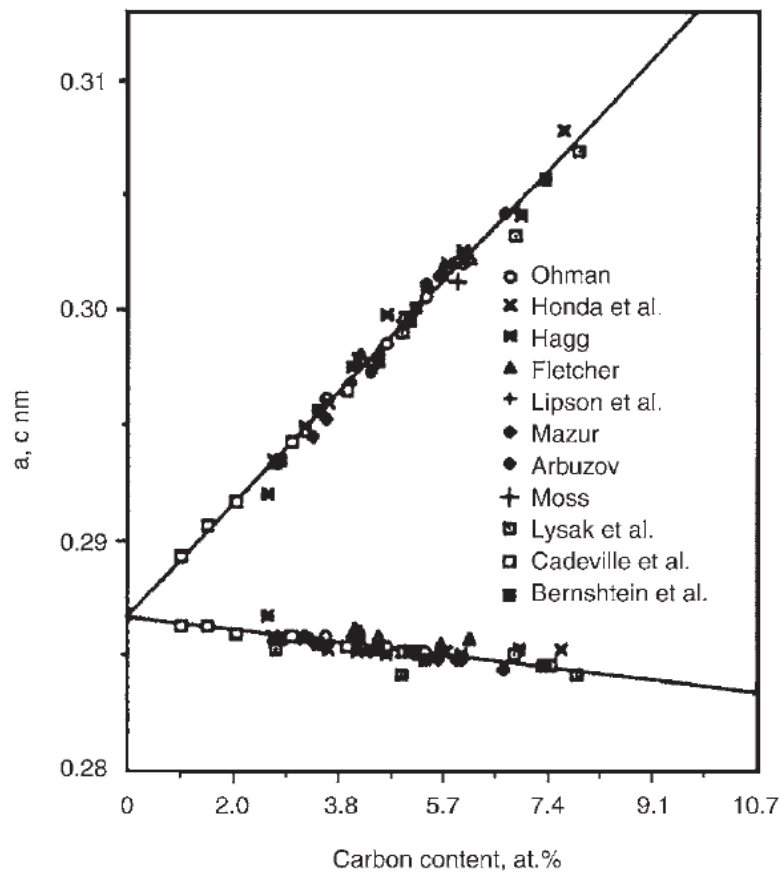


圖 2.3.5、麻田散鐵的晶格常數隨碳含量的不同而變化[17]

### 2.3.2 麻田散鐵相變態機制

目前已有許多學者提出麻田散鐵相變形機制，以下列出較重要的兩個理論：

#### Bain Strain

在 1924 年，Bain 首先提出麻田散鐵相變態機制，稱為 Bain strain，如圖 2.3.6 所示。Bain 導入了麻田散鐵( $\alpha'$ )是由沃斯田鐵( $\gamma$ )均勻變形行為產生的概念，並在評論中暗示此過程不牽涉原子擴散。圖 2.3.6(a)中可看到沃斯田鐵的面心立方(Face-centered cubic, FCC)晶格以另一角度觀察即為體心立方晶格(BCT)，如圖 2.3.6(b)。為了符合實際上麻田散鐵的晶格常數，會沿著 $[001]_\gamma$ (對應 $[001]_{\alpha'}$ )方向壓縮 17%，並在 $(001)_\gamma$ (對應 $(001)_{\alpha'}$ )平面擴張 12%。以這種相變機制我們可以很容易地列出  $\gamma$  與  $\alpha'$  的方位關係(Orientation relationship, OR)：

$$[001]_\gamma // [001]_{\alpha'}$$

$$[\bar{1}10]_\gamma // [010]_{\alpha'}$$

$$[110]_\gamma // [100]_{\alpha'}$$

但這並不符合目前已觀察到的方位關係，也就是  $\gamma$  與  $\alpha'$  的最密堆積面(Closest-packed plane)應互相平行。除此之外，Bain strain 只會包含一條不變形、不旋轉的線，此種變形稱為不變線應變(Invariant-line strain, ILS)，但完整的麻田散鐵相變卻需要 IPS，而 IPS 須由兩條不平行的 ILS 構成，因此 Bain strain 相變機制無法解釋晶癖面的形成。

#### 麻田散晶體現象理論

#### (Phenomenological theory of martensite crystallography, PTMC)

此理論可完整解釋晶癖面的形成與  $\gamma$  和  $\alpha'$  間的晶體方位關係，定量闡述 PTMC 需要大量矩陣運算說明，本小節僅以定性方式敘述。圖 2.3.7 為 PTMC 的主要核心概念，當母相  $\gamma$  受到不變平面應變  $\mathbf{P}_1$  作用後(即 a 變為 b)，會得到正確的形狀但錯誤的晶體，若繼續受到均勻剪切應變  $\mathbf{P}_2$  後(即 b 變為 c)，則會得到正確的晶體但錯誤的形狀。總和的均勻應變  $\mathbf{RB} = \mathbf{P}_1\mathbf{P}_2$  (即 a 變為 c)只會符合不變線應變，但實際上觀察到的應變只會有不變平面應變  $\mathbf{P}_1$ ，若有  $\mathbf{P}_2$  就會失去此特性。同時 b 是錯誤的晶體，所以未知的剪切應變  $\mathbf{P}_2$  必為定存在。當在 c 形成正確的晶體後，可再藉由某不均勻的晶格不變應變以消除  $\mathbf{P}_2$  的形狀改變效應，這時才會形成正確的形狀與正確的晶體，且符合不變平面應變，這種應變即是利用差排滑移(Slipping)或雙晶變形(Twinning)達成，因此最後的結構就能大致分為差

排形成的麻田散鐵 (Slipped martensite) 與雙晶形成的麻田散鐵 (Twinned martensite)，如圖 2.3.8 所示。

表 2.3.1 列出部分已知合金中麻田散鐵的晶癖面，值得注意的是，除了  $\epsilon$  麻田散鐵外，這些平面指數都是近似值，因它們通常都是無理數。

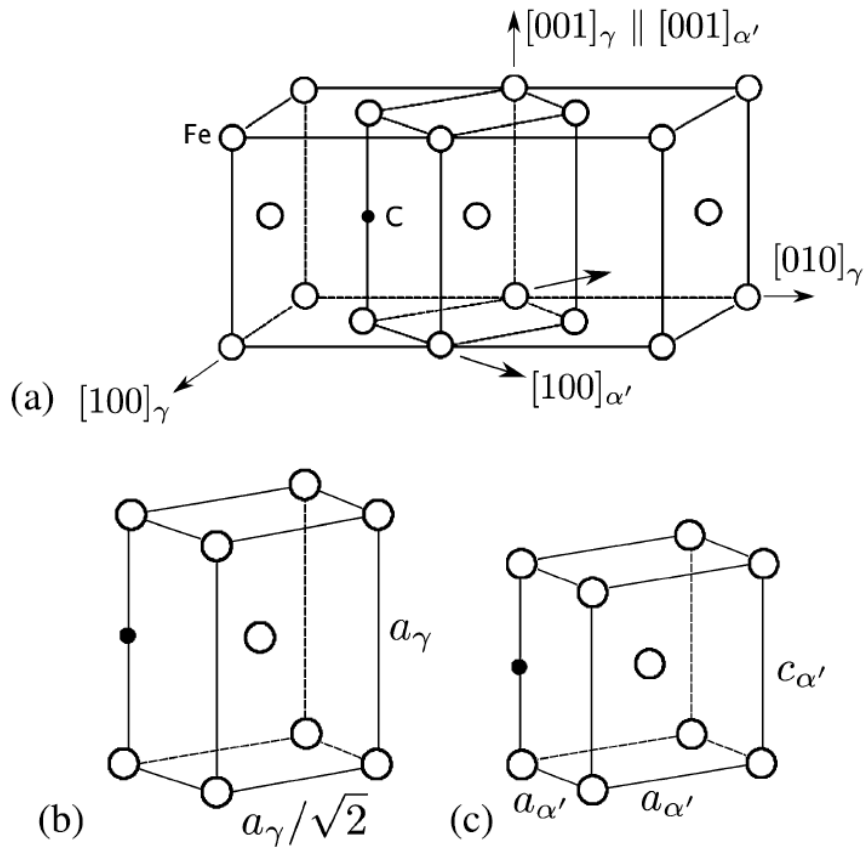


圖 2.3.6、Bain Strain 相變態機制[16]

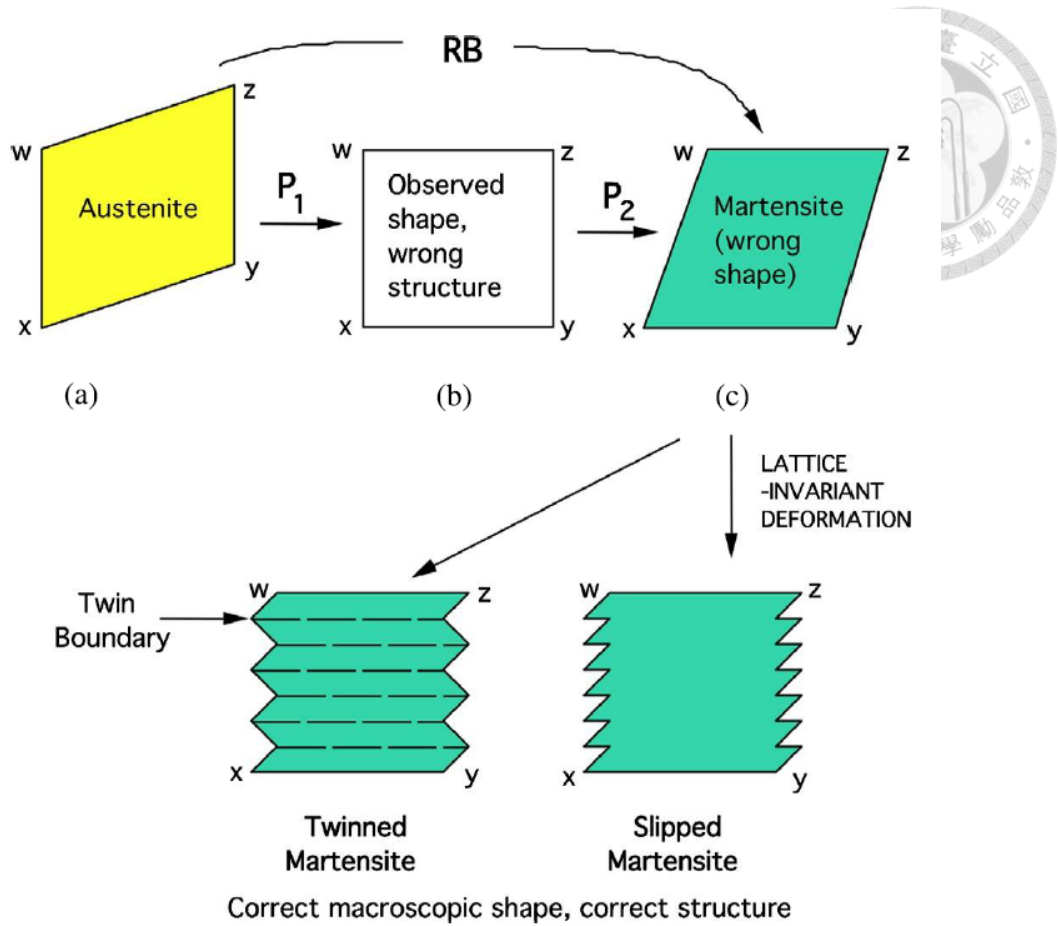


圖 2.3.7、PTMC 相變態機制[16]

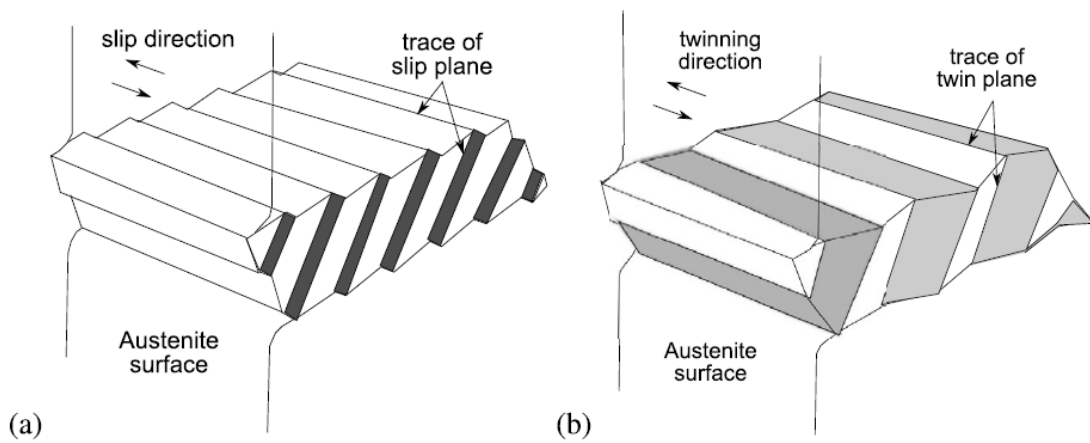


圖 2.3.8、(a)差排形成的麻田散鐵(b)雙晶形成的麻田散鐵[18]

表 2.3.1、各合金中麻田散鐵的晶癖面[19]

Composition /wt.%	Approximate habit plane indices
Low-alloy steels, Fe-28Ni	$\{1\ 1\ 1\}_\gamma$
Plate martensite in Fe-1.8C	$\{2\ 9\ 5\}_\gamma$
Fe-30Ni-0.3C	$\{3\ 15\ 10\}_\gamma$
Fe-8Cr-1C	$\{2\ 5\ 2\}_\gamma$
$\epsilon$ -martensite in 18/8 stainless steel	$\{1\ 1\ 1\}_\gamma$

### 2.3.3 麻田散鐵分類與形貌

不同成分的合金在不同的溫度下形成的麻田散鐵有各式各樣的形貌 (Morphology)，其形成機制與方位關係也都有所差異。圖 2.3.9 為 Fe-Ni-C 合金在不同碳濃度與溫度下形成的各類  $\alpha'$  麻田散鐵。首先可觀察到隨著碳濃度的提升  $M_s$  會降低，這是因為碳原子能在母相沃斯田鐵造成固溶強化，若碳濃度愈高則基地晶格扭曲愈嚴重，使得材料需淬火至愈低溫度才能提供足夠的剪切力以產生相變。當碳含量較低時，主要形成的  $\alpha'$  會以差排結構的板條狀麻田散鐵 (Lath martensite) 為主；當碳含量較高時，則是以雙晶結構的片狀麻田散鐵 (Plate martensite) 為主。以另一角度來看，麻田散鐵會根據剪切的難易在相變時有不同的形貌，低碳高溫時材料較容易變形，只要以差排滑移即可剪切為麻田散鐵；高碳低溫時材料較難以變形，必須由雙晶變形協助產生麻田散鐵，而這也能解釋在低碳濃度下，只要相變溫度足夠低仍然能產生片狀麻田散鐵。表 2.3.2 為不同的  $\alpha'$  與其常見特徵。以下分別針對三種重要的麻田散鐵類型進行說明，圖 2.3.10 為對應麻田散鐵的金相：

#### 板條狀麻田散鐵 (Lath martensite)

在低碳合金中形成的麻田散鐵通常是以板條狀為主，相變機制是由差排滑移完成，因此板條狀麻田散鐵富含最高的差排密度。一般認為在只含有板條狀麻田散鐵的材料中，含碳量愈高則差排密度愈高。在這種麻田散鐵裡，其最重要的特徵即為階層結構 (Hierarchical structure)，由上至下的層次分別為前沃斯田鐵晶粒、包體、塊體、板條。包體與塊體的尺寸會大幅影響材料的強度與韌性，板條狀麻田散鐵會以有效晶粒尺寸表達此概念。

### 透鏡狀麻田散鐵(Lenticular martensite)

透鏡狀麻田散鐵是由雙晶與差排共同產生，因此結構相對較其他兩者複雜，如圖 2.3.11 所示。透鏡狀麻田散鐵大至可分為三個區域分別為(1)中脊區(Midrib)：經由雙晶變形為片狀麻田散鐵(2)雙晶區(Twinned region)：部分中脊區的雙晶會擴展至此區域(3)非雙晶區(Untwinned region)：含有大量糾纏的差排，靠近中脊區會以螺旋差排(Screw dislocation)為主，靠近界面則有其他混合差排。中脊區是最早相變的區域，因此晶癖面會由中脊區的平面決定。

### 片狀麻田散鐵(Plate martensite)

片狀麻田散鐵完全是由雙晶組成，其與沃斯田鐵的界面呈現完美的平面，這也造就了兩個重要的特性：(1)周圍的沃斯田鐵幾乎沒有幾何必須差排，亦即沃斯田鐵幾乎不用進行塑性變形以調適片狀麻田散鐵形成而導致的體積膨脹。(2)其界面為可移動的，進一步的熱處理可使界面向外擴張或向內緊縮，是為可逆的過程。片狀麻田散鐵就性質而言與上述其他兩種麻田散鐵完全不同，甚至在某些合金中的麻田散體可以展現形狀記憶效應(Shape Memory Effect, SME)。

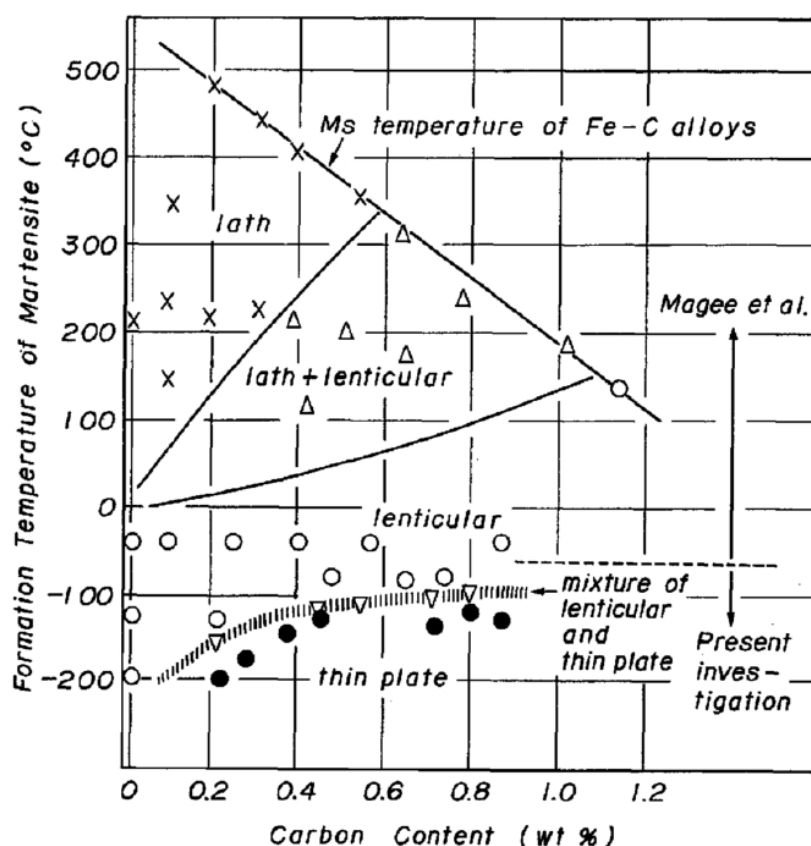


圖 2.3.9、Fe-Ni-C 在不同條件下形成的麻田散鐵類型[20, 21]



表 2.3.2、各種麻田散鐵及其特徵[22]



Morphology	Substructure	Habit plane	Orientation relationship	$M_s$	Alloy
1 Lath	Dislocations	$(111)_A$ or $(557)_A$	K-S	High	Fe-Ni-(C) Fe-Ni-Cr-(C) Fe-7Cr-1C Fe-5Mn-1C Fe-3Mn-3Cr-1C
2 Butterfly	Dislocations + Twins	$(225)_A$	K-S	↑	
3 (225) type plate	Dislocations + Twins	$(225)_A$	K-S		
4 Lenticular	Dislocations + Twins (Mid-rib)	$(259)_A$ or $(3\ 10\ 15)_A$	N-W G-T	↓	Fe-high Ni-C Fe-7Al-2C Fe-25 at%Pt Fe-Ni-Co-Ti
5 Thin-plate	Twins	$(3\ 10\ 15)_A$	G-T		

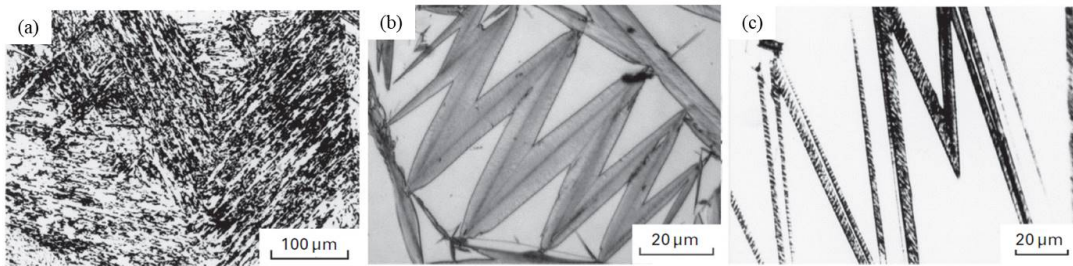


圖 2.3.10、(a)板條狀麻田散鐵(b)透鏡狀麻田散鐵(c)片狀麻田散鐵[22]

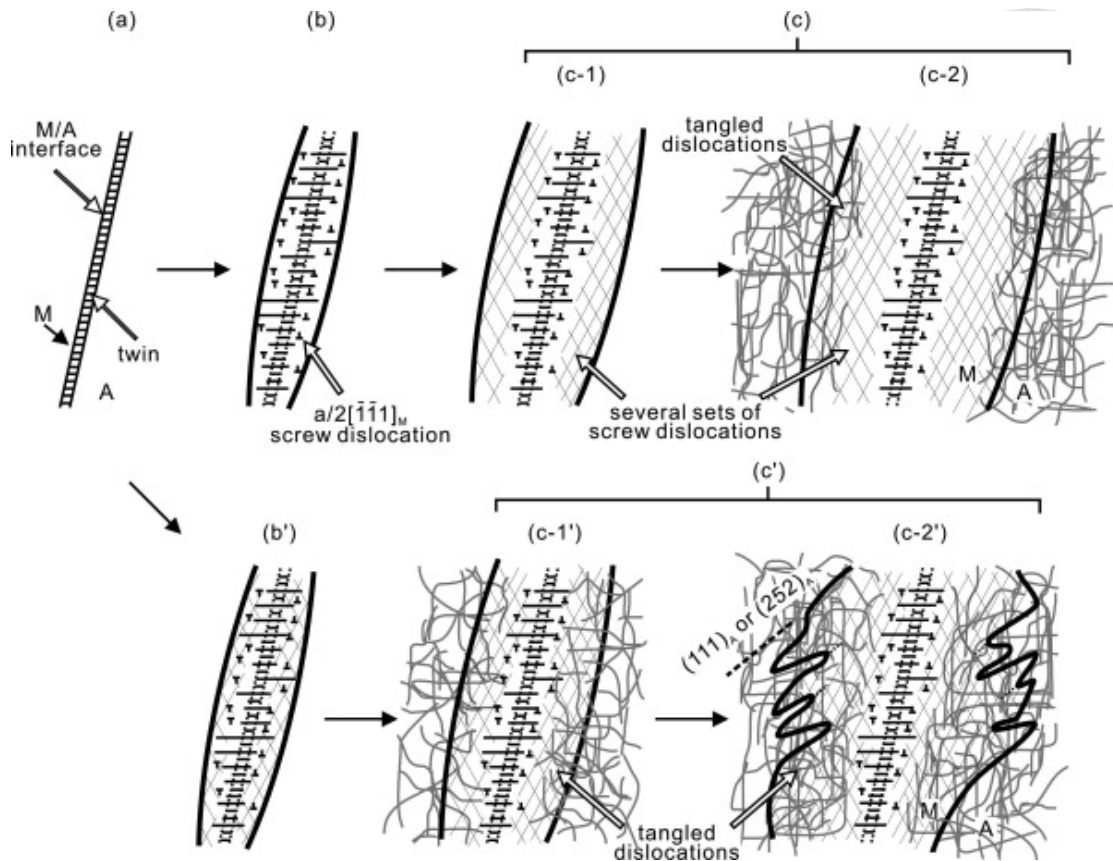


圖 2.3.11、透鏡狀麻田散鐵的發展過程[23]

### 2.3.4 板條狀麻田散鐵與沃斯田鐵的晶體方位關係

當材料發生剪切型相變，母相與新相會遵循應力方向而有特定的晶體方位關係，表 2.3.3 為 FCC 與 BCC 間常見的方位關係。沃斯田鐵與板條狀麻田散鐵已被發現大多遵守 K-S OR，亦即兩相最密堆積面互相平行、最密堆積方相也互相平行。以圖 2.3.12 為例，若我們取任意沃斯田鐵最密面  $(111)_\gamma$  平行於麻田散鐵最密面  $(011)_\alpha$ ， $(111)_\gamma$  中含有 3 個最密方向  $[\bar{1}01]_\gamma$ 、 $[01\bar{1}]_\gamma$ 、 $[\bar{1}01]_\gamma$  分別可平行於  $(011)_\alpha$  中 2 個最密方向  $[\bar{1}11]_\alpha$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ ，因此一個沃斯田鐵最密面可以衍伸出 6 個變體 (Variant)，而 FCC 有 4 個等效最密面，故 K-S OR 總共有 24 個變體，列於表 2.3.4。

對於已知三個平行方向的方位關係(前兩個方向外積可得第三個)，我們可以求出兩個晶體間的座標轉換矩陣 (Coordinate transformation matrix)，藉此求出其他方向的方位關係。以 K-S OR 中的 V1 為例：



$$[011]_{\alpha'} // [111]_{\gamma}$$

$$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'} // [\bar{1}01]_{\gamma}$$

$$[2\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'} // [1\bar{2}1]_{\gamma}$$

將向量長度與晶格常數標準化後可得

$$k[011]_{\alpha'} // [111]_{\gamma}, \text{ 其中 } k = \frac{\sqrt{3}a_{\gamma}}{\sqrt{2}a_{\alpha'}}$$

$$g[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'} // [\bar{1}01]_{\gamma}, \text{ 其中 } g = \frac{\sqrt{2}a_{\gamma}}{\sqrt{3}a_{\alpha'}}$$

$$m[2\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'} // [1\bar{2}1]_{\gamma}, \text{ 其中 } m = a_{\gamma}/a_{\alpha'}$$

列出矩陣關係式

$$\begin{pmatrix} 0 & \bar{g} & 2m \\ k & \bar{g} & \bar{m} \\ k & g & m \end{pmatrix} = (\alpha'J\gamma) \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 0 & \bar{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

移項後即可得 V1 的座標轉換矩陣 $(\alpha'J\gamma)$

$$\begin{aligned} (\alpha'J\gamma) &= \begin{pmatrix} 0 & \bar{g} & 2m \\ k & \bar{g} & \bar{m} \\ k & g & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 0 & \bar{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \frac{a_{\gamma}}{a_{\alpha'}} \begin{pmatrix} 0.742 & -0.667 & -0.075 \\ 0.650 & 0.742 & -0.167 \\ 0.167 & 0.075 & 0.983 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

利用相同的方法我們可得 K-S OR 其餘 23 組變體(V2~V24)的座標轉換矩陣，列於表 2.3.5。

表 2.3.3、FCC 與 BCC 之間的方位關係[24]

Orientation relationship	Parallelism	Minimum angle/axis	No. of variants
Pitsch (P)	$\{100\}_{\gamma} // \{011\}_{\alpha}$ $\langle 011 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$	$45.98^{\circ} \langle 0.083 \ 0.201 \ 0.976 \rangle$	12
Nishiyama–Wasserman (N–W)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 112 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{\alpha}$	$45.98^{\circ} \langle 0.976 \ 0.083 \ 0.201 \rangle$	12
Kurdjumov–Sachs (K–S)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$	$42.85^{\circ} \langle 0.968 \ 0.178 \ 0.178 \rangle$	24
Greninger–Troiano (G–T)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 123 \rangle_{\gamma} // \langle 133 \rangle_{\alpha}$	$44.23^{\circ} \langle 0.973 \ 0.189 \ 0.133 \rangle$	24
Greninger–Troiano' (G–T')	$\{110\}_{\gamma} // \{111\}_{\alpha}$ $\langle 133 \rangle_{\gamma} // \langle 123 \rangle_{\alpha}$	$44.23^{\circ} \langle 0.189 \ 0.973 \ 0.133 \rangle$	24

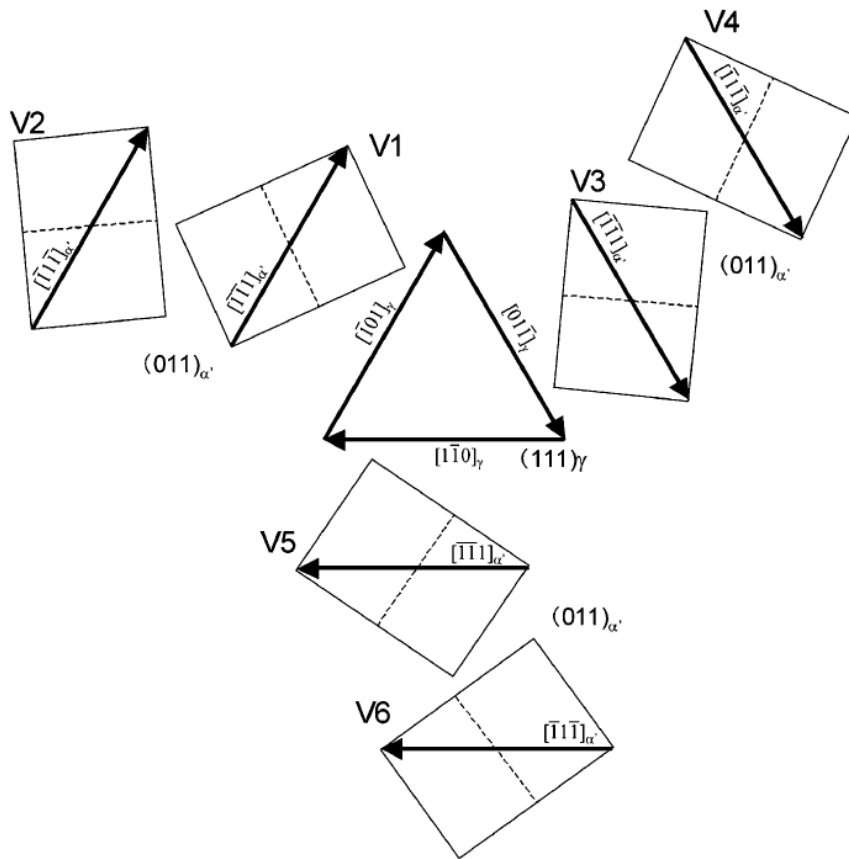


圖 2.3.12、K-S 方位關係[25]

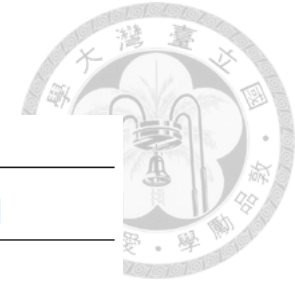


表 2.3.4、K-S 方位關係衍伸出的 24 個變體[26]

Variant	Plane parallel	Direction parallel	Rotation from Variant 1	
No.		[ $\gamma$ ]//[ $\alpha'$ ]	Axis (indexed by martensite)	Angle [deg.]
V1		[ -1 0 1 ]//[ -1 -1 1 ]	—	—
V2		[ -1 0 1 ]//[ -1 1 -1 ]	[0.5774-0.57740.5774]	60.00
V3	(111) $\gamma$	[ 0 1 -1 ]//[ -1 -1 1 ]	[0.0000-0.7071-0.7071]	60.00
V4	//(011) $\alpha'$	[ 0 1 -1 ]//[ -1 1 -1 ]	[0.00000.70710.7071]	10.53
V5		[ 1 -1 0 ]//[ -1 -1 1 ]	[0.00000.70710.7071]	60.00
V6		[ 1 -1 0 ]//[ -1 1 -1 ]	[0.0000-0.7071-0.7071]	49.47
V7		[ 1 0 -1 ]//[ -1 -1 1 ]	[-0.5774-0.57740.5774]	49.47
V8		[ 1 0 -1 ]//[ -1 1 -1 ]	[0.5774-0.57740.5774]	10.53
V9	(1-11) $\gamma$	[ -1 -1 0 ]//[ -1 -1 1 ]	[-0.18620.76660.6145]	50.51
V10	//(011) $\alpha'$	[ -1 -1 0 ]//[ -1 1 -1 ]	[-0.4904-0.46250.7387]	50.51
V11		[ 0 1 1 ]//[ -1 -1 1 ]	[0.3543-0.9329-0.0650]	14.88
V12		[ 0 1 1 ]//[ -1 1 -1 ]	[0.3568-0.71360.6029]	57.21
V13		[ 0 -1 1 ]//[ -1 -1 1 ]	[0.93290.35430.0650]	14.88
V14		[ 0 -1 1 ]//[ -1 1 -1 ]	[-0.73870.4625-0.4904]	50.51
V15	(-111) $\gamma$	[ -1 0 -1 ]//[ -1 -1 1 ]	[-0.2461-0.6278-0.7384]	57.21
V16	//(011) $\alpha'$	[ -1 0 -1 ]//[ -1 1 -1 ]	[0.65890.65890.3628]	20.61
V17		[ 1 1 0 ]//[ -1 -1 1 ]	[-0.65890.3628-0.6589]	51.73
V18		[ 1 1 0 ]//[ -1 1 -1 ]	[-0.3022-0.6255-0.7193]	47.11
V19		[ -1 1 0 ]//[ -1 -1 1 ]	[-0.61450.1862-0.7666]	50.51
V20		[ -1 1 0 ]//[ -1 1 -1 ]	[-0.3568-0.6029-0.7136]	57.21
V21	(11-1) $\gamma$	[ 0 -1 -1 ]//[ -1 -1 1 ]	[0.95510.0000-0.2962]	20.61
V22	//(011) $\alpha'$	[ 0 -1 -1 ]//[ -1 1 -1 ]	[-0.71930.3022-0.6255]	47.11
V23		[ 1 0 1 ]//[ -1 -1 1 ]	[-0.7384-0.24610.6278]	57.21
V24		[ 1 0 1 ]//[ -1 1 -1 ]	[0.91210.41000.0000]	21.06

表 2.3.5、描述 K-S 方位關係的 24 個座標轉換矩陣[25]

