

精煉級鐵鎳基超合金之多階段固溶處理與奈米析出物之高溫強化行為

*李名言 郭世明 潘永村
中國鋼鐵公司
新材料研究發展處 特殊合金開發研究室

摘要

本研究利用 ESR 精煉胚料，首次於國內軋出鐵鎳基超合金 Alloy 800H 熱軋捲，並針對其高溫應用之需求，開發多溫度階段之固溶熱處理技術，突破實務上連續式熱處理爐長度與進捲速度的限制，使板材得以在受限之固溶時間內獲得大尺寸之沃斯田之鐵相晶粒組織，並抑制晶界碳化物的析出。此外，搭配理想之合金設計與適當之 ESR 參數，以本研究開發之固溶熱處理製程，可促使鐵鎳基合金在高溫及應力作用下，於基材晶粒內均勻析出尺寸在 3-15 nm 之 TiC 顆粒；本研究之 TEM 之分析顯示，此類獨特之奈米析出物與常見次微米尺寸之 $M_{23}C_6$ 碳化物，均可循 Orowan 機制發揮阻礙差排滑移之作用，進而大幅延長了合金之潛變壽命。高溫潛變與拉伸試驗之結果證明，本研究產出之鐵鎳基合金薄板材，較國外進口料具有更優異的常溫與高溫機械性質。

關鍵字：鐵鎳基超合金；固溶熱處理；Alloy 800H；潛變；微觀組織

Multi-Step Solution Treatment Development and Nano-Precipitates Strengthening of Iron-Nickel-Based Superalloy

*Ming-Yen Li Shih-Ming Kuo Yeong-Tsuen Pan

Aluminum & Specialty Alloy Development Section
New Materials Research & Development Department, China Steel Corporation

Abstract

In this study, the ESR slabs of iron-nickel-based superalloy 800H was successfully hot-rolled to form sheet coils for the first time in Taiwan. To assure superalloy's high temperature properties, the present study developed the multi-temperature-step solution-treatment technique to adapt to the requirement of continuous APL process. By the novel heat-treatment approach, large austenite grain size $>100 \mu\text{m}$ in a uniformly-distributed fashion can be achieved within the APL-limited heating duration. Concurring with the effects of ingenious alloy design and applicable ESR technology, the solution-treated 800H sheets have superior creep resistance and tensile strength to the commercial products. The TEM observation showed that the submicron- and nano-sized $M_{23}C_6$ and TiC particles precipitated during creep were found to both act as pinning points for individual dislocations and grain boundaries and obviously played important roles in building up the Orowan strengthening effect and suppressing the grain boundary sliding, which contributed to the excellent high temperature mechanical performance of the 800H superalloy produced in this study.

Keywords : Iron-nickel-based superalloy; solution treatment; Alloy 800H; creep; microstructure

1. 前言

具耐熱、耐蝕特性的鐵鎳基超合金，是石化、能源產業中應用最廣泛的超合金之一，乃利用成份中受控制之 C 含量，搭配合適的熱處理條件，來確保優異的高溫性質；而添加 Al、Ti 等合金元素，則可使合金具有更高的應用溫度和更低的晶間腐蝕敏感性。Alloy 800H (Fe-32Ni-21Cr) 為此類合金之代表鋼種，主要是以固溶處理後急冷的製程，來得到穩定的沃斯田鐵結構(austenitic structure)，可使用於需要高溫機械性質的場合，常做為燃料電池反應器、熱交換器、化工儲槽等應用材料^(1, 2)。近年來，由於國內設備自主化與產業升級的急迫性，對板材之形式為主的鐵鎳基超合金需求日益增加，但來源只能依賴進口，研製開發此類產品已成為台灣金屬製造產業的重要課題。有鑒於此，中鋼集團開始跨足特殊合金之生產領域，已掌握鐵鎳基超合金合金設計、熔煉、熱加工等核心技術，並成功開發出板

材類產品。本文即報導鐵鎳基超合金熱軋捲固溶處理之開發歷程與設計原理，並測試薄板產品之常溫與高溫機械性質表現，且深入探討其高溫應用時微觀組織之演化狀況。

鐵鎳基超合金在冷、熱加工後，都需要固溶熱處理的製程，來溶解沃斯田鐵基地內碳化物、介金屬相等析出物，以得到均勻固溶的組織，以便於低溫時可重新析出顆粒細小、分佈均勻析出物或強化相；此外，固溶熱處理也具有退火(annealing)之作用，可消除由於加工所產生的殘留應力，使合金發生再結晶以得到均勻的金相組織與合適的晶粒度，確保材料具有良好之機械性質。以 800H 之高溫應用而言，由於使用溫度約在 700-1000 °C，需利用尺寸較大之晶粒，來得到良好的抗潛變、高溫延性等性質，故晶粒尺寸要求應 $>5\lambda$ ，常見在 100 μm 以上。然而，鐵鎳基超合金薄板的固溶熱處理方式受到連續式固溶-噴砂-酸洗之 APL (Annealing & Pickling Line)製程限制，如何在受限的熱處理時間與溫度條件下，達成高溫合金需求之粗晶組織，即成為發展此類產品之關鍵之一。因此，本研究即應用先前研究所得之合金設計與熔煉製程⁽¹⁾，針對鐵鎳基超合金薄熱軋板材之熱處理方法進行開發，目標是達成快速且均勻的晶粒成長技術，且能落實應用於現場實際的連續式 APL 製程中，並確保材料在應用時能展現出良好的高溫性質。再者，就鐵鎳基超合金材料而言，除基材之晶粒尺寸外，析出相之尺寸、分佈與形貌亦影響其性能表現甚鉅，故本研究除針對熱處理後之薄板材之高溫潛變與拉伸強度等性質進行測試，並觀察不同應用條件下之析出行為與微組織演化，冀能釐清高溫機性與微組織間之關連性，深入探討合金之變形機制與強化行為。

2. 實驗方法

本研究以電爐胚料於中鋼精密鍛材公司進行 ESR(Electro-Slag Remelting)精煉，得到適當 Ti/C 比例與 Al+Ti 添加量之鐵鎳基合金 800H 鑄錠，成份符合先前研究⁽¹⁾得到之合金設計規劃。鑄錠鍛成扁胚後即成為熱軋捲軋延之原料，其成份以及尺寸如表 1。隨後，依據鑄錠熱延性與變形阻抗之測試結果⁽¹⁾，訂出理想之軋延溫度，成功於中鋼熱軋廠產出首批國產鐵鎳基超合金薄板捲，單捲重 4.5 噸，厚度為 6 mm (圖 1)，做為本研究後續開發固溶熱處理技術之目標材料。由於超合金材料之高溫強度較高，本研究以電腦控制在 700-500 °C 間之不同完冷溫度，並觀察冷速對板材性質及對後續固溶處理之影響，其中以較高溫 650 °C 完冷之熱軋捲編號為 1329811(鋼胚 8N0021010)，以較低溫 550 °C 完冷之熱軋捲編號為 1329812(鋼胚 8N003101)。

表 1.經 ESR 精煉之 800H 扁胚尺寸與合金成分(wt%)

