

雙相型鐵錳鋁合金在800°C之氧化特性

劉勝墉* 李正隆* 高景海⁺ 彭宗平* 著

Oxidation of Two-Phase Fe-Mn-Al Alloys at 800°C

S.-U. Liu*, C.-L. Lee*, C.-H. Kao⁺ and T.-P. Perng*

摘要

本實驗探討兩系列不同 α/γ 相比例之雙相型鐵錳鋁合金，在空氣中800°C的高溫氧化行爲及氧化程度。系列I合金A、B、C、D及E，藉由碳含量的改變，控制 α/γ 相比例，觀察不同晶相在800°C的氧化性質，研究其氧化機構。系列II合金A'、C'及D'，則藉維持46%到60%之 α 相，並分別添加3與6%的鉻，了解鉻的抗高溫氧化效果。

實驗結果顯示：系列I合金， γ 相比例愈高，試片氧化重量增加愈快。且氧化層主要發生在 γ 相。利用電子微探儀，分析氧化層元素的分布，探究氧化的機構，由此機構及兩相的成分不同解釋氧化現象的不同。系列II合金的實驗證明，鉻的含量增加，改變氧化層形成的方式，抗高溫氧化的能力亦增加。

關鍵詞彙：鐵錳鋁合金、高溫氧化

ABSTRACT

The oxidation behaviors of two series of two-phase Fe-Mn-Al alloys with various ratios of ferrite/austenite in air at 800°C were investigated. The rates of oxidation were measured by a thermogravimetric analyzer. The oxidation resistance of these alloys increased as the ferrite content increased. Addition of chromium also increased the oxidation resistance. The morphologies of the surface oxide layer were examined. The thickness of the scale in the austenitic phase was much higher than that in the ferritic phase. An in-situ observation of the oxidation reaction of alloy C under an optical microscope equipped with a hot stage was also performed. It was found that the oxidation occurred preferentially in the austenitic phase, and oxidation in the ferritic phase was much less severe. The distribution of the elements in the oxide layer was analyzed using an electron probe microanalyzer. The oxidation mechanism was modeled. the different oxidation resistance of the austenitic and ferritic phases was explained based on the oxidation model and the different compositions in these two phases.

Key words: Fe-Mn-Al alloys, High temperature oxidation

* 國立清華大學材料科學工程研究所

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

⁺ 國立清華大學材料科學中心

Materials Science Center, National Tsing Hua University

一、前言

鐵錳鋁合金的發展，其原來目的是為了取代傳統的不銹鋼。此合金價格較便宜，具有優異的強度及延展性，但其抗腐蝕性能則較鐵鉻鎳不銹鋼遜色。

本實驗室曾設計了兩系列的雙相型鐵錳鋁合金，系列 I 合金之原始成分：Fe-30Mn-10Al--1.05C (合金A)，---0.83C(B)，---0.05C(C)，---0.30C(D) 及 Fe-21Mn-0.33C--6.23Cr(E)，其 α 含量分別為 0.5, 10, 35, 65 及 98%。系列 II 合金之原始成分：Fe-27Mn-9Al--0Cr(A')，--3Cr(C')，--6Cr(D')，其 α 含量分別為 46, 50 與 60%。對此二系列合金的氫脆、腐蝕及應力腐蝕作了系統化的研究⁽¹⁻⁵⁾，發覺不同的相比例，對材料的性質有顯著的影響。氫脆的研究顯示，隨 α 相之增加，氫脆的狀況愈嚴重，此主要原因是氫在 α 相的擴散速率遠超過 γ 相⁽¹⁾。在 3.5% NaCl 溶液中的腐蝕實驗顯示孔蝕主要發生在 α 相，但鉻的添加會降低孔蝕的數目^(2,3)。在 NaCl 中應力腐蝕的實驗亦顯示裂縫主要沿 α 相或 α/γ 之晶界延伸^(4,5)。

Jackson 和 Wallwork⁽⁶⁾有關高溫氧化的實驗指出，在雙相的鐵錳鋁合金中，氧化發生於 γ 相，而且是在 γ 相的鋁含量不足以形成保護層下發生； α 相則有足夠的氧化鋁保護膜形成。本實驗針對前述雙相型鐵錳鋁合金抗環境劣化特性，進一步研究高溫下之氧化行為，並特別比較不同之相結構及合金成分所造成抗氧化性之差異。