$T_1 = \begin{pmatrix} 0.742 & -0.667 & -0.075 \\ 0.650 & 0.742 & -0.167 \\ 0.167 & 0.075 & 0.983 \end{pmatrix}$	$T_{13} = \begin{pmatrix} 0.667 & 0.742 & -0.075 \\ -0.742 & 0.650 & -0.167 \\ -0.075 & 0.167 & 0.983 \end{pmatrix}$
$T_2 = \begin{pmatrix} 0.075 & 0.667 & -0.742 \\ -0.167 & 0.742 & 0.650 \\ 0.983 & 0.075 & 0.167 \end{pmatrix}$	$T_{14} = \begin{pmatrix} -0.667 & 0.075 & -0.742 \\ -0.742 & -0.167 & 0.650 \\ -0.075 & 0.983 & 0.167 \end{pmatrix}$
$T_3 = \begin{pmatrix} -0.667 & -0.075 & 0.742 \\ 0.742 & -0.167 & 0.650 \\ 0.075 & 0.983 & 0.167 \end{pmatrix}$	$T_{15} = \begin{pmatrix} 0.075 & -0.667 & 0.742 \\ 0.167 & 0.742 & 0.650 \\ -0.983 & 0.075 & 0.167 \end{pmatrix}$
$T_4 = \begin{pmatrix} 0.667 & -0.742 & 0.075 \\ 0.742 & 0.650 & -0.167 \\ 0.075 & 0.167 & 0.983 \end{pmatrix}$	$T_{16} = \begin{pmatrix} 0.742 & 0.667 & 0.075 \\ -0.650 & 0.742 & -0.167 \\ -0.167 & 0.075 & 0.983 \end{pmatrix}$
$T_5 = \begin{pmatrix} -0.075 & 0.742 & -0.667 \\ -0.167 & 0.650 & 0.742 \\ 0.983 & 0.167 & 0.075 \end{pmatrix}$	$T_{17} = \begin{pmatrix} -0.742 & -0.075 & -0.667 \\ -0.650 & -0.167 & 0.742 \\ -0.167 & 0.983 & 0.075 \end{pmatrix}$
$T_6 = \begin{pmatrix} -0.742 & 0.075 & 0.667 \\ 0.650 & -0.167 & 0.742 \\ 0.167 & 0.983 & 0.075 \end{pmatrix}$	$T_{18} = \begin{pmatrix} -0.075 & -0.742 & 0.667 \\ 0.167 & 0.650 & 0.742 \\ -0.983 & 0.167 & 0.075 \end{pmatrix}$
$T_7 = \begin{pmatrix} -0.075 & 0.667 & 0.742 \\ -0.167 & -0.742 & 0.650 \\ 0.983 & -0.075 & 0.167 \end{pmatrix}$	$T_{19} = \begin{pmatrix} 0.742 & -0.075 & 0.667 \\ 0.650 & -0.167 & -0.742 \\ 0.167 & 0.983 & -0.075 \end{pmatrix}$
$T_8 = \begin{pmatrix} -0.742 & -0.667 & 0.075 \\ 0.650 & -0.742 & -0.167 \\ 0.167 & -0.075 & 0.983 \end{pmatrix}$	$T_{20} = \begin{pmatrix} 0.075 & -0.742 & -0.667 \\ -0.167 & 0.650 & -0.742 \\ 0.983 & 0.167 & -0.075 \end{pmatrix}$
$T_9 = \begin{pmatrix} 0.742 & 0.075 & -0.667 \\ 0.650 & 0.167 & 0.742 \\ 0.167 & -0.983 & 0.075 \end{pmatrix}$	$T_{21} = \begin{pmatrix} -0.667 & 0.742 & 0.075 \\ 0.742 & 0.650 & 0.167 \\ 0.075 & 0.167 & -0.983 \end{pmatrix}$
$T_{10} = \begin{pmatrix} 0.075 & 0.742 & 0.667 \\ -0.167 & -0.650 & 0.742 \\ 0.983 & -0.167 & 0.075 \end{pmatrix}$	$T_{22} = \begin{pmatrix} 0.667 & 0.075 & 0.742 \\ 0.742 & -0.167 & -0.650 \\ 0.075 & 0.983 & -0.167 \end{pmatrix}$
$T_{11} = \begin{pmatrix} -0.667 & -0.742 & -0.075 \\ 0.742 & -0.650 & -0.167 \\ 0.075 & -0.167 & 0.983 \end{pmatrix}$	$T_{23} = \begin{pmatrix} -0.075 & -0.667 & -0.742 \\ -0.167 & 0.742 & -0.650 \\ 0.983 & 0.075 & -0.167 \end{pmatrix}$
$T_{12} = \begin{pmatrix} 0.667 & -0.075 & -0.742 \\ 0.742 & 0.167 & 0.650 \\ 0.075 & -0.983 & 0.167 \end{pmatrix}$	$T_{24} = \begin{pmatrix} -0.742 & 0.667 & -0.075 \\ 0.650 & 0.742 & 0.167 \\ 0.167 & 0.075 & -0.983 \end{pmatrix}$

### 2.3.5 板條狀麻田散鐵的階層結構

板條狀麻田散鐵形成時傾向於在局部區域平行排列，並會在顯微組織上展現特殊的階層結構，分別為前沃斯田鐵晶粒(Prior austenite grain, PAG)、包體(Packet)、塊體(Block)、次塊體(Subblock)、板條(Lath)，如圖 2.3.13 所示。以遵守 K-S OR 的板條狀麻田散鐵為例，同一個沃斯田鐵的晶粒內可分割為不同的包體，每種代表著不同的平行面關係，因此同一晶粒內可出現四種包體(V1~V6、V7~V12、V13~V18、V19~V24)。而在同一個包體內，也可以出現最多 6 種不同的變體，每種代表著同一平行面中不同的平行方向，如 V1~V6。

有研究表示[26]，對於低碳( $<0.4\text{wt}\%C$ )Fe-C 合金，包體內的變體可能有以下 3 種有特定組合：

Group1 : V1&V3, V3&V5, V5&V1, V2&V4, V4&V6,

Group2 : V1&V6, V3&V2, V5&V4

Group3 : V1&V2, V3&V4, V5&V6

每個 Group 都是以兩個不同變體為單位組成一個塊體(例如 Group1 中的 V1&V3)，並且在此塊體中的每個變體就是一個次塊體，整體而言材料會具有尺寸較大的塊體與包體，如圖 2.3.13(a)所示。對於高碳( $0.6\text{ wt}\%C$ )Fe-C 合金，則包體中的每個變體都是一個塊體，並不存在著次塊體，整體而言材料會具有尺寸較小的塊體與包體，如圖 2.3.13(b)。多個相同方向的板條會構成一個變體。

麻田散鐵的機械性質取決於包體與變體的尺寸，並且會以有效晶粒尺寸以表示此概念，因此對於麻田散鐵階層結構的理解至關重要。

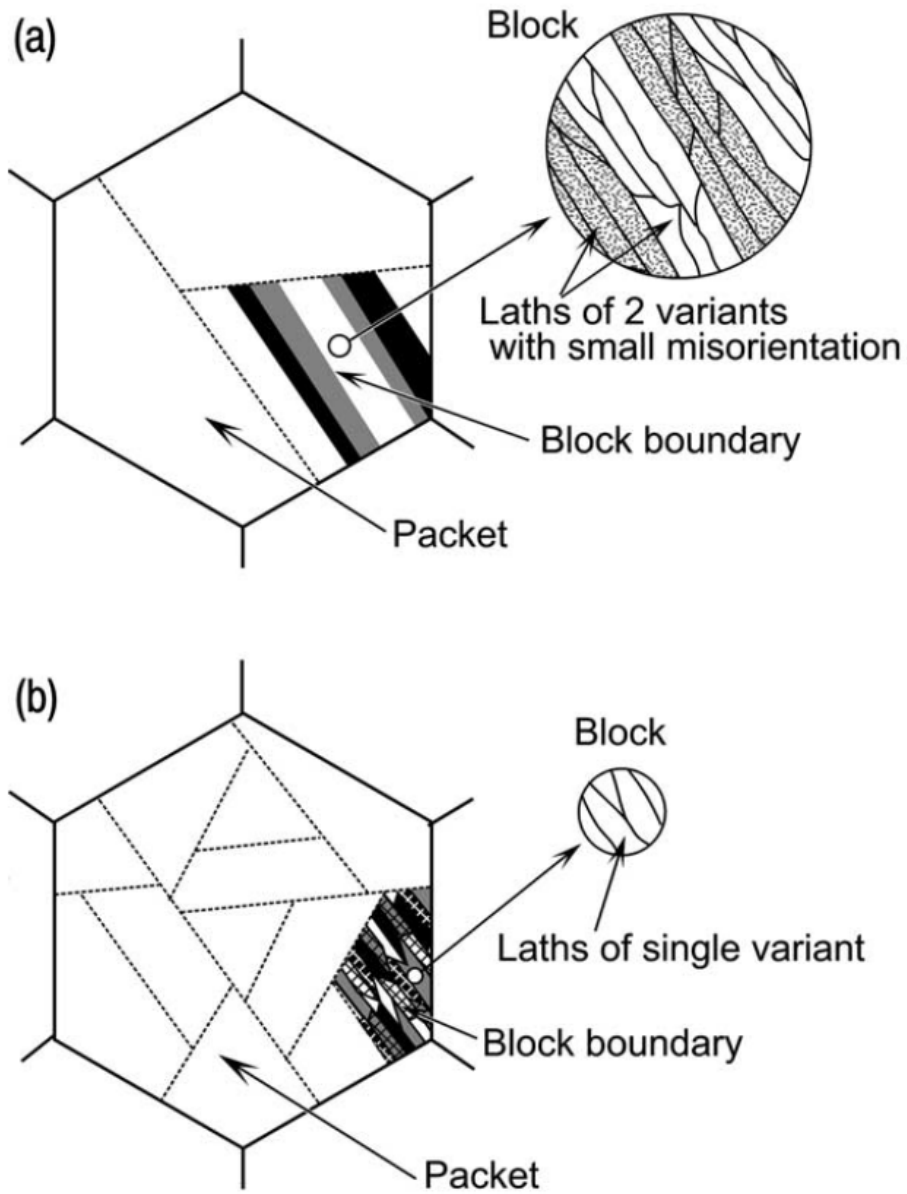


圖 2.3.13、(a)低碳 Fe-C 合金(b)高碳 Fe-C 合金  
板條狀麻田散鐵階層結構[26]





## 2.4 等溫麻田散鐵

在大部分的麻田散鐵相變的初始階段中反應通常是由非熱行為(Athermal)主導，而等溫行為的效應常常難以觀察，因此雖然麻田散鐵晶體結構學的建立約在1930年代，但直到1948年才開始有學者們陸續發現麻田散鐵的等溫相變行為。

### 2.4.1 等溫麻田散鐵相變動力學

Forster 和 Scheil 是量測麻田散鐵傳播(成長)速率的先驅者，他們觀察到單一片狀麻田散鐵可以在  $10^{-4}$  秒內完成，並且 Bunshah 和 Mehl 亦在 1953 年測得 Fe-Ni-C 合金的片狀麻田散鐵成長速率約為 1100 m/s [27]，因此麻田散鐵等溫相變在接下來的動力學模型中會以成核控制反應(Nucleation-controlled reaction)作為基本假設。在相變過程中，麻田散鐵生成時發生的體積擴張效應會對周圍沃斯田鐵帶來應力場而誘發成核，稱為自催化成核(Autocatalytic nucleation)，進而帶動初始相變速率逐漸提升。但到了中後期，殘存的沃斯田鐵會愈來愈少，並且這些沃斯田鐵的機械穩定性也會提升，因此自催化成核效應會減弱而導致相變速率逐漸降低。由此可知，若以相變分率對時間作圖，等溫麻田散鐵相變會呈現 S 型曲線，如圖 2.4.1 所示。

在探討各個理論前必須先對相變過程建立基本模型。圖 2.4.2 顯示沃斯田鐵的胚(Embryo)隨著相變過程而變化，其中  $\oplus$  代表原本就存在於沃斯田鐵的胚，而當麻田散鐵形成時，會消除成核點(以  $\oplus$  表示)與包含在其體積內的胚(以  $\ominus$  表示)，同時周圍也會生成自催化效應的胚(以  $\star$  表示)。以下按照提出理論的時間分別介紹三種建立在此基本模型上的動力學理論，在這些理論中只考慮等溫相變行為，而不考慮非熱麻田散鐵。

#### Raghavan-Entwisle 模型

相變前沃斯田鐵的胚密度為  $n_i$ (單位體積胚數量，在不同文獻中以不同大小晶粒量測到的數值介於  $10^5 \sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$ )，當形成麻田散鐵時會消耗  $N_v$ (以片狀麻田散鐵的數量近似)的胚密度，並產生自催化胚點。因此在某一時間下的剩餘胚密度  $n_t$  即為

$$n_t = (n_i + pf - N_v)(1 - f)$$

其中  $p$  為自催化參數，自催化效應而產生的胚密度會與已形成的麻田散鐵體積分

率 $f$ 成正比。等式右邊的第一個括號為沃斯田鐵的胚密度，第二個括號為剩餘沃斯田鐵的比例。

我們假設所有胚皆有相同的成核活化能 $\Delta W_a$ ，則相變速率即可表示為成核速率(套用 Arrhenius 方程式)與每個成核事件造成相比例變化的乘積。利用 Fisher 等人的公式[28]，Raghavan 與 Entwisle 得到[29]

$$\begin{aligned}\frac{df}{dt} &= \left[ n_t v e^{-\frac{\Delta W_a}{RT}} \right] \times \left[ m q (1-f)^{1+\frac{1}{m}} \right] \\ &= \left[ (n_i + p f - N_v) (1-f) v e^{-\frac{\Delta W_a}{RT}} \right] \times \left[ m q (1-f)^{1+\frac{1}{m}} \right]\end{aligned}$$

其中 $v$ 為晶格振動頻率(由 Deby 固體熱容量理論可得 $v \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ )； $m$ 為片狀麻田散鐵的厚度-直徑比(假設為圓片狀)； $q$ 為沃斯田鐵的平均晶粒體積。

$m$ 和 $q$ 可由金相測得，而 $\Delta W_a$ 和 $p$ 則可由數值積分求得。在此模型中僅能很好的預測至多 10%的相變行為，如圖 2.4.3 所示，圖中 B 曲線是以此模型模擬而得。

### Raghavan 模型

當麻田散鐵形成時周圍會受到相對較大的應力場，因此整個材料並不會均勻的分布自催化效應胚點，考慮此因素，Raghavan 只討論單一沃斯田鐵晶粒的相變行為，並得到修正後的模型[30]：

$$\frac{df_g}{dt} = \left[ (q n_i + q p f - P) (1-f_g) v e^{-\frac{\Delta W_a}{RT}} \right] \times \left[ m (1-f_g)^{1+\frac{1}{m}} \right]$$

其中 $f_g$ 為單一晶粒中麻田散鐵的體積分率； $P$ 為此晶粒中片狀麻田散鐵的數量。在此模型中僅能很好的預測至多 13%的相變行為，如圖 2.4.3 所示，圖中 A 曲線是以此模型模擬而得。

### Pati-Cohen 模型

Pati-Cohen 認識到在等溫相變中，片狀麻田散鐵的體積會隨著溫度與麻田散鐵比例而不同，當相變比例愈高，則片狀麻田散鐵的平均體積( $\bar{v}$ )會愈小[31]，如圖 2.4.4 所示。他們引入了 Fullman 方程式[32]：

$$N_v = \frac{f}{\bar{v}}$$

或

$$N_v \times \bar{v} = f$$

前述提到 $N_v$ 代表形成麻田散鐵時消耗的成核點密度，而我們也可視為單位體積所含的片狀麻田散鐵個數，若將其乘上片狀麻田散鐵的平均體積，即為麻田散鐵

的體積分率。將 $N_v$ 代入 $n_t$ 可得：

$$n_t = \left[ n_i + f \left( p - \frac{1}{\bar{v}} \right) \right] (1 - f)$$

而麻田散鐵成核速率為

$$\begin{aligned} \frac{dN_v}{dt} &= n_t v e^{-\frac{\Delta W_a}{RT}} \\ &= \left[ n_i + f \left( p - \frac{1}{\bar{v}} \right) \right] (1 - f) v e^{-\frac{\Delta W_a}{RT}} \end{aligned}$$

將 $N_v$ 也代入至相變態速率公式並結合上式：

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{d(N_v \cdot \bar{v})}{dt} = \bar{v} \frac{dN_v}{dt} + N_v \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{dN_v}{dt} \left( \bar{v} + N_v \frac{d\bar{v}}{dN_v} \right) \\ &= \left[ n_i + f \left( p - \frac{1}{\bar{v}} \right) \right] (1 - f) v e^{-\frac{\Delta W_a}{RT}} \left( \bar{v} + N_v \frac{d\bar{v}}{dN_v} \right) \end{aligned}$$

其中 $\bar{v}$ 為 $f$ 的函數，並可藉由 Fullman 方程式[32]計算得出；而 $d\bar{v}/dN_v$ 則與 $p$ 、 $\Delta W_a$ 相同，須以模擬得出。

上述提到等溫相變初期片狀麻田散鐵的平均體積會較高，代表 $p - 1/\bar{v}$ 的值會愈大，因此相變態速率 $df/dt$ 也會愈高；到了相變中後期，片狀麻田散鐵的平均體積會較低，代表 $p - 1/\bar{v}$ 的值會愈小，因此相變態速率 $df/dt$ 也會愈低。圖 2.4.1 中的實線與虛線分別代表了在不同溫度下實際與模擬的相變曲線，可以觀察到此模型在大部分範圍下能很好的預測相變行為。

儘管 Pati-Cohen 模型能較佳的匹配實驗數據，但在這三個模型中都隱含一些錯誤概念[33]：(1)沒有考慮形成麻田散鐵時被併吞的胚點。(2)將所有胚點的成核活化能視為相同(事實上，自催化胚點會因其內應力而具有較低的活化能[34])。(3)過於簡化麻田散鐵周圍應力場的複雜性。(4)沒有考慮大量相變後沃斯田鐵的機械穩定性。

圖 2.4.1 和圖 2.4.5 是由相同成分的材料得到的等溫相變曲線，值得注意的是，它們都展現出了 C 型曲線的特徵：在鼻部溫度(Nose temperature)下有著最高的反應速率，而這個現象主要由 $\Delta W_a$ 和 $T$ 這兩個參數主導。根據實驗結果， $\Delta W_a$ 會隨著溫度降低而下降，亦即成核的活化能障下降，或者相當於驅動力增加。由此可知，在較高溫時驅動力不足( $\Delta W_a$ 過大)，相變速率較低；在較低溫時熱振動能不足( $T$ 過小)，相變速率也會較低，因此最高的反應速率會發生在鼻部溫度。



對於前述熱振動能對於相變所造成的影響只有差排的移動能合理的解釋。差排滑移時會遇到兩個障礙：長程應力場(如置換型原子、析出物、差排所貢獻的應力場)與短程應力場(如格隙原子貢獻的應力場)，但只有後者才會容明顯因溫度而影響應力場強度。在低溫時，除了原子鍵結力較強(因鍵長較短)，同時還缺乏擾動短程應力場所需的熱能，因此差排會較難滑移，這也合理的解釋了熱振動能之於麻田散鐵等溫相變的關係。

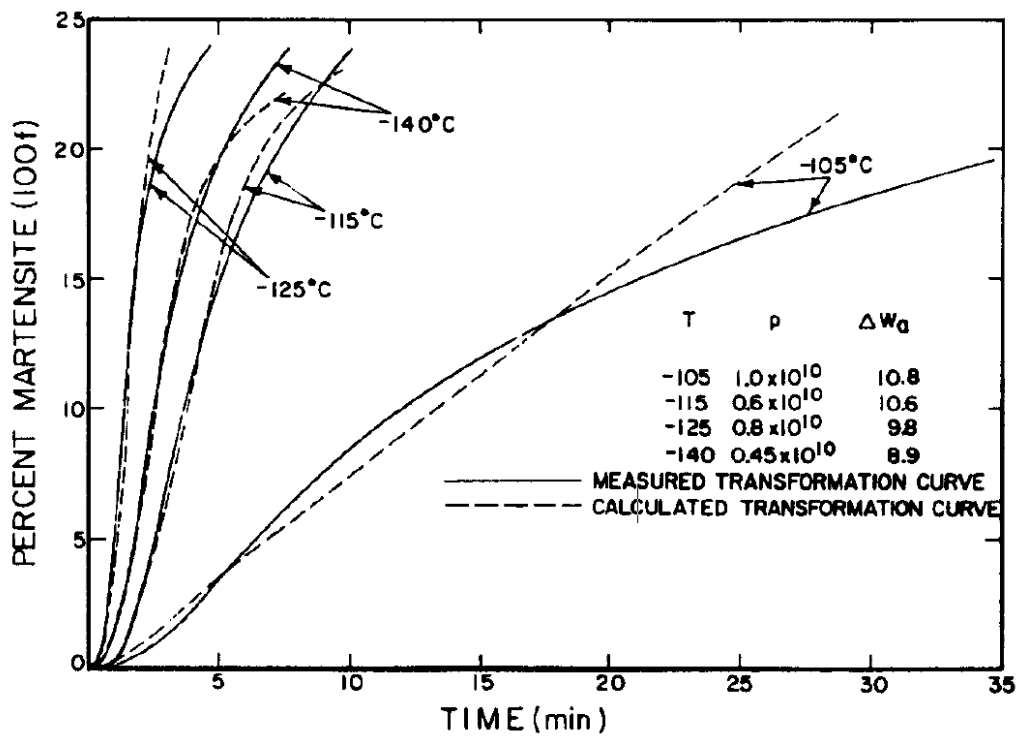


圖 2.4.1、Fe-24Ni-3Mn 的麻田散鐵等溫相變曲線[31]

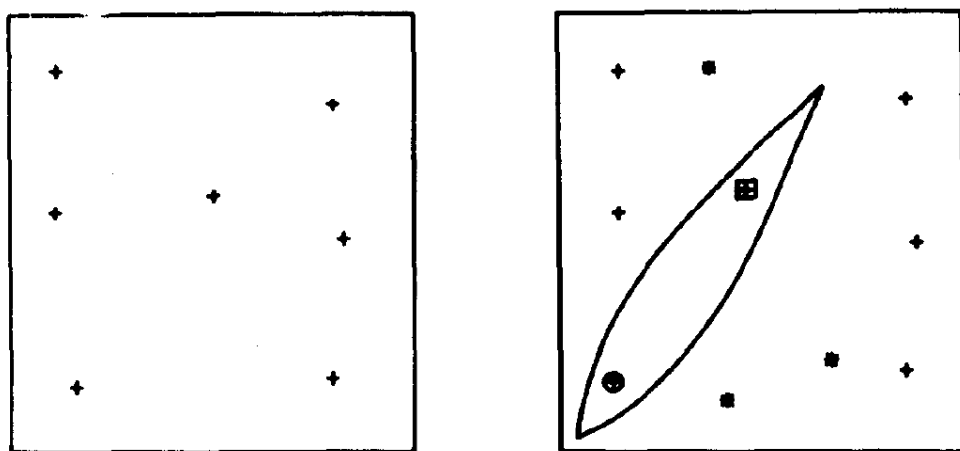


圖 2.4.2、沃斯田鐵中的胚點隨麻田散鐵相變而增減[33]

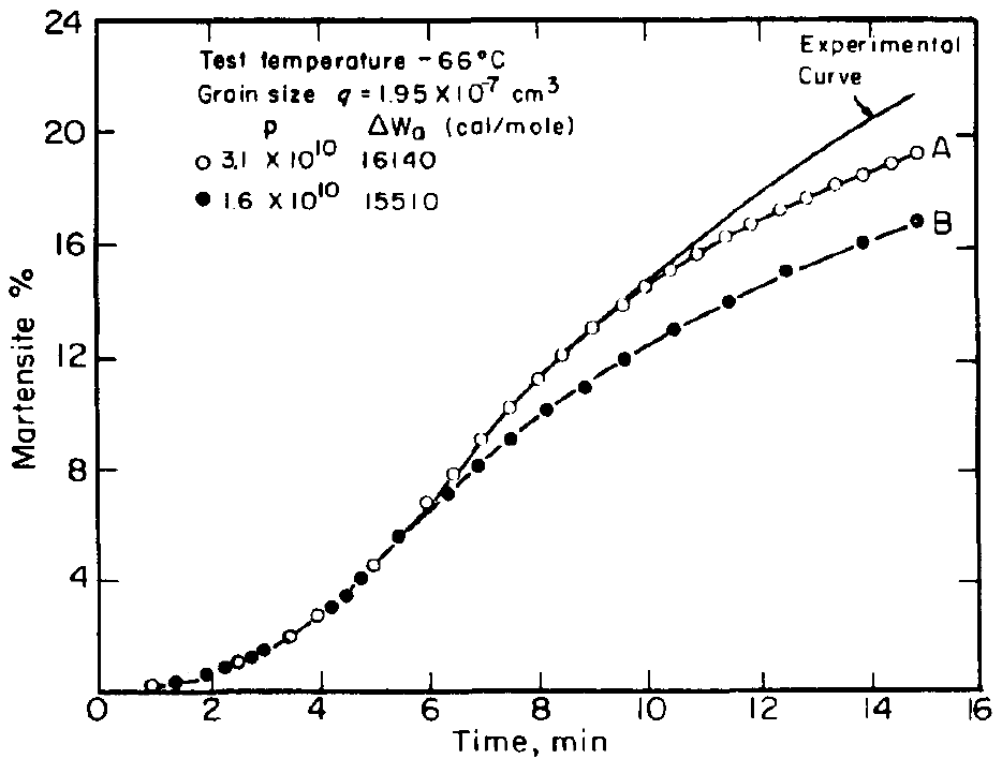


圖 2.4.3、Fe-26Ni-2Mn 在 $-66^{\circ}\text{C}$ 的麻田散鐵等溫相變曲線[30]

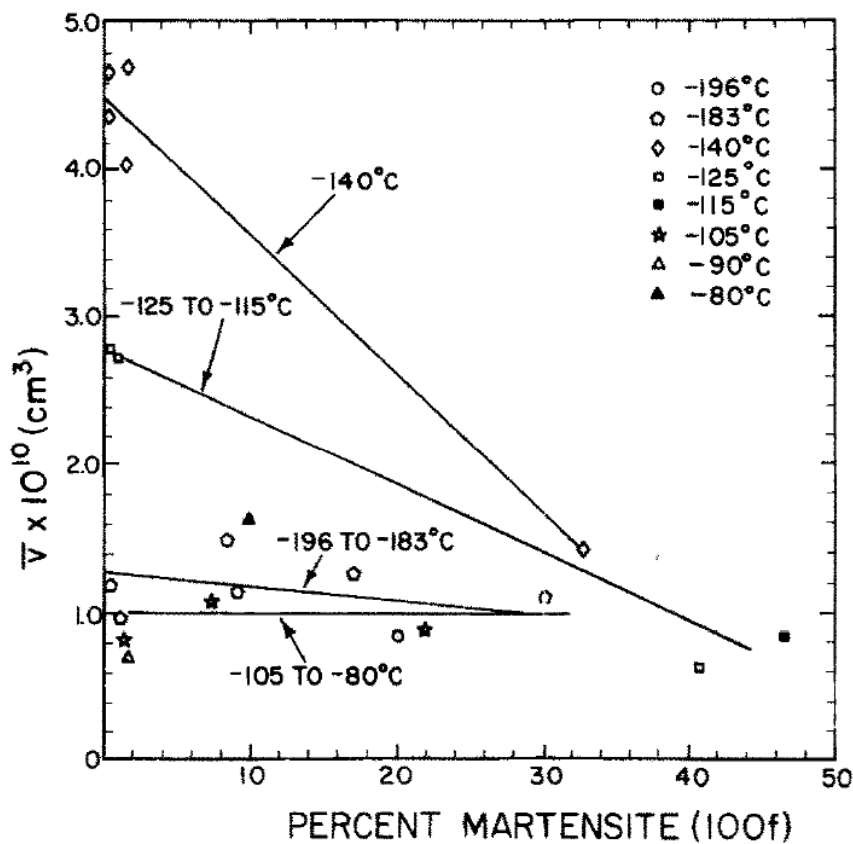


圖 2.4.4、Fe-24Ni-3Mn 的片狀麻田散鐵平均體積  
 隨相變溫度和相變比例而改變[31]

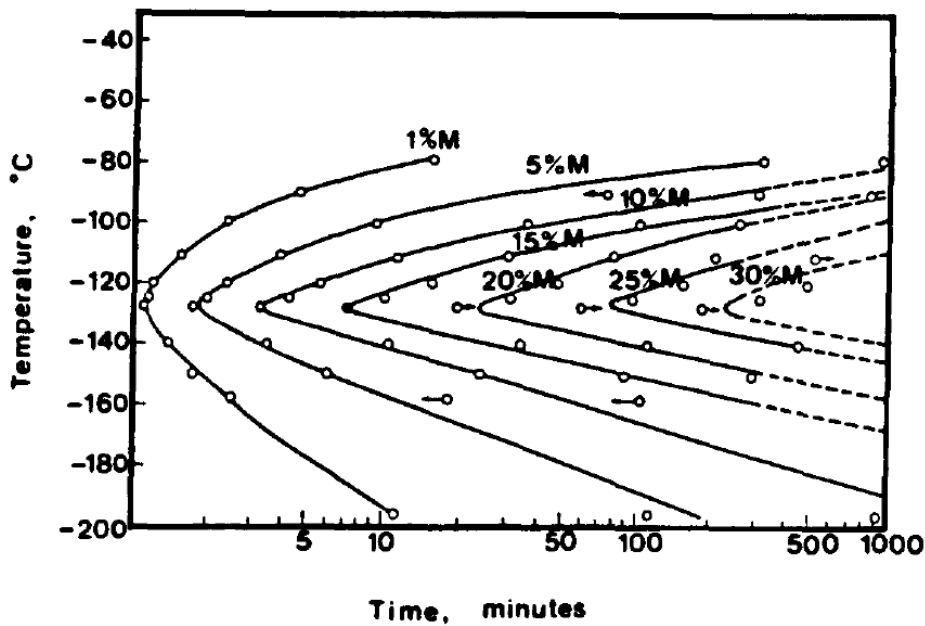


圖 2.4.5、Fe-23.2Ni-3.62Mn 等溫麻田散鐵相變曲線呈 C 型曲線[35]

## 2.4.2 活化能與等溫相變態

在等溫相變初期(以 0.2% 為例), 可忽略自催化效應而只考慮沃斯田鐵胚點對相變的貢獻, 並可列出以下兩式[35]:

$$N = n_i v_i e^{-\frac{\Delta W_a}{RT}}$$

與

$$N v_i \tau_{0.2} = 0.002$$

其中  $N$  為相變初期的(單位體積)成核速率;  $v_i$  為第一個片狀麻田散鐵的體積;  $\tau_{0.2}$  為形成 0.2% 麻田散鐵所需的時間。利用第二式我們可求出  $N$ , 進而估計  $\Delta W_a$ 。藉由 Imai 和 Izumiyama 的研究[36], 我們可計算出相變時的自由能變化  $\Delta G$  (或  $\Delta g$ , 視單位而定), 並將  $\Delta W_a$  對  $\Delta G$  作圖後即可得到圖 2.4.6 的結果。

Kaufman 和 Cohen 將麻田散鐵的胚點考慮為表面有許多螺旋差排環存在的扁球體, 並將差排滑移設定為相變時的晶格不變剪切, 並提出了 Kaufman-Cohen 模型, 他們對於成核活化能推導出以下關係式[37]:

$$\Delta W_a = 4 \times 10^{-2} \left(\frac{\sigma}{A}\right)^{1/2} \left[ 3\sigma r_e^{3/2} + \Delta G \left(\frac{\sigma}{A}\right)^{1/2} r_e^2 \right]$$

其中  $\sigma$  麻田散鐵表面能;  $A$  應變能係數 ( $2.1 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ );  $r_e$  是胚半徑。對照圖 2.4.6 可發現此關係式很好的符合了實驗數據的線性關係, 若對數據分析斜率與截距, 即可求出不同材料的  $\sigma$  和  $r_e$ 。

若我們將胚半徑 $r_e$ 和溫度 $T$ 作為變數回推形成 0.2%麻田散鐵所需的時間 $\tau_{0.2}$ ，即可得到圖 2.4.7 的結果。圖中可看到當胚半徑小於 210Å 時，會呈現明顯的等溫相變行為；而當胚半徑大於 225Å 時，C 型曲線會退化為水平線並傾向變為非熱相變態。基於之前的實驗結果，計算得 Fe-Ni 合金的胚半徑為 420Å，而 Fe-Ni-Mn 合金的胚半徑為 220Å，因此錳的添加有助於抑制 Fe-Ni 合金的成核強度，進而偏向呈現等溫相變行為。

事實上在 Fe-Ni 合金和 Fe-Ni-Mn 合金中，晶格不變剪切是由雙晶變形而非差排滑移完成，因此 Kaufman-Cohen 模型的假設與實際有落差。並且以上所有討論都是建立在完全等溫相變行為，而沒有考慮到非熱相變。儘管如此，這些模型仍在麻田散鐵等溫相變態理論中立下了重要的基礎。

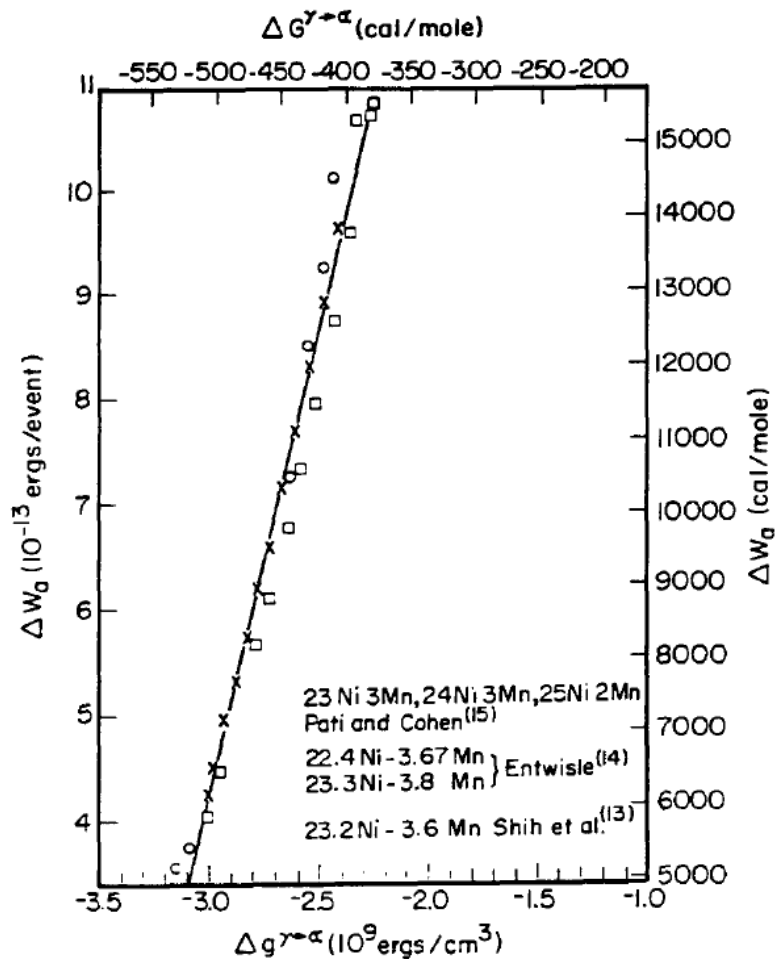


圖 2.4.6、Fe-Ni-Mn 成核活化能與相變自由能呈現性關係[38]