鋼胚ID	尺寸 (mm)	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	Fe	Al	Ti	重量(kg)
8N0021010	157*852*4344	0.082	0.24	0.78	0.007	0.020	31.36	20.08	0.04	46.31	0.41	0.51	4541
8N0031010	157*855*4272	0.075	0.23	0.96	0.007	0.020	30.72	19.80	0.07	46.41	0.42	0.51	4496

本研究後續規劃將軋出之鐵鎳基超合金薄板進行連續式之固溶處理，噴砂、酸洗等 APL 製程。進捲前將先以 308 不銹鋼為鐸條，利用手工電弧焊進行 800H 與 304 不銹鋼之接板，以將熱軋捲帶入連續式之 APL 製程，由於板材與鐸道將在常溫經歷解捲/盤捲、活套等變形，為確認板材在製程中不會發生斷裂，故先以彎曲及拉伸試驗測試鐸道與板材之可彎曲性與強度、延性等性質；並裁切熱軋板材在實驗室以 1000-1200 °C 之溫度區間內測試固溶熱處理條件，並控制持溫時間在 6-24 min，以噴水冷卻後測試微組織與機械性質已確立現場之固溶條件。規畫之噴砂製程採 SAE-110 為噴砂劑，粒徑在 0.3~0.6 mm；並以 HNO₃+HF 之酸洗液電解酸洗以除去銹皮。APL 之製程目標為得到退火狀態、微組織與機械性質符合 ASTM B-409 規範之白面 800H 熱軋薄板，其製程開發之規劃如圖 2。

完軋與固溶處理後之合金將進行常溫拉伸試驗以及微組織分析，板材成品進行高溫短時拉伸 (30-850 °C)與潛變/應力破斷等恆載拉伸試驗(持溫溫度=650-705 °C；施加應力=200-300 MPa)，所得之數據將與進口之 800H 薄板特性進行比對。此外，各測試條件之試片將進行掃描式電子顯微鏡(SEM, JEOL JSM-7500F)之截面組織觀察與 EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)成份鑑定，並以穿透式電子顯微鏡(TEM, FEI E.O Tecnai F20 G2 MAT S-TWIN，國立中山大學貴儀中心)觀察配合電子繞射圖案(Select Area Diffraction Pattern, SADP)之解析，冀能了解各測試條件下析出相之結構與成份，以掌握板材高溫性質與微組織間之關聯性，確保固溶處理後產品應用端之品質。

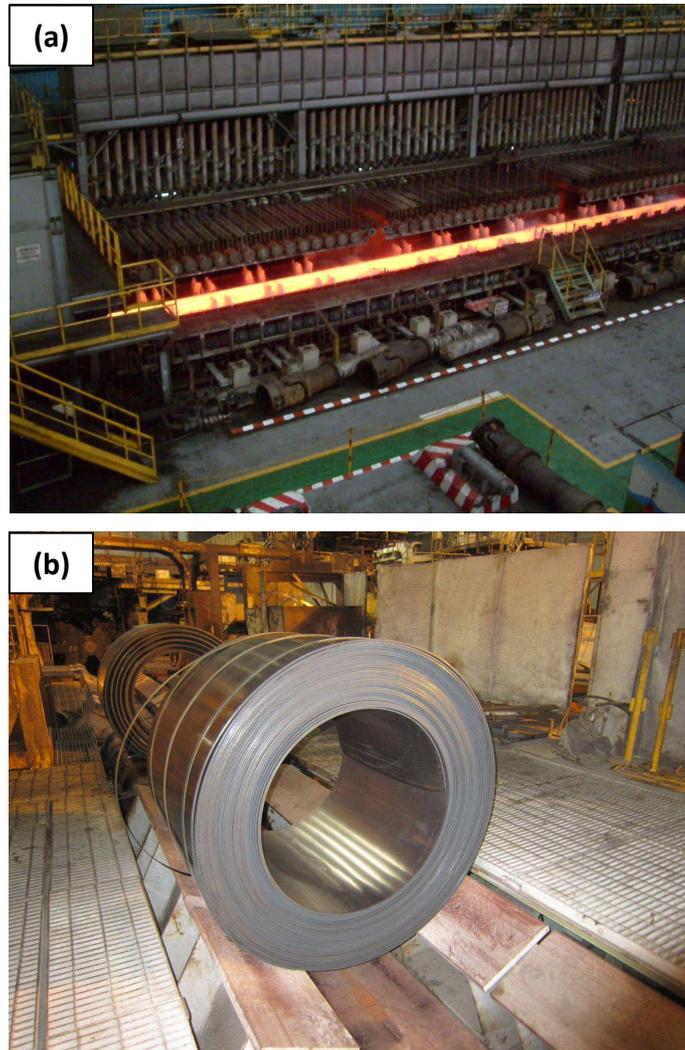


圖 1. (a)中鋼熱軋廠軋延鐵鎳基超合金薄板之狀況；(b)成功產出之 800H 熱軋鋼捲，單捲重 4.5 噸，厚度為 6 mm。

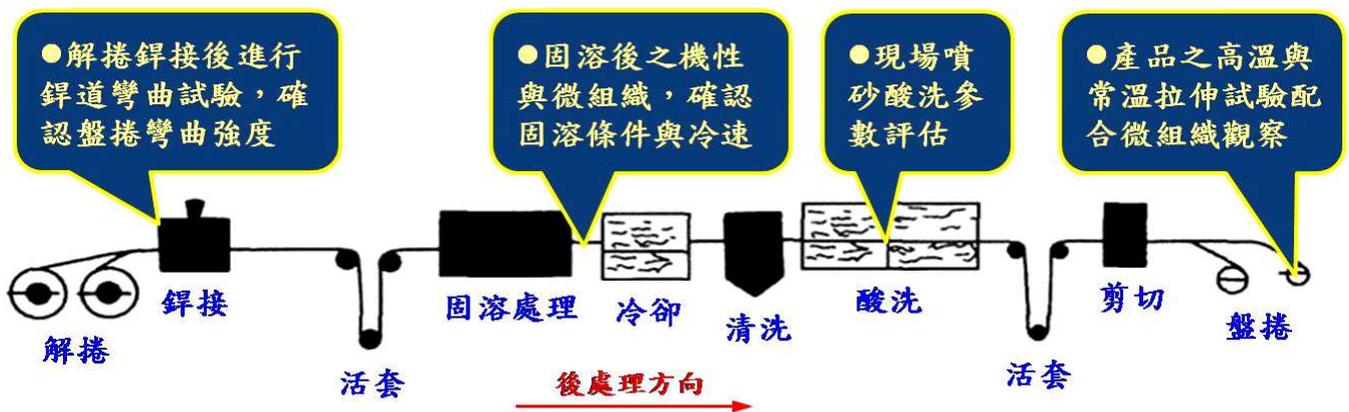


圖 2. 800H 熱軋捲進行固溶處理與噴砂、酸洗等後處理等 APL 製程研究之示意圖。

3. 結果與討論

3.1. 800H 之 APL 製程開發

3.1.1. 完軋微組織觀察與熱軋捲接板狀況

完軋(as-rolled)狀態之熱軋捲取樣後，利用 SEM 配合 EDX 成分分析進行板材縱(longitudinal, L)向之微組織觀察，結果如圖 3 所示，顯示較高溫度進行盤捲的鋼捲 1329811，其沃斯田鐵晶粒已為等軸晶之形貌，尺寸約在 10 μm (圖 3(a-b))，表示已發生再結晶，但尚無明顯晶粒成長；相較之下，冷速快(>10 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)盤捲溫度低的鋼捲 1329812，則來不及完成再結晶，使得基材仍為往軋延方向拉長之長軸晶之組織。此外，兩捲熱軋組織都可觀察到富含 Ti 成分的二次相，包含尺寸較大(5-20 μm)且結晶