二、實驗方法

實驗使用之兩組試片，系列 I 合金 A、B、C、D 及 E，其成分如表 1，製備方法，請參考文獻(1)；系列 II 的試片 A'、C' 及 D'，其成分如表 2，製備方法，請參考文獻(2)。

將厚 0.8mm 試片，表面細磨至 #1200。利用線切割放電機加工，切割成 $5 \times 2\text{mm}^2$ 面積之試片，再用 #1200 砂紙小心磨去加工痕跡，重新量測長、寬、高，取平均值記錄後，保存在酒精中。

熱重分析(TGA) 實驗，使用 MAC SCIENCE 公司製造之熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer)，自室溫以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 升至 800°C ，到 800°C 停留 6 小時，記錄其高溫氧化之重量增加

表 1 系列 I 合金之成分(wt%)及 α 相含量

Table 1 Chemical compositions (wt%) and the α phase contents of the series I alloys.

Alloy	Mn	Al	C	Cr	Fe	α %
A	28.52	9.97	1.047	—	bal.	0.5
B (Ave.)	29.60	10.19	0.832	—	bal.	10
(α)	24.388	11.265	—	—	—	—
(γ)	30.042	9.62	—	—	—	—
C (Ave.)	28.63	10.45	0.498	—	bal.	35
(α)	26.659	9.791	—	—	—	—
(γ)	31.361	8.219	—	—	—	—
D (Ave.)	29.99	10.19	0.305	—	bal.	65
(α)	28.135	10.327	—	—	—	—
(γ)	32.246	8.805	—	—	—	—
E	21.50	9.86	0.33	6.23	bal.	98

表 2 系列 II 合金之成分(wt%)及 α 相含量Table 2 Chemical compositions (wt%) and the α phase contents of the series II alloys.

Alloy	Mn	Al	C	Cr	Fe	α %
A' (Ave.)	24.4	9.96	0.40	0	bal.	46
(α)	23.9	8.10	—	0	—	—
(γ)	27.8	7.20	—	0	—	—
C' (Ave.)	26.6	9.29	0.43	3.1	—	50
(α)	25.2	9.60	—	3.4	bal.	—
(γ)	29.1	8.10	—	3.5	—	—
D' (Ave.)	27.7	8.90	0.42	5.9	—	60
(α)	28.7	10.1	—	6.6	bal.	—
(γ)	33.2	8.40	—	6.7	—	—

率，每組試片重覆兩次。

金相製作的程序和一般程序相同，試片冷鑲埋後，用10% Nital浸蝕5-10秒，在酒精中保存。試片之氧化層截面並以光學顯微鏡及電子微探儀(EPMA)檢視並分析成分。

在高溫金相顯微鏡現場觀察晶粒氧化過程的實驗中，將試片切割成 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 大小，經研磨、拋光及浸蝕後，放入Zeiss Axioplan高功能光學顯微鏡之加溫室內，由室溫加熱至 600°C ，觀察晶粒氧化過程。

三、結果與討論

1. TGA分析

系列 I 合金，在 800°C 經 6 小時TGA分析的結果，如圖 1。隨著 α 相的增加，氧化增加量明顯地減少。試片 A 氧化最嚴重，B、C 次之，而 D、E 則明顯地具極佳的抗氧化性，可發現其次序為 $\text{A} > \text{B} = \text{C} > \text{D} > \text{E}$ 。從 A、B 及 C 的 TGA 氧化動力曲線顯示，其重量的增加量漸趨緩和，氧化的速度逐漸減少，此可能係氧的擴散被生成的氧化物阻擋，而逐漸減少向內的擴散。A 試片在到達 800°C （即 80 分鐘）後，重量急速增加，幅度非常大，在 300 分鐘後趨緩和；B 試片在 140 分鐘

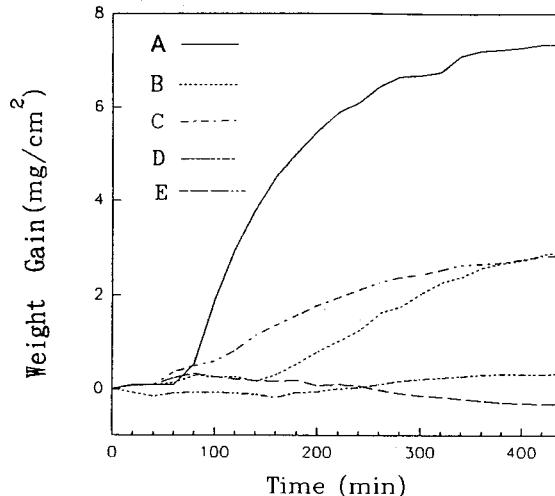


圖 1 系列 I 合金 A、B、C、D 及 E 試片在 800°C 6 小時熱重分析圖

Fig. 1 TGA diagrams of series I alloys A, B, C, D, and E at 800°C for 6 hours.