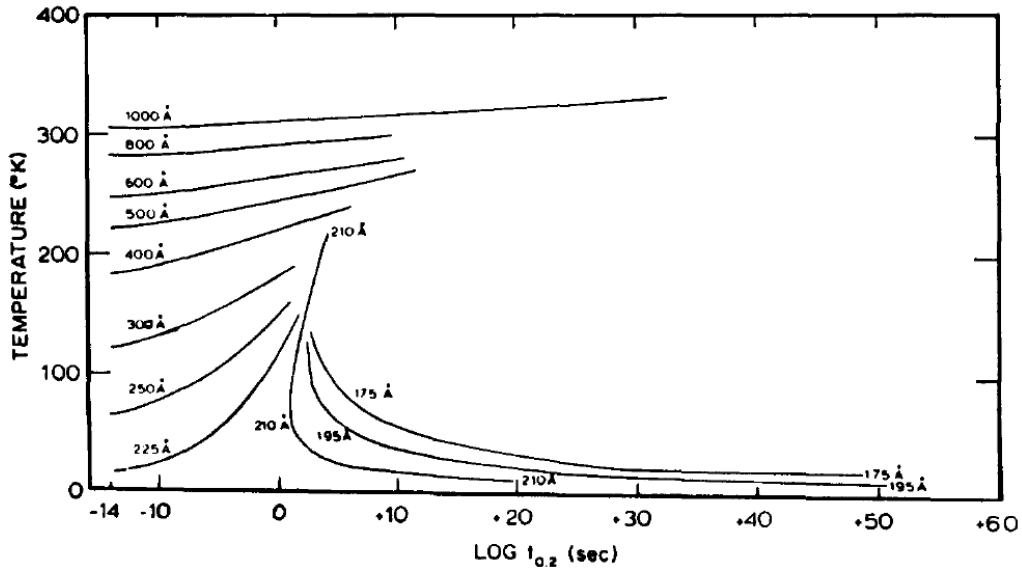


圖 2.4.7、Fe-24Ni-3Mn 的等溫相變行為隨 $r_e$ 和 $T$ 而變[38]



## 2.5 沃斯田鐵變形行為

雙晶誘發塑性 (Twinning-induced plasticity, TWIP) 與相變誘發塑性 (Transformation-induced plasticity, TRIP) 是沃斯田鐵非常重要的特性，若合金設計得當，沃斯田鐵相可為鋼鐵帶來高強度與高延性。TWIP 與 TRIP 效應在鋼鐵上的應用已非常廣泛，例如汽車工業、造船業、石油產業，尤其近年來各國持續重點關注能源消耗與環境污染的議題氛圍下，如何在低耗能的製程下產出高強度與高延展性的先進鋼材已是重要課題。

許多因素會影響沃斯田鐵變形時會傾向發生 TWIP 或 TRIP，以下分別討論：  
**疊差能 (Stacking fault energy, SFE)**

一般認為當疊差能介於  $15\sim 50 \text{ mJ/m}^2$  時會傾向雙晶變形 (即 TWIP 效應)，而小於  $20 \text{ mJ/m}^2$  時會傾向相變為麻田散鐵 (即 TRIP 效應)，並且疊差能愈小則愈容易在相變序列中產生過渡相  $\varepsilon$  麻田散鐵 [39]。在這之中會有一個區間 TWIP 與 TRIP 可以被同時觀察到。

### 晶粒大小

晶粒大小對於沃斯田鐵變形行為的影響並未為全被掌握，通常晶粒愈小則沃斯田鐵穩定性會增加，進而抵抗相變 [40, 41]。但也有文獻表示在極細晶粒尺寸 (Ultrafine-grained, UFG) 下相變速率較高，這可能與成核位置的不同有關 [42]。

### 溫度

提升溫度除了會降低麻田散鐵的相變驅動力還會提升疊差能，因此會抑制 TRIP 效應。

### 應變速率

較高的應變速率會提升缺陷 (例如疊差) 的導入，因此會有利於  $\varepsilon$  麻田散鐵的形成。但對於  $\alpha'$  麻田散鐵，其形成機制並非藉由疊差產生，高應變速率導致的絕熱系統 (Adiabatic system) 反而會抑制  $\alpha'$  麻田散鐵相變時的放熱反應，進而抑制其生成 [43]。

### 應變模式

對於容易活化多組滑移系統的應力模式 (如雙軸拉伸、滾軋) 將能導入更多的剪切帶，會有利於 TRIP 效應 [44]。

## 2.5.1 雙晶誘發塑性

沃斯田鐵變形時產生的雙晶與  $\epsilon$  麻田散鐵有重要的共通點，兩者皆是由大量的內疊差(Intrinsic stacking fault)所構成，差別只在於堆疊的次序與數量的不同，因此兩者會較容易出現在含有大量疊差的剪切帶。圖 2.5.1 為雙晶與  $\epsilon$  麻田散鐵的形成機制示意圖，其流程如下[45]：

- (a) 沃斯田鐵全差排(Perfect dislocation)在應力下分解為兩個肖克力部分差排(Shockley partial dislocation)，中間會伴隨著寬度為  $r_i$  的疊差。
- (b) 應力增加，疊差寬度  $r_i$  會逐漸增大並達到臨界  $r_i^*$ ，厚度為  $t_i$  (通常約 100 nm[43, 46])。
- (c) 大量疊差在相鄰{111}平面規則排列。對於  $\epsilon$  麻田散鐵，每兩層{111}中間夾著一層內疊差；對於雙晶，每層{111}中間夾著一層內疊差。
- (d) 在晶粒內部疊差持續規則堆疊，使雙晶/ $\epsilon$  麻田散鐵的胚長度  $l_i$  持續增加。
- (e) 當長度大致已擴展完畢，則寬度方向會延續上述步驟堆疊  $\hat{N}_i$  個胚點，因此總寬度  $w_i = r_i^* \hat{N}_i$ 。
- (f) 晶粒內部形成雙晶/ $\epsilon$  麻田散鐵微小帶狀結構。

圖 2.5.2 和圖 2.5.3 為在穿透式電子顯微鏡的觀察下，不同成分 TWIP 鋼中沃斯田鐵的變形雙晶明場像(Bright-field micrograph)。

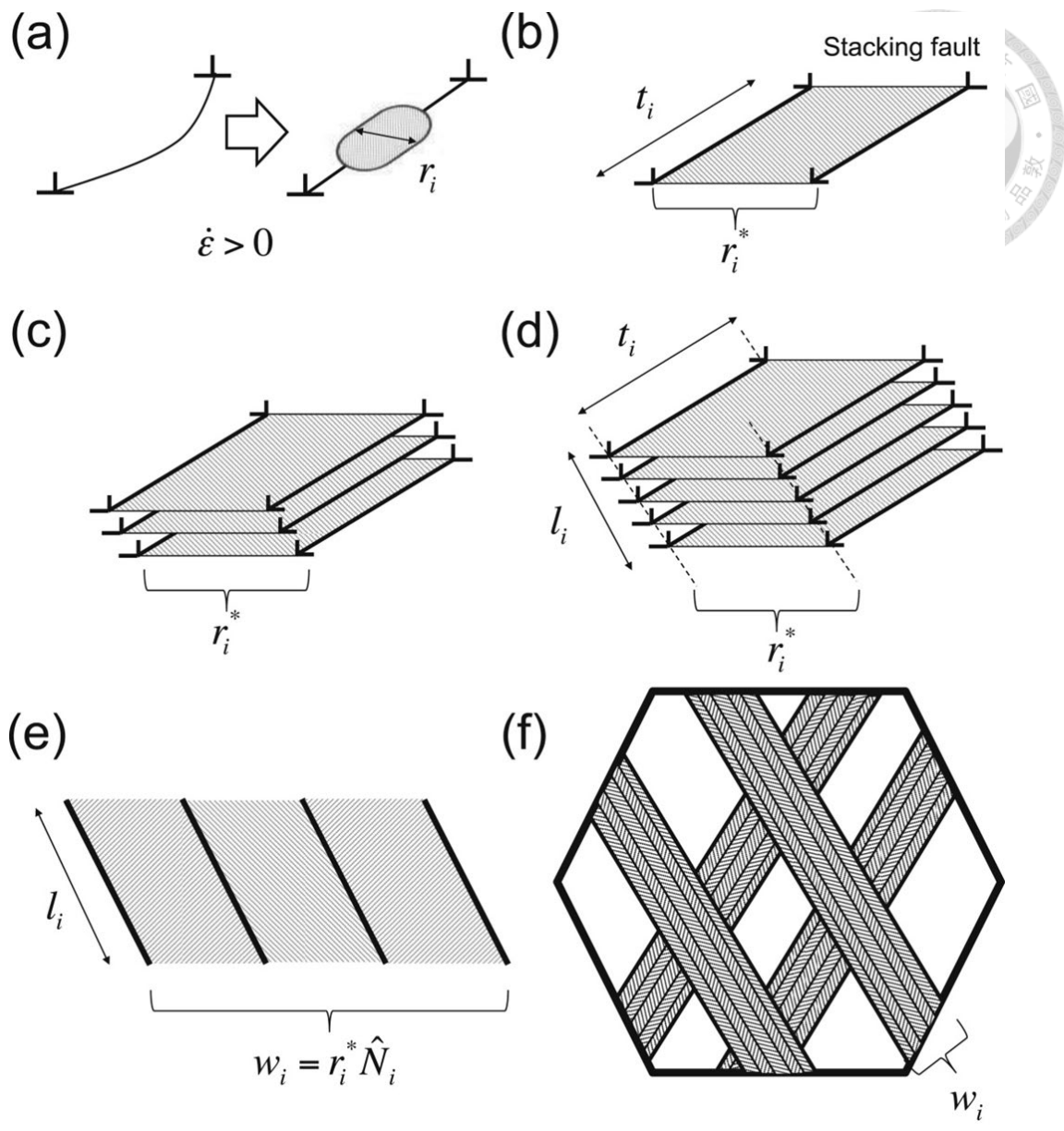


圖 2.5.1、雙晶與  $\epsilon$  麻田散鐵的形成機制[45]

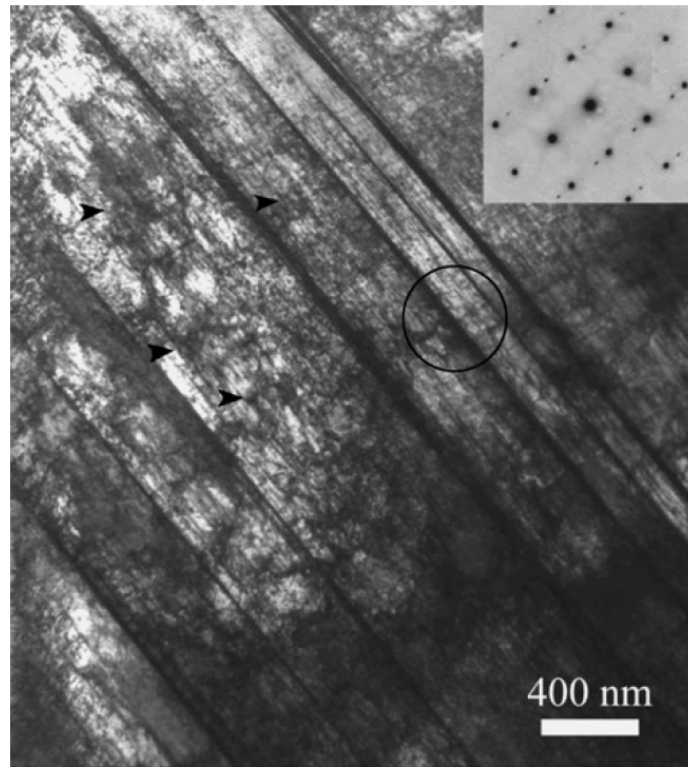


圖 2.5.2、Fe-Mn-C 合金中沃斯田鐵的變形雙晶[47]

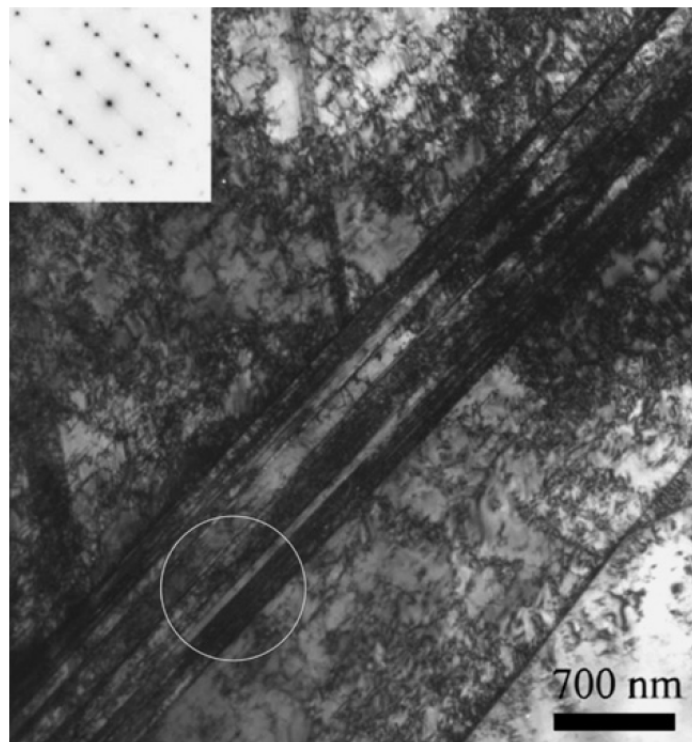
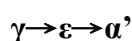


圖 2.5.3、Fe-Mn-Si-Al 合金中沃斯田鐵的變形雙晶[47]

## 2.5.2 相變誘發塑性

沃斯田鐵在應力施加下形成麻田散鐵可分為兩種不同的機制：應力助長麻田散鐵與應變誘發麻田散鐵。Bolling 和 Richman[48-51]定義了一個溫度 $M_s^\sigma$ ，如圖 2.5.4 所示。當溫度低於 $M_s^\sigma$ 時，材料的降伏會取決於麻田散鐵開始形成的應力，是為應力形成區；當溫度高於 $M_s^\sigma$ 時，材料的降伏則取決於差排開始滑移的應力，是為應變誘發區。在 $M_s$ 溫度以下，材料不須藉由外力即可開始產生麻田散鐵。但隨著溫度上升，相變的化學驅動力逐漸下降，需要藉由施加愈大的應力以提升機械驅動力才能產生麻田散鐵。當溫度達 $M_s^\sigma$ 時，沃斯田鐵的滑移系統的啟動會優先於麻田散鐵相變，並導致麻田散鐵成核機制會直接依附於沃斯田鐵的變形組織，因此當溫度稍為高於 $M_s^\sigma$ 時，隨著(滑移導致的)降伏應力的降低，誘發麻田散鐵所需的應力甚至可低於應力形成區。但若持續增加溫度，則需要更大量的塑性變形以補足持續降低的相變化學驅動力，直到溫度達到 $M_d$ 以上，任何的應變皆無法誘發麻田散鐵。

應力形成與應變誘發麻田散鐵的成核機制並不相同，前者是利用原本就存在的胚點進行相變；而後者則是在沃斯田鐵的變形組織中創造新的胚點進行相變，由圖 2.5.4 中相變線在 $M_s^\sigma$ 溫度的不連續性即可佐證此現象。應變誘發麻田散鐵的相變序列可分為兩種，分別在以下介紹：



當疊差能相對較低時，沃斯田鐵剪切帶中大量規則排列的疊差會優先產生過渡相 $\varepsilon$ 麻田散鐵，是為六方最密堆積(Hexagonal closest packed, HCP)結構。而當應變持續增加時，遭受雙重剪切的局部區域(例如兩條帶狀 $\varepsilon$ 的交會處、 $\varepsilon$ 與雙晶邊界的交會處、 $\varepsilon$ 與滑移帶的交會處)會開始相變為 $\alpha'$ 麻田散鐵[52-54]，如圖 2.5.5 TEM 影像所示。



當疊差能相對較高時， $\varepsilon$ 麻田散鐵較不穩定故不出現在相變序列中， $\alpha'$ 麻田散鐵的成核會發生在沃斯田鐵中大量疊差堆積處、剪切帶、雙晶交會處[55]。

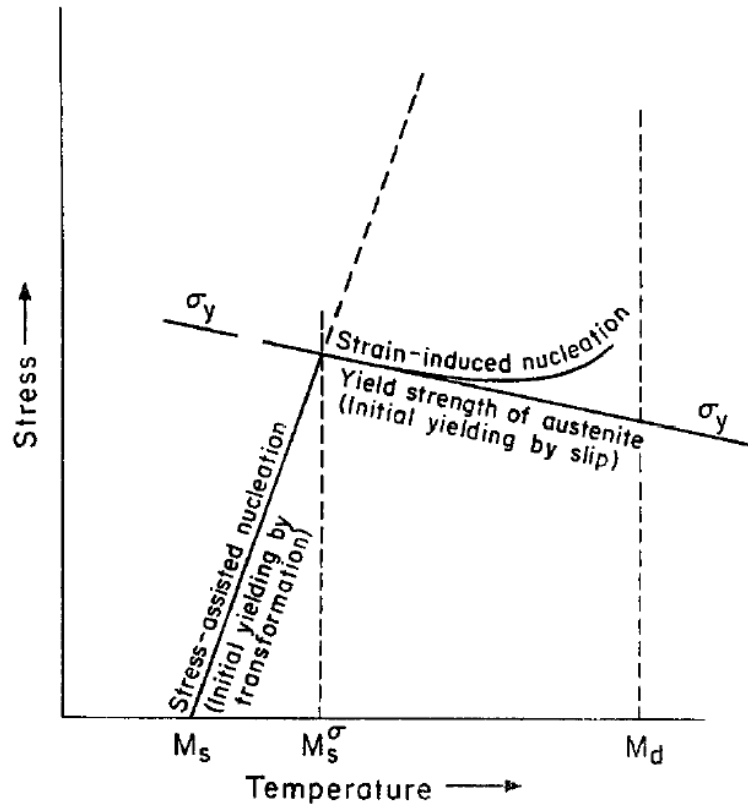


圖 2.5.4、應力助長麻田散鐵與應變誘發麻田散鐵的關係[54]

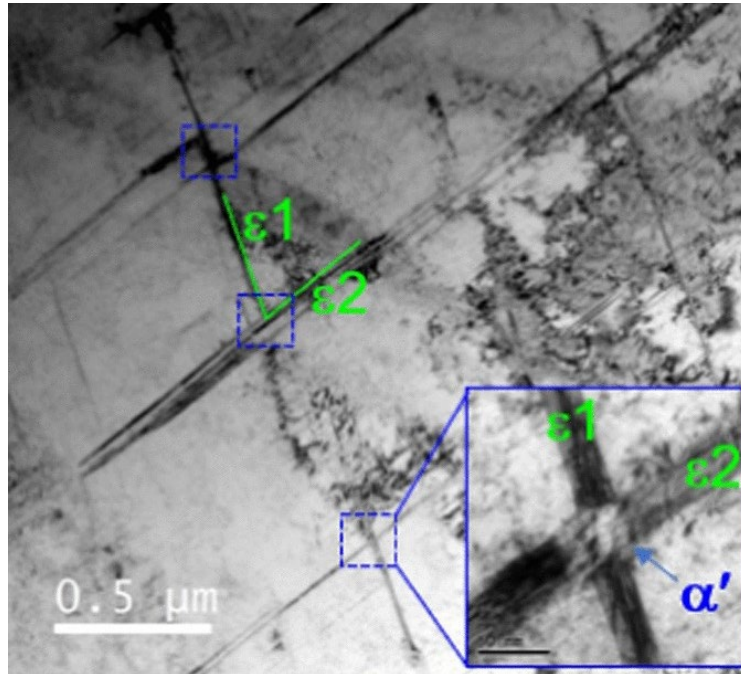


圖 2.5.5、 $\alpha'$ 麻田散鐵在兩條 $\epsilon$ 麻田散鐵的交會處形成[56]

## 第三章 研究方法



### 3.1 實驗材料

本實驗所用的材料 S17700(17-7 析出硬化型不鏽鋼)為華新麗華公司所提供，化學成分如表 3.1.1 所示。此鋼種為低含碳量的高合金鋼，其中特別添加的鋁和氮是為了使材料析出金屬間化合物 AlN，以期望能產生晶粒細化的效果。

圖 3.1.1 為華新麗華公司在廠內所進行的熱處理流程圖。將合金熔煉為鑄錠(Ingot)後，為使元素分布均勻，會進行兩道 1150°C 的均質化處理(Homogenization treatment)，每道持溫 2.5 小時。完成均質化後材料會送出高溫爐並進行多道熱軋(Hot rolling)，達面積剪變率 99.89% 後空冷至室溫即為 HR 材。熱軋的目的有兩個，第一，材料在熔煉過程結束並冷卻至室溫時會產生  $\delta$  肥粒鐵(BCC 結構)，並且會在鑄錠中呈現網狀結構，此相非但延性不佳，且網狀結構也容易在受力時造成應力集中而使材料破壞，藉由熱軋即可將  $\delta$  肥粒鐵破壞為細小的條狀結構，大幅降低此相對材料機械性質的影響。第二，材料在均質化時容易會有晶粒粗大與晶粒大小分布不均的問題，藉由熱軋可導入缺陷並同時在高溫進行動態再結晶(Dynamic recrystallization)，使材料重新成長為小尺寸且大小分布均勻的晶粒。

本研究都是以 HR 材(直徑 5.5mm 的棒材)為原點進行後續的熱處理(冷抽材例外)，不會額外進行均質化與熱軋處理。

表 3.1.1、S17700 化學成分表

	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Al	V	Ti	Fe
wt%	0.085	0.461	0.763	7.669	16.4	0.013	0.89	0.091	0.006	Bal.

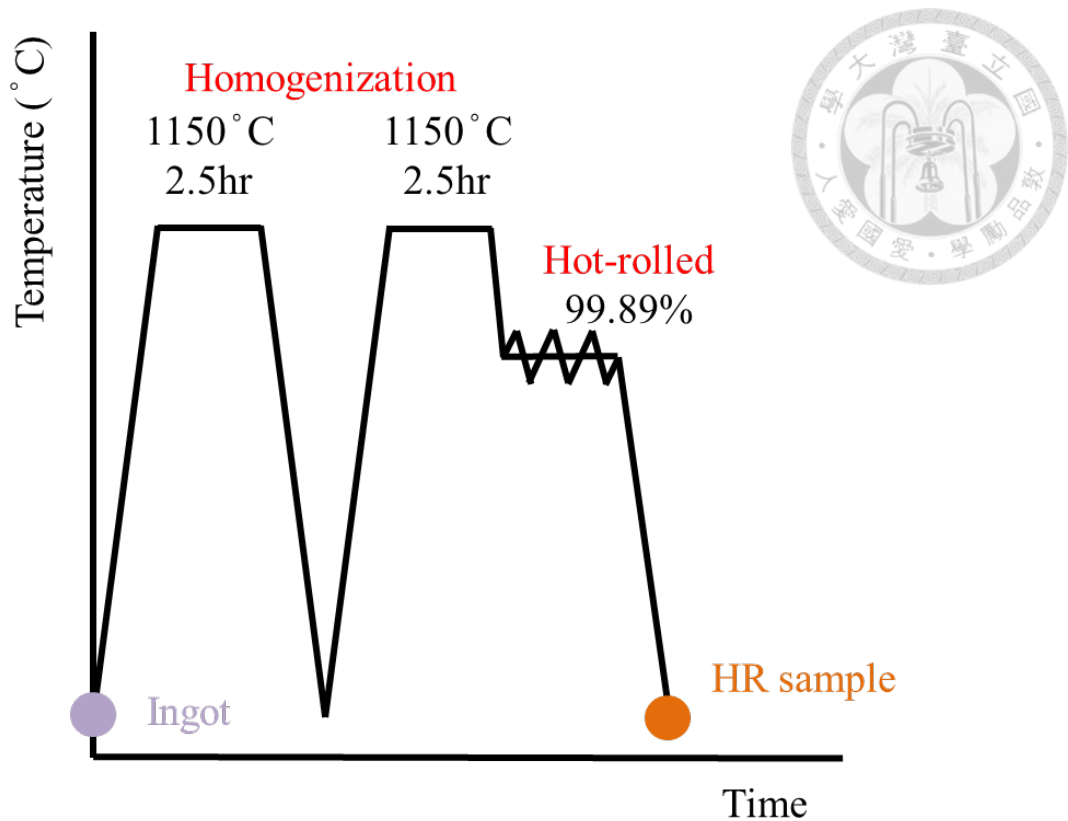


圖 3.1.1、HR 材的熱處理流程圖

### 3.2 熱處理步驟

如前所述，17-7 析出硬化型不鏽鋼為半沃斯田鐵系不鏽鋼，其最重要的特性有兩個：(1)沃斯田鐵相在室溫下為介穩狀態(2)主要強化材料的 NiAl 金屬間化合物會析出在麻田散鐵相中。很明顯的，愈多的麻田散鐵可使 NiAl 能更全面的析出強化，但也容易因沃斯田鐵的減少而降低延展性，因此藉由不同的熱處理以調控麻田散鐵的相比比例會是本研究的最主要目標。藉由改良圖 2.1.2 的熱處理標準工業規範，本研究會分為以下三種熱處理方式：

#### 多道回火處理與時效

圖 3.2.1 為多道回火熱處理流程，這是仿效前人實驗結果的熱處理，改良自 TH1050 標準工業規範。首先會將 HR 試片在熱膨脹儀中以 20°C/s 的速度加熱至 760°C 並持溫 30 分鐘，接著以 100°C/s 的速度降溫至室溫，再將其置於冰水中 10 分鐘，此步驟類似於深冷處理的強制相變，這樣即完成一道熱處理。整個完整的前置流程需進行三道相同的熱處理，稱為多道回火，得到的試片稱為 HR-RT 試樣(R 代表 repeat，T 代表 Condition T 熱處理)。



前一章有提到含有沃斯田鐵相的不鏽鋼會有敏化溫區，一般的熱處理不會在此溫度範圍持溫或緩慢冷卻，因為這會造成碳化鉻(例如  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )析出在沃斯田鐵的晶界上，並造成兩個嚴重影響：(1)缺鉻的鉻空乏區使晶界附近無法產生置密氧化層阻擋腐蝕，再加上電化學上的差異腐蝕效應，晶界附近會非常容易生鏽。(2)碳化物為金屬間化合物，大量的碳化物偏析在晶界將使材料在應力下容易延晶脆性破裂。但將這個析出特性應用在半沃斯田鐵系不鏽鋼將可以降低沃斯田鐵熱穩定性，缺乏碳和鉻的沃斯田鐵基地會相對不穩定，並在快速冷卻下更容易相變為麻田散鐵。對於 17-7 不鏽鋼而言，只要沃斯田鐵相變為麻田散鐵，延晶破裂對材料延展性的影響就會大幅降低，因麻田散鐵具有的階層結構概念與母相完全不同，決定材料機械性質的因素已經不完全取決於沃斯田鐵的晶粒，因此並不須太擔心碳化物偏析的問題。

而選擇重複回火而非單道長時間持溫也有兩個目的：(1)每一道淬火都會在沃斯田鐵的相界產生大量的 GNDs，藉由回火可回復(Recovery)部分的差排，藉此降低沃斯田鐵的機械穩定性。(2)含有過飽和碳原子的麻田散鐵可藉由排碳至沃斯田鐵以減輕相變時的膨脹效應，會使周圍沃斯田鐵承受的應力場程度降低。基於這兩種原因，對於我們要獲得更多麻田散鐵相比比例的目標，多道次的熱處理會優於同樣時常的單道熱處理。

當完成多道回火後會將試片進行時效，首先會以  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  的速度加熱至  $510^\circ\text{C}$ ，並持溫 0.5~3 小時不等以記錄其尖峰時效，最後再以空冷的方式緩慢冷卻至室溫。以緩慢冷卻至室溫可以降低新產生的麻田散鐵相比比例，會確保取樣的麻田散鐵都有經過時效處理。

### 深冷處理與時效

圖 3.2.2 為深冷處理流程，與 RH950 標準工業規範相同。首先會將 HR 試片在熱膨脹儀中以  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  的速度加熱至  $955^\circ\text{C}$  並持溫 30 分鐘，接著以  $100^\circ\text{C}/\text{s}$  的速度降溫至室溫，此時將會得到比 HR 材更多的麻田散鐵相比比例。第二階段是將試片置於含有過量乾冰的 95%酒精(保溫酒精)中 8 小時，得到的試片稱為 HR-subzero 試樣。在熱平衡的條件下，保溫酒精約為  $-75^\circ\text{C}$ 。試片進入低溫液體首先會在內外產生熱應力，誘發非熱麻田散鐵，接著會在持溫的過程中持續緩慢產生等溫麻田散鐵，在第 8 小時後成長速度將會非常緩慢，因而將時間訂為 8 小時。最後再將試片進行  $510^\circ\text{C}$ 時效，程序如同上一個熱處理。

## 冷抽與時效

冷抽材是由華新麗華廠內生產，HR 材在生產後會有明顯的鏽皮，因此廠內會先進行酸洗，接著浸泡於烘乾披覆皮膜並進行冷抽，冷抽材分為 40%與 60% 的面積剪變率。冷抽可將缺陷導入沃斯田鐵與麻田散鐵，並產生 TWIP 效應與 TRIP 效應以強化材料。最後同樣進行 510°C 時效處理。

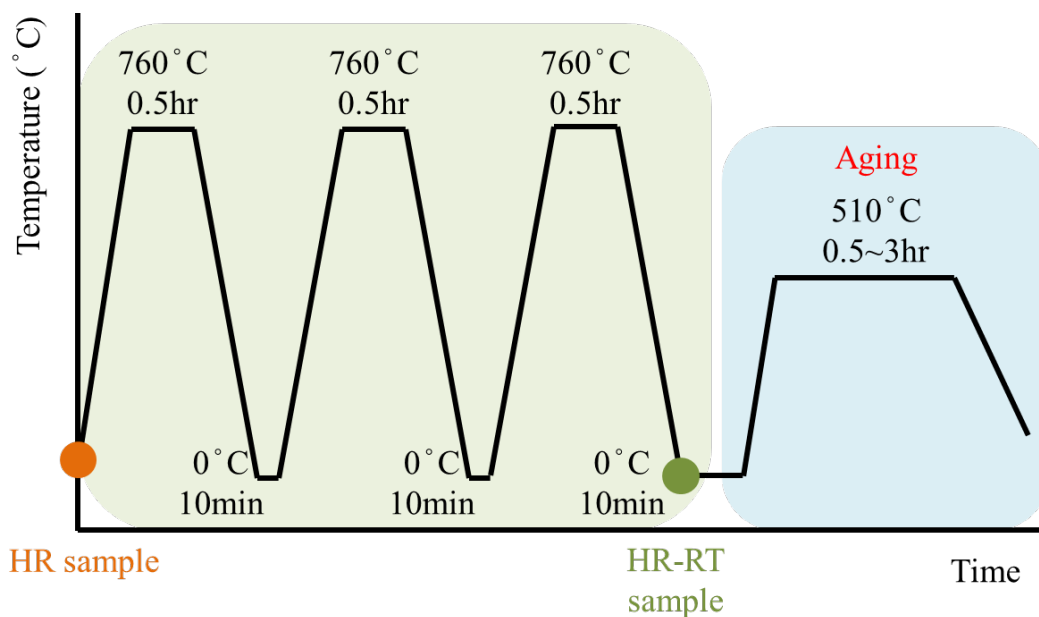


圖 3.2.1、多道回火與時效之熱處理流程

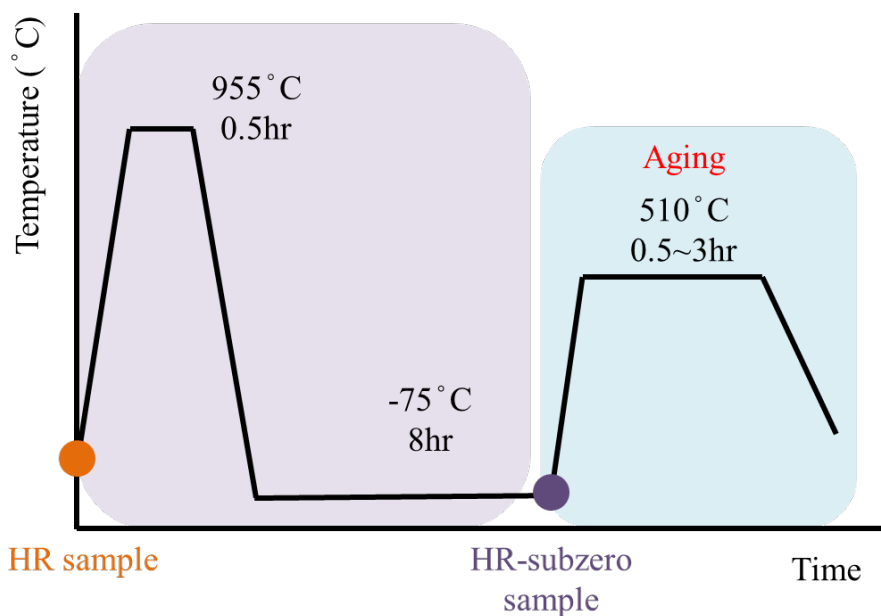


圖 3.2.2、深冷處理與時效之熱處理流程

### 3.3 實驗儀器與試片製備

以下分別介紹本研究中所使用的儀器及各種試片的製備方式

#### 熱膨脹儀(Dilatometer)

本研究使用的熱膨脹儀型號為 TA Instruments 的 DIL 805A/D，其加熱原理是對加熱線圈通入高頻率的交電流，此時會發生電流磁效應而在周圍產生交替磁場，並且此交替磁場又會對位於線圈內的金屬試片產生電磁感應，試片會在電阻較高的局部地區(如缺陷處)生成渦電流(Eddy Current)與大量熱能，藉由此熱能即可加熱試片。對於標準試片，此儀器可精確的升降溫與持溫，並記錄各項熱處理數據(例如升降溫速度、體積變化量、熱膨脹係數變化量)。

進行熱處理前，首先會將棒材以精密切割器切成長度約 1cm 的柱狀試片，表面會以砂紙磨掉鏽皮，接著以焊接機將熱電偶焊接上試片兩端，通常會通入惰性氣體以避免氧化。焊接完後會將試片與熱電偶固定在熱膨脹儀的腔體內，並抽真空至  $5 \times 10^{-4}$  bar 以下，之後即可在熱膨脹儀中輸入操作程序以開始熱處理。在升溫與持溫過程中會保持腔體真空以避免氧化，而在降溫過程中則會通入惰性氣體以快速冷卻。各項熱處理數據將可在熱處理結束後取得。

#### 光學顯微鏡(Optical microscope, OM)

試片以精密切割儀切成薄片後會將其以電木粉鑲埋成圓塊狀，試片接著需進行金相拋光以避免表面殘留刮痕，流程如下：分別以 320 號、600 號、800 號、1000 號、1200 號、1500 號、2000 號、2500 號砂紙將試片表面磨到只剩同方向的刮痕，每次更換不同號數的砂紙必須改變研磨方向。接著會在拋光布上塗上 3 $\mu$ m 鑽石膏與拋光液(20%拋光油+80%無水酒精)，並將試片在上面旋轉拋光，若刮痕仍有殘留，則須使用 1 $\mu$ m 鑽石膏再次進行以上步驟。

完成研磨拋光後試片表面會幾乎無刮痕且表面如同鏡面，此時即可以外接電源供應器進行電解拋光程序。將試片浸入腐蝕液(65%硝酸+35%去離子水)後，試片表面通上陽極(氧化反應)，腐蝕液通上陰極(還原反應)，以電壓約 3 伏特腐蝕適當時間，當試片表面為均勻霧面即可結束腐蝕。