面明顯的 TiN，以及尺寸較小(<0.5 μm)，一般分佈於基材晶粒內部之近球狀 TiC 顆粒。

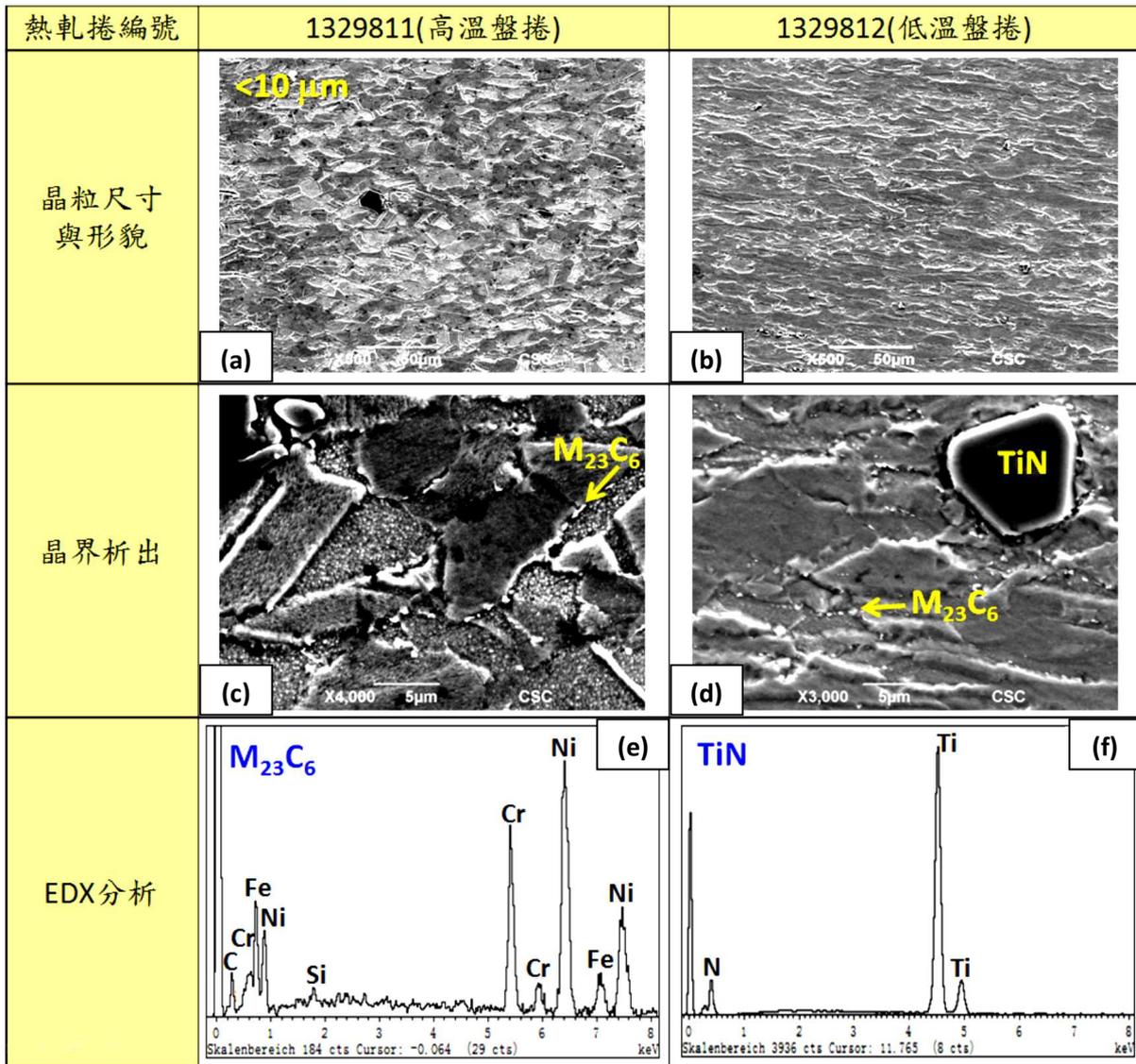


圖 3. 完軋狀態之 800H 熱軋卷 L 向之 SEM 微組織分析照片：(a-b)較低倍率下顯示不同盤捲溫度之板材晶粒尺寸與及微觀形貌；(c-d)較高倍率可見析出物之形貌與分佈狀況；(e-f)析出物之 EDX 成份分析結果。

較高倍率的觀察則顯示，兩捲熱軋卷都在晶界發現有少量之沿晶析出物出現(圖 3(c-d))，顯示熱軋卷急冷至低於 550 °C 後盤捲並無法完全抑制晶界的析出現象。考慮與敏化有關之附 Cr 碳化物 $M_{23}C_6$ 之析出溫度是在 550-760 °C，並配合 EDX 分析(圖 3(e-f))，可初步判定此類軋延與冷卻時產生之晶界析出物應為析出初期與基材成分 Fe-Ni-Cr 相近的 $M_{23}C_6$ 相，而非鐵鎳合金中常見的介金屬化合物 σ 相^(1,3)。後續本研究將以 TEM 進一步釐清 800H 析出物發生之種類與分佈狀況，並討論此類微組織變化對板材性質之影響。

表 2. 完軋狀態之 800H 熱軋板 L 向、T 向(Transverse)及鐸道之拉伸性質

800H 機械性質	方向	TS (MPa)	YS (MPa)	EL.(%)
As-rolled 熱軋卷	L 向	733.4	572.2	30.3
	T 向	750.1	591.3	28.7
	鐸道	444.3	340.8	5.0

另一方面，以彎曲及拉伸試驗測試鐸道與板材之可彎曲性與強度、延性等性質之結果如表 2 及圖

4 所示，顯示 as-rolled 板材雖強度較高(TS>700 MPa)，但仍具有一定的延性。而銲道部分除可承受一定的拉伸力(表 2)，亦經過 5T 彎曲試驗測試合格(圖 4)，依據這些結果，可確認 800H 鋼捲於進行連續式 APL 製程之可行性。