後重量才增加，比 C 試片慢了 70 分鐘，兩者在 6 小時後重量增加幾乎相同。

系列 II 合金，在 800°C 經 6 小時TGA分析的結果，如圖 2。其氧化增加量，以 A' 最高，C' 次之，而 D' 則甚為安定。三者重量變化較線性而且均勻，此氧化機構可能不同於系列 I 合金。A' 的氧化情況和系列 I 的 C 合金相似。此二合金成分相近而 α/γ 比例亦相近，可見氧化再現性佳。

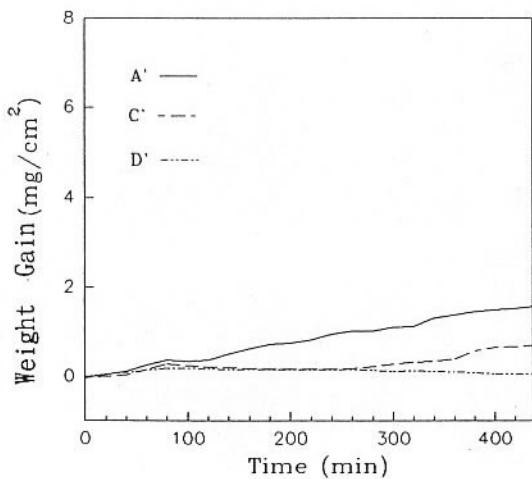


圖 2 系列 II 合金A'、C'及D'試片在800°C6 小時熱重分析圖

Fig. 2 TGA diagrams of series II alloys A', C', and D' at 800°C for 6 hours.

2. 金相及EPMA觀察

系列 I 合金的氧化狀況，從氧化後試片表面光澤觀察，隨 α 量增加時，黑色的氧化層減少，條狀的亮層比例增加。從光學顯微鏡上觀察，A 在800°C，2 小時及 6 小時的氧化層大部分呈連續分布，但是卻從三層轉變成兩層，如圖 3。B 的現象和A相同，C試片只在 γ 相上有氧化瘤，如圖 4。

系列 II 合金，氧化後的試片表面顏色差異甚大。C'與D'呈淡黃色，而A'的表面則較C'及D'多了許多黑色的氧化層條紋，顯示在C'與D'中，鉻的添加會使黑色的氧化層條紋消失，導至和A'不同的氧化機構。鉻含量愈多，氧進入的量愈少，抗氧化性愈佳。

在EPMA觀察系列 I 合金，A在800°C，2 小時及 6 小時氧化，氧化層成分的分布幾乎一致，如圖5(a)、(b)。B亦同，如圖 6。C試片及其EPMA X-ray mapping如圖7(a)、(b)、(c)及(d)。 α 相幾乎沒有氧化層，在 γ 相上則形成氧化瘤。三個試片的氧化瘤，皆有許多連續、集中