將相機連接至光學顯微鏡即可拍攝金相。17-7 不鏽鋼試樣在經過以上金相製備方式後可在光學顯微鏡下明顯觀察到前沃斯田鐵晶界。

### 雙面噴射電解拋光機(Twin jet electro-polisher)

此機器主要分為兩部分：溶液容器與電參數控制儀。首先會將腐蝕液(80%無水酒精+15%甘油+5%過氧酸)與保溫液體倒入容器中(兩者會以玻璃燒杯分隔)，再將處理過的試片固定在特製柄上並浸入腐蝕液中，以雙噴射頭將腐蝕液沖蝕試片表面並接上電參數控制儀進行電解拋光。藉由此機器，我們可將試片表面的殘留應力大幅度消除，同時得到光滑鏡面。

### 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)

本研究使用的 SEM 型號為 NOVA NANO SEM 450。為了觀察 17-7 不鏽鋼的拉伸後的破斷面表面形貌，本實驗選用 SEM 的二次電子影像(Secondary electron image, SEI)進行觀察，SEI 的特點在於其成像電子主要來自於試片表面，因此具有高空間解析度，適合用來分析表面形貌。

在此 SEM 中同時還可以進行電子背像散射繞射(Electron backscatter diffraction, EBSD)，可以用來進行相比例鑑定、晶粒大小、局部方位差角(Kernel average misorientation, KAM)等分析，有助於我們了解麻田散鐵的分布及其周圍的應變分布。

EBSD 試片的製備方式類似於金相製備，不同的是 EBSD 試片只需磨至 2500 號砂紙，接著再進行雙面噴射電解拋光即可(電參數：以 40mV 拋光 30~40 秒)。需注意的是，棒材的試片取樣通常會以半徑一半處為中心進行觀察，以免因材料邊緣與中心的性質不均勻性而使實驗產生誤差。

### 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)

本研究使用的 TEM 型號為 FEI Tecnai G2 F20，主要用以觀察各個相的形貌與相界間的結構並分析晶體繞射資訊。

TEM 試片的製備方式較為繁雜。首先以精密切割儀切成約 40 條(1 條=10 $\mu$ m)的薄片，並分別以 600 號砂紙磨至 30 條、800 號砂紙磨至 20 條、1000 號砂紙磨至 10 條，雙面皆要研磨且每次更換不同號數的砂紙必須改變研磨方向。接著以打孔機取下直徑約 3mm 的圓片，再以 1200 號砂紙磨至 8 條、1500 號砂紙磨至 6 條，最後將此圓片進行雙面噴射電解拋光(電參數：20mA)至試片出現小洞及完成製備。試片小洞邊緣區域稱為薄區，厚度約 200nm，太薄或太厚皆可能使 TEM 影像或繞射影像的品質不佳。

### 維氏硬度機(Vickers tester)

將試片鑲埋後磨至 2500 號砂紙即可完成製備硬度試樣。本研究主要會以荷重 500g 持續 8 秒為基準進行比較，壓痕形狀大致為正方形，對角線長度會落在 60~80 $\mu\text{m}$  左右。



### 拉伸試驗機(Tensile testing machine)

本實驗會將延伸計(Extensometer)架在試片上，並連接拉伸試驗機，藉由延伸計的擴張即可量測材料在特定應力下的延伸率。本實驗採用  $10^{-3}\text{s}^{-1}$  的拉伸速率作為基準，且圓柱拉伸試棒規格符合 ASTM E8M-04 標準。

### X 光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)

本研究使用的 XRD 型號為 D2 XE-T。XRD 適用範圍廣泛，包括相結構鑑定、殘留應力量測、材料纖構(Texture)分析等，而本實驗只用於鑑定相結構。XRD 試片的製備方式如同硬度試片，但不須進行鑲埋。

### 熱示差掃描分析儀(Differential scanning calorimetry, DSC)

DSC 分析是將測試試樣與參考試樣分別置於加熱系統中，在特定的氣氛下(通常為氮氣或氬氣，也可為液態氮)以固定速率升降溫或持溫，紀錄試樣與參考試樣的熱流量差異。DSC 不僅可量測試樣的相變化溫度，也可以定量分析物質之比熱與相變態的吸放熱，故本研究會以 DSC 持續追蹤在  $-75^{\circ}\text{C}$  下等溫麻田散鐵相變的吸放熱過程。

因 DSC 熱流的量測是建立在熱平衡上，因此要求小試片尺寸。試片須以精密切割儀切成邊長約 4mm 的立方體，才可將其置於 DSC 腔體中實驗。

### 3.4 分析軟體

以下分別介紹實驗所用的數據分析軟體

#### OriginLab

此軟體是用於將各種數據進行繪圖(例如一般線圖、標準差折線圖)並美化，使各個圖形統一以便於討論。實驗中關於硬度曲線、拉伸曲線、XRD 圖譜、DSC 曲線皆是由 OriginLab 所繪製。

#### TSL OIM Analysis

此軟體可用以解析 EBSD 的菊池圖譜(Kikuchi pattern)，並得到掃描區域內的晶界、晶粒方位、織構、應變等資訊。在本研究中大面積的相分布鑑定皆是仰賴此軟體分析，除此之外，同一晶粒或各階層結構的晶體方位資訊也可透過軟體轉換為極圖(Pole figure)，用以判斷沃斯田鐵與麻田散鐵間的方位關係或麻田散鐵階層結構的組織形貌。

#### DigitalMicrograph

在 TEM 中拍攝的影像與繞射圖必須藉由此軟體進行分析或最佳化。軟體可計算繞射圖中任意區域的線段長度或兩線段夾角，對於晶體結構的鑑定而言不可或缺，當拍攝品質不佳也可調整對比度與亮度使影像效果稍微改善。對於高解析度影像(High resolution image)，亦可進行快速傅立葉轉換(Fast Fourier transform, FFT)，在微觀結構分析上更為準確。



## 第四章 結果與討論



### 4.1 HR 材微結構觀察

以下對 HR 材之微結構進行討論

#### 4.1.1 金相

鑄錠首先會先後進行均質化和熱軋後才會產出 HR 材，圖 4.1.1 為 HR 材橫切面(垂直熱軋方向)與縱切面(平行熱軋方向)的金相，可以觀察到晶粒因熱軋而呈現類似柱狀晶的結構，將橫切面以截距法測量晶粒大小則可計算出尺寸約落在  $10\mu\text{m}$ ，熱軋亦會破壞鑄錠的  $\delta$  肥粒鐵網狀結構而使其成為不連續的條狀結構。HR 材中的  $\text{AlN}$  尺寸較大( $5\sim 8\mu\text{m}$ )，因此可以在金相中觀察到，由此可知，單純在材料中添加較多的鋁和氮元素並無法產生顯著的晶粒細化效果。

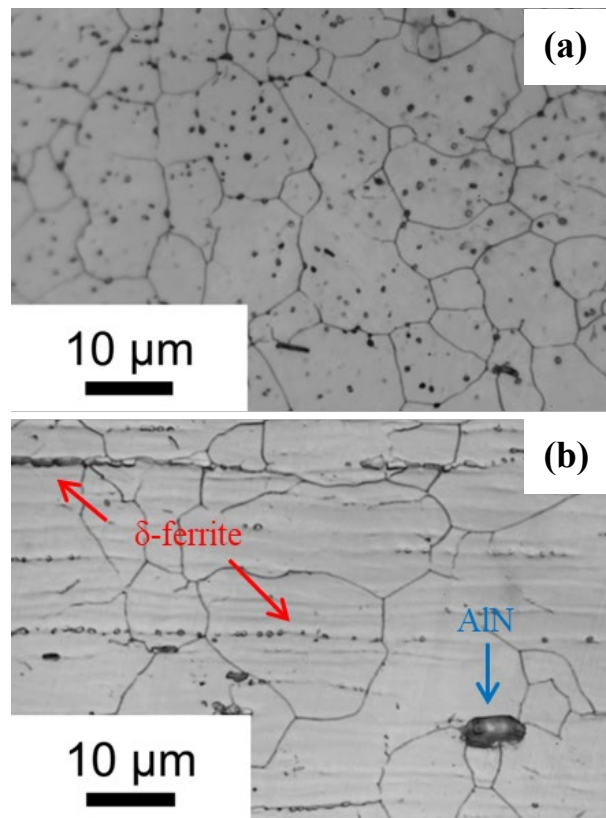


圖 4.1.1、HR 材(a)橫切面(b)縱切面之金相

## 4.1.2 EBSD 相鑑定與 KAM 分析

將 HR 材進行 EBSD 相鑑定後可發現材料中約含有 40% 麻田散鐵，如圖 4.1.2 與圖 4.1.3 所示，單就以沃斯田鐵的形貌而言，沃斯田鐵呈現大塊且較為方正的結構，這可能是因為熱軋後的空冷冷速較慢，而使沃斯田鐵的成核點不會廣泛的出現在基地內，相變主要會是以已形成的麻田散鐵成長為主。在縱切面上也可以觀察到由熱軋所帶來的兩相交替結構，顯示 HR 材並非組織均勻的材料。對於麻田散鐵，其組織明顯較粗而少有較細緻的階層結構，麻田散鐵的強度主要仰賴於包體與塊體的尺寸，因此即使已有 40% 的麻田散鐵，對於材料整體強度卻不會有較佳的貢獻。

通常在分析麻田散鐵時也會連同其內部含有的缺陷密度(如差排密度)一起討論，而 KAM 可以定性且直觀的初步分析這項特性，其主要表達的概念就是材料中的應變與缺陷密度。將圖 4.1.3 的 EBSD 轉換為 KAM 後並扣除沃斯田鐵區域後即可得圖 4.1.4，右下角的圖例表示此像素相對鄰近區域的方位差角 (misorientation)，由藍色至紅色代表差角由小至大。因本研究的目標是討論沃斯田鐵相變為麻田散鐵時對於機械性質的變化，因此圖 4.1.4 只顯示麻田散鐵的 KAM 分布。由圖中可觀察到很大部分麻田散鐵的應變場都很小(呈現藍色)，代表這些區域並不含有大量缺陷，而這也跟上一段提到組織較粗有關係。當麻田散鐵的結構較粗且內部含有的缺陷較少，強度貢獻自然就不明顯，並反映在機械性質上。這會在機械性質的小節中一併討論。





圖 4.1.2 HR 材橫切面之 EBSD

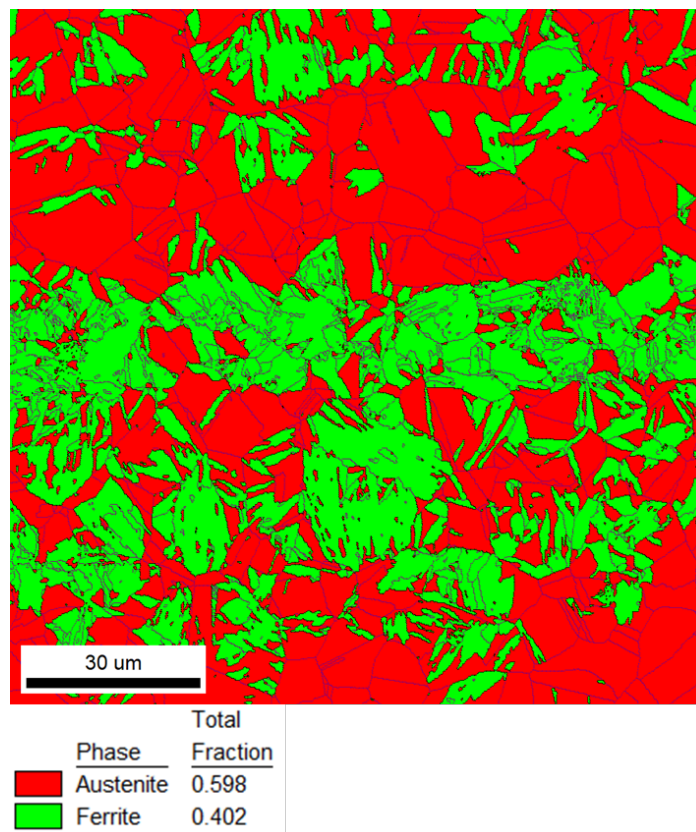


圖 4.1.3 HR 材縱切面之 EBSD

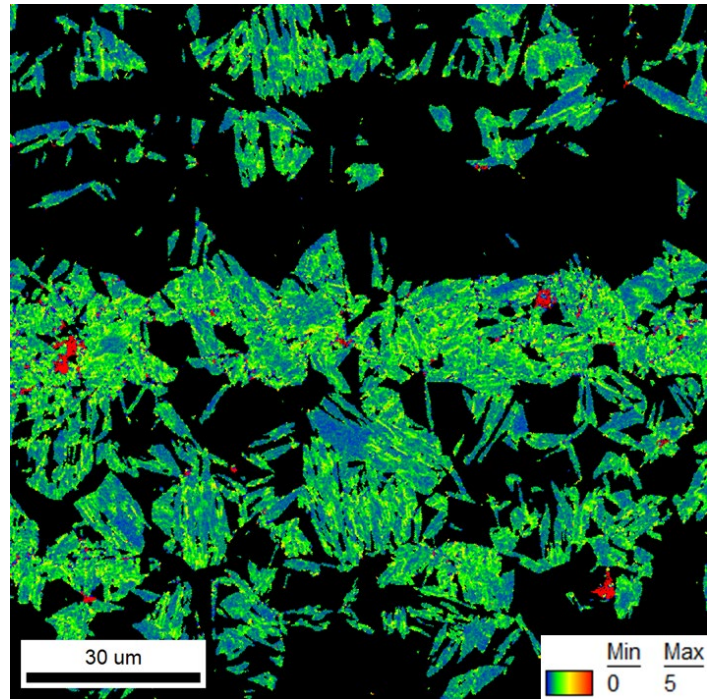
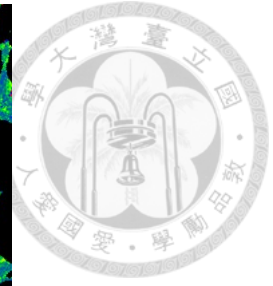


圖 4.1.4 HR 材縱切面之 KAM(扣除沃斯田鐵)

### 4.1.3 TEM 觀察

如同 EBSD 上所觀察到的，在 TEM 觀察下，沃斯田鐵普遍呈現較為方正的結構，而麻田散鐵的階層結構也不細緻，圖 4.1.5 與圖 4.1.6 分別代表 HR 材中典型的沃斯田鐵與麻田散鐵形貌。



圖 4.1.5、HR 材沃斯田鐵之 TEM 影像

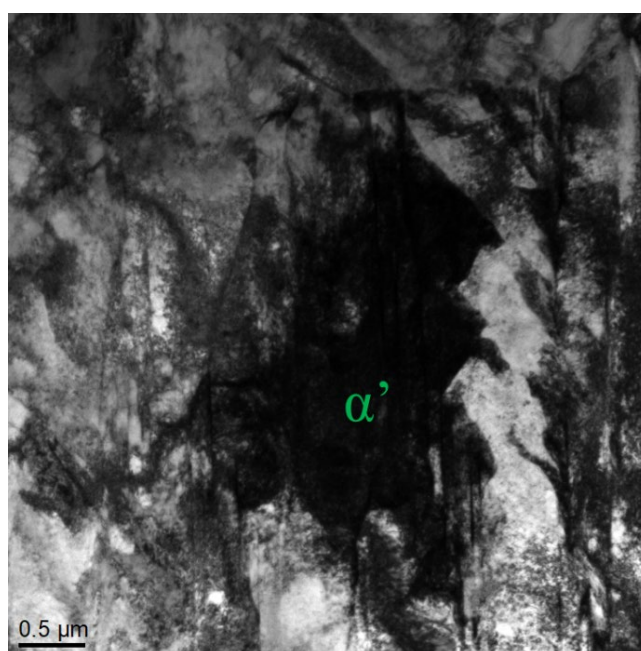


圖 4.1.6、HR 材麻田散鐵 TEM 影像

## 4.2 重複回火熱處理後之微結構觀察

以下對重複回火試樣之微結構進行討論

### 4.2.1 EBSD 相鑑定與 KAM 分析

當 HR 材進行第一道 760°C 回火後並冷卻至室溫後，可以觀察到材料內部的麻田散鐵比例已由 40% 大幅提升至約 90% (圖 4.2.1)，這是因為在 760°C 持溫中材料開始敏化，在敏化溫度範圍內 (約 400~800°C) 760°C 已經算很高溫，因此可以在短時間內在沃斯田鐵的晶界上析出大量  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 。當沃斯田鐵基地缺乏鉻與碳元素，則其熱穩定性會大幅下降，麻田散鐵更容易在冷卻過程中形成。如同前面介紹熱處理所提出的概念，多道回火相對於等時長的單道回火具有更優秀的麻田散鐵相變能力，當進行完第二道回火時已可得超過 95% 的麻田散鐵 (圖 4.2.2)，最後一道甚至接近 100% (圖 4.2.3)。

多道回火有一需要注意的特性，每一道回火都會軟化之前已生成的麻田散鐵，因空位的擴散與差排的回復會在高溫持溫下同時進行，因此半沃斯田鐵系不鏽鋼仍無法得到等同麻時效鋼 (Maraging steel) 的強度，因後者無須藉由繁複的熱處理即可得到近 100% 的麻田散鐵。

圖 4.2.4 為第三道回火後的 KAM 圖，多次的快速冷卻為材料帶來大量的熱應力，並且機械穩定所帶的差排也跟隨著相變而持續推進，因此相對於 HR 材，對於其應力場分布，可觀察到經由這些熱處理後 KAM 圖中低差角區域 (藍色部分) 大致上破碎平均分布於材料中，並且面積也下降。

當沃斯田鐵抵抗麻田散鐵相變的傾向愈嚴重，則麻田散鐵組織愈細，多道回火有效的結合機械穩定為沃斯田鐵強度帶來的效益，使得大部分的麻田散鐵可藉由較細的結構提供較佳的強度。



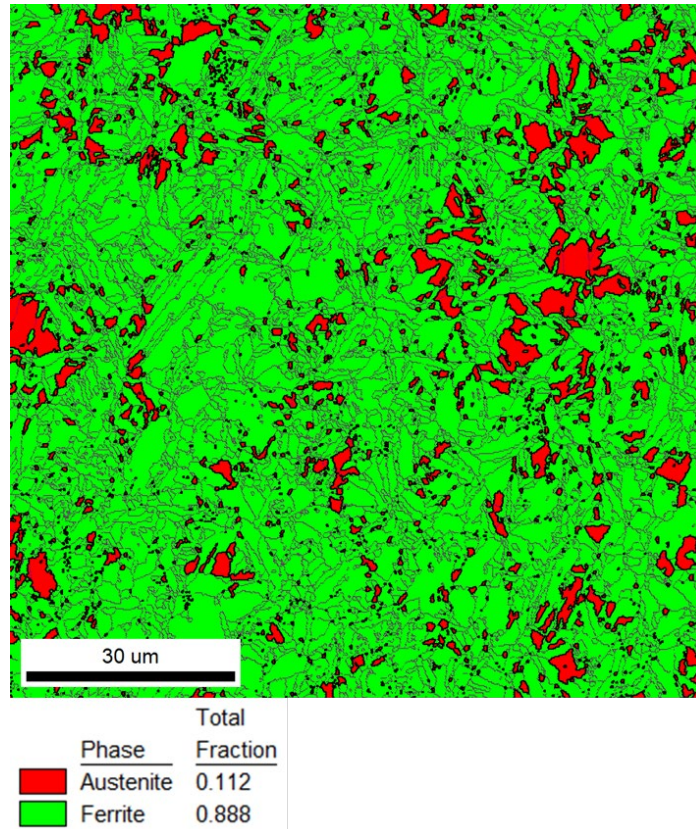


圖 4.2.1、第一道回火後之 EBSD

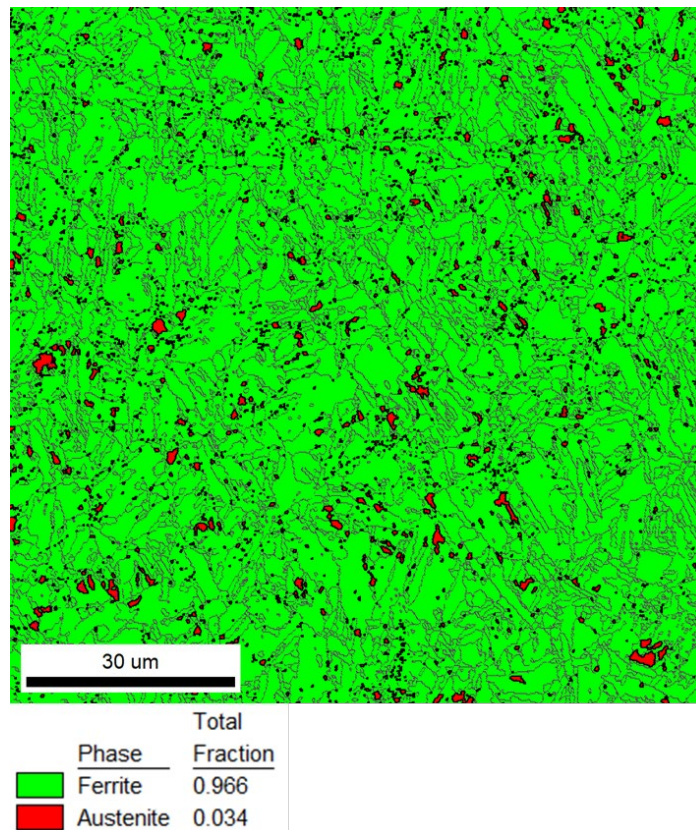


圖 4.2.2、第二道回火後之 EBSD

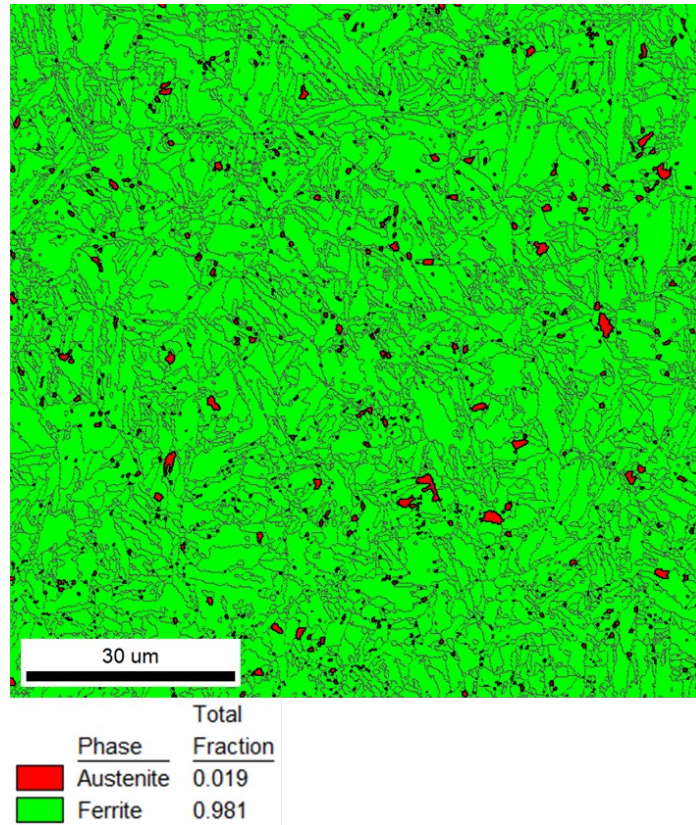


圖 4.2.3、第三道回火後之 EBSD

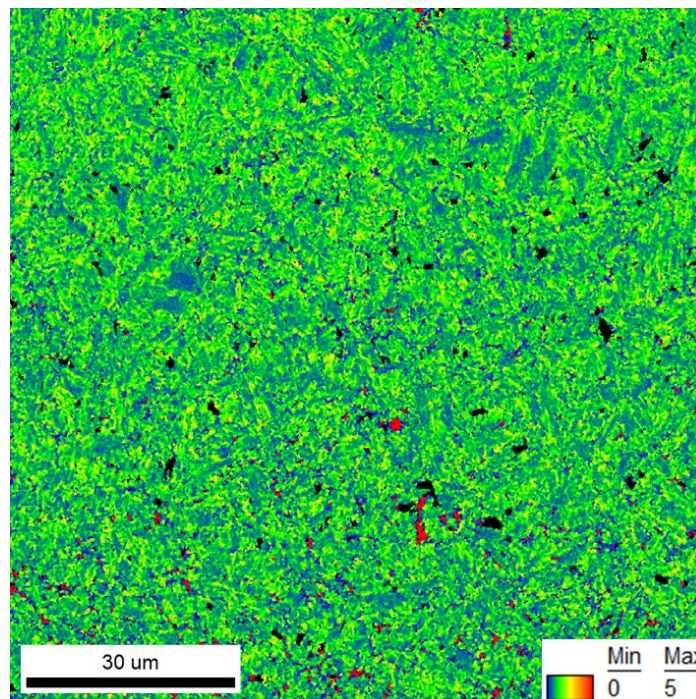


圖 4.2.4、第三道回火後之 KAM(扣除沃斯田鐵)

### 4.3 深冷處理後之微結構觀察

以下對深冷處理試樣之微結構進行討論



#### 4.3.1 DSC 分析

為了確認 17-7 不鏽鋼是否有等溫麻田散鐵相變行為，我們對其在 $-75^{\circ}\text{C}$ 進行 8 小時的 DSC 分析。當進行完  $955^{\circ}\text{C}$  熱處理並冷卻至室溫後，將其取樣為邊長 4cm 的立方體，並以  $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度冷卻至 $-75^{\circ}\text{C}$  持溫進行熱流的觀察，得到圖 4.3.1。在初始的降溫過程中熱流變化劇烈，無法得到有意義的資訊，因此圖中刪減降溫過程的曲線。通常相變態會在短時間內完成，在 DSC 曲線(若縱軸為熱流，橫軸為時間)中會呈現明顯放熱峰，但若為等溫相變，則會呈現類似於圖 4.3.1 的形狀。由圖中可觀察到持溫約 10 分鐘後就開始偵測到放熱流，顯示等溫相變已開始進行，並且穩定的維持超過 8 小時。

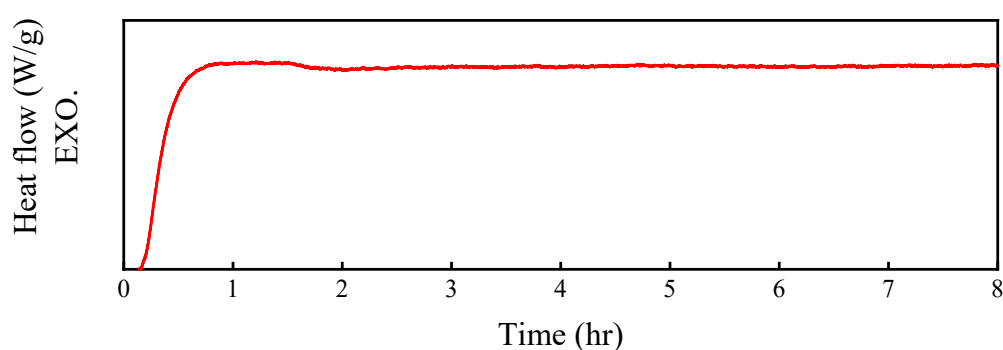


圖 4.3.1、深冷處理之 DSC 放熱曲線

#### 4.3.2 EBSD 相鑑定與 KAM 分析

HR 材最初的相比比例僅有 40%，若直接深冷處理可能也無法得到符合要求的相比比例，因此進行深冷處理前會先進行一道沃斯田鐵化熱處理，以較快的速度冷卻至室溫將可帶來更多的麻田散鐵。這道沃斯田鐵化熱處理必須避開肥粒鐵會產生的溫區，根據 Thermo-Calc 的模擬溫度要高於  $900^{\circ}\text{C}$ 。

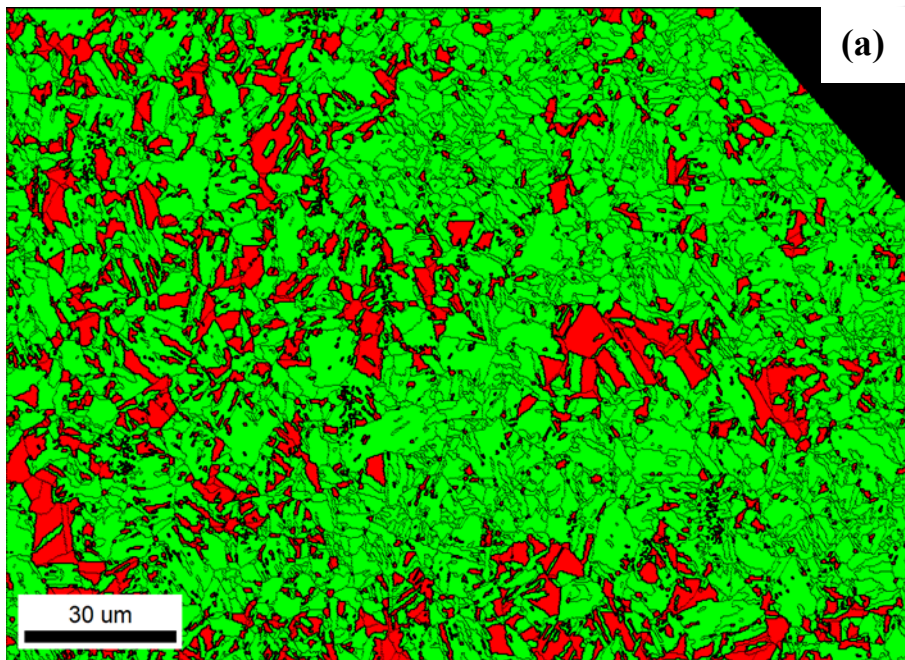
冷速對於麻田散鐵相比比例變化的影響也是需要考量的因素，因此本實驗在  $955^{\circ}\text{C}$  持溫 30 分鐘後，分別以  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、 $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的速度冷卻至室溫，最後再深冷處理。本實驗會採用定位分析以避免取樣造成的偏差，在冷卻後首先會先掃描一次 EBSD，輔以硬度壓痕定位，第二次的 EBSD 則會在深冷結束

後進行。圖 4.3.2 至圖 4.3.5 分別是以不同冷速冷卻至室溫，並深冷處理的定位 EBSD 定位分析，每張圖的右上角的部分黑色區域則是被硬度壓痕破壞的組織而裁切掉的區域。

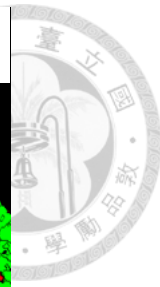
由結果可知，除了以  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$  冷卻至室溫後能產生 77% 的麻田散鐵，其他三種冷速都沒有產生高於 70% 的麻田散鐵，且大致呈現冷速愈高則麻田散鐵相比比例愈高的趨勢，這可能是因為較高的冷速能造成較大的剪切力。但另一點更重要的是，由於定位實驗程序複雜而無法大量產出，無法進行大量的對照，因此光從一次性的實驗我們無法得知些微的變化是否是因取樣而造成的誤差。8 小時的深冷處理約可再為各組試樣增加 10% 的麻田散鐵，整體而言深冷處理的效率不高。圖 4.3.7 整合了各冷速的實驗結果。

值得注意的是，深冷前後會對麻田散鐵的應變場產生變化。以冷速  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的組別為例，在圖 4.3.6 中可觀察到深冷前後的錯位角分布明顯不同，原先沃斯田鐵附近的低應變場在深冷處理後會提高應變場，亦即藍色區變為綠色區域。這也符合機械穩定的概念，麻田散鐵的擴張會使差排在界面上持續堆積，進而改變沃斯田鐵和麻田散鐵的整體應變場。

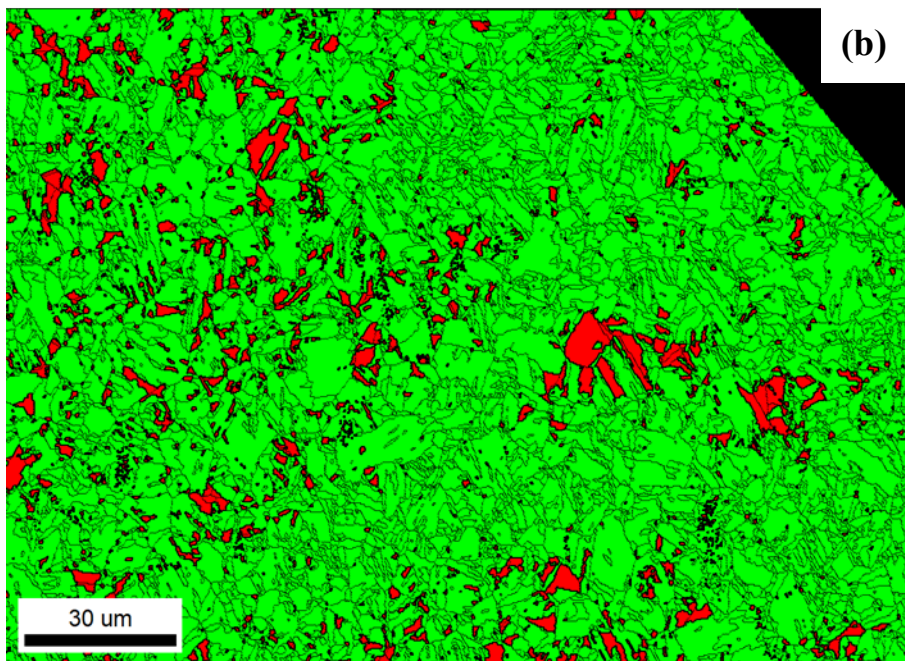




(a)



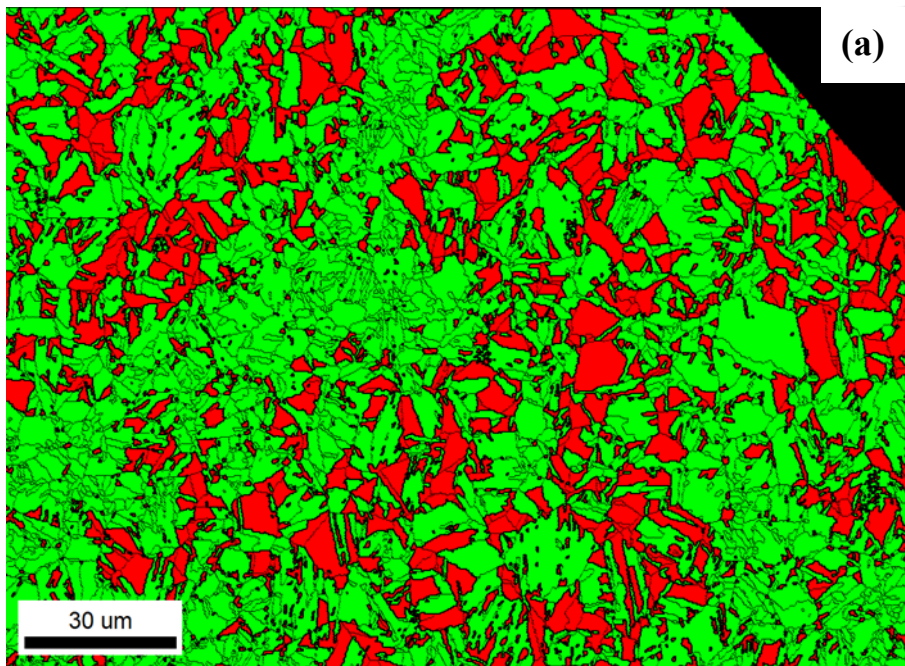
Phase	Total Fraction
<span style="color: red;">■</span> Austenite	0.194
<span style="color: green;">■</span> Ferrite	0.770