圖 4. 完軋狀態之 800H 熱軋板與 304 不銹鋼銲接處經 5T 彎曲試驗後試片之側視照片，與俯視方向之插圖比對可確認銲道並無明顯裂縫產生。

3.1.2. 高溫合金之固溶熱處理製程

鐵鎳基超合金之固溶處理與一般沃斯田鐵系不銹鋼薄板捲類似，若以連續式之 APL 製程進行時，熱處理時間會受到進捲速度及隧道爐長度之限制，受限在約 12-15 分鐘以內。另一方面，ASTM B409 規範 800H 之熱處理溫度需>1121 °C，針對前述高溫合金之大尺寸晶粒需求，本研究先於實驗室進行不同固溶處理參數之微組織觀察，顯示熱軋捲之完軋晶粒尺寸<10 μm (圖 5(a))，而在<1150 °C 之單一溫度下，以單次進捲之持溫時間將無法達到晶粒>100 μm 之目標尺寸(圖 5(b), (c))，若以多次進捲的方式來累積晶粒成長的時間，將大幅增加製程時間與成本；提高固溶熱處理溫度至 1150~1200 °C 雖可使晶粒成長較快速，但會使得晶粒發生不均勻成長，而形成晶粒大小分佈不均之混晶組織(圖 5(d), (e))，此類組織一般對合金性質會有不良之影響。

一般晶粒成長會受到晶界析出物之限制，析出物之分佈不均是混晶發生之主因之一⁽⁴⁾；已知 800H 之析出物回溶之溫度在 1000 °C 以上，若直接升溫到高溫(如 1180°C)，則易因局部析出物之快速溶解，高溫時部分不再被析出物牽絆之晶粒快速成長成粗晶(如圖 5(d), (e)中之指標處)，而其餘晶粒則仍為細晶，故形成混晶。針對此種狀況，本研究發現可以多階段之溫度之熱處理來克服，即先在 1000-1130°C 較低之溫度，使析出物在基材晶粒不發生急速擴張之溫度條件下均勻回溶，以避免高溫時晶粒成長不均的現象；隨後再快速提高熱處理溫度至 1150-1200 °C，利用此較高之溫度，驅使晶界已無析出物牽絆之沃斯田鐵晶粒快速均勻地成長至目標之尺寸；另一方面，由於固溶處理也具有退火之作用，冷、熱加工時所造成材料內部不均勻之殘留應力亦可藉由固溶處理消除。以 800H 而言，溫度在 900 °C 以上即可發生退火，多階段之熱處理亦是利用低溫均勻退火後再以高溫快速驅動晶粒成長之模式，來達成均勻的大晶粒組織。以此概念，本研究以解捲、裁切後取回 as-rolled 狀態之薄板試片，經多次實驗驗證，確認此多階段固溶熱處理之方式確可使 800H 在單次進捲之限制時間內完成熱處理，較多次解捲/進捲之方式更有效率(圖 5(f))，而能得到尺寸>100 μm 之均勻粗晶組織(如圖 5(g), (h))，來避免多次能源消耗與成本增加，故本研究乃將此技術應用於熱軋捲之 APL 生產現場。

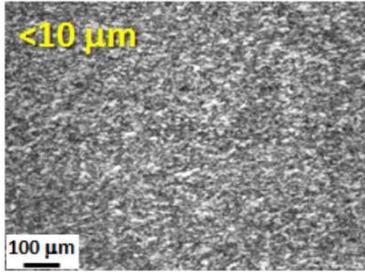
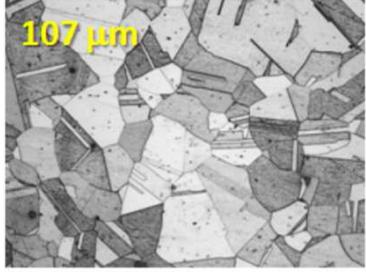
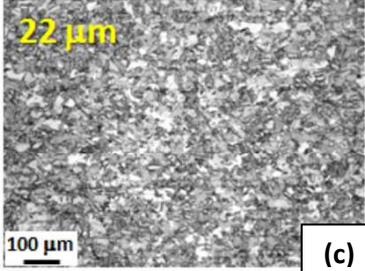
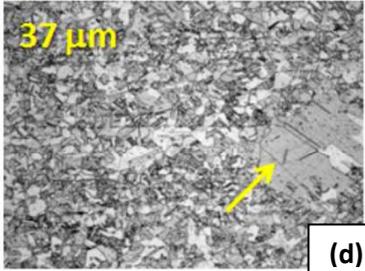
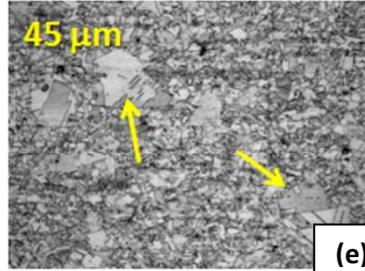
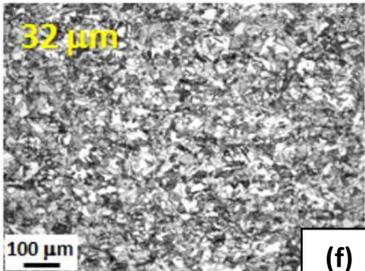
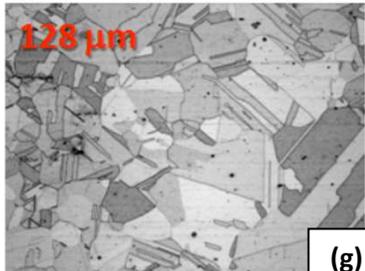
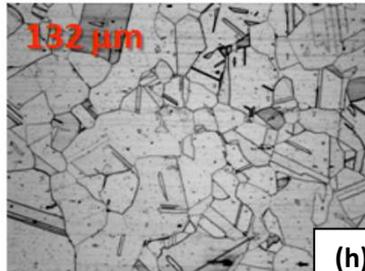
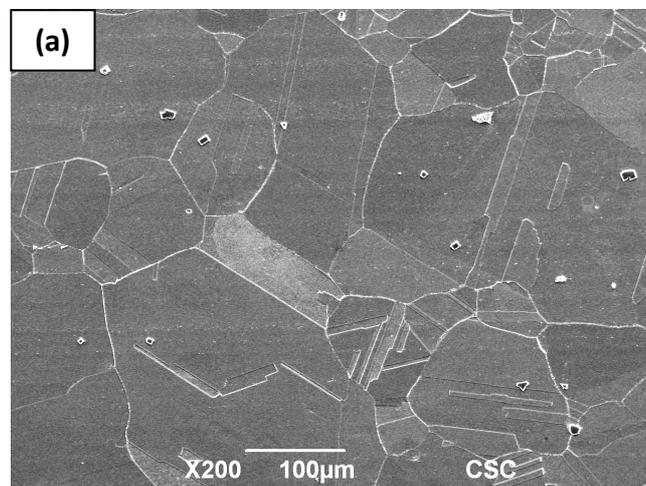
As-rolled 與目標之金相 (x100)	(a) 	(b) 	
固溶條件	As-rolled	市售800H進口料(日)	
單一溫度 固溶處理金相 (x100)	(c) 	(d) 	(e) 
固溶條件	1130°C, 10 min, WQ	1160°C, 10 min, WQ	1180°C, 10 min, WQ
兩溫度階段 固溶處理金相 (x100)	(f) 	(g) 	(h) 
固溶條件	1140°C, 10+10 min, WQ	1120°C, 11 min+1160°C, 5 min, WQ	1125°C, 5 min+1170°C, 5min, WQ

圖 5. 實驗室開發 800H 固溶熱處理參數於相同倍率下(x100)之金相照片，顯示(a)as-rolled 與(b)市售料試片之微組織狀況，以及(c-h)板材經不同參數之熱處理後微組織演化情況。各條件對應之晶粒尺寸標於照片之左上角。