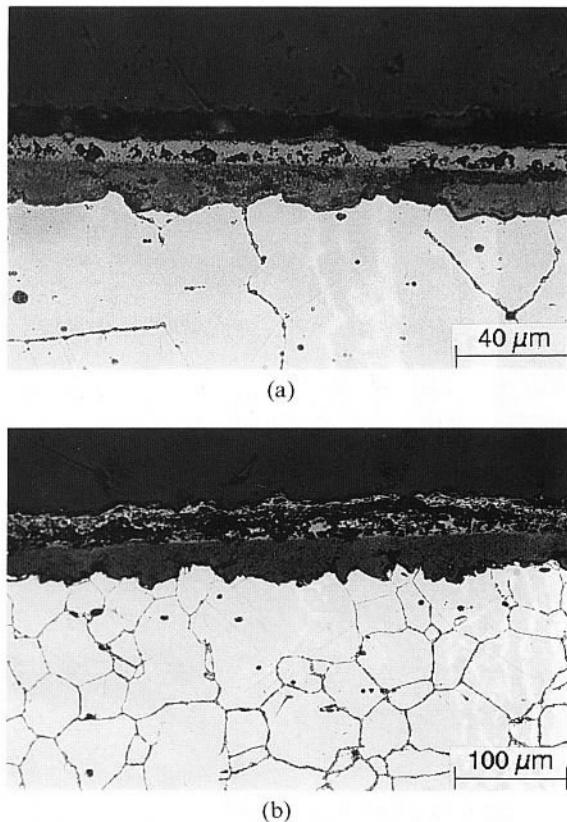


圖 3 A試片在800°C(a)2 小時(b)6 小時之氧化層截面金相

Fig. 3 Metallographs of the cross section of oxide layer on alloy A oxidized at 800°C for (a) 2 hr and (b) 6 hr.

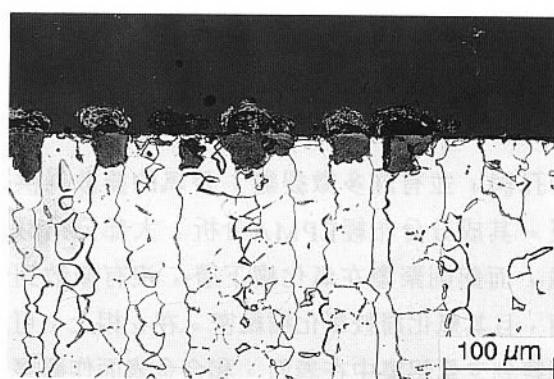
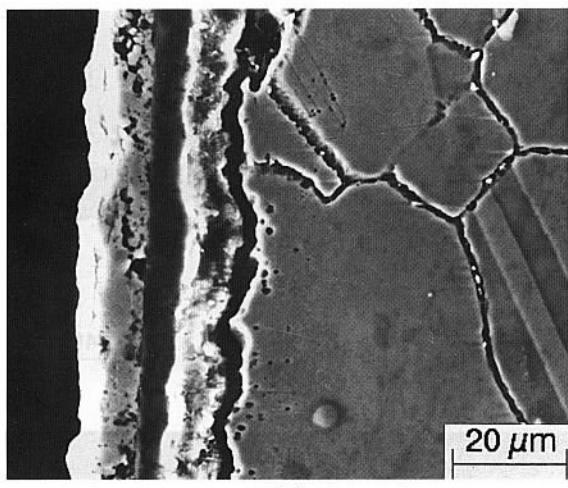
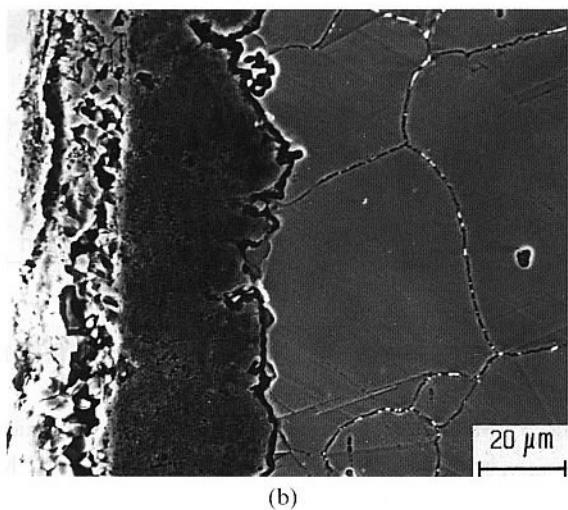


圖 4 試片C在800°C6 小時之氧化層截面金相
Fig. 4 Metallographs of the cross section of oxide layer on alloy C oxidized at 800°C for 6 hours.



(a)



(b)

圖 5 A試片在800°C(a)2小時(b)6小時之SEM截面圖
Fig. 5 SEM micrographs of the cross section of oxide layer on alloy A oxidized at 800°C for (a) 2 hr and (b) 6 hr.