(b)

Phase	Total Fraction
<span style="color: red;">■</span> Austenite	0.082
<span style="color: green;">■</span> Ferrite	0.884

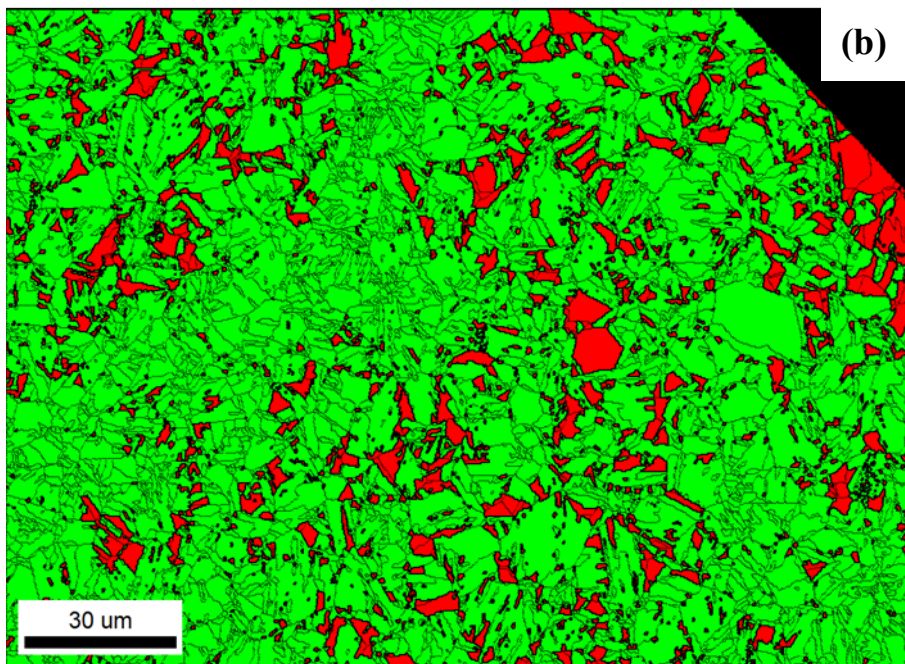
圖 4.3.2、(a)以 100°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD



(a)



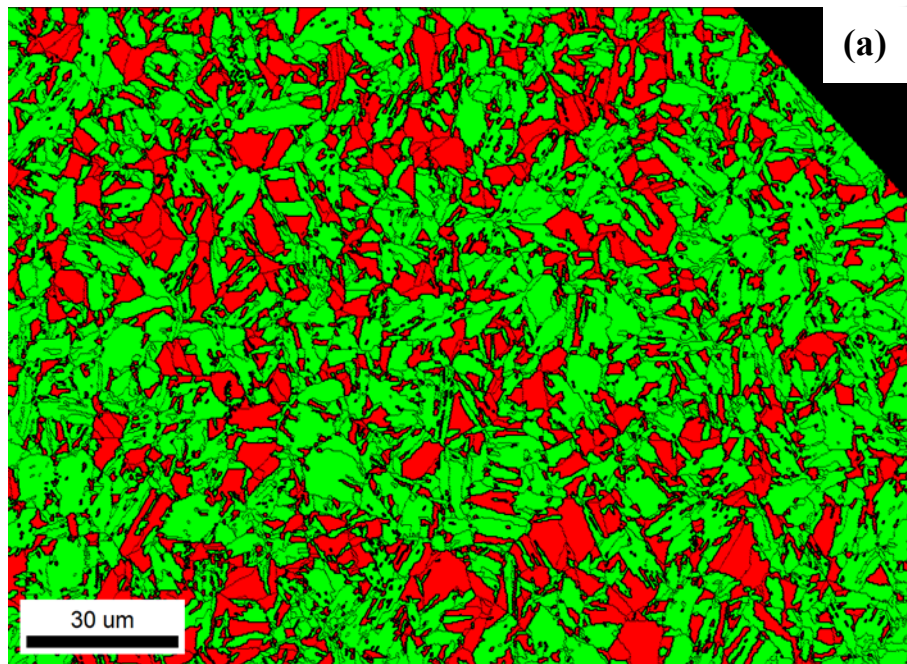
Phase	Total Fraction
Austenite	0.303
Ferrite	0.660



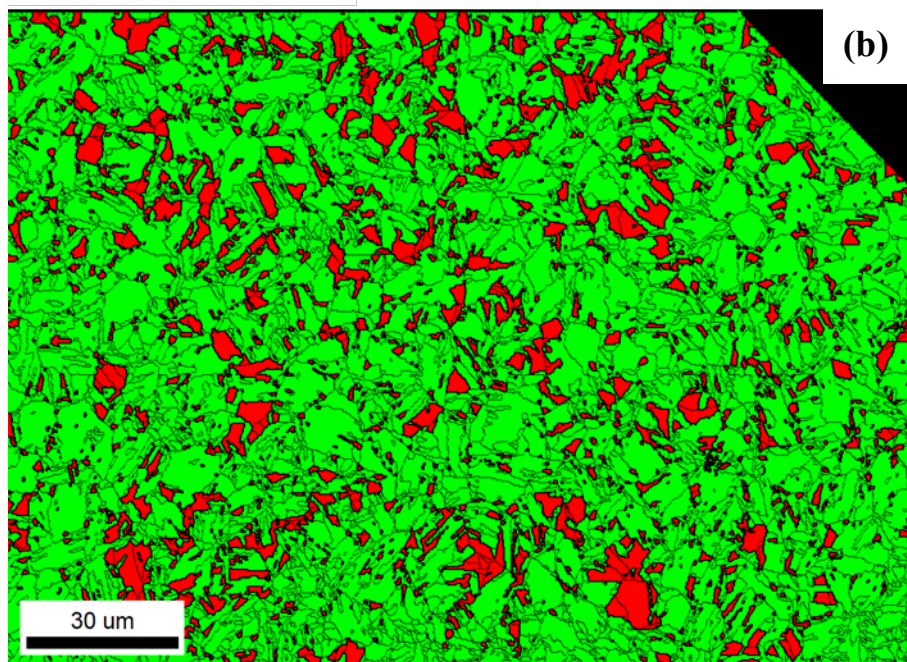
(b)

Phase	Total Fraction
Austenite	0.147
Ferrite	0.817

圖 4.3.3、(a)以 50°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD

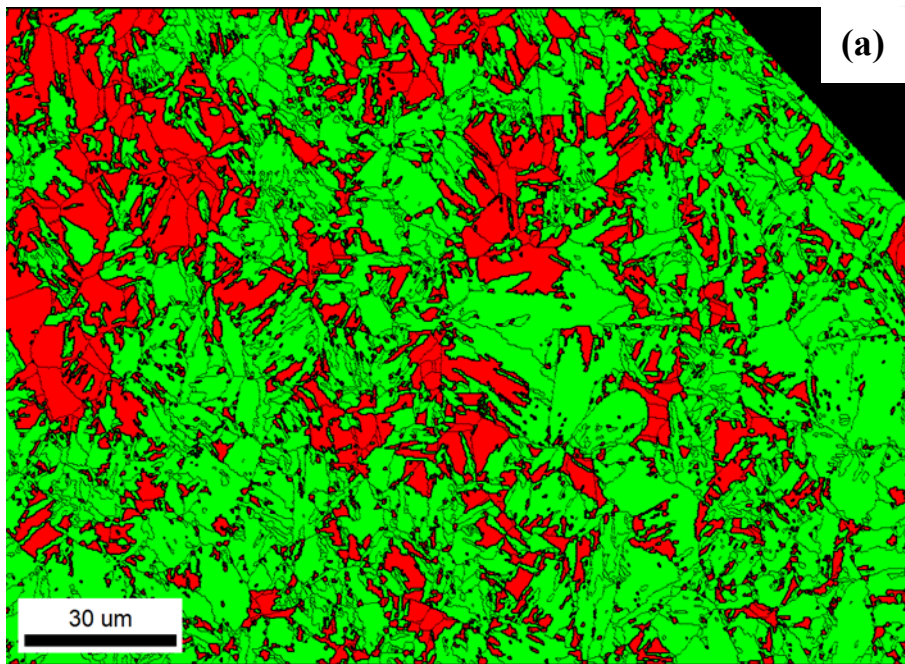


Phase	Total Fraction
Austenite	0.319
Ferrite	0.646



Phase	Total Fraction
Austenite	0.159
Ferrite	0.807

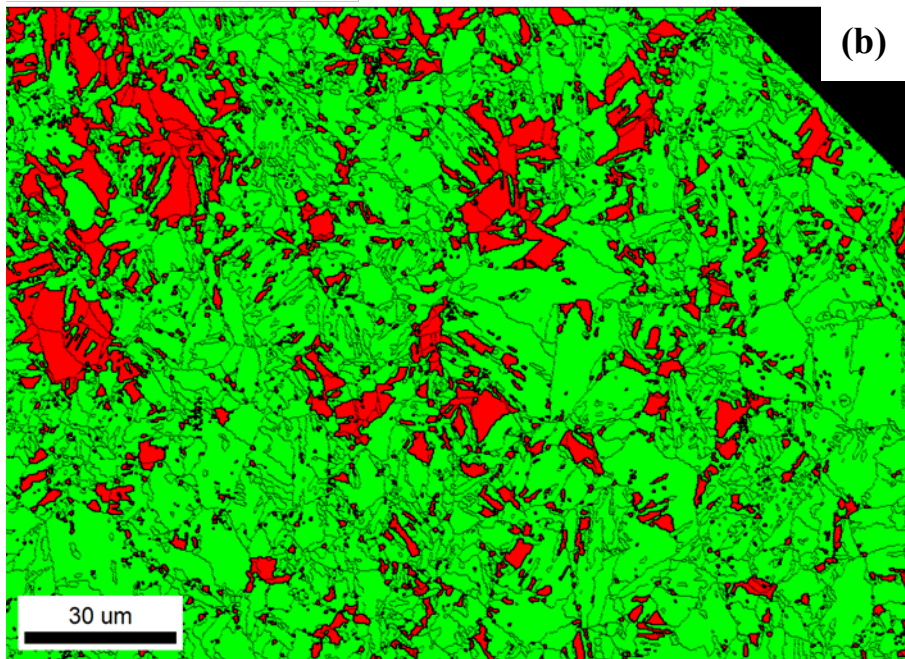
圖 4.3.4、(a)以 10°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD



(a)



Phase	Total Fraction
<span style="color: red;">■</span> Austenite	0.279
<span style="color: green;">■</span> Ferrite	0.683



(b)

Phase	Total Fraction
<span style="color: red;">■</span> Austenite	0.163
<span style="color: green;">■</span> Ferrite	0.806

圖 4.3.5、(a)以 5°C/s 冷卻至室溫(b)接著進行深冷處理之定位 EBSD

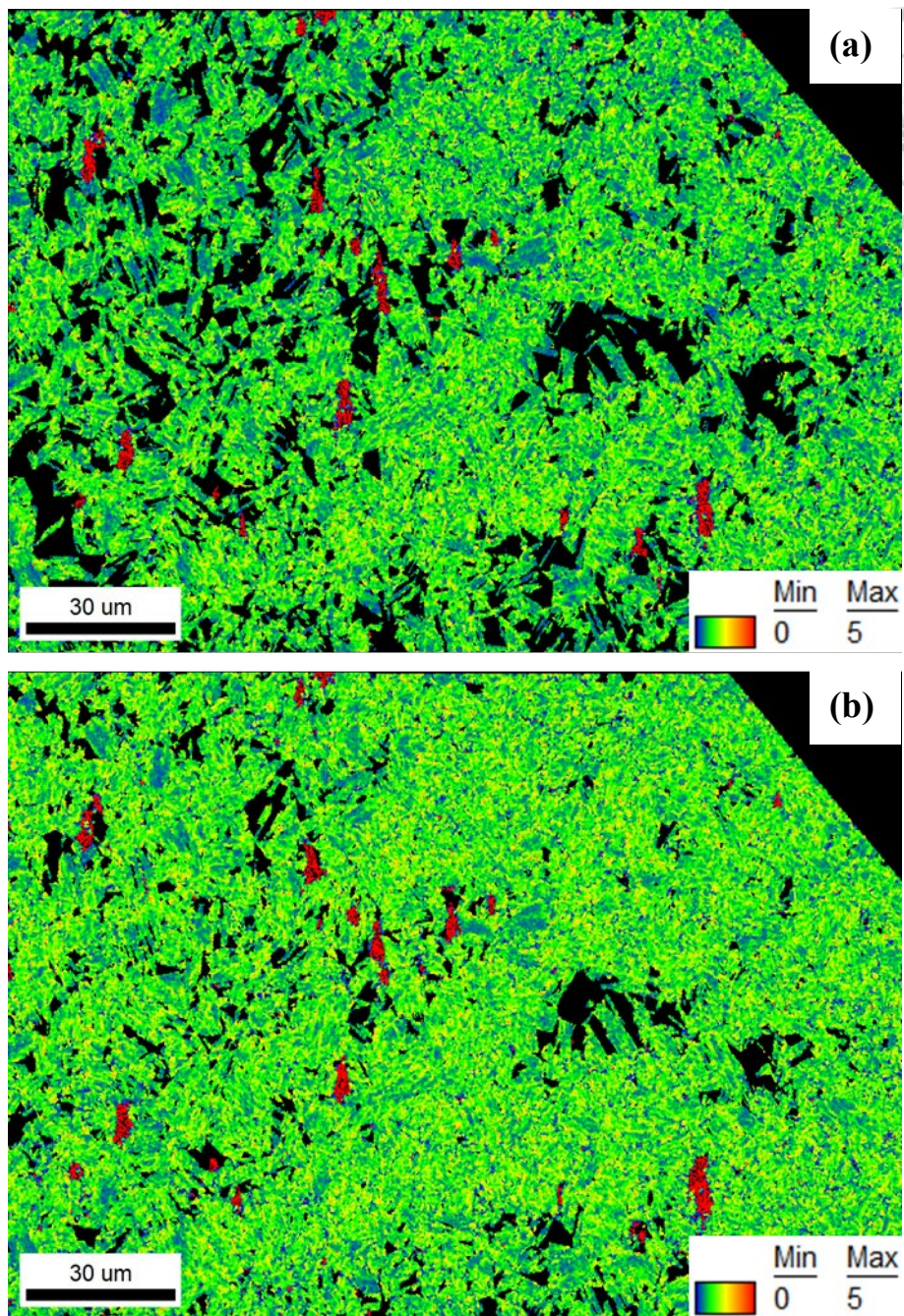


圖 4.3.6、(a)深冷前(b)深冷後之 KAM 對照(以 100°C/s 冷卻至室溫)

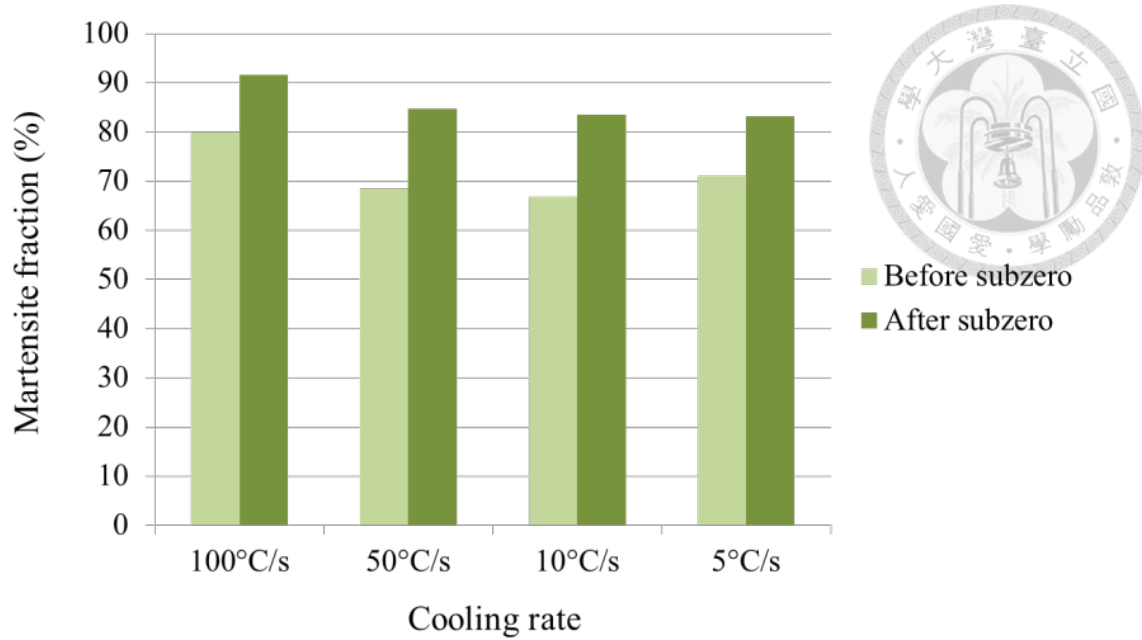


圖 4.3.7、不同冷速試樣在深冷處理前後的相比比例比較

### 4.3.3 TEM 觀察

圖 4.3.8 為深冷試樣的 TEM 影像。根據在 HR 材所觀察到的組織結構，我們可合理推測圖中的沃斯田鐵原本應具有類似梯形的形貌，但在深冷處理後新生成的麻田散鐵分割了母相，因而造成較為破碎的結構。圖 4.3.9 為圖 4.3.8 之對應區域的繞射圖譜。

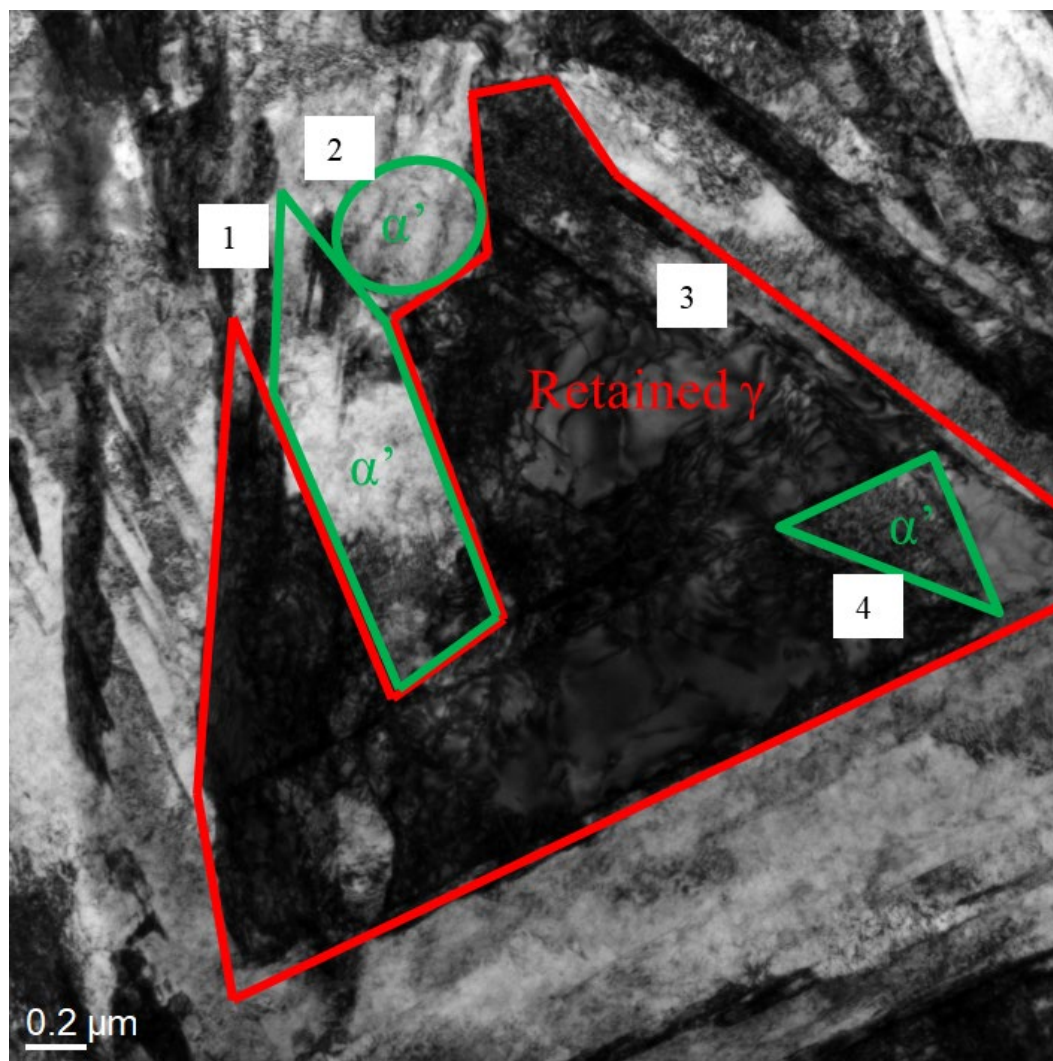


圖 4.3.8、深冷處理後之 TEM 影像

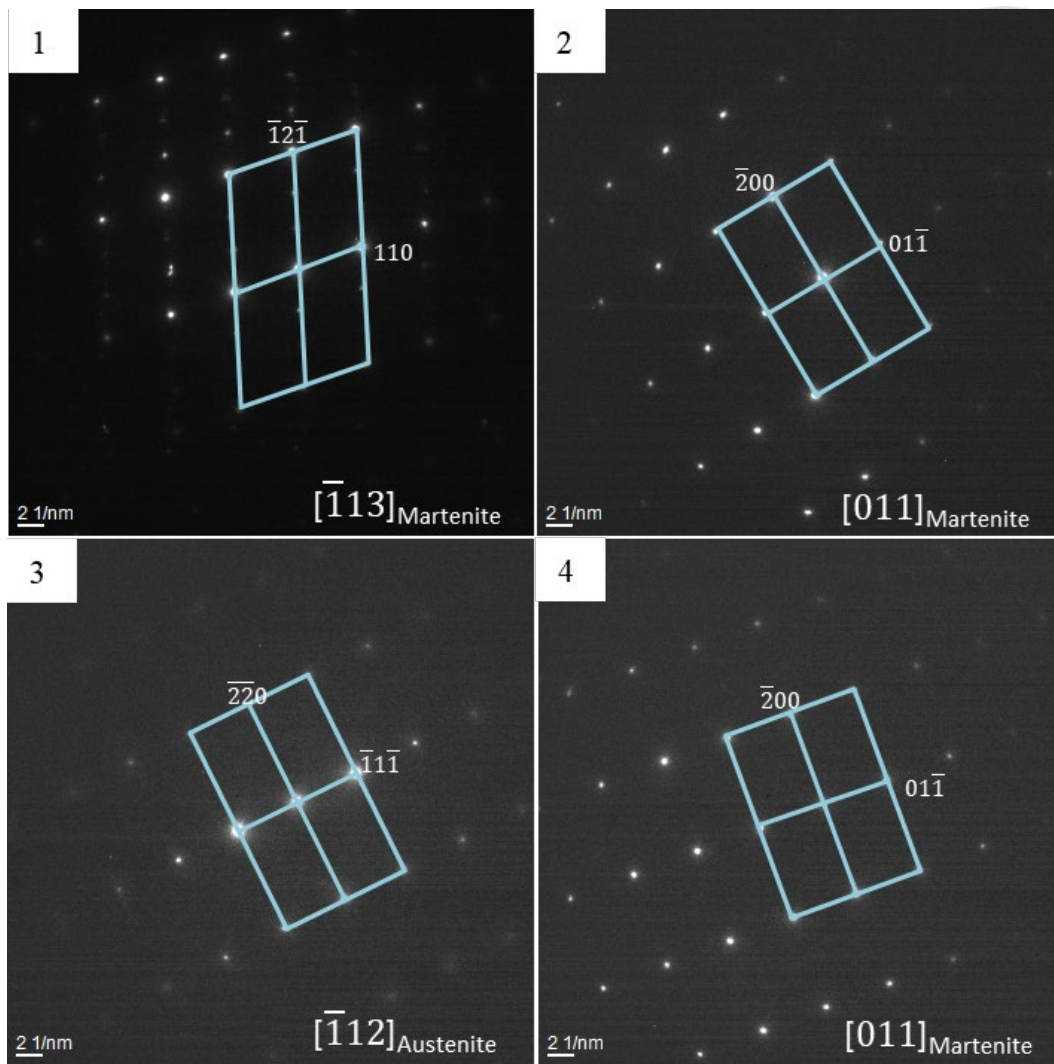


圖 4.3.9、對應繞射圖譜





## 4.4 冷抽材微結構觀察

以下分別對冷抽材之微結構進行討論

### 4.4.1 金相

圖 4.4.1 與圖 4.4.2 分別為 HR 材經 40%與 60%冷抽之金相，可觀察到晶粒隨著冷抽程度愈高，愈會呈現拉長的結構，也會影響到材料的等向性(Isotropy)，使其機械性質(如硬度)表現在橫截面與縱截面有些微的差異。而圖中廣泛分布的大部分黑點就是  $\delta$  肥粒鐵，橫截面的收縮使得其密度看起來較 HR 材高。

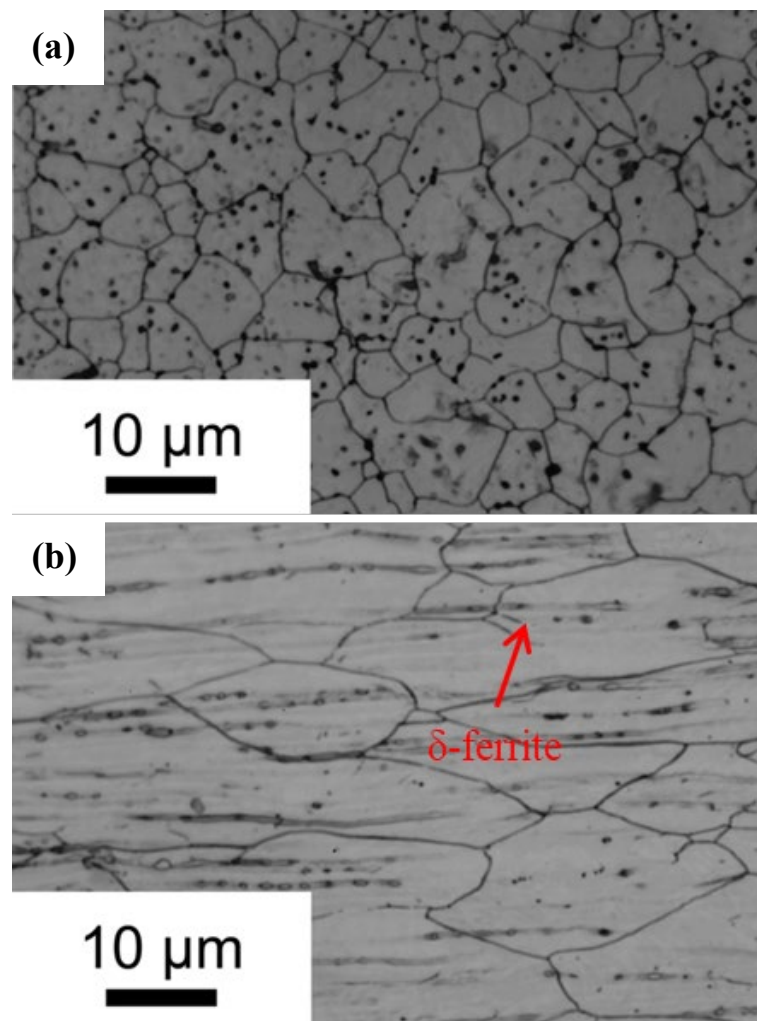


圖 4.4.1、經 40%冷抽後之(a)橫切面(b)縱切面金相

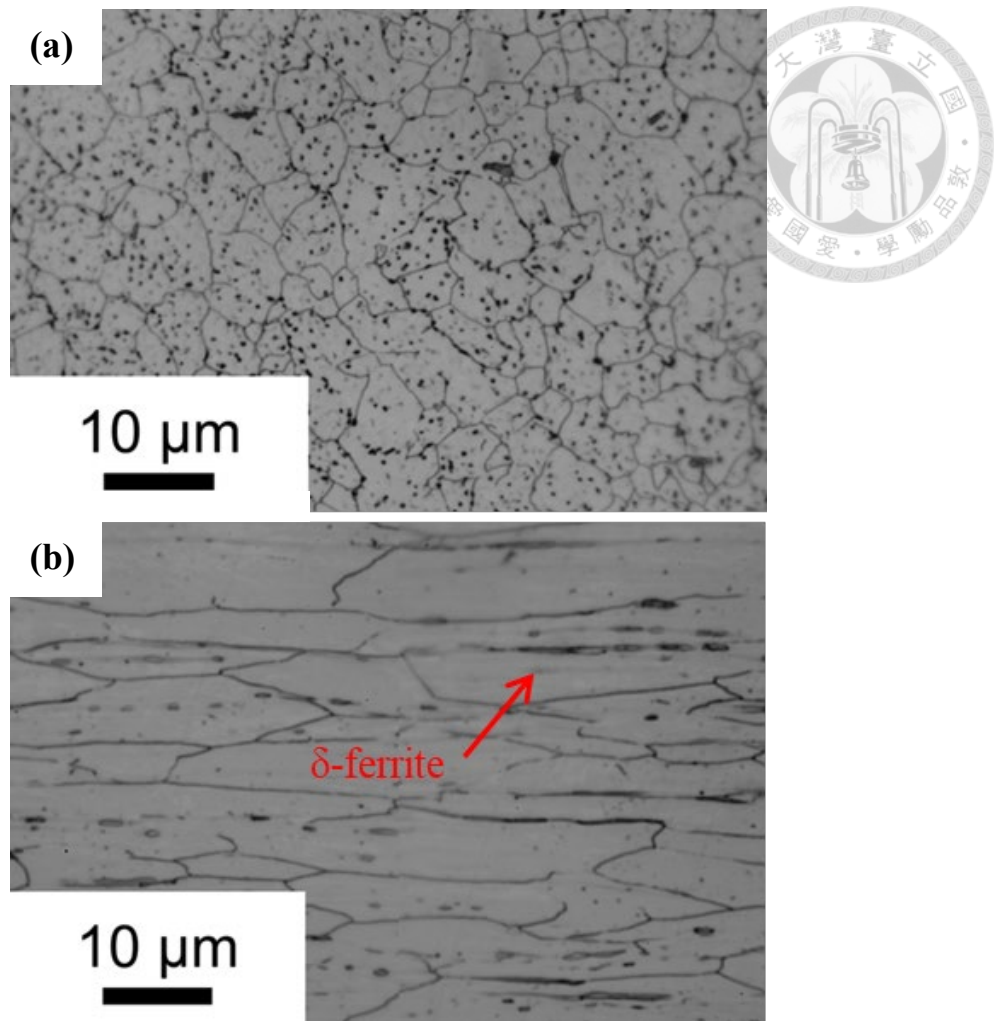


圖 4.4.2、經 60%冷抽後之橫截面(a)橫切面(b)縱切面金相

#### 4.4.2 XRD 分析

觀察冷抽材的微觀結構前，必須先確認其應變誘發塑性的相變機制是否牽涉到中間相  $\epsilon$  麻田散鐵的生成，而 XRD 是較方便的鑑定方式。 $\epsilon$  麻田散鐵為 HCP 結構，而在圖 4.4.3 並未發現 HCP 的繞射峰(以綠色箭頭表示)，因此我們可初步判斷在這之中應該不存在著  $\epsilon$  麻田散鐵。但 XRD 分析中，比例愈低的相其貢獻的繞射強度也會越低，繞射峰也就不明顯，因此另一種可能是在此材料中含有極小比例的  $\epsilon$  麻田散鐵，而這必須藉由 TEM 進行更進一步的觀察。

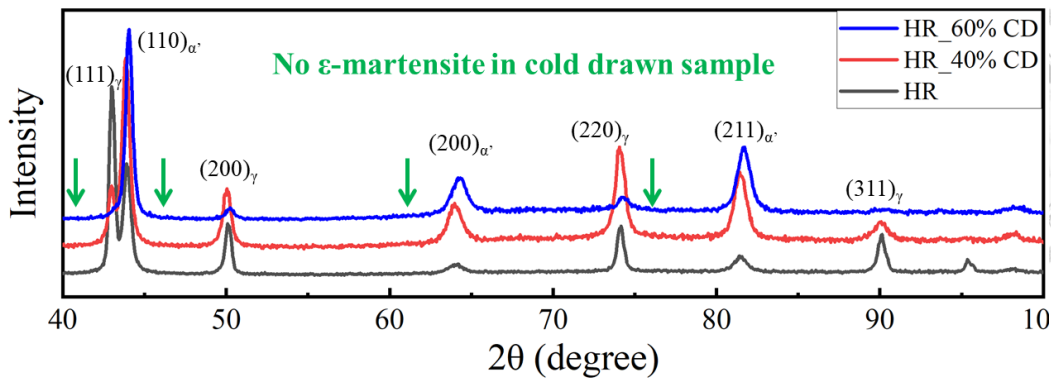


圖 4.4.3、HR 材與冷抽材之 XRD 圖譜

### 4.4.3 TEM 觀察

冷抽過程中力的作用相對於單純的拉伸複雜得多，前者包含雙軸相的壓縮應力與單軸相的拉伸應力；後者只包含單軸相的拉伸應力。在冷抽中，壓縮應力是支配變形行為的主要作用力，材料可進行大量的變形而不會破壞，因此基於冷抽的多種應變模式與大量的形變，可以預期相較於單純拉伸，其會產生出更全面且更複雜的變形行為。

當沃斯田鐵相受到大於降伏應力的複雜作用力，晶粒會稍微偏轉至容易啟動滑移系統的方位，這時某一滑移系統會承受最大剪切力而開始滑移。而當應力增大，晶粒的偏轉會使更多滑移系統達到臨界剪應力而開始滑移，多重滑移 (Multiple slip) 就會開始。在 FCC 結構中，差排的滑移並非是以全差排進行滑移，這不論在熱力學上或動力學上都是能量較大的途徑，而是會分解為肖克力部分差排並且圍著一個內疊差，並且影響疊差平衡寬度的因素即為疊差能，愈高的疊差能會使平衡寬度愈小。當大量的滑移系統在沃斯田鐵內啟動，剪切帶就會在微觀的觀察下清晰可見，而這些剪切帶的內部就是由大量的疊差堆疊而構成。

FCC 內不同的滑移系統間會有特定的角度，這也使得沃斯田鐵的剪切帶在 TEM 觀察下會呈現 V 字型，在同一晶粒下，這些 V 字型都會有固定角度，如圖 4.4.4 與圖 4.4.5。同一方向的剪切帶是由多個滑移面構成，因此微觀下會呈現多條平行線。而由平行線所隔開的結構通常會有相同的晶帶軸，因為應力只會使整顆晶粒偏轉，而不會使滑移面兩邊的結構錯開太大的角度。如前所述，剪切帶中的大量疊差具有較高的自由能，是雙晶與麻田散鐵的最佳成核點，藉由大量疊差

的規則排列，雙晶或  $\varepsilon$  麻田散鐵因而形成。在 TEM 的觀察下，我們並沒發現  $\varepsilon$  麻田散鐵的存在，但在剪切帶中可以發現到奈米雙晶或應變誘發麻田散鐵。