現場實施多階段熱處理參數進行固溶製程後之熱軋捲 1329812，其微組織如圖 6 所示，顯示晶粒尺寸確已達成粗晶之需求(晶粒尺寸 $>100\ \mu\text{m}$ ，圖 6(a))，且控制冷速 $>10\ ^\circ\text{C}/\text{sec}$ 可成功抑制晶界的析出現象(圖 6(b))。調整熱處理參數前後之機械性質則列於表 3，顯示均可符合 800H 之 ASTM 規範；比對板材 L 向與 T 向之機械性質，可知固溶後板材無明顯之異向性，顯示板材已完成再結晶；此外，由於固溶熱處理參數調整後可獲得較大之晶粒，已達成軟化材料、增進延性之作用。



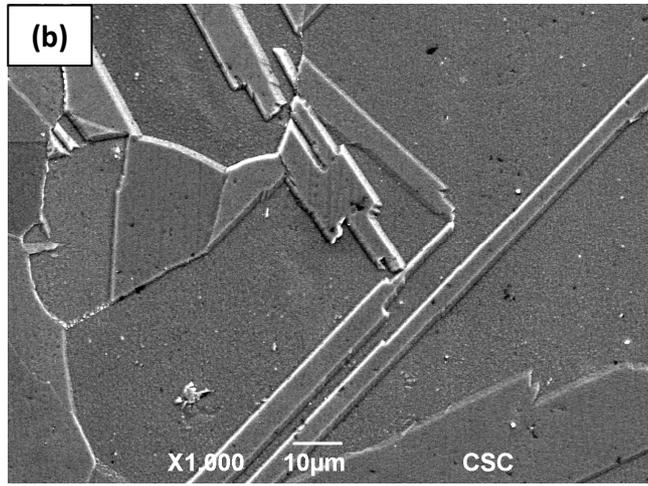


圖 6. 800H 熱軋捲 1329812 於 APL 現場實施多階段固溶熱處理參後之 SEM 微組織觀察結果: (a) 顯示已為粗晶之組織，晶粒尺寸約在 117 µm；(b) 較高倍率顯示晶界或雙晶界並無明顯析出物出現。

表 3. 800H 熱軋板經固溶處理後 L 向、T 向之拉伸性質

800H 機械性質	序號 (晶粒尺寸)	拉伸方向	TS (MPa)	YS (MPa)	EL.(%)
ASTM 規範	B409 UNS N08810	-	>450	>170	>30
固溶熱處理後之熱軋捲	1329811 (67 µm)	L 向	587.3	283.0	48.2
		T 向	606.3	310.1	45.8
	1329812 (117 µm)	L 向	582.2	281.0	48.5
		T 向	599.3	303.0	46.9

3.1.3. 連續式噴砂酸洗結果

800H 熱軋捲於唐榮完成固溶處理後即連續進行噴砂與酸洗製程，以除去表面之黑皮氧化層(圖 7)。酸洗後觀察尚未盤捲之板材平整度無異常，初步可排除 c-bow 現象(圖 7(a))；且噴砂酸洗參數可符合需求，可完全除去表面氧化層，得到 No.1 表面之熱軋捲(圖 7(b))。



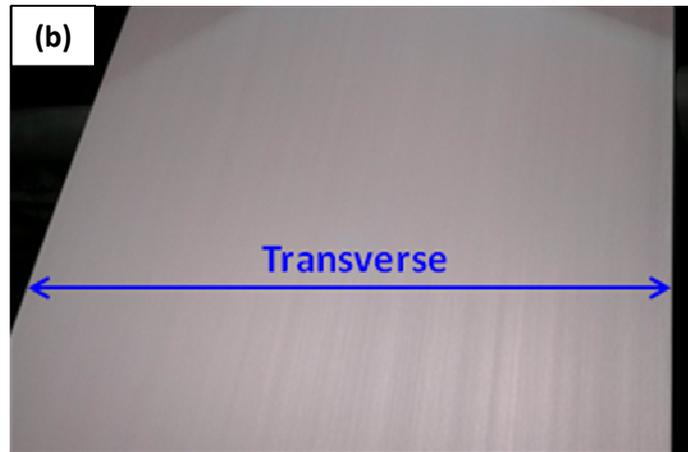


圖 7. 800H 熱軋捲於唐榮進行 APL 製程後之品質狀況: (a)APL 後盤捲之狀況，顯示平整度無異常；
(b)噴砂酸洗後之 No.1 表面，顯示噴砂酸洗參數適當。

3.2. 高溫機械性質與微組織觀察

3.2.1. 高溫拉伸性質

本研究軋出 800H 板材之高溫拉伸數據列於如表 4，其中熱軋捲 1329812 與日本進口料之性質比較則繪於圖 8。比較表 4 之數據，可發現由於固溶處理條件的不同，由於熱軋捲 1329812 較 1329811 具有較大的晶粒尺寸與較少的二次相析出，故在高溫表現出較好的延性與稍低的強度。此外，兩捲熱軋捲不同的 C 含量(0.082 vs. 0.075 wt%，見表 1)，亦為造成高溫強度差異的因素之一；若與進口料比較，本研究產出料則在接近的高溫延伸率下具有較高強度，顯示其高溫瞬時機械性質較國外進口料更有競爭力，此一優勢在 800H 常見之應用溫度 800°C 以下更為明顯，應可歸因於本研究產出料較佳之合金設計^(1, 2)，與良好之 ESR 精煉製程⁽⁵⁾，使得板材雜質量低且偏析少，而表現出較佳的高溫性質。

表 4. 本研究產出之 800H 板材固溶後 T 方向之高溫拉伸性質，並可與國外進口料比較。

熱軋捲	1329811			1329812			市售料			
溫度 (°C)	TS (MPa)	YS (MPa)	EL. (%)	TS (MPa)	YS (MPa)	EL. (%)	TS (MPa)	YS (MPa)	EL. (%)	
30	587.3	283.0	48.2	582.2	281.0	48.5	525	194	52	日本進口
427	565.8	268.4	50.6	527.0	207.2	56.36	453	125	53	
538	563.0	220.9	47.3	512.9	173.7	48.7	437	114	51	
649	465.2	205.3	-	446.6	162.5	-	383	102	50	
705	376.7	193.0	-	373.5	156.4	-	319	174	-	美國進口
850	164.8	116.5	74.4	164.8	107.1	79.2	-	-	-	