的孔洞，並有許多微裂縫，替氧的擴散提供路徑。其成分分布經EPMA分析，大部分為錳及鐵，而鋁則聚集在氧化瘤下層，沒有擴散到表面，且其氧化層較氧化瘤緻密。在 α 相上，可以觀察到少量鋁集中在表面。和合金表面作觀察比較，可知黑色氧化層，應係錳、鐵的氧化物，且發生在 γ 相的位置，而肉眼看到的光亮條紋，則是 α 相存在的位置。

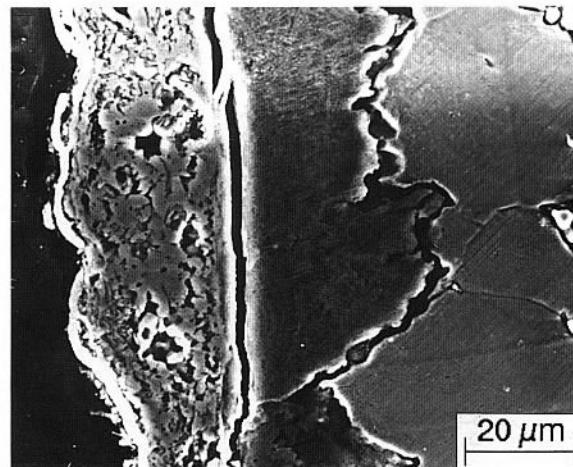


圖 6 試片B在800°C6小時之SEM截面圖

Fig. 6 SEM micrographs of the cross section of oxide layer on alloy A oxidized at 800°C for 6 hours.

系列II合金中的A'和系列I合金的C具有大約相同的相比例，故氧化現象相似。還有一點值得討論的，則是兩者有相當的鋁、碳成分，只是A'含錳較少。A'的氧化瘤較C小，重量增加亦較少，可能是鐵、錳向外擴散選擇性氧化的結果⁽⁷⁾。至於C'、D'試片，其氧化現象幾乎一樣。D'試片之SEM圖及EPMA的X-ray mapping如圖8(a)、(b)、(c)、(d)及(e)。此合金氧化層極薄，沒有深入材料內部。鉻的添加，導致鋁在表面集中。此與系列I不含鉻的合金不同，且生成的氧化瘤，幾乎為錳所填充。鉻的添加除可造成 α 相的增加外，其氧化程度亦隨之減少。

3. 高溫金相實況觀察

從室溫到800°C高溫金相的實況觀察中， α 相幾乎維持同一系列的顏色，只是深淺略有不同，但 γ 相則持續變色，從和 α 相同的顏色開始，逐漸變紅、變灰，到長出斑點，顯示 γ 相表面情況不停的在改變，而且不同的晶向(orientation)，呈現不同的顏色深淺。試片C的高溫金相，如圖9。