圖 4.4.6(b)(c)顯示奈米雙晶存在於沃斯田鐵內，當我們將黃色箭頭標示位置的其中一處放大並以再次拍攝，就可得到圖 4.4.7 的高解析影像，此雙晶的上層與下層具有不同厚度顯示出其還在發展階段。若以較低倍率(圖 4.4.6(a))觀察，則會發現有多條雙晶延伸至麻田散鐵內部，因此我們可以合理推論，圖中標示的麻田散鐵前身是經過變形的沃斯田鐵，而這些雙晶很可能就是麻田散鐵的成核位置，擴展後的麻田散鐵中間夾著機械穩定的細長沃斯田鐵。圖 4.4.8 是另一個沃斯田鐵雙晶誘發塑性的例子。

剪切帶也可能呈現沃斯田鐵與誘發麻田散鐵的交替結構。麻田散鐵會傾向在高應力場與高缺陷密度的區域形成，因此剪切帶上有利其成核成長，並產生兩相的交替結構，而隨著應力增大，麻田散鐵也會向兩側擴張擠壓沃斯田鐵的空間，最後留下細長狀的高機械穩定沃斯田鐵。板條狀麻田散鐵而與母相的方位關係理論上是為 K-S OR，但實際上因應力的作用，此方位關係可能會偏移一個角度，甚至是變為 N-W OR，但大部分的情況是介於兩者之間。圖 4.4.9 與圖 4.4.11 的兩相方位關係較接近於 K-S OR(圖 4.4.11 必須利用晶體結構學的方式才可計算出方位關係)，而圖 4.4.10 則較接近 N-W OR。

麻田散鐵的變形也是必須探討的重點，局部區域的麻田散鐵可能是原本就存在的，也有可能是由沃斯田鐵變形後產生的。最直接的判斷方式為觀察附近是否有 V 字型的輪廓，V 字型是沃斯田鐵相特有的變形組織，因此若出現這種組織則很大機率其前身為沃斯田鐵。這些麻田散鐵在變形後會有更加破碎的形貌，部分的板條麻田散鐵甚至會從中切割為兩部分，如圖 4.4.13。

圖 4.4.4 至圖 4.4.15 分別為冷抽材內所觀察到的各種組織。

沃斯田鐵變形組織

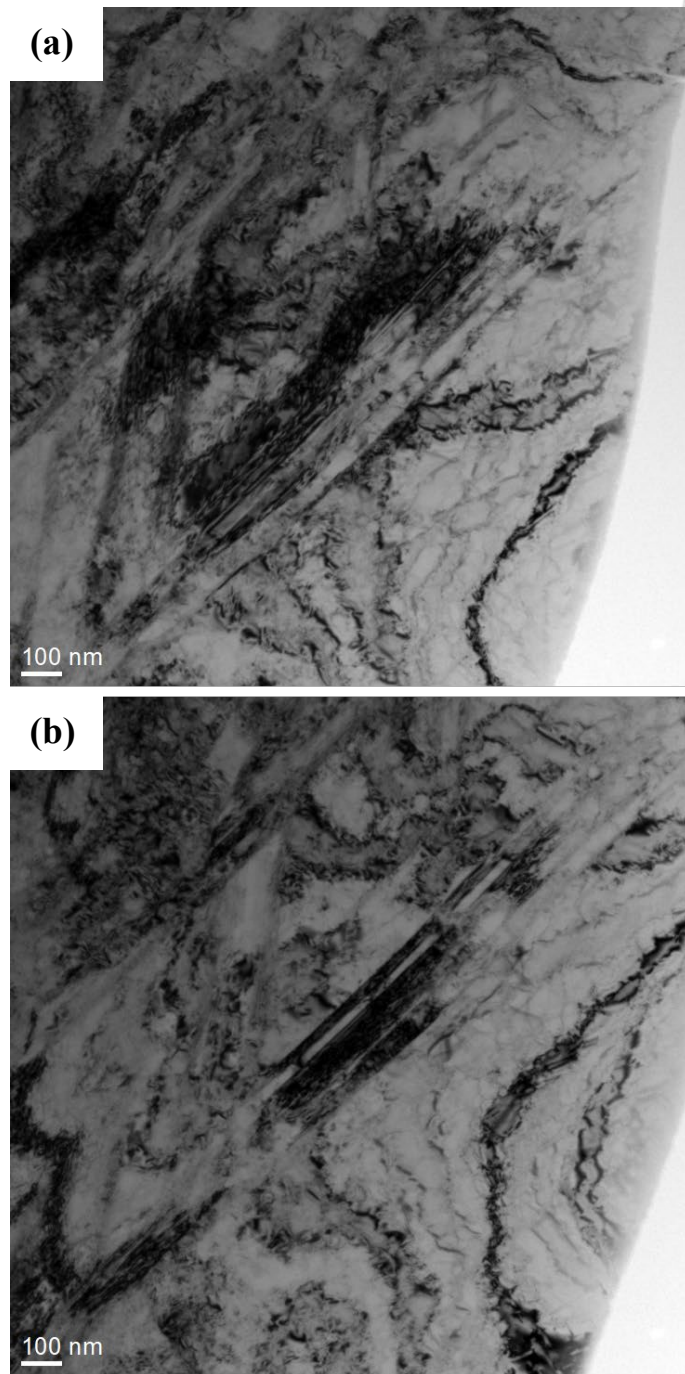


圖 4.4.4、沃斯田鐵變形組織，(a)(b)分別是以不同角度(相差很小)拍攝的影像

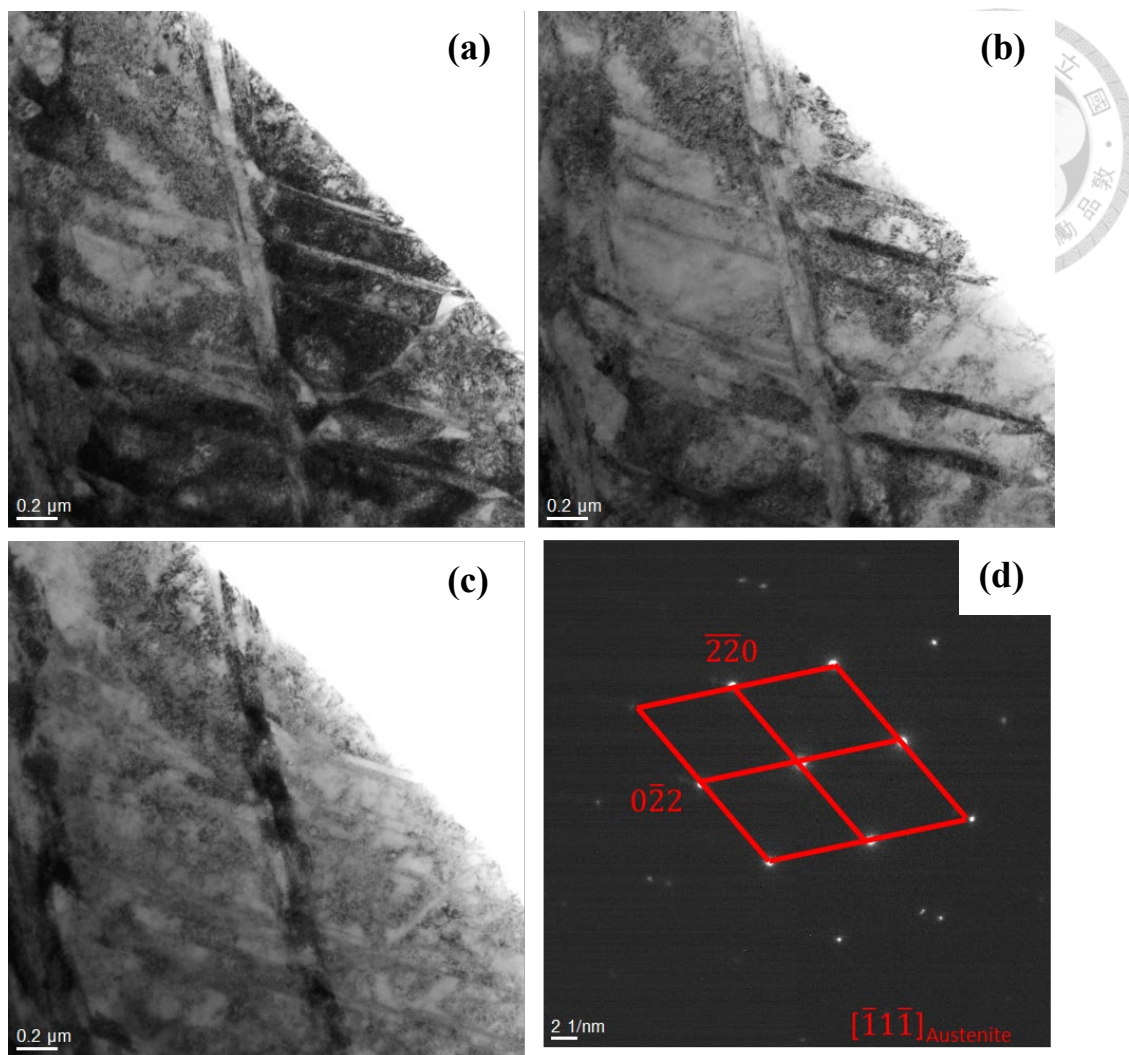


圖 4.4.5、沃斯田鐵變形組織，  
 (a)(b)(c)分別是以不同角度(相差很小)拍攝的影像(d)繞射圖

雙晶誘發塑性

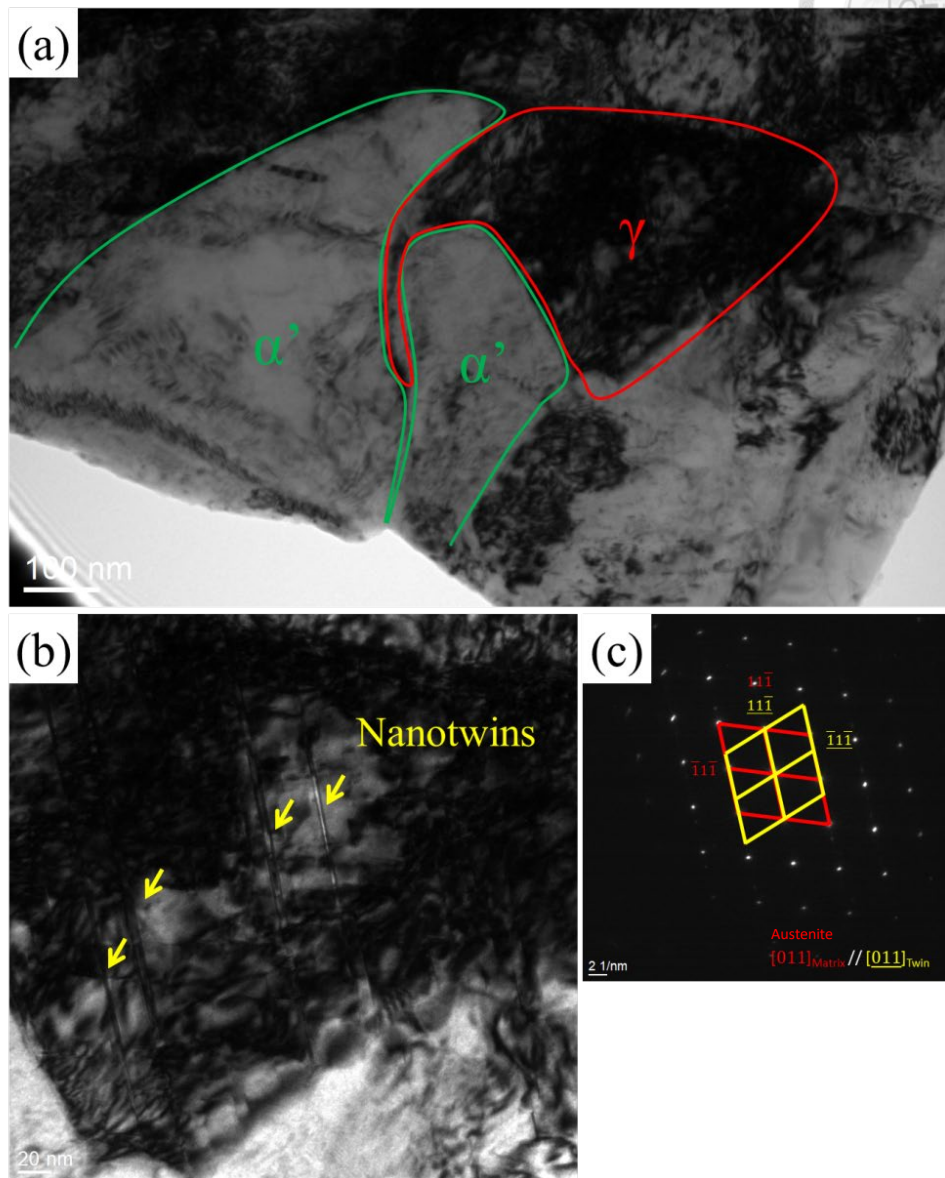


圖 4.4.6、沃斯田鐵中的雙晶誘發塑性，(a)低倍率(b)高倍率影像及(c)繞射圖

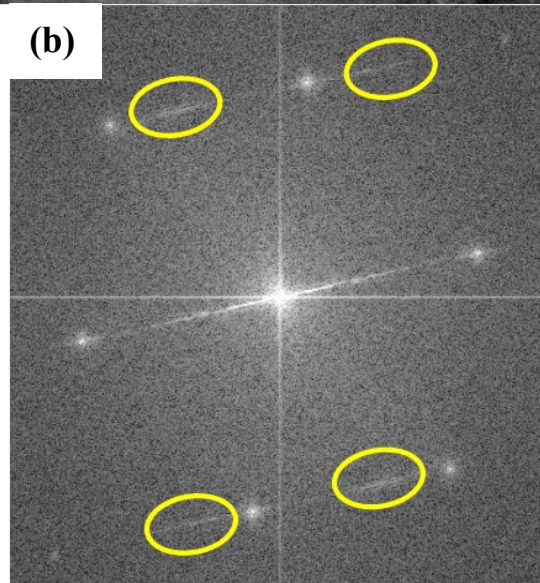
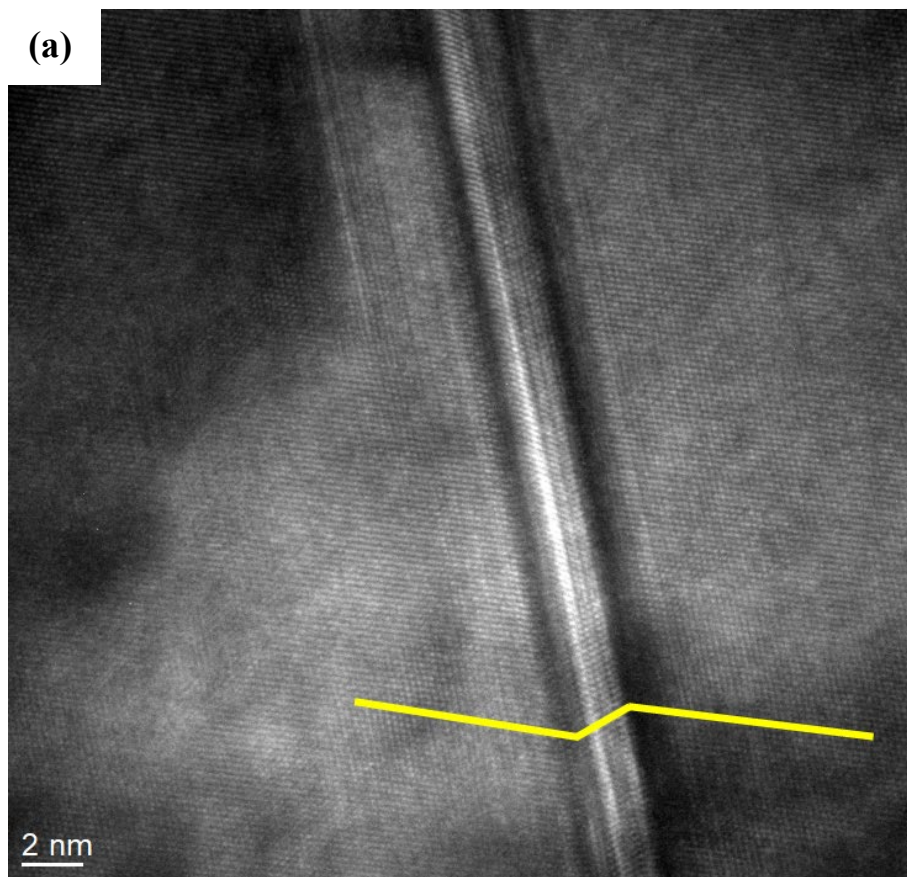


圖 4.4.7、奈米雙晶之(a)高解析影像，標線有助判別雙晶與母晶的關係  
(b)快速傅立葉轉換繞射圖，雙晶繞射點以黃圈標註



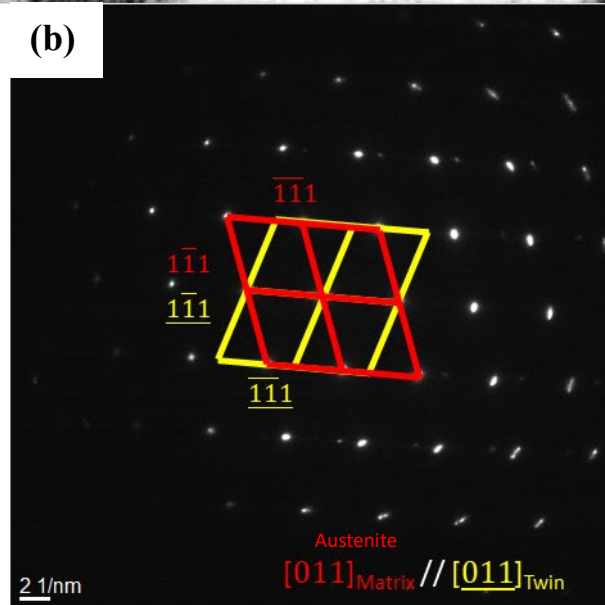
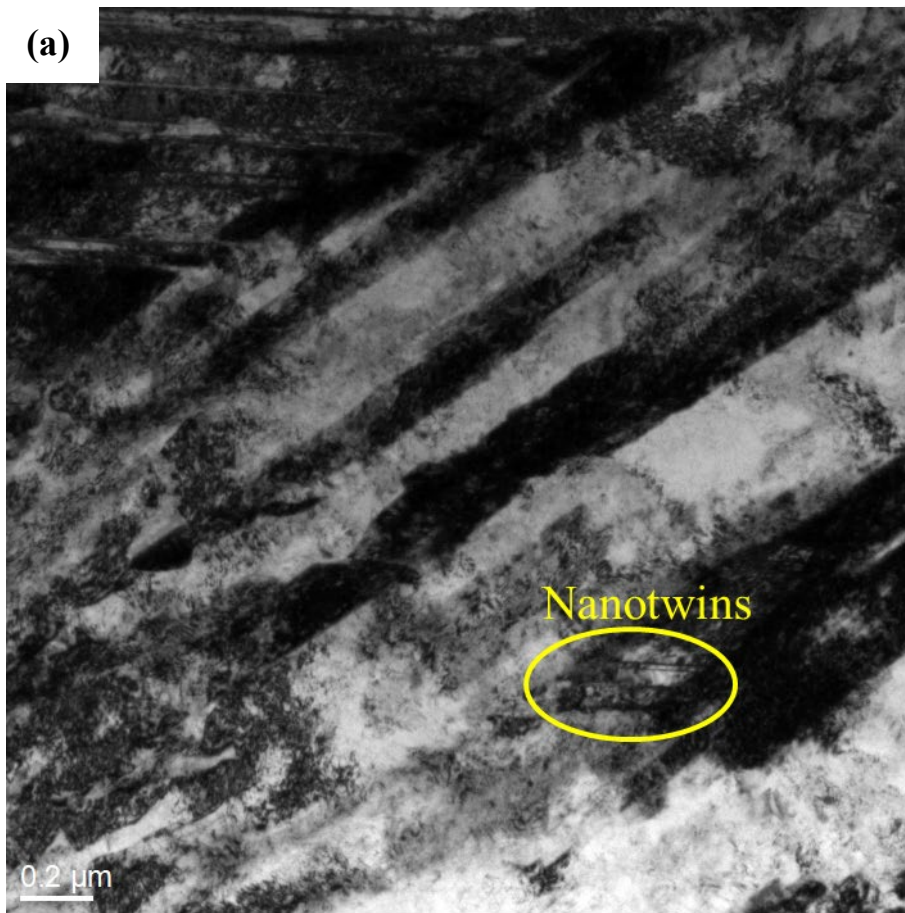