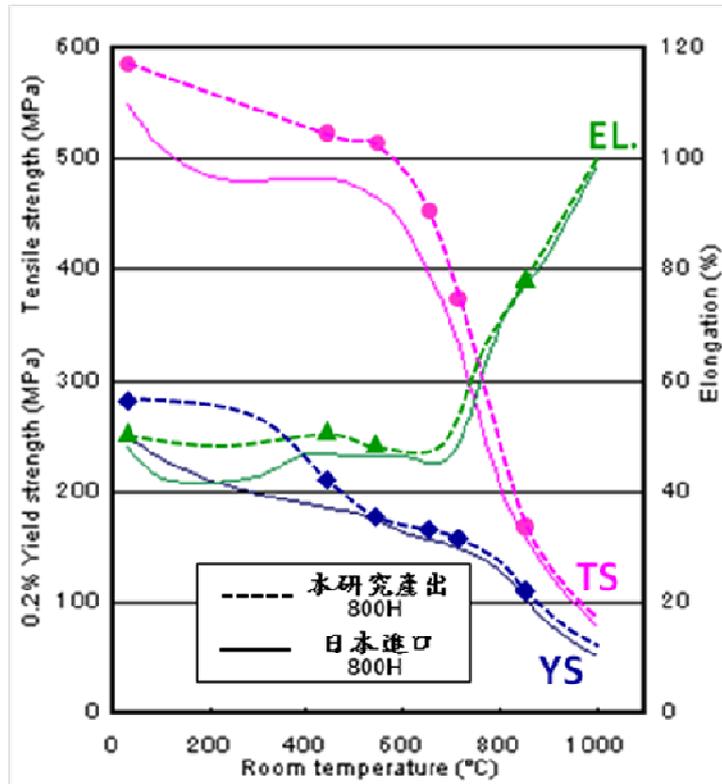


圖 8. 本研究產出之 800H 熱軋捲 1329812 與日本進口產品之高溫拉伸性質比較。

3.2.2. 高溫潛變性質

晶多階段固溶處理之熱軋捲 1329812 由於晶粒尺寸較大，故相較 1329811 展現出高溫拉伸強度低而延性高；另一方面，因潛變乃為沿晶破壞之機制，大晶粒之組織在長時間恆負載下具有優勢，如圖 9 為本研究之 800H 板材在其常見之使用溫度 650 °C 與 705 °C 施以 200-300 MPa 之應力作用下之潛變曲線，顯示板材 1329812 表現出一般高溫材料所冀求之較低應變速率之穩態階段潛變(steady-state creep)，升高溫度較提高應力對 800H 之潛變變形更具敏感性；在本研究之應力條件下，溫度 >700 °C 幾乎看不到穩態潛變階段，即材料快速發生破壞，惟提高溫度可增進 800H 合金之潛變延性(表 5)；在相同之潛變溫度下(650 °C)，較低應力之測試可得到較長的潛變壽命與較佳之延性。

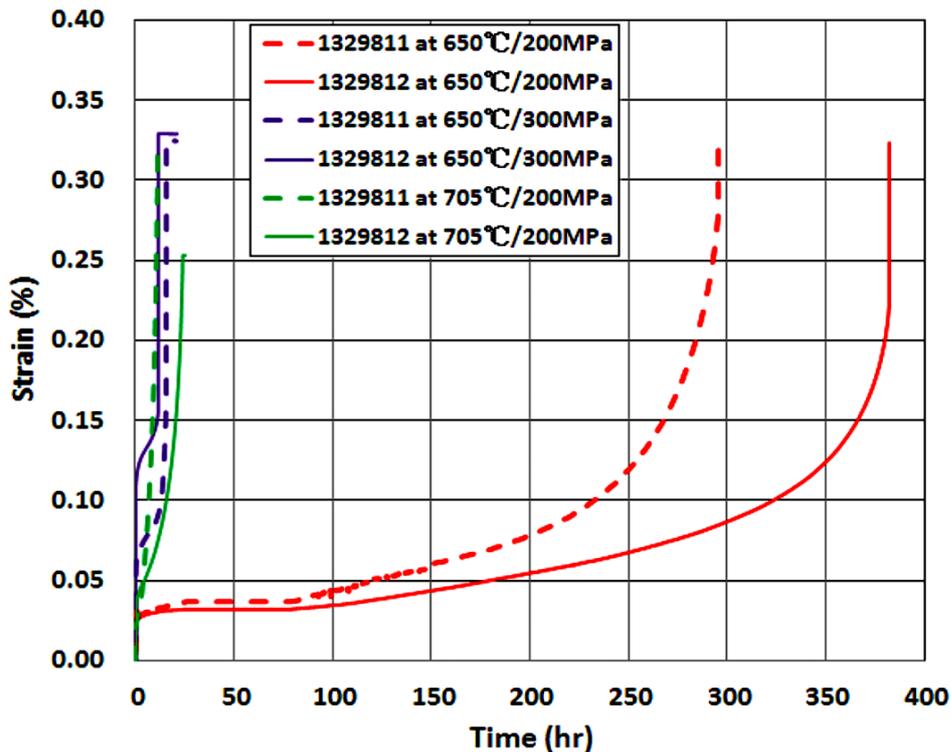


圖 9. 經不同固溶處理製程之 800H 熱軋捲在溫度 650 °C 與 705 °C，於 200-300 MPa 應力作用下之潛

變曲線。

若與進口料之數據⁽⁶⁾比較，板材 1329812 之抗潛變性質明顯較佳，如在 650 °C/200 MPa 之測試之條件下，1329812 之壽命可超過 380 hr (表 5)，而同條件下進口料壽命約在 220-240 hr。一般而言，潛變變形之機制有差排潛變、擴散潛變與晶界滑移等，本研究將在下小節中解析熱軋板經潛變試驗後之微組織，以探討其具有優異的潛變性質之原因。

表 5. 800H 熱軋卷在不同測試條件下之潛變壽命與延伸率。

熱軋卷	1329811		1329812	
	lifetime (hr)	EL.%	lifetime (hr)	EL.%
650 °C/200 MPa	295.8	28.2	382.3	22.7
650 °C/300 MPa	15.7	17.3	11.4	11.9
705 °C/200 MPa	11.3	36.6	24.4	33.9

3.2.3. 高溫潛變試片之 SEM 觀察

經潛變試驗後各條件試片應力區之 SEM 觀察如圖 10 與圖 11 所示，顯示板材在測試後並無明顯晶粒成長，但晶粒往變形方向確有拉長。由各試片內裂縫分佈之狀況可確認 800H 之潛變為沿晶破壞之結果，以表面裂縫延伸結合試片內部裂縫發生破壞，當測試之溫度愈高或應力愈大，試片應力區內所觀察到的裂縫密度就愈高，開口寬度也愈大(圖 10(a), (c), (e)與圖 11(a), (e))。試片表面的裂縫由於接觸到大氣，常可發現在裂縫內部發現有 $(Cr, Fe)_2O_3$ 形式的氧化物出現(典型如圖 10(d))。