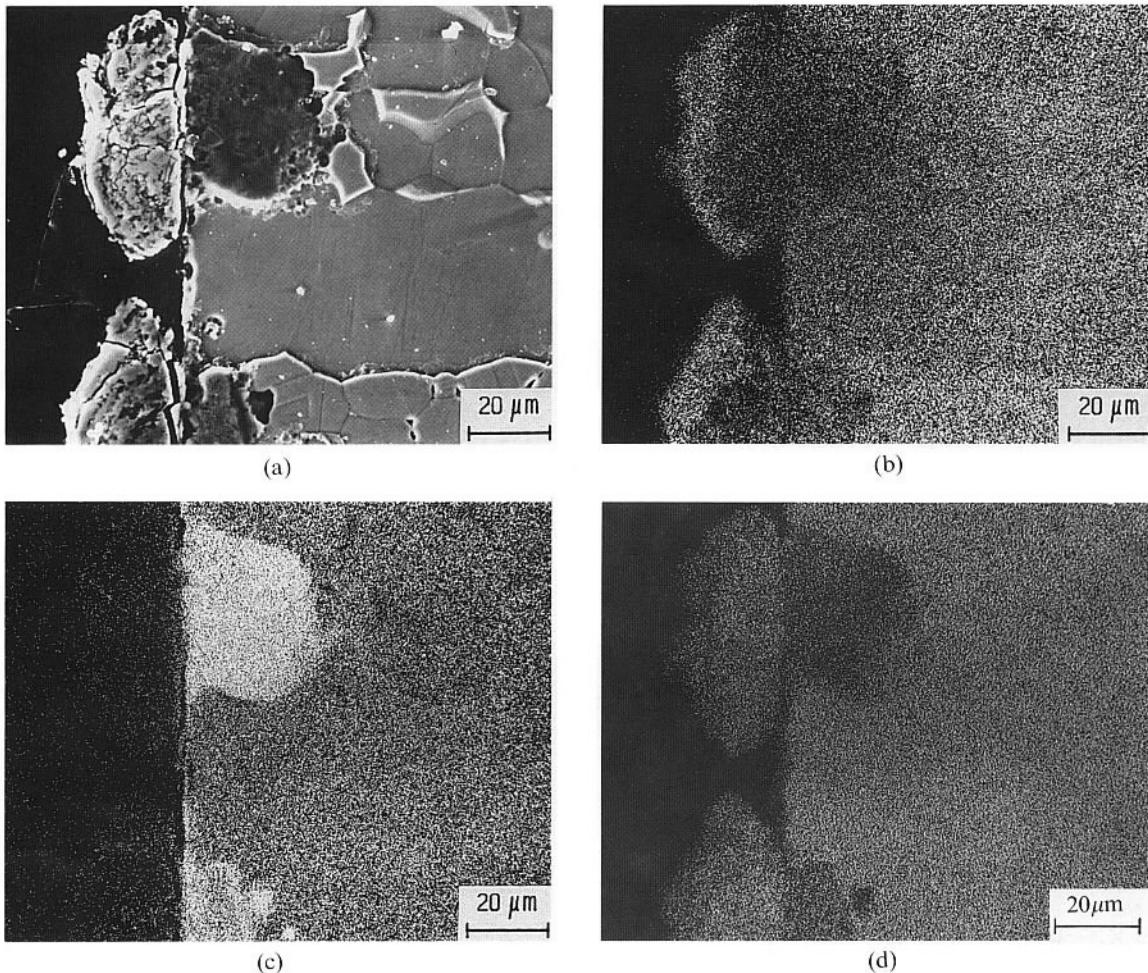


圖 7 試片C在800°C6小時氧化層截面；(a) SEM圖(b) Mn (c) Al (d) Fe EPMA x-ray分布圖

Fig. 7 The cross section of oxide layer on alloy C oxidized at 800°C for 6 hours (a) SEM micrograph, and x-ray mapping for (b) Mn, (c) Al, and (d) Fe.

綜合上述的討論，從試片C和A'實驗結果，可以推測錳的減少，會減少氧化重量。所以， γ 相氧化的傾向較大，可能是 γ 相中錳的含量較多的關係。此外合金成分中，碳具有調整相比例的功能，對系列I合金而言， γ 相上會有氧化層的生成，可能是因為碳的氧化，形成CO₂氣體⁽⁸⁾，留下空孔及裂縫，形成氧的擴散路徑，導致 γ 相較易氧化，這些是合金成分影響氧化的可能解釋。

從結構的觀點來看， α 相為BCC結構， γ 相

為FCC結構。雖然氧在BCC結構的擴散速率較快，但是，原子間隙較小，不易容納氧原子。從高溫金相的結果，由室溫升至600°C，初期，表面吸附的氧分子，在BCC及FCC有相同的氧化反應，溫度愈高，FCC結構因有較大的空隙，捕獲氧的能力較強，因此，氧化反應持續進行。在高溫下，鋁和氧的反應自由能最低，反應趨勢最高，故鋁會先擴散至表面和氧化合，但氧化瘤形成後，為降低表面能，鐵和錳向外擴散，最後形成鐵錳的氧化物。由於 γ 相具有較多的Mn與