圖 4.4.8、沃斯田鐵中的雙晶誘發塑性，(a)影像(b)繞射圖

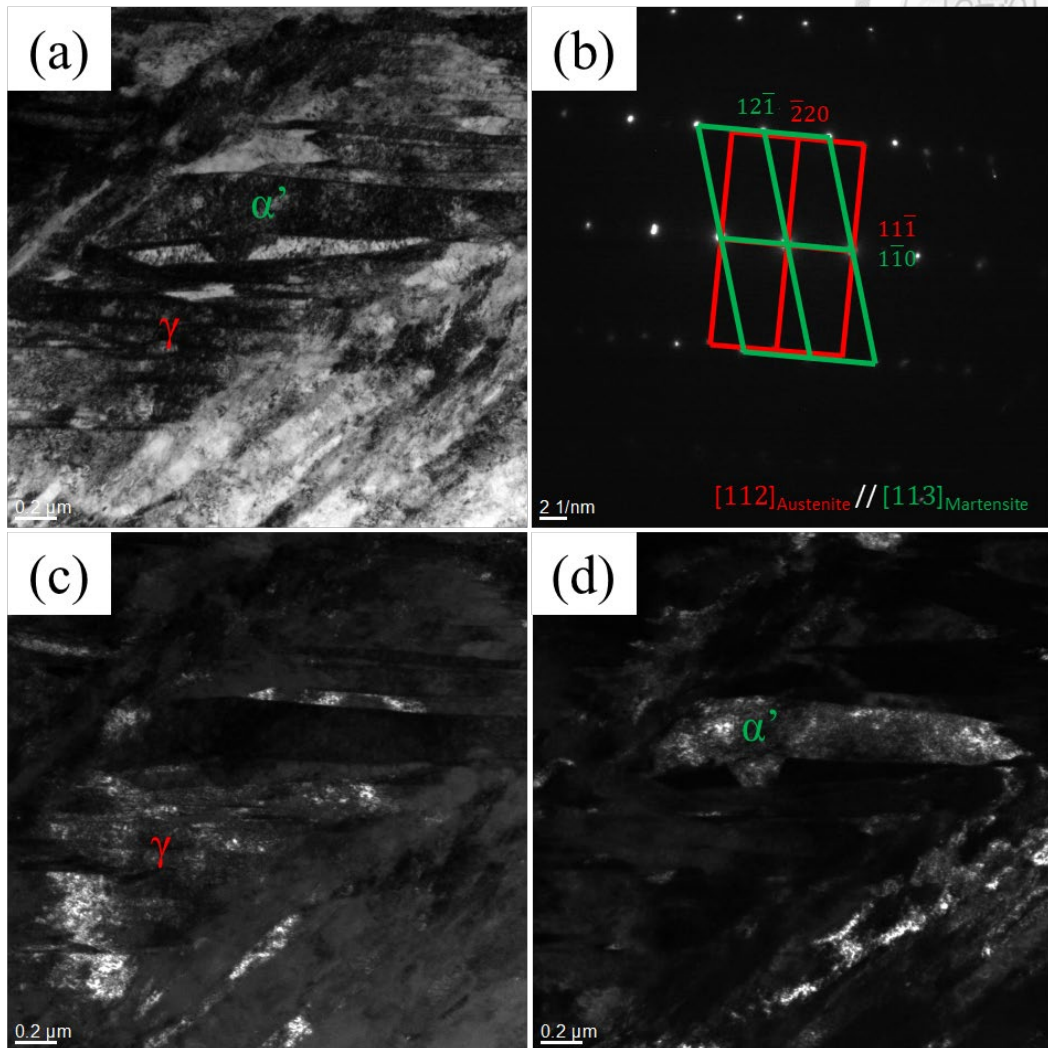


圖 4.4.9、應變誘發塑性之交替結構，  
(a)明場像(b)繞射圖(c)  $\gamma$  暗場像(d)  $\alpha'$ 暗場像

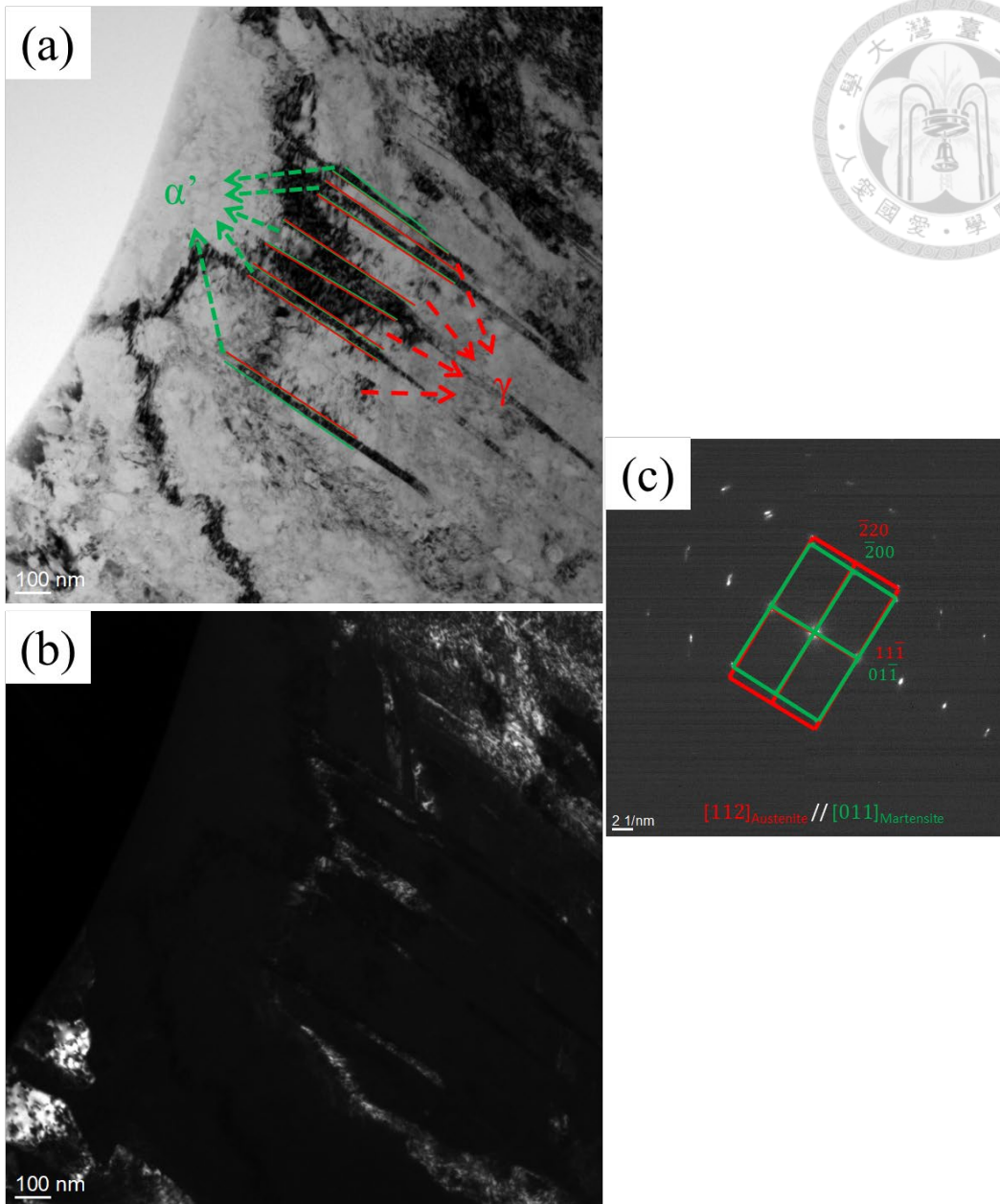


圖 4.4.10、應變誘發塑性之交替結構，(a)明場像(b)暗場像(c)繞射圖

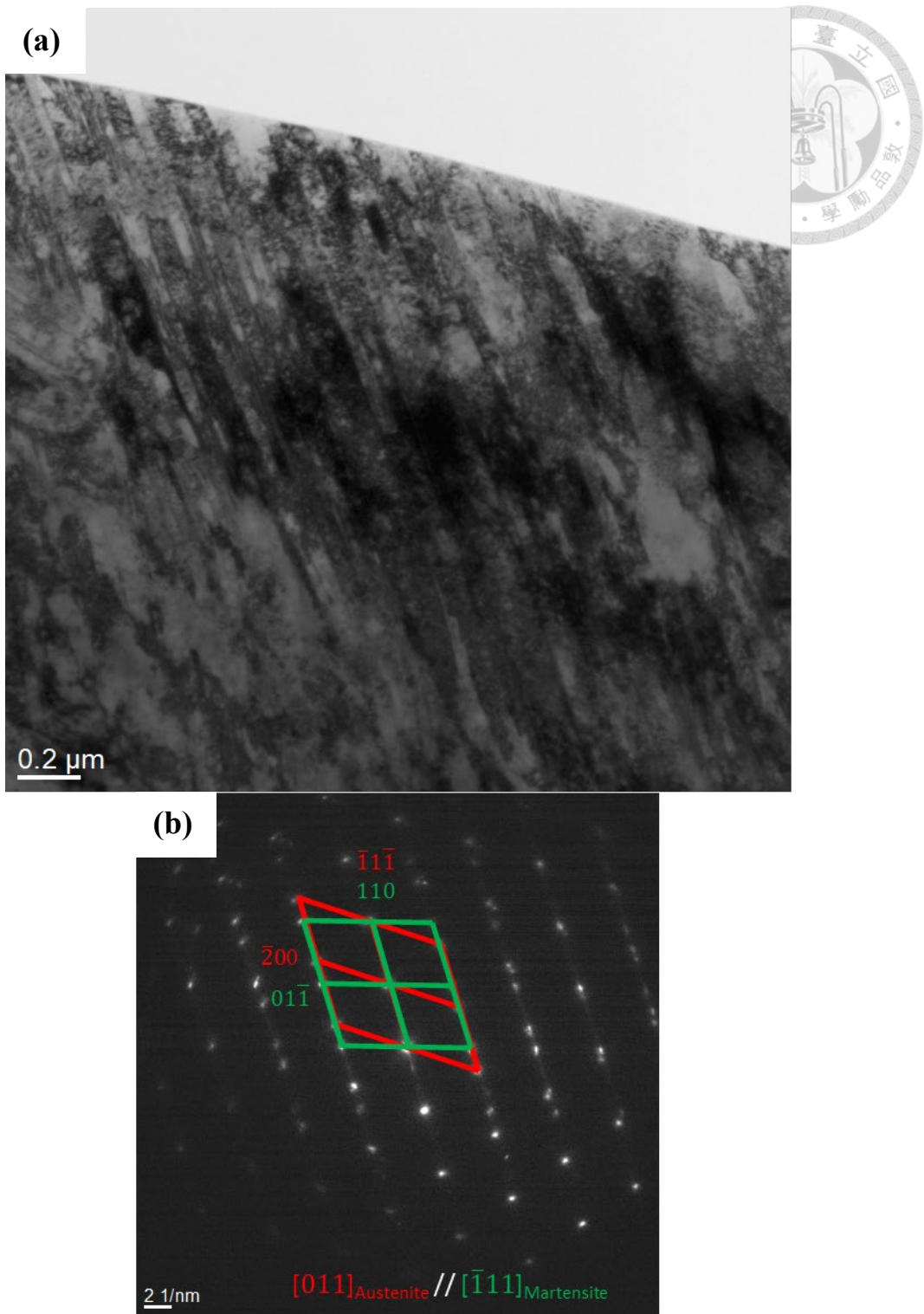


圖 4.4.11、應變誘發塑性之交替結構，(a)影像(b)繞射圖

麻田散鐵

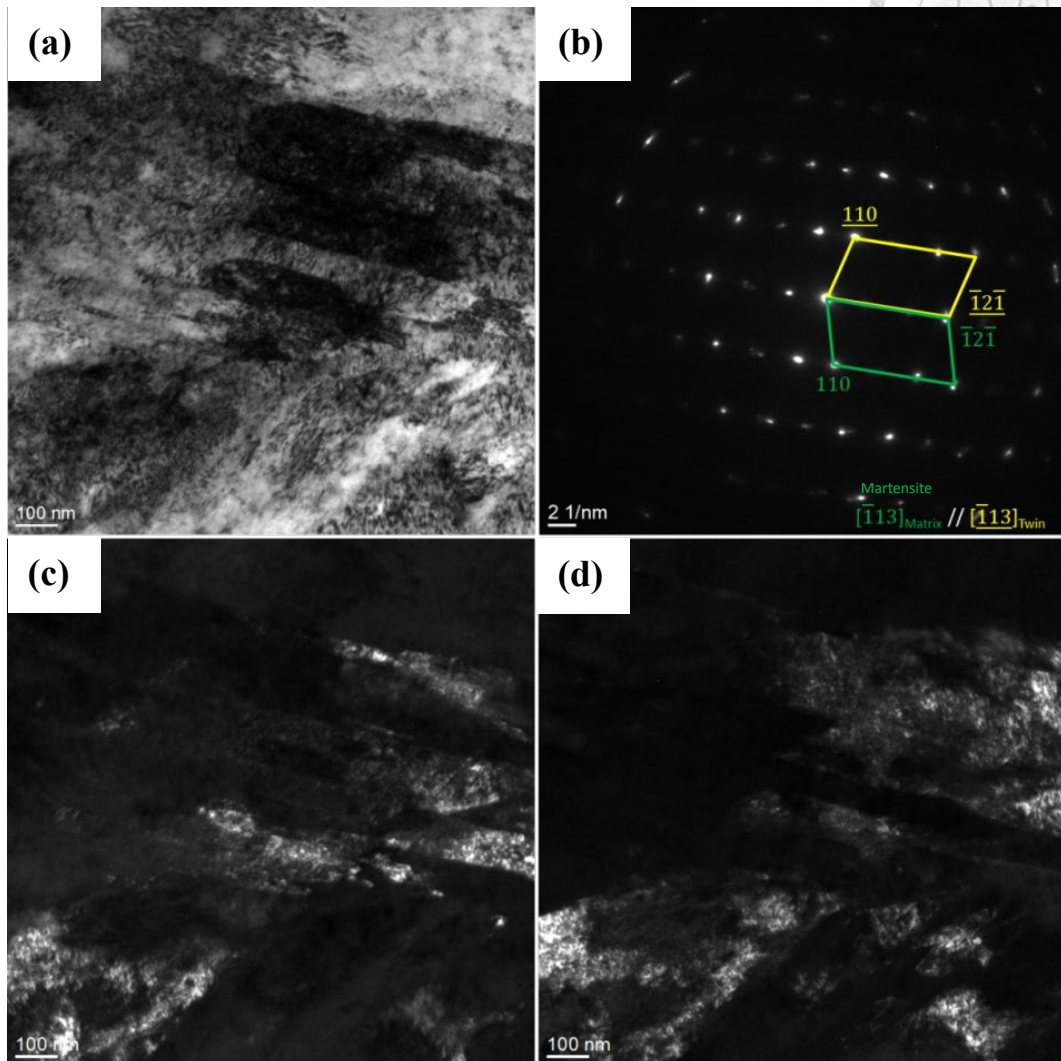


圖 4.4.12、雙晶麻田散鐵之(a)明場像(b)繞射圖(c)母相暗場像(d)雙晶暗場像

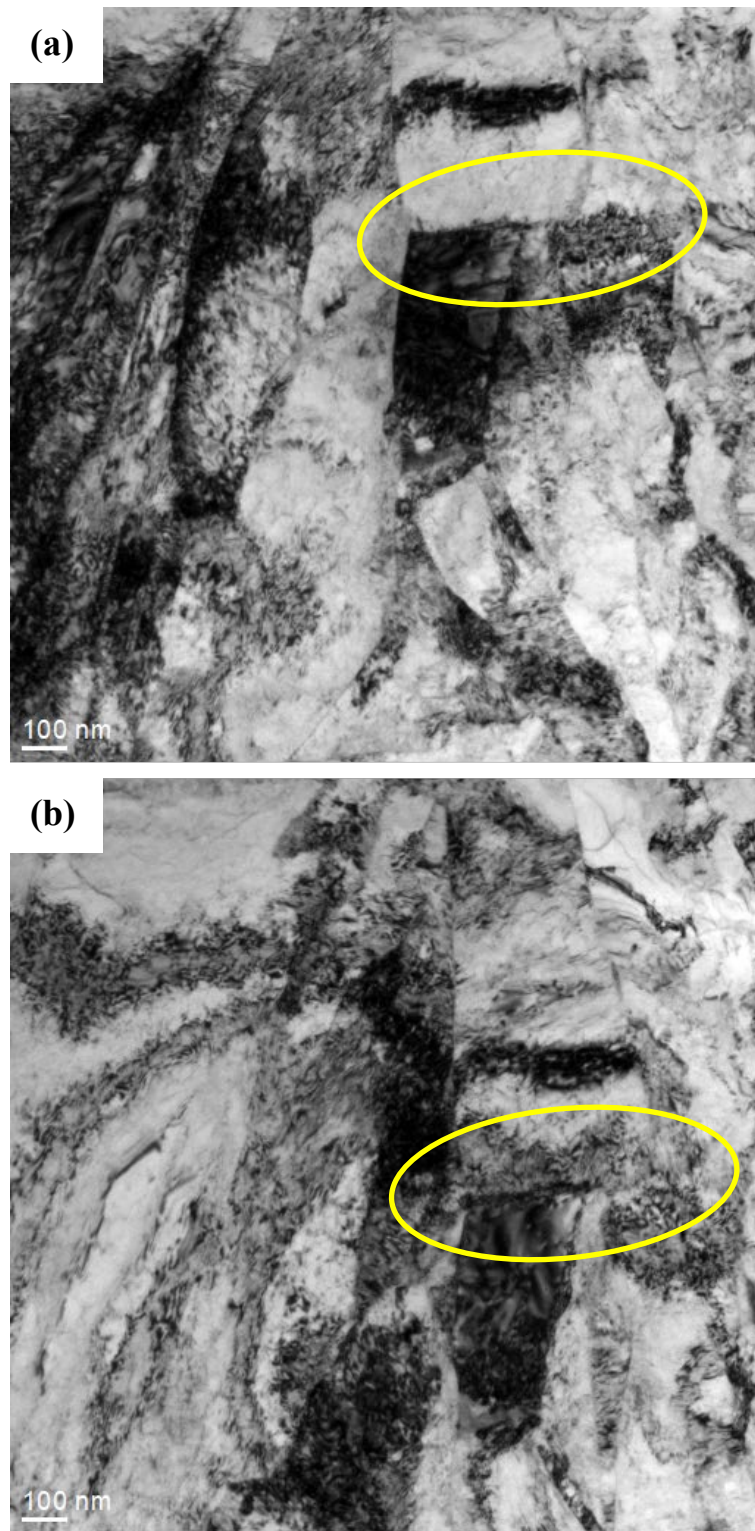


圖 4.4.13、被剪切的麻田散鐵，  
(a)(b)別是以不同角度(相差很小)拍攝的影像，黃圈為被剪切處

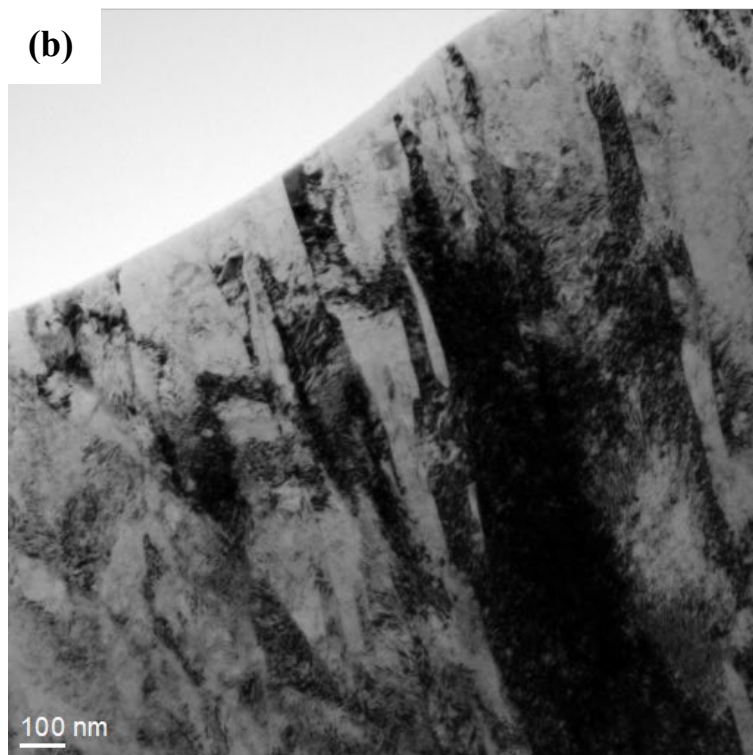
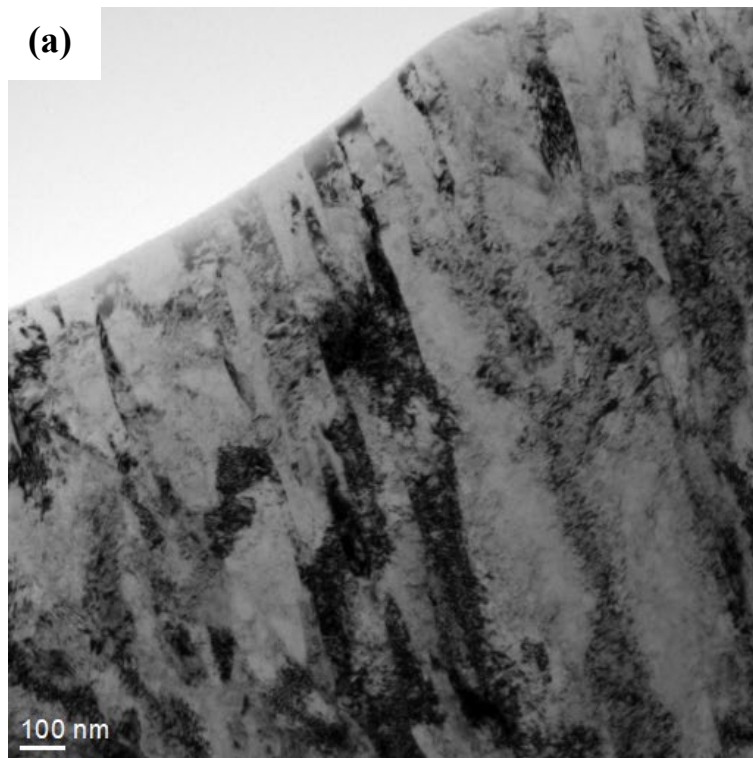


圖 4.4.14、板條狀麻田散鐵

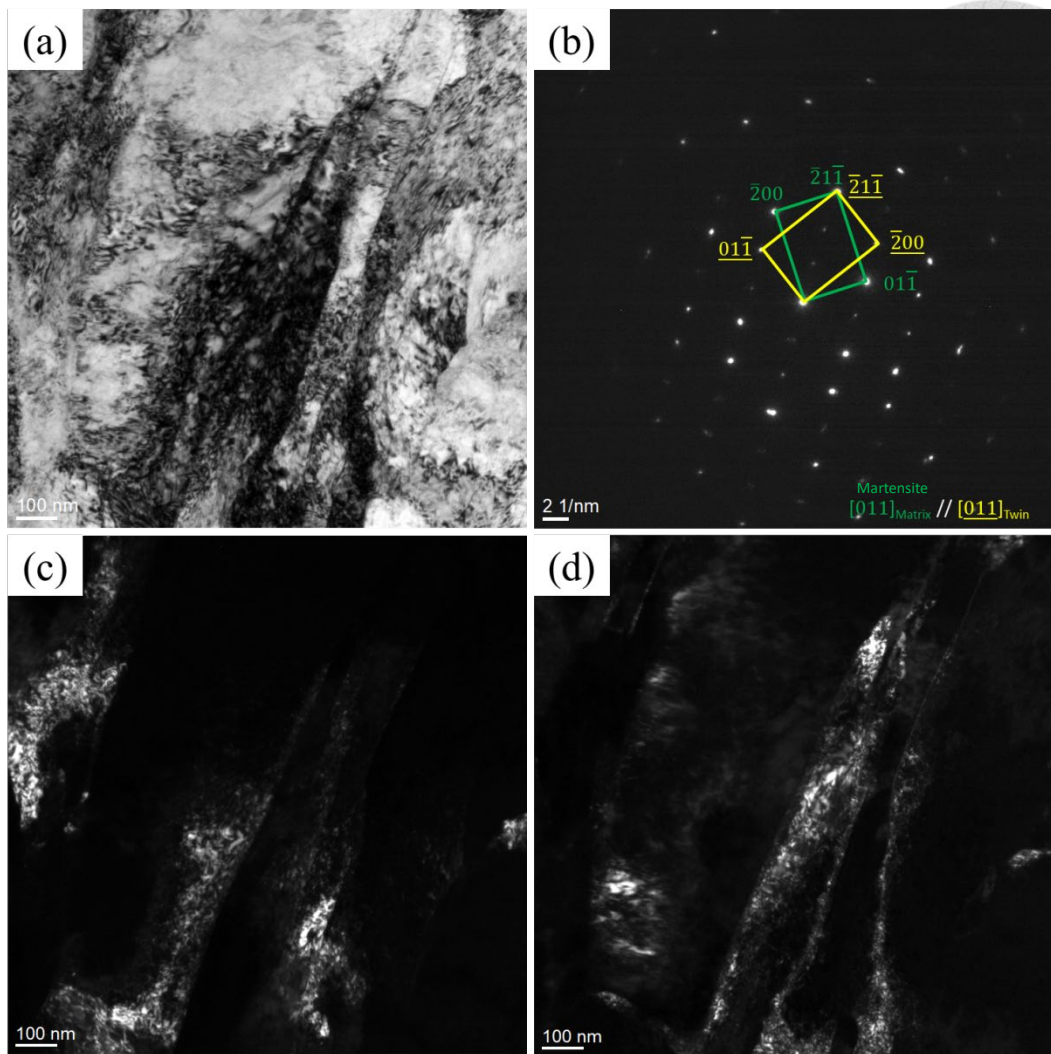


圖 4.4.15、雙晶麻田散鐵，(a)明場像(b)繞射圖(c)母晶暗場像(d)雙晶暗場像



## 4.5 各種熱處理之機械性質比較

綜合以上各種熱處理，以下分別對硬度、拉伸曲線、破斷面進行討論。

### 4.5.1 硬度試驗

本實驗的硬度測試採用 500g 荷重並持續 8 秒，各參數以 30 點硬度壓痕作為統計，圖 4.5.1 為各種熱處理與時效後之硬度曲線，以下介紹各曲線代表之意義：

- (a) 紫線：對應 60%冷抽材時效前後硬度，0 小時為冷抽後之狀態
- (b) 紅線：對應 40%冷抽材時效前後硬度，0 小時為冷抽後之狀態
- (c) 橘線：對應 HR\_RT 時效前後硬度，0 小時為多道回火後之狀態
- (d) 藍線：對應 HR\_subzero 時效前後硬度，0 小時為深冷處理後之狀態
- (e) 黑線：對應 HR 硬度

冷抽加工會除了會為材料內的兩相帶來大量的缺陷，還會將其切割為更加細緻的組織，因此 HR 冷抽後能大幅提升 300~350HV 的硬度，即使材料中並未含有 100%的麻田散鐵，時效後仍可帶來最佳的強度。HR\_RT 含有近 100%麻田散鐵，但因為大部分區域都經過回火，因此時效後強度僅能達約 420HV。HR\_subzero 不僅只含 80~85%麻田散鐵，內部也不具有大量缺陷，因此強度表現最差。除此之外，深冷處理對於材料的均質性要求最高，因等溫麻田散鐵的成核行為就是建立在材料應力場的不均勻性，而不均勻的材料更會擴大這種特性，因此 HR\_subzero 的硬度曲線在相較其他曲線具有更大的標準差。

每種熱處理都是取 510°C作為時效標準，在這溫度下會發生輕微的敏化但不會對機械性質有嚴重影響，觀察各曲線後可發現尖峰時效並不明顯，且即使在第三小時也不會明顯過時效。

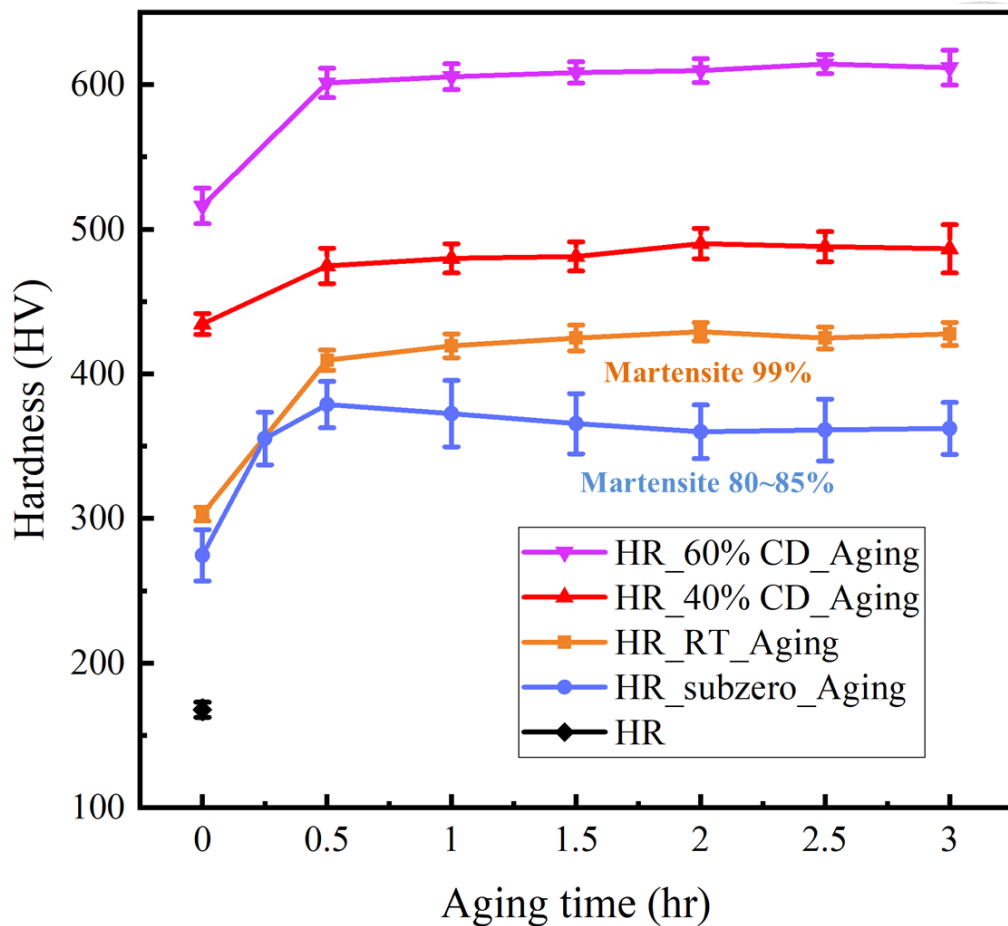


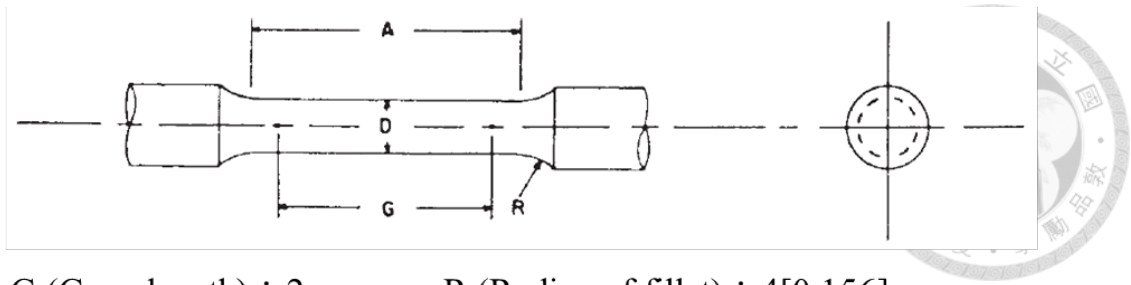
圖 4.5.1、時效前後硬度試驗曲線

#### 4.5.2 拉伸試驗

ASTM E8M-04 拉伸試棒規格如圖 4.5.2 所示。對於 HR\_RT 與 HR\_subzero 熱處理之尖峰時效分別在 2 小時與 0.5 小時，其拉伸曲線如圖 4.5.3。

HR\_RT 曲線形狀為典型的麻時效拉伸曲線，其內部含有近 100% 的麻田散鐵而具有高降伏強度。但同時因為 BCC 結構的延展性較差，加上內部含有大量的  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ，因此相對的延展性也會較差，整體而言抗拉強度與降伏強度差距很小。

HR\_subzero 曲線則較為複雜，決定降伏強度的因素是由以下三個因素之一決定：(1) 沃斯田鐵滑移系統啟動的應力 (2) 沃斯田鐵雙晶變形的應力 (3) 麻田散鐵開始形成的應力，但我們難以得知在這材料中何種變形行為所需的應力最低。當材料開始塑性變形後 TWIP 效應與 TRIP 效應會隨著應變增加而逐漸啟動，因此可以觀察到會有一較平坦的應變區域，其高延展性也表現出此材料的變形潛力。由此可知，適度的在材料中保留部分的沃斯田鐵可大幅提升韌性。



G (Gage length) : 2cm

R (Radius of fillet) : 4[0.156]

D (Diameter) : 0.4cm

A (Length of reduced section) : 2.4cm

圖 4.5.2、ASTM E8M-04 拉伸試棒規格

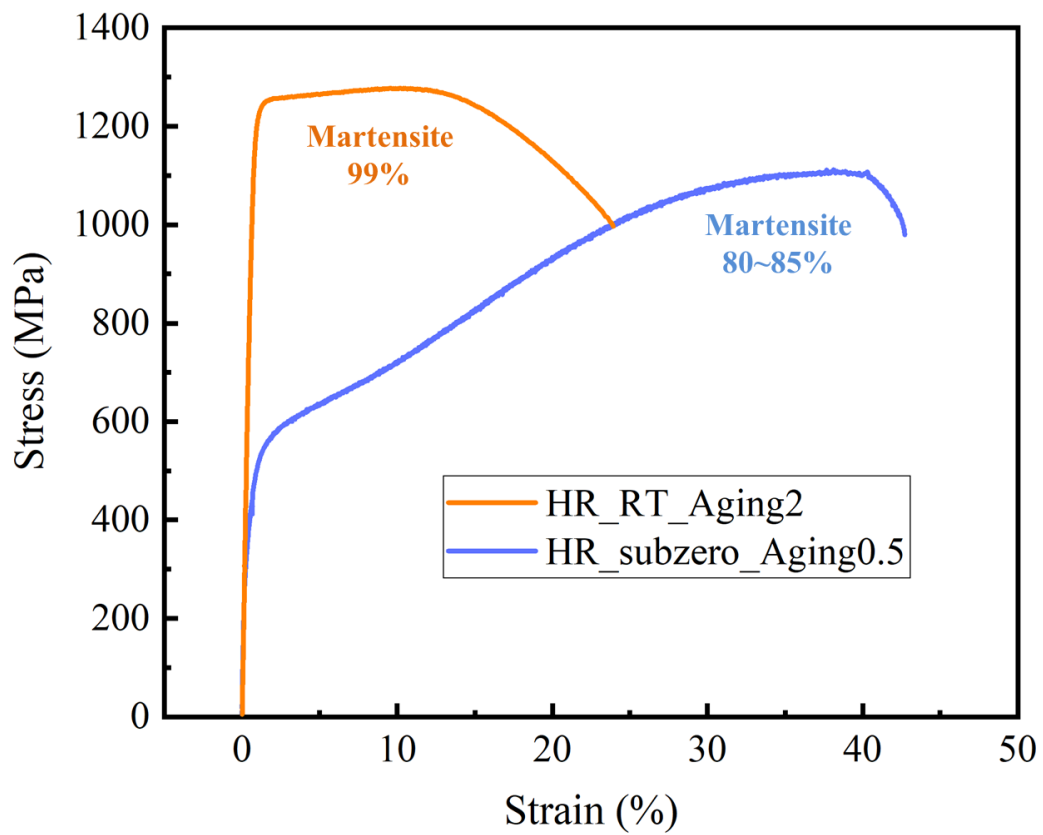


圖 4.5.3、HR\_RT 與 HR\_subzero 尖峰時效拉伸曲線

### 4.5.3 拉伸試棒破斷面觀察

圖 4.5.4 為 HR-RT 尖峰時效拉伸試棒破斷面之 SEM 影像，對於表面的形貌觀察，本實驗採用二次電子成像。前面提到 HR-RT 材料內部嚴重敏化，若是一般的沃斯田鐵系不鏽鋼則會在破壞時呈沿晶脆性破壞，表面會呈現巨觀的河流紋 (River pattern)。但本材料屬於半沃斯田鐵系不鏽鋼，當相變時其形貌與結構會徹底改變，使得沃斯田鐵晶粒不再是展現機械性質的基本單位，取而代之的是麻田散鐵階層結構，因此  $Cr_{23}C_6$  的延晶析出不會對材料的延性造成災難性的破壞。在此熱處理下，材料主要是呈現準劈裂破壞 (Quasi-cleavage fracture)，其特徵是表面會呈花瓣狀的紋理，而準劈裂破壞是介於延性與脆性的過渡破壞模式。雖然如此，但在較高倍率下仍可觀察到其破裂面主要會呈現凸起的粒狀結構，而這些顆粒推測就是前沃斯田鐵的晶粒，也代表著經過敏化的前沃斯田鐵晶粒仍會對延性造成一定程度的破壞。

圖 4.5.5 則為 HR-subzero 尖峰時效拉伸試棒破斷面之 SEM 影像。這種破斷即為典型的杯錐破裂 (Cup and cone fracture)，顯示出在沒有敏化的狀態下，15~20% 的沃斯田鐵含量就足以提供材料優秀的延展性。值得注意的是，若以高倍率觀察，可發現有較大孔洞 (Void) 存在並且中間鑲著 AlN 顆粒，顯示出 AlN 顆粒周圍所造成的應力集中處可能就是微裂縫 (Microcrack) 的成核處，雖然會稍微降低材料的延展性，但影響不大。

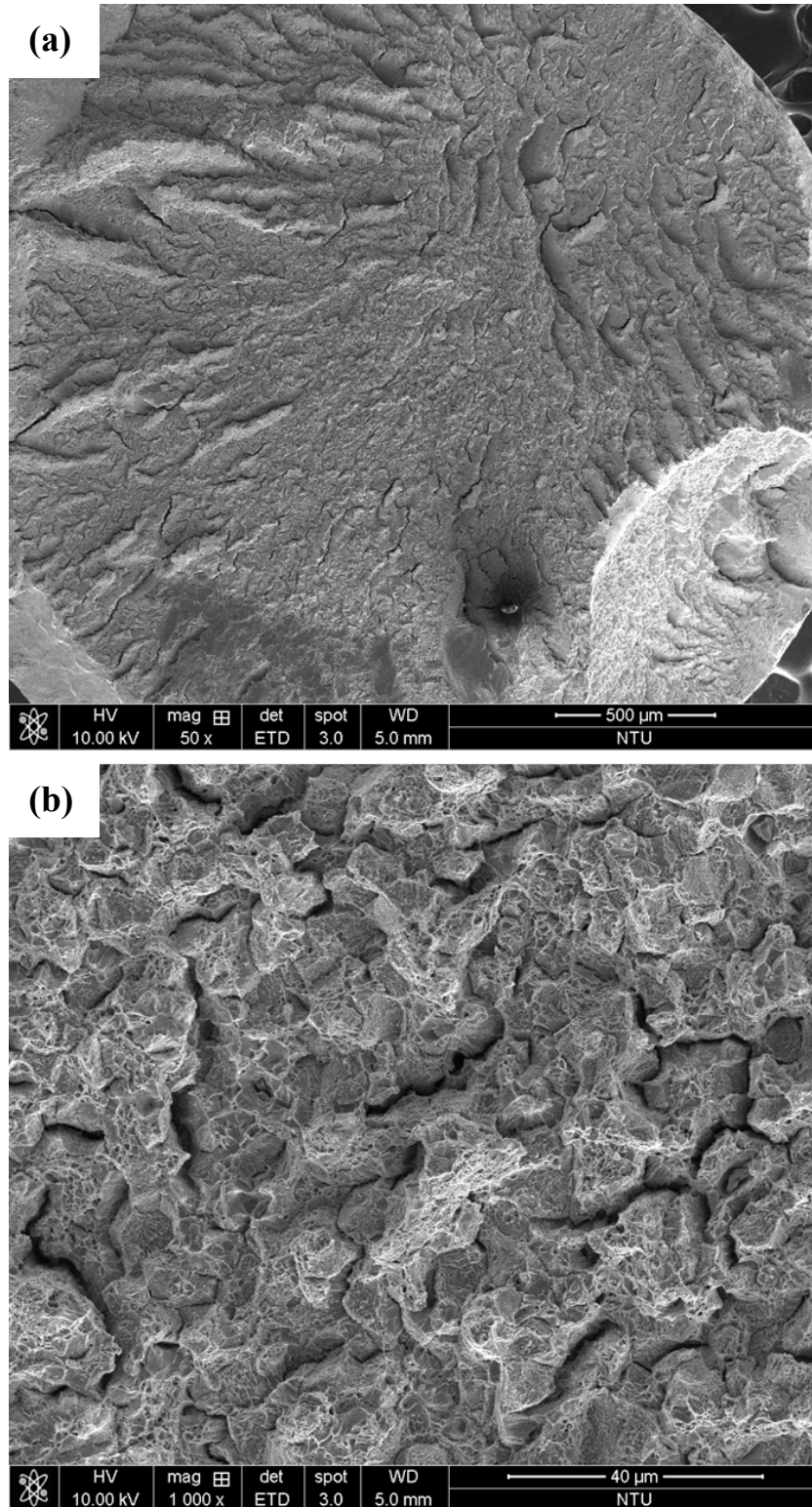


圖 4.5.4、HR-RT 尖峰時效破斷面之(a)低倍率(a)高倍率 SEM 影像

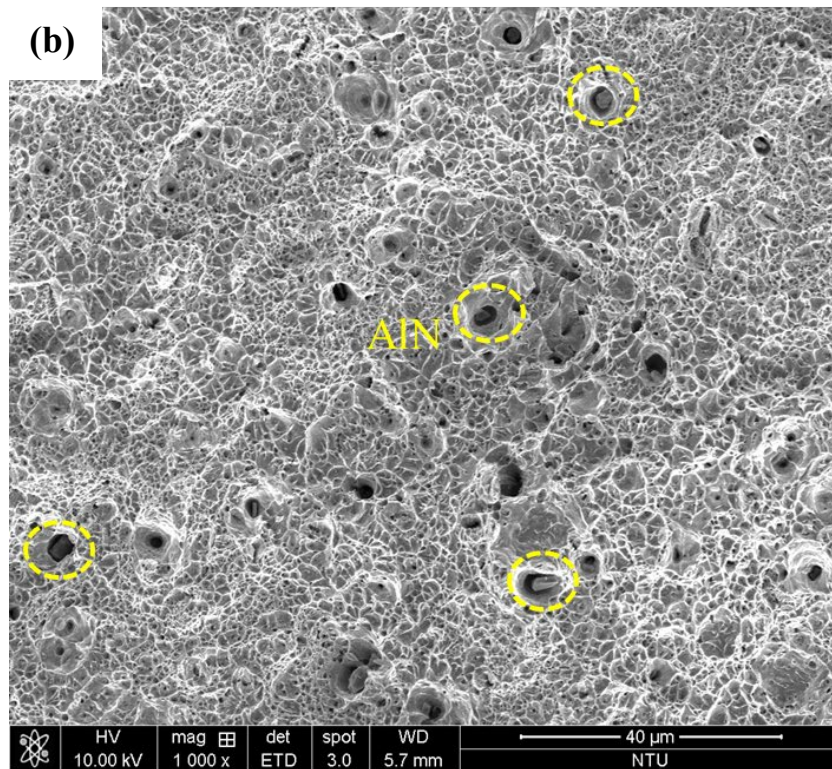
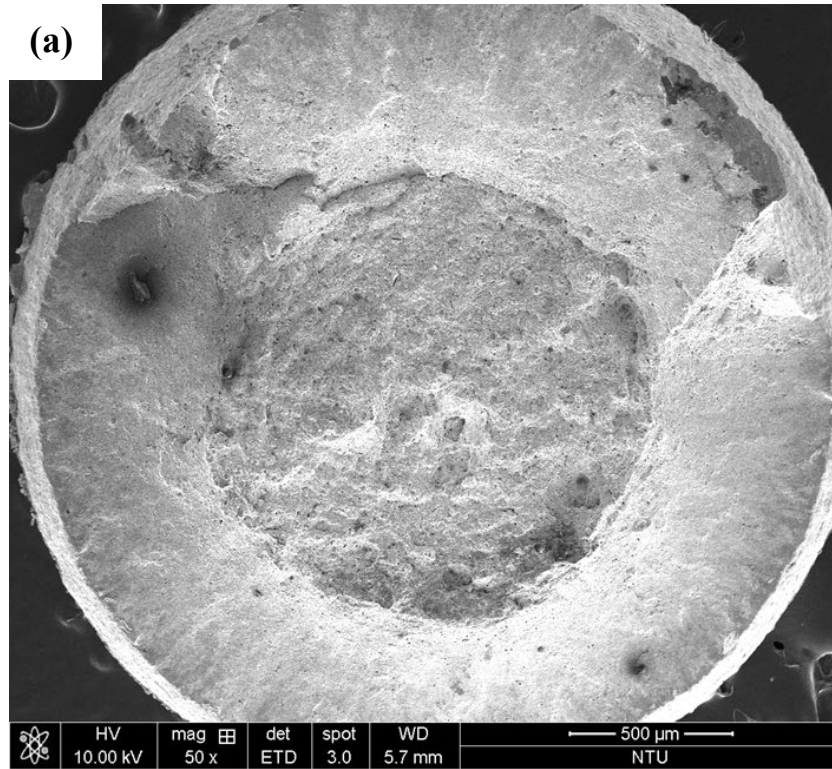


圖 4.5.5、HR-subzero 尖峰時效破斷面之(a)低倍率(a)高倍率 SEM 影像

## 4.6 材料內各類析出物觀察

以下介紹熱處理後材料內產生的各類析出物，並對其分布進行歸納。

### 4.6.1 AlN

最初添加較高濃度的鋁與氮元素是因期望它們能在沃斯田鐵的晶界上析出細小的 AlN，並在往後的高溫熱處理限制沃斯田鐵晶粒成長。但先前的研究已經表明 AlN 的析出行為比想像中還複雜，在此材料中不但難以藉由適當的熱處理形成奈米級顆粒，反而會形成難以消除的微米級顆粒。

在此材料中，AlN 的尺寸利用 OM 就足以觀察，但為了進一步鑑定其晶體結構，本實驗主要會藉由 TEM 影像進行討論。圖 4.6.1 為典型的 AlN 形貌，AlN 是為纖鋅礦結構(Wurzite structure)，歸類在六方晶系(Hexagonal lattice)，其晶格常數為  $a=b=0.311\text{nm}$ 、 $c=0.498\text{nm}$ 。在單位晶胞(Unit cell)中，氮原子 HCP 會做最密堆積，而鋁原子則填入不相鄰的四面體格隙位置(Tetrahedral interstitial site)。基於六方晶系的表面能因素，AlN 的形貌主要呈現棒狀。

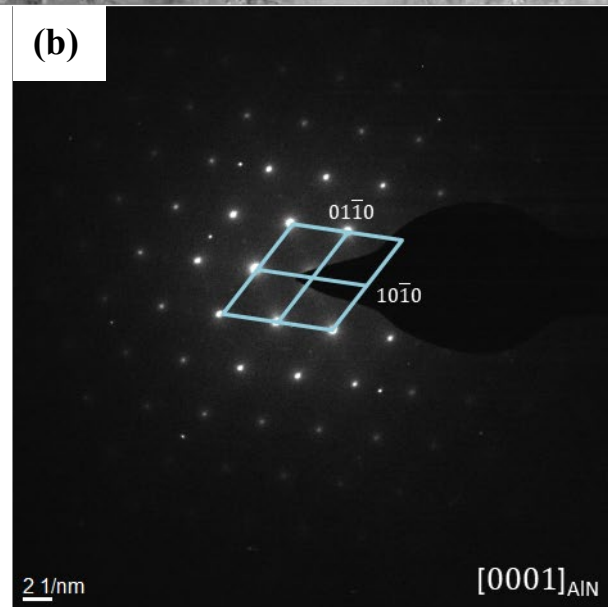
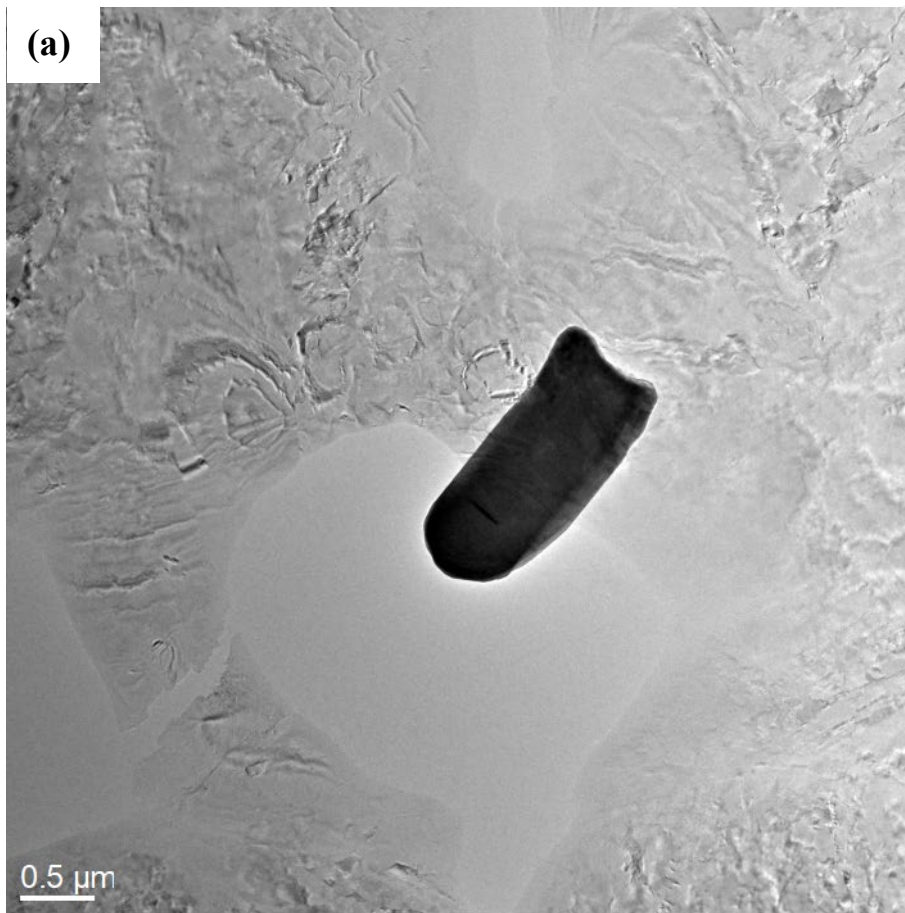