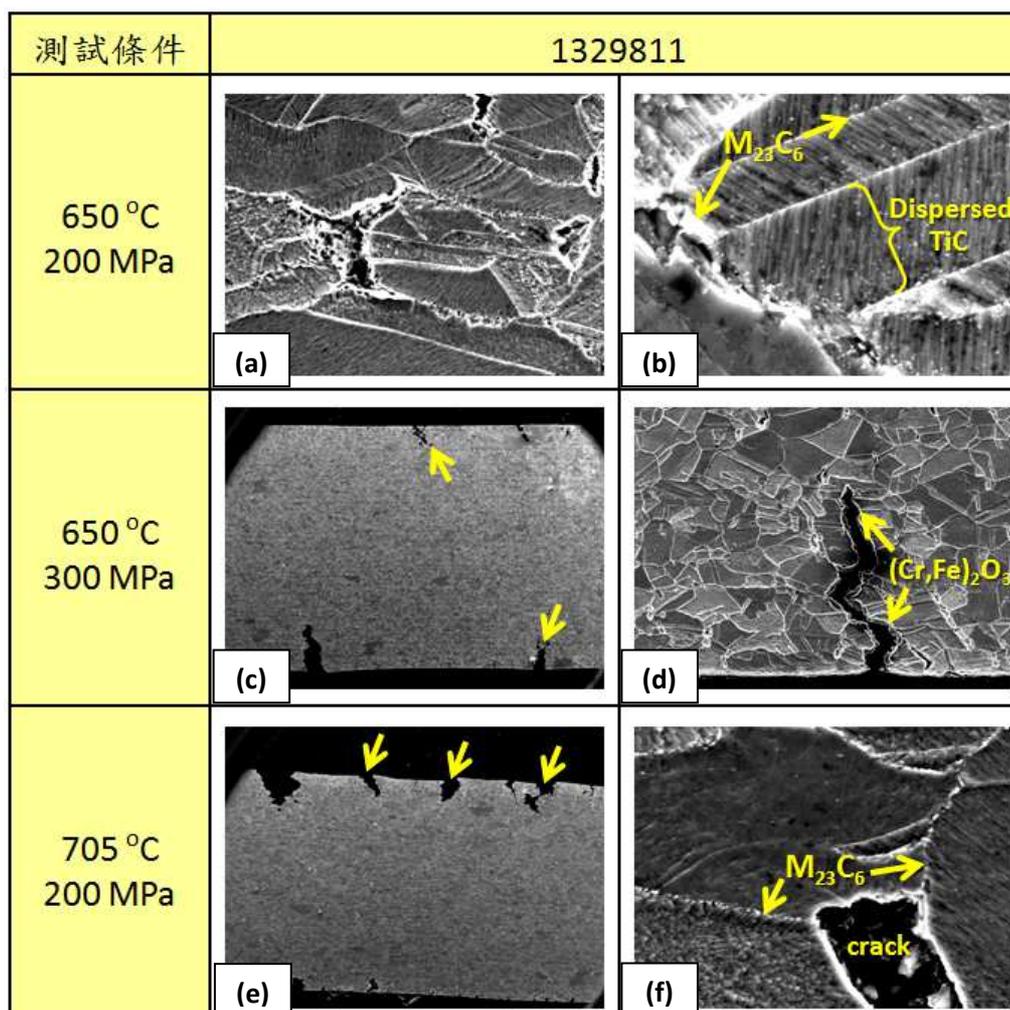


圖 10. 經連續式固溶處理之 800H 熱軋卷 1329811 潛變測試後，試片應力區沿拉伸方向橫截面之 SEM 觀察，試驗條件: (a-b)650 °C/200 MPa；(c-d)650 °C/300 MPa；(e-f)705 °C/200 MPa。

於測試溫度 650 °C 或 705 °C，主要之析出相均為微米級方塊狀之 TiN(圖 11(d), (f))與細小近球狀之 TiC 顆粒(圖 10(b)與圖 11(b))，以及晶界與雙晶界上富 Cr 之 $M_{23}C_6$ 析出物(圖 10(b), (f)與圖 11(b), (c))。在 705 °C 測試的試片雖然在較短時間就發生斷裂，但其 $M_{23}C_6$ 的析出現象卻較為顯著，且隨顆粒的尺寸增加， $M_{23}C_6$ 相富 Cr 的趨勢會更加明顯；而在 650 °C， $M_{23}C_6$ 之析出數量隨時間增加並不顯著，顯示在本研究之潛變溫度區間內， $M_{23}C_6$ 可在動力學上快速的達到平衡的狀態；但另一方面，細小之 TiC 顆粒的析出卻並非如此，在較低的潛變溫度下，晶粒內散佈 TiC 顆粒密度較高，且隨持溫時間的延長析出數量明顯增加，如圖 11(b)中針對 650 °C/200MPa 潛變條件的觀察，可發現潛變壽命較長的試片 1329812 之基材晶粒內有較大量 TiC 顆粒散佈，雖 1329811 亦有此種現象，惟析出數量少且尺寸較小(圖 10(b))。TiC 在 800H 中之析出應受到 Ti 在沃斯田鐵相晶粒內較小的擴散係數與低溫時較低溶解度之影響，針對此點本研究會做後續的探討。

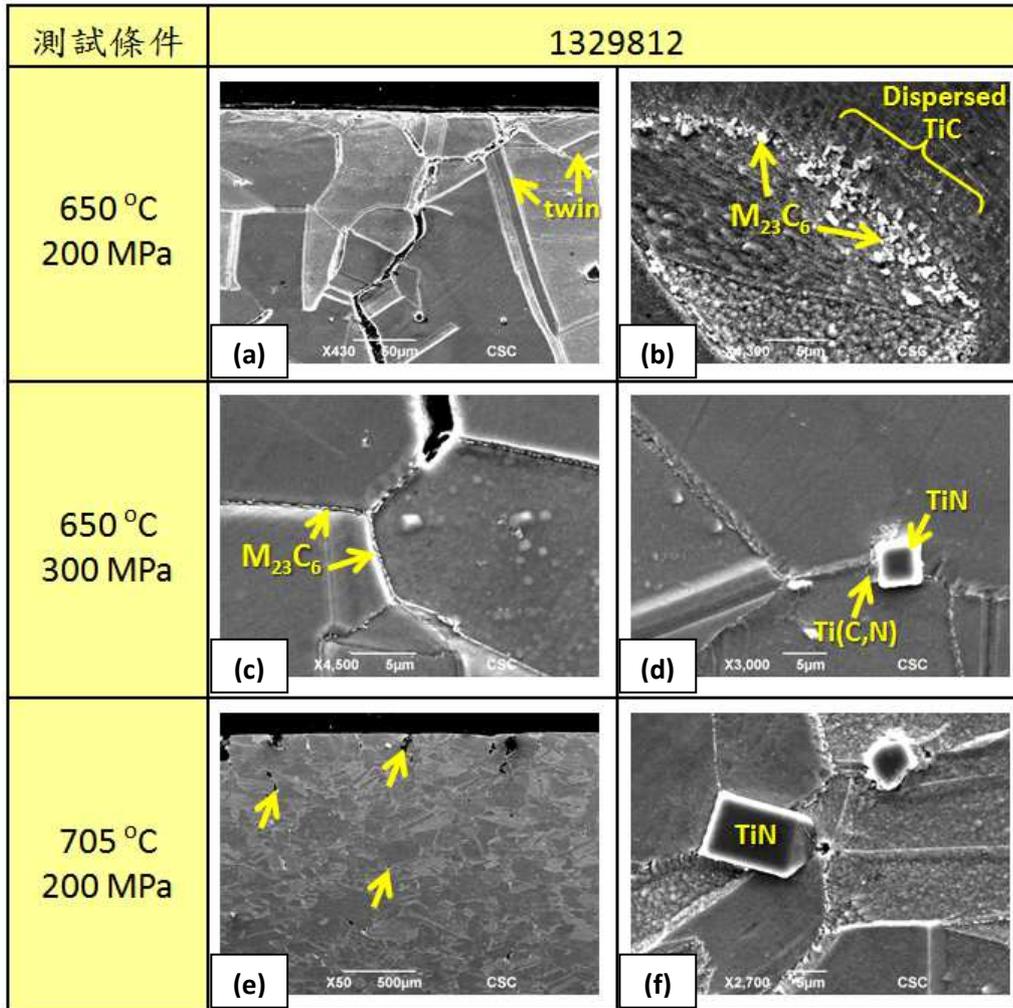


圖 11. 經連續式固溶處理之 800H 熱軋捲 1329812 潛變測試後，試片應力區沿拉伸方向橫截面之 SEM 觀察，試驗條件: (a-b)650 °C/200 MPa；(c-d)650 °C/300 MPa；(e-f)705 °C/200 MPa。