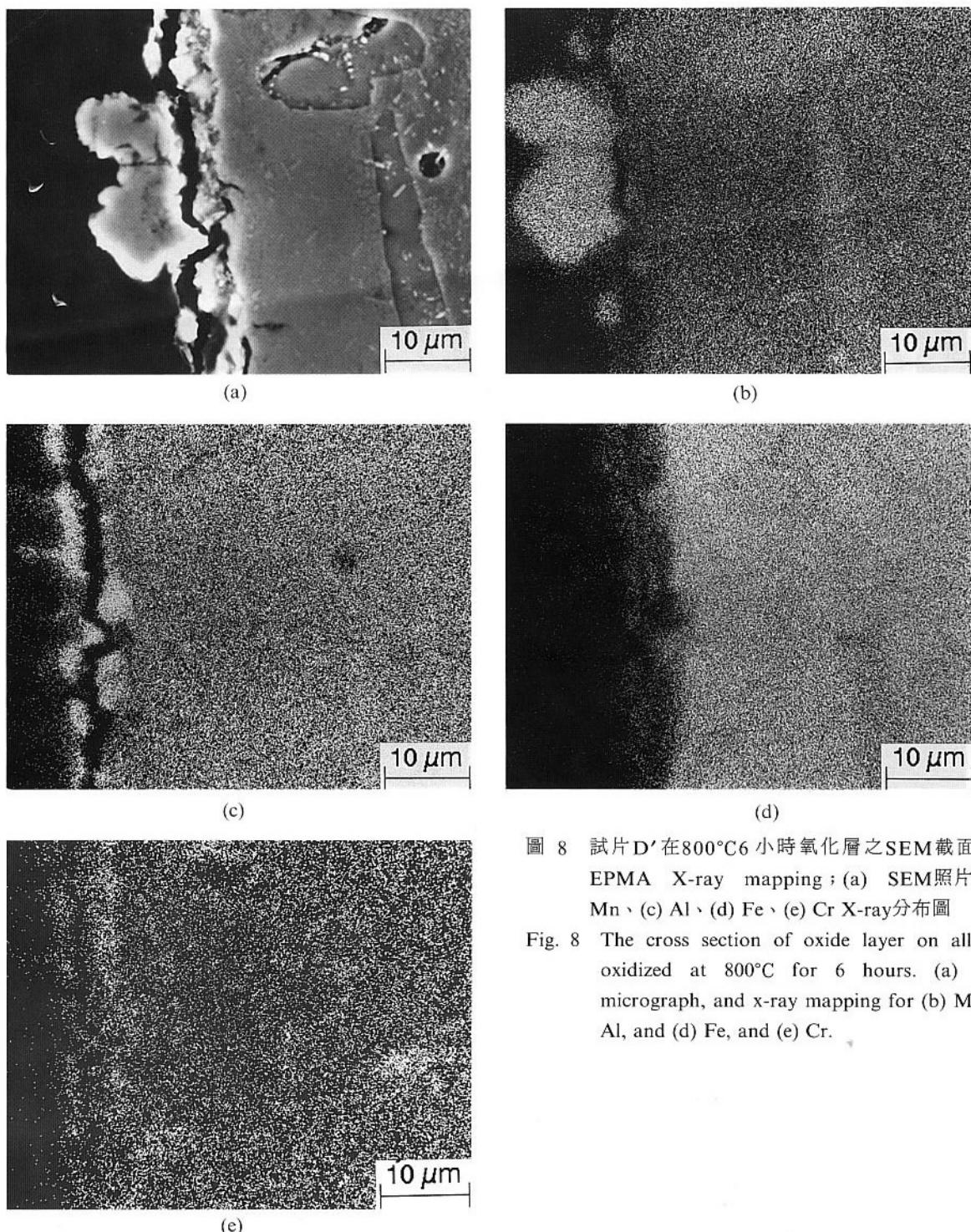


圖 8 試片 D' 在 800°C 6 小時氧化層之 SEM 截面圖及 EPMA X-ray mapping ; (a) SEM 照片 , (b) Mn 、 (c) Al 、 (d) Fe 、 (e) Cr X-ray 分布圖

Fig. 8 The cross section of oxide layer on alloy D' oxidized at 800°C for 6 hours. (a) SEM micrograph, and x-ray mapping for (b) Mn, (c) Al, and (d) Fe, and (e) Cr.