圖 4.6.1、AlN 之(a)TEM 影像及其(b)繞射圖



#### 4.6.2 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>

Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 屬於正方晶系(Cubic lattice)中的 Cubic-F 晶格，在每個晶格點(Lattice point)上皆由原子團佔據，晶格常數為 1.065nm。Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 在此材料中有兩個重要特性：(1)與沃斯田鐵具有相同的晶體結構，析出時會有晶格上的對應(2)晶格常數接近沃斯田鐵的三倍(沃斯田鐵晶格常數為 0.359nm)。由於繞射點間的距離與平面間距成反比，因此這兩個特性使得 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 與沃斯田鐵在繞射圖上會呈現相同排列，唯一不同的是前者的繞射點間距為後者的三分之一，如圖 4.6.2 與圖 4.6.3 所示。Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 通常具有較大尺寸(大於 100nm)且會呈現連續性，使其繞射下可產生高強度電子束，因此在拍攝 TEM 時並不用特別選擇晶帶軸，對於任何的正晶帶軸(Exact zone)皆能清楚成像。

除了能在沃斯田鐵中觀察到 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>，在多道回火的過程中隨著麻田散鐵的擴張，這些析出物也會被併入麻田散鐵。因 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 與沃斯田鐵具有晶格對應關係，而後者又與麻田散鐵呈 K-S OR，因此 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 會麻田散鐵與呈 K-S OR。

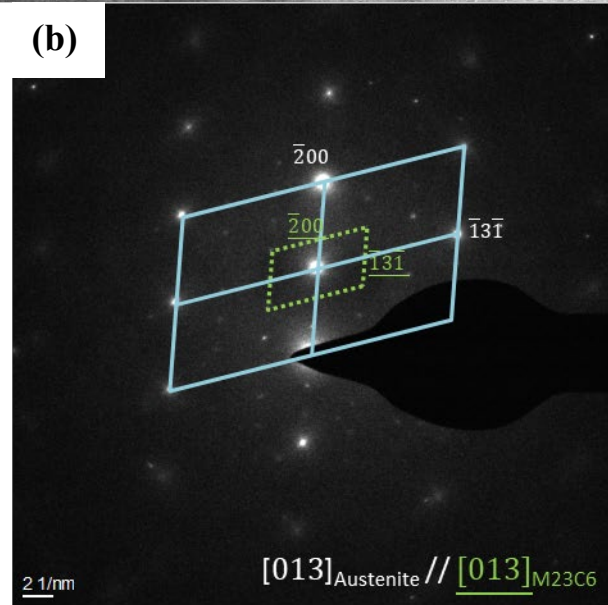
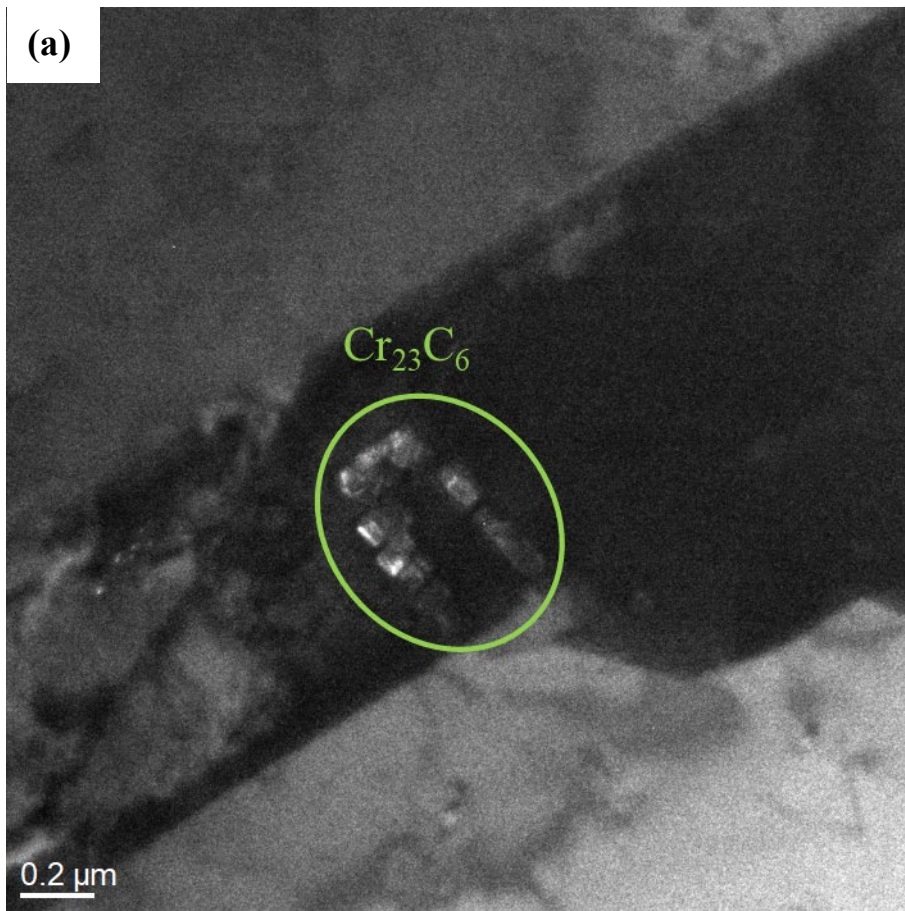


圖 4.6.2、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  在沃斯田鐵相中析出，(a)影像(b)繞射圖

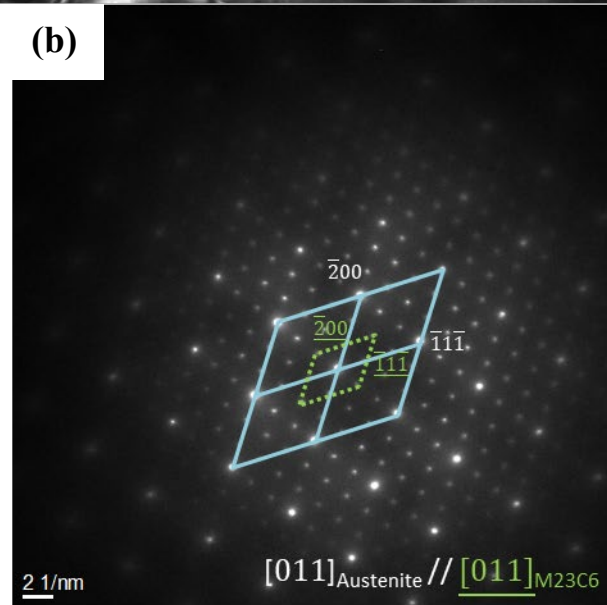
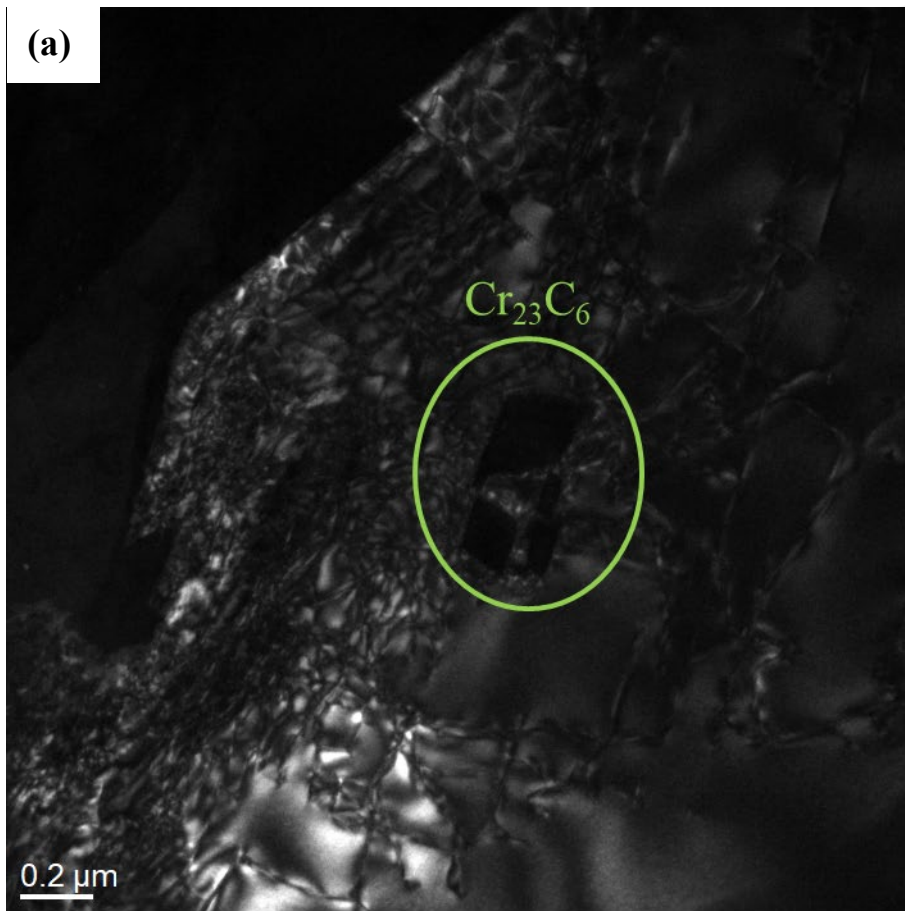


圖 4.6.3、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  在沃斯田鐵相中析出，(a)影像(b)繞射圖

### 4.6.3 NiAl

在時效處理的過程中，我們是藉由在麻田散鐵中析出奈米級 NiAl 以達成強化。NiAl 屬於正方晶系中的 Cubic-P 晶格，在單位晶胞內鎳原子填入角隅位置，而鋁原子則填入  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  晶格點，其晶格常數為 0.289nm。由於麻田散鐵的晶格常數 (0.287nm) 與 NiAl 接近，且兩者也具有相同的晶系，因此前者會有利於後者的成核，使得 NiAl 被用於此材料的析出硬化行為。

在 TEM 的觀察下 NiAl 與麻田散鐵晶體的關係會使得必須以特定的繞射條件才能觀察到前者，我們可對其繞射條件進行計算。

對於麻田散鐵(BCC 結構)：

$$\begin{aligned} F &= \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \\ &= f e^{2\pi i \cdot 0} + f e^{\pi i \cdot (h+k+l)} \\ &= f + f \cos \pi(h+k+l) \\ &= f[1 + \cos \pi(h+k+l)] \end{aligned}$$

得到

$$\text{當 } h+k+l = \text{odd}, \text{ 則 } F^2 = 0$$

$$\text{當 } h+k+l = \text{even}, \text{ 則 } F^2 = 4f^2$$

對於 NiAl：

$$\begin{aligned} F &= \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \\ &= f_{Ni} e^{2\pi i \cdot 0} + f_{Al} e^{\pi i \cdot (h+k+l)} \\ &= f_{Ni} + f_{Al} \cos \pi(h+k+l) \\ &= f_{Ni} + f_{Al} \cos \pi(h+k+l) \end{aligned}$$

得到

$$\text{當 } h+k+l = \text{odd}, \text{ 則 } F^2 = (f_{Ni} - f_{Al})^2$$

$$\text{當 } h+k+l = \text{even}, \text{ 則 } F^2 = (f_{Ni} + f_{Al})^2$$

因 NiAl 與麻田散鐵也會有晶格對應關係，兩者會有相同的晶帶軸，因此藉由以上的繞射條件，我們可篩選出在 TEM 下 NiAl 允許被觀察到的晶帶軸，如表 4.6.1 所示，其中 NiAl 特有的繞射點以紅色標示。圖 4.6.4 則為在  $[11\bar{2}]$  晶帶軸下觀察到的麻田散鐵與奈米級 NiAl 析出物。

對於 NiAl 偏好的析出位置也是我們關心的一項重點。元素的擴散會仰賴於其遷移的容易與否，在相對較低的溫度下因缺陷中的原子排列較為鬆散，元素遷移的活化能較小，而使各種缺陷(如晶界、差排)可做為高擴散路徑，因此我們通常會認為大量的差排有利於析出。圖 4.6.5 為 HR\_RT 尖峰時效(時效 2 小時)的掃描穿透式電子顯微鏡(Scanning transmission electron microscope, STEM)影像及其元素分布圖，圖(a)與圖(b)分別為低倍與高倍影像，而白色對比處即為差排或次結構邊界，圖(c)與圖(d)則為高倍率下的 C+Cr 與 Al+Ni 元素分布。在圖中可觀察到  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  與 NiAl 會傾向在大量缺陷處(次結構邊界或高密度差排)聚集，但由此圖卻無法判斷差排究竟是對析出物的成核有利還是對成長有利，抑或是對兩者皆有一定程度的影響。

表 4.6.1、麻田散鐵與 NiAl 的正晶帶軸選擇

Zone	Diffraction spot
100	(001)、(011)、(012)、...
110	(001)、 $(\bar{1}10)$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(\bar{1}12)$ 、...
112	$(\bar{1}10)$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(20\bar{1})$ 、...

Unique diffraction points of NiAl are marked in red.

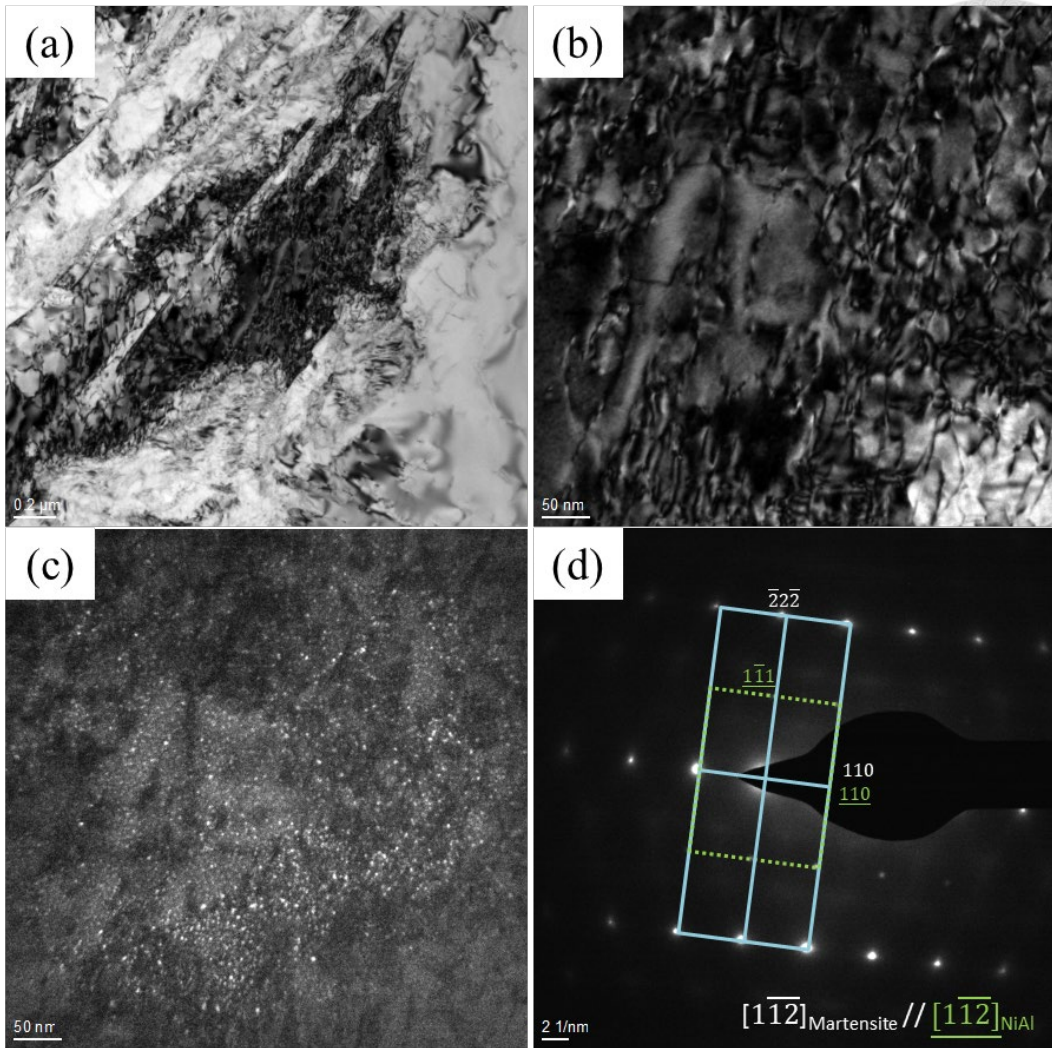


圖 4.6.4、NiAl 於麻田散鐵中析出，  
 (a)低倍率明場像(b)高倍率明場像(c)NiAl 暗場像(d)繞射圖

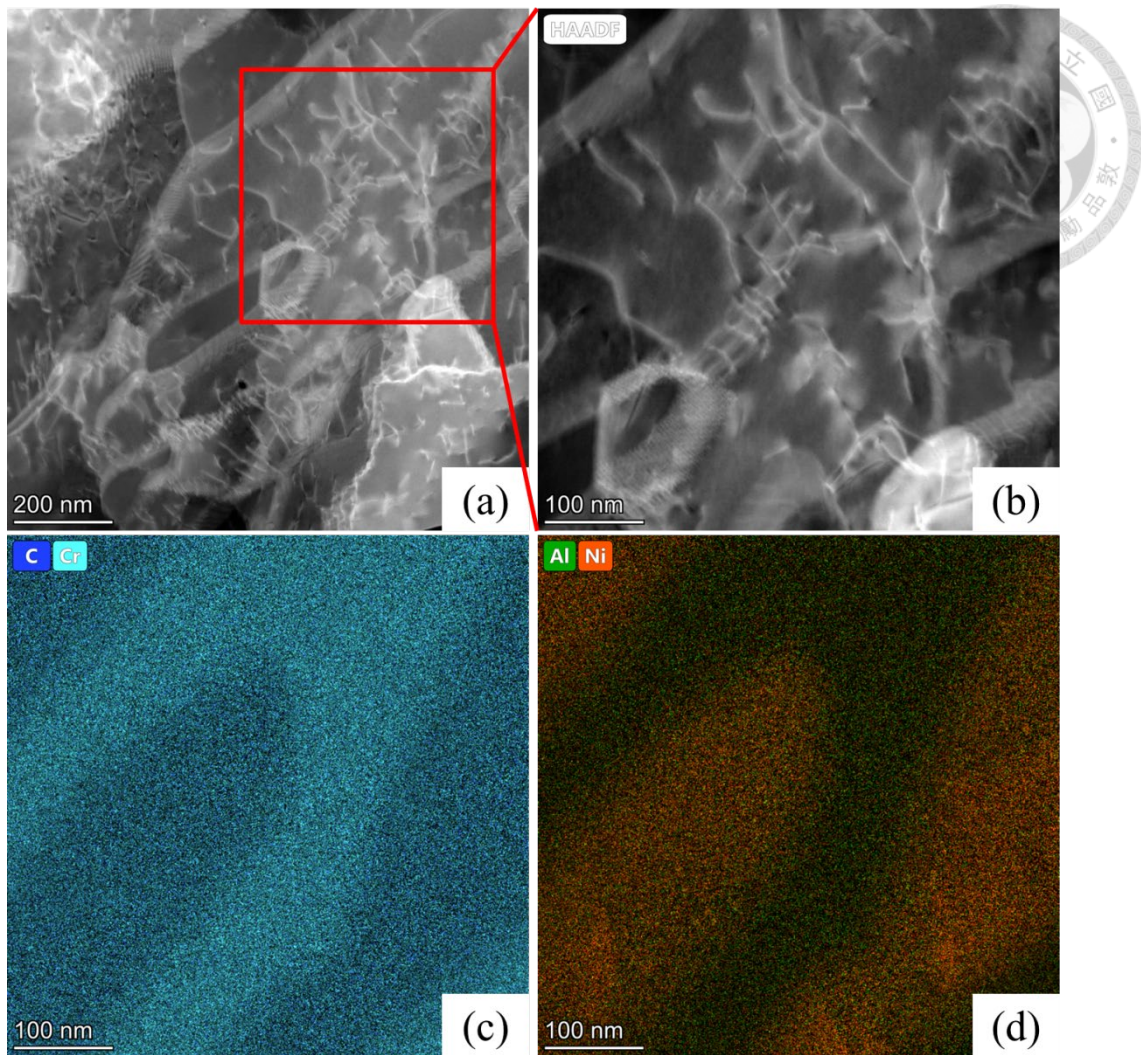


圖 4.6.5、HR\_RT 尖峰時效之(a)低倍率(b)高倍率 STEM 影像  
及其(c)(d)元素分布圖

## 第五章 結論



1. 在敏化溫度下進行多道回火會使沃斯田鐵生成大量  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  而降低其熱穩定性，進而在快速冷卻過程中能有效地產生更多的麻田散鐵。此熱處理有幾項優點：(1)進 100%的麻田散鐵利於析出，為材料帶來高強度(2)若用於疲勞環境下不須擔心沃斯田鐵的尺寸效應。但大量析出  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  也會有不容忽視的缺點：(1)延展性大幅下降(2)抗蝕能力大幅下降。
2. 多道回火中每道熱處理皆會使先前已經存在的麻田散鐵軟化，但大量的麻田散鐵仍舊可大幅提升整體強度。
3. 等溫麻田散鐵相變的動力學呈 C 型曲線，因此在溫度與時間的選擇上需良好的評估才能最佳化製程。
4. 等溫麻田散鐵相變機制是建立在不均勻的自催化效應上，因此對於材料的均質性也是本研究所有熱處理中要求最高的，其偏差程度會反映在各種機械性質的標準差上。
5. 以較高的速度冷卻 17-7 大致上能得到較高的麻田散鐵比例，可能是因為較高的冷速會在試樣產生較大的熱應力梯度，而使沃斯田鐵可獲得較大的剪切相變驅動力。
6. 深冷處理能使原先存在的麻田散鐵的應變場稍微增加，原因可能是(1)殘留沃斯田鐵相變會為周遭麻田散鐵導入更多缺陷(2)冷卻至低溫為材料帶來熱應力。
7. 複雜的應變模式(如冷抽)與大量的變形會使材料產生較為複雜的變形組織，沃斯田鐵的變形行為順序為：(1)大量滑移系統啟動，同一晶粒中會有 V 字形組織剪切帶(2)剪切帶中的大量疊差為雙晶或麻田散鐵提供良好成核點，並產生 TWIP 或 TRIP 效應。
8. 即使仍含有一定比例的殘留沃斯田鐵，但冷抽加工導入大量缺陷至沃斯田鐵與麻田散鐵，使材料強度有飛躍性的提升。而多道回火及深冷處理因沒有大量缺陷及較細緻的結構，因此大致上會由相比比例的多寡決定材料強度。
9. 在  $510^\circ\text{C}$ 下進行時效沒有明顯的尖峰時效與過時效，並且仍會觀察到  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ，代表還是有輕微敏化發生。



## 第六章 未來工作





1. 多道回火中不同階段生成的麻田散鐵應有不同的性質，若可使用定位技術區分這些麻田散鐵，就能對熱處理溫度及時間的選擇提供參考。
2. HR 材可直接進行深冷處理，並比較沃斯田鐵熱處理的必要性。
3. 等溫相變速度的量測必須仰賴在不同持溫時間下相比例的追蹤，若能對其進行可靠的分析，即可參考先前的文獻並建立全面性的模型。
4. 等溫麻田散鐵相變態與一般相變態的成核機制有一定程度上的關聯，可試著將深冷處理分為兩段：(1)快速冷卻至極低溫以產生大量自催化成核(2)升溫至鼻部溫度並且持溫，加速核點的成長速度。
5. 對於非熱相變與等溫相變的麻田散鐵，可以先藉由 SEM 的定位技術研究深冷前後殘留沃斯田鐵周圍麻田散鐵的階層結構(pole figure 分析)，再利用 FIB 切下此區域進一步以 TEM 研究。
6. 拉伸試驗與冷抽加工的應變模式與變形量不同，可預期兩者的變形組織應該也會有差異，藉由比較這兩者的顯微結構可對 17-7 的變形行為有更全面的認識。
7. 若要分辨麻田散鐵在冷抽前後的形貌差異，則應研究含有完全麻田散鐵的 HR\_RT 試樣，比較其冷抽前後的形貌變化。
8. 本研究中並沒有對 NiAl 的析出位置深入探討，若對不同時效時間的試樣進行 TEM 的雙束條件觀察，會更能了解 NiAl 與差排間的交互作用。
9. 利用 EBSD 與 TEM 分辨非熱相變、等溫相變及應變誘發麻田散鐵之形貌及階層結構的不同。


## 參考文獻




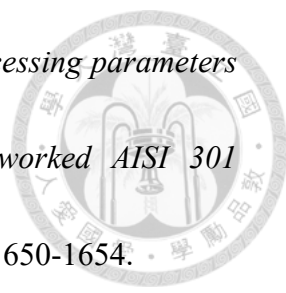
1. Barnard, P., *4 - Austenitic steel grades for boilers in ultra-supercritical power plants*, in *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, A. Di Gianfrancesco, Editor. 2017, Woodhead Publishing. p. 99-119.
2. Allegheny Technologies Incorporated, *ATI 17-7™ Precipitation Hardening Stainless Steel*. 2014.
3. Li, Y., et al., *A review of the thermal stability of metastable austenite in steels: Martensite formation*. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021. **91**: p. 200-214.
4. Xie, Z.J., et al., *Stabilization of retained austenite by the two-step intercritical heat treatment and its effect on the toughness of a low alloyed steel*. *Materials & Design*, 2014. **59**: p. 193-198.
5. Liu, C., et al., *A new empirical formula for the calculation of MS temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001. **113**(1): p. 556-562.
6. Celada-Casero, C., J. Sietsma, and M.J. Santofimia, *The role of the austenite grain size in the martensitic transformation in low carbon steels*. *Materials & Design*, 2019. **167**: p. 107625.

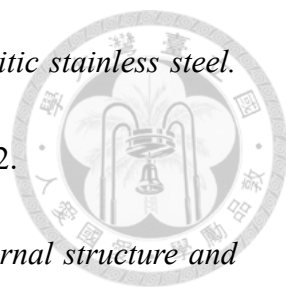
- 
7. Brofman, P.J. and G.S. Ansell, *On the effect of fine grain size on the Ms temperature in Fe-27Ni-0.025C alloys*. Metallurgical Transactions A, 1983. **14**(9): p. 1929-1931.
8. Inokuti, Y. and B. Cantor, *Overview 15 The microstructure and kinetics of martensite transformations in splat-quenched Fe and Fe □ Ni alloys—II. Fe □ Ni alloys*. Acta Metallurgica, 1982. **30**(2): p. 343-356.
9. Patel, J.R. and M. Cohen, *Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation*. Acta Metallurgica, 1953. **1**(5): p. 531-538.
10. Tsai, M.C., et al., *Phase transformation in AISI 410 stainless steel*. Materials Science and Engineering: A, 2002. **332**(1): p. 1-10.
11. Kakeshita, T., T. Saburi, and K. Shimizu, *Effects of hydrostatic pressure and magnetic field on martensitic transformations*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **273-275**: p. 21-39.
12. He, B.B., W. Xu, and M.X. Huang, *Increase of martensite start temperature after small deformation of austenite*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **609**: p. 141-146.
13. Hidalgo, J., K.O. Findley, and M.J. Santofimia, *Thermal and mechanical stability of retained austenite surrounded by martensite with different degrees of tempering*. Materials Science and Engineering: A, 2017. **690**: p. 337-347.

- 
14. Chatterjee, S., et al., *Mechanical stabilisation of austenite*. *Materials Science and Technology*, 2006. **22**(6): p. 641-644.
15. Bhadeshia, H.K.D.H., *Theory of Transformations in Steels*. 1st ed. 2021: CRC Press.
16. Bhadeshia, H.K.D.H. and R.W.K. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties*. 4th ed. 2017: Butterworth-Heinemann.
17. Krauss, G., *Steels: Processing, Structure, and Performance*. 2nd ed. 2015: ASM International.
18. Christian, J.W., *Basic crystallography and kinetics*. *Martensite Fundamentals and Technology*, ed. E.R. Petty. 1970, London, UK: Longman Group.
19. Bhadeshia, H.K.D.H., *Worked Examples in the Geometry of Crystals*. 2nd ed. 1987.
20. Magee, C.L. and R.G. Davies, *The structure, deformation and strength of ferrous martensites*. *Acta Metallurgica*, 1971. **19**(4): p. 345-354.
21. Maki, T., et al., *Formation Temperature and Growth Behavior of Thin Plate Martensite in Fe–Ni–C Alloys*. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1975. **16**(1): p. 35-41.


- 
22. Maki, T., 2 - *Morphology and substructure of martensite in steels*, in *Phase Transformations in Steels*, E. Pereloma and D.V. Edmonds, Editors. 2012, Woodhead Publishing. p. 34-58.
23. Shibata, A., et al., *Substructures of lenticular martensites with different martensite start temperatures in ferrous alloys*. *Acta Materialia*, 2009. **57**(2): p. 483-492.
24. Tari, V., A.D. Rollett, and H. Beladi, *Back calculation of parent austenite orientation using a clustering approach*. *Journal of Applied Crystallography*, 2013. **46**.
25. Kitahara, H., et al., *Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel*. *Acta Materialia*, 2006. **54**(5): p. 1279-1288.
26. Morito, S., et al., *The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys*. *Acta Materialia*, 2003. **51**(6): p. 1789-1799.
27. Bunshah, R.F. and R.F. Mehl, *Trans. AIME*, 1953. **197**: p. 1251.
28. Fisher, J.C., J.H. Hollomon, and D. Turnbull, *Trans. AIME*, 1949. **185**: p. 691.
29. Raghavan, V. and A. Entwisle, *Iron and Steel Inst. Special Report*, 1965. **93**: p. 30.
30. Raghavan, V., *Formation sequence of plates in isothermal martensite transformation*. *Acta Metallurgica*, 1969. **17**(10): p. 1299-1303.

- 
31. Pati, S.R. and M. Cohen, *Kinetics of isothermal martensitic transformations in an iron-nickel-manganese alloy*. Acta Metallurgica, 1971. **19**(12): p. 1327-1332.
32. Fullman, R.L., *Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies*. JOM, 1953. **5**(3): p. 447-452.
33. Thadhani, N.N. and M.A. Meyers, *Kinetics of isothermal martensitic transformation*. Progress in Materials Science, 1986. **30**(1): p. 1-37.
34. Knorovsky, G.A., *Autocatalysis of martensitic transformations*. 1977, Massachusetts Institute of Technology.
35. Shih, C.H., B.L. Averbach, and M. Cohen, *Some Characteristics of the Isothermal Martensitic Transformation*. JOM, 1955. **7**(1): p. 183-187.
36. Imai, Y. and M. Izumiyama, Jap. Inst. Metals, 1963. **27**: p. 171.
37. Kaufman, L. and M. Cohen, *Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations*. Progress in Metal Physics, 1958. **7**: p. 165-246.
38. Pati, S.R. and M. Cohen, *Nucleation of the isothermal martensitic transformation*. Acta Metallurgica, 1969. **17**(3): p. 189-199.
39. Soleimani, M., A. Kalhor, and H. Mirzadeh, *Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: A review*. Materials Science and Engineering: A, 2020. **795**: p. 140023.

- 
40. Mirzadeh, H. and A. Najafizadeh, *Correlation between processing parameters and strain-induced martensitic transformation in cold worked AISI 301 stainless steel*. Materials Characterization, 2008. **59**(11): p. 1650-1654.
41. Challa, V.S.A., et al., *Strain hardening behavior of phase reversion-induced nanograined/ultrafine-grained (NG/UFG) austenitic stainless steel and relationship with grain size and deformation mechanism*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **613**: p. 60-70.
42. Kisko, A., et al., *The influence of grain size on the strain-induced martensite formation in tensile straining of an austenitic 15Cr–9Mn–Ni–Cu stainless steel*. Materials Science and Engineering: A, 2013. **578**: p. 408-416.
43. Talonen, J. and H. Hänninen, *Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels*. Acta Materialia, 2007. **55**(18): p. 6108-6118.
44. Zergani, A., H. Mirzadeh, and R. Mahmudi, *Evolutions of mechanical properties of AISI 304L stainless steel under shear loading*. Materials Science and Engineering: A, 2020. **791**: p. 139667.
45. Galindo-Nava, E.I. and P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, *Understanding martensite and twin formation in austenitic steels: A model describing TRIP and TWIP effects*. Acta Materialia, 2017. **128**: p. 120-134.

- 
46. Shen, Y.F., et al., *Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **552**: p. 514-522.
47. Idrissi, H., et al., *On the relationship between the twin internal structure and the work-hardening rate of TWIP steels*. Scripta Materialia, 2010. **63**(10): p. 961-964.
48. Bolling, G.F. and R.H. Richman, *The influence of stress on martensite-start temperatures in Fe-Ni-C alloys*. Scripta Metallurgica, 1970. **4**(7): p. 539-543.
49. Bolling, G.F. and R.H. Richman, *The plastic deformation of ferromagnetic face-centred cubic Fe-Ni-C alloys*. Philosophical Magazine, 1969. **19**(158): p. 247-264.
50. Bolling, G.F. and R.H. Richman, *The plastic deformation-transformation of paramagnetic f.c.c. FeNiC alloys*. Acta Metallurgica, 1970. **18**(6): p. 673-681.
51. Richman, R.H. and G.F. Bolling, *Stress, deformation, and martensitic transformation*. Metallurgical Transactions, 1971. **2**(9): p. 2451-2462.
52. Venables, J.A., *The martensite transformation in stainless steel*. Philosophical Magazine, 1962. **7**(73): p. 35-44.
53. Manganon, D.L. and G. Thomas, *Met. Trans.*, 1970. **1**: p. 1577.



- 
54. Olson, G.B. and M. Cohen, *A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations*. Journal of the Less Common Metals, 1972. **28**(1): p. 107-118.
55. Kelly, P.M., *The martensite transformation in steels with low stacking fault energy*. Acta Metallurgica, 1965. **13**(6): p. 635-646.
56. He, Y., K. Wang, and K. Shin, *Correlation of orientation relationships and strain-induced martensitic transformation sequences in a gradient austenitic stainless steel*. Journal of Materials Science, 2021. **56**(7): p. 4858-4870.