C，但較少的Al，這樣的推論，較能解釋為何 α 相不易氧化，而 γ 相氧化層幾乎為鐵、錳分布的現象。

四、結論

1. 系列 I 合金，隨 α 相的增加而增加抗氧化性，

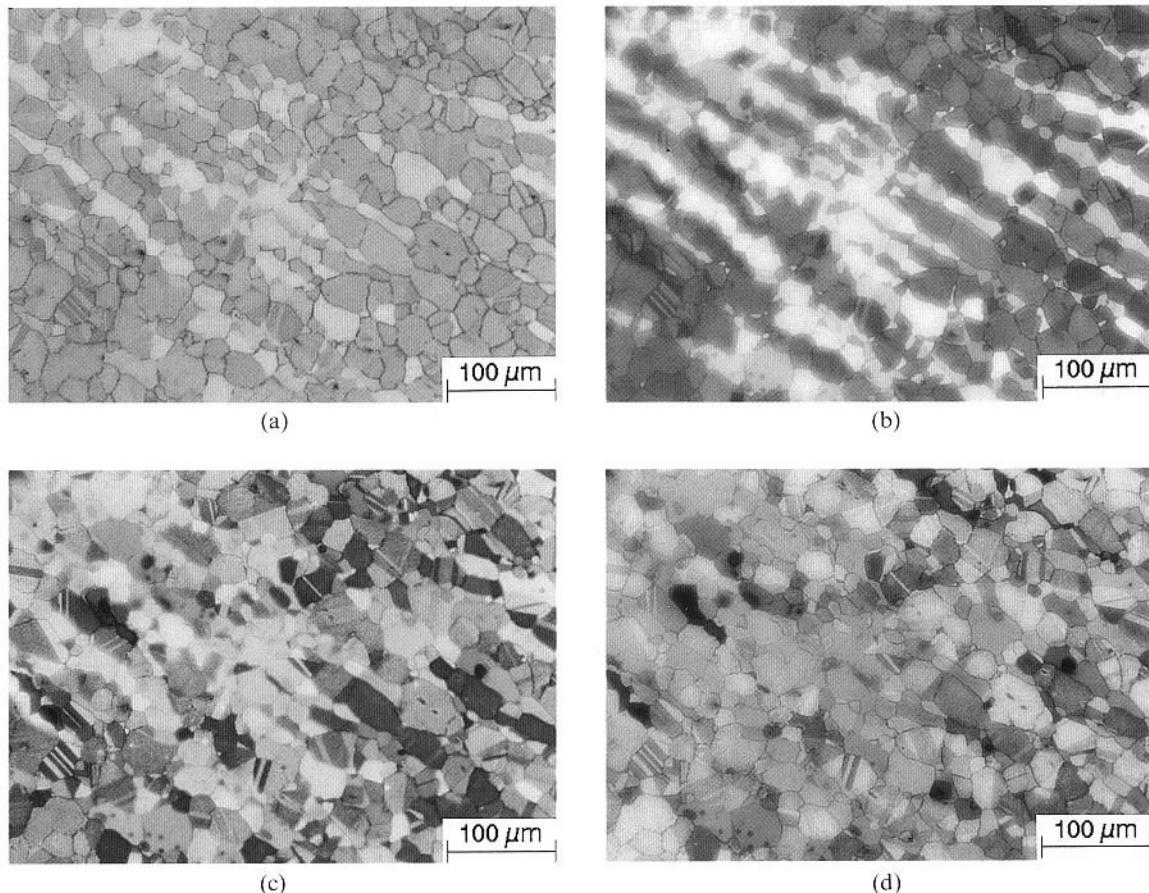


圖 9 試片C之彩色金相，升溫速率， $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，從室溫升至 600°C 。(a) 400°C (b) 511°C (c) 600°C ，8分鐘
(d) 600°C ，70分鐘

Fig. 9 Metallographs of alloy C heated to various temperatures (a) 400°C , (b) 511°C , (c) 600°C , 8 min, and (d) 600°C , 70 min.

亦即 $A \ll B \leq C \ll D < E$ 。其氧化層主要發生在 γ 相之表面。

2. 系列II合金，隨含鉻的增加而增加抗氧化性，亦即 $A' < C' < D'$ ，鉻的添加使鋁集中在表面，阻止氧化。

誌謝

本實驗為國科會贊助之計畫，編號NSC 83-0115-C007-01-009E，亦感謝清大材料科學中心裘以達先生熱重分析實驗的幫忙。

參考文獻

1. I. F. Tsu and T. P. Perng, Metall. Trans. A, 22A(1991)215.
2. S. T. Shih, C. Y. Tai and T.P. Perng, Corrosion, 49(1993)130.
3. M. Ruscak and T. P. Perng, J. Marine Sci. Technol., 1(1993)1.
4. S. T. Shih, I. F. Tsu and T. P. Perng, Metall, Trans. A, 24A(1993)459.
5. M. Ruscak and T. P. Perng, Metall. Trans. A, (in press).
6. P.R.S. Jackson and G. R. Wallwork, Oxid. Met., 21(1984)81.

7. C. J. Wang, PhD Thesis, National Tsing Hua Univ., 1988.
8. C. H. Kao, PhD Thesis, National Tsing Hua Univ., 1987.