此外，SEM 觀察亦指出雙晶為 800H 合金之潛變變形之特徵之一，經潛變試驗後雙晶較大量的出現(如圖 10(b), (d)與圖 11(a), (e), (f))，且以多組平行束的形式所組成，其數量隨變形量的增加而增加，變形量較大之晶粒，其內部雙晶之密度增加且尺寸較短小，顯示合金潛變的過程中應發生雙晶變形。

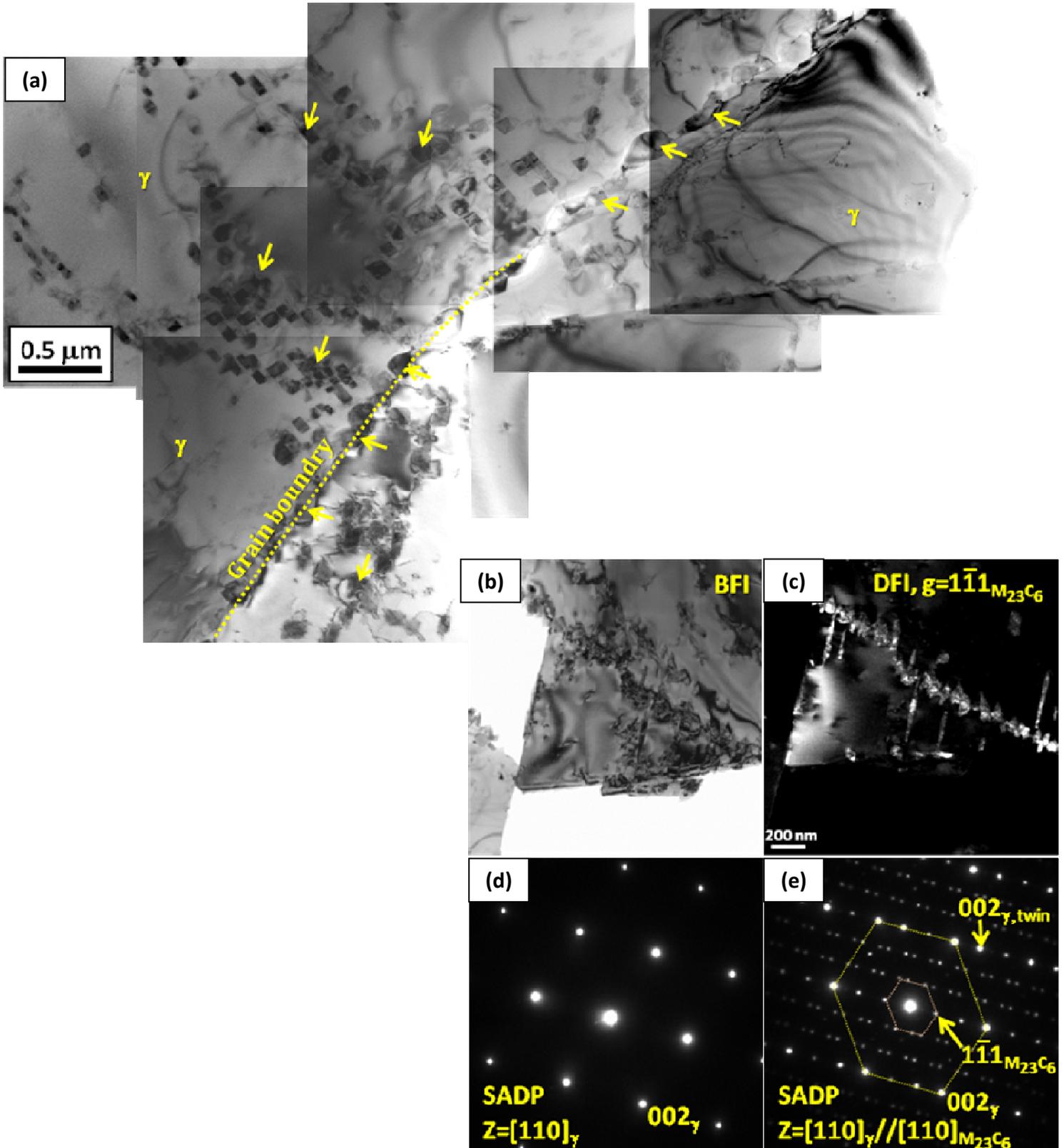
3.2.4. 潛變試片之 TEM 觀察

圖 12 即為 1329812 經 705 °C/200MPa 潛變測試後之 TEM 觀察，顯示較大量之 $M_{23}C_6$ 顆粒異質成核(heterogeneous nucleation)後析出於基材(γ)晶界或晶粒內部之差排或雙晶界上。圖 12(a)與(b)之明視野影像(Bright-Field Image, BFI)與圖 12(c)與(f)之暗視野影像(Dark-Field Image, DFI)可互為對照，以觀察 $M_{23}C_6$ 析出顆粒之尺寸與分佈狀況。一般而言，晶界上之 $M_{23}C_6$ 顆粒形狀較不規則且尺寸較大(0.1-0.3 μm)；晶粒內之析出物則尺寸較小(<100 nm)，常為具{111}晶面之長方體，由電子繞射圖案(

圖 12(d), (e)與(g)可確認 $M_{23}C_6$ 與基材具有平行磊晶(parallel epitaxial)之晶向關係(即 $(111)_{M_{23}C_6} // (111)_\gamma$; $[1\bar{1}0]_{M_{23}C_6} // [1\bar{1}0]_\gamma$)。而圖 12(h)之 EDX 分析則可確認 $M_{23}C_6$ 相為富 Cr 之成份。

值得一提的是，由圖 12(e)與(g)之選區電子繞射圖案可清楚發現， $M_{23}C_6$ 之晶格尺寸約為沃斯田鐵相基材之 3 倍(故倒晶格(reciprocal lattice)則為 1/3)，因此在平行磊晶之狀態下，兩相介面(interphase interface)就容易維持整合(coherent)之原子排列，使得析出物易產生強化之作用，這也是 $M_{23}C_6$ 析出顆粒對合金抗潛變性質有正面貢獻之原因之一。據文獻報導，潛變發生時析出之 $M_{23}C_6$ 可保存至 900 °C 才開始發生溶解⁽⁷⁾。

另一方面，本研究於 705 °C 的溫度下並沒有發現強化相 γ' (即 $Ni_3(Al,Ti)$)的析出，而 TiN 與 TiC 的分佈則與先前 SEM 的觀察結果相吻合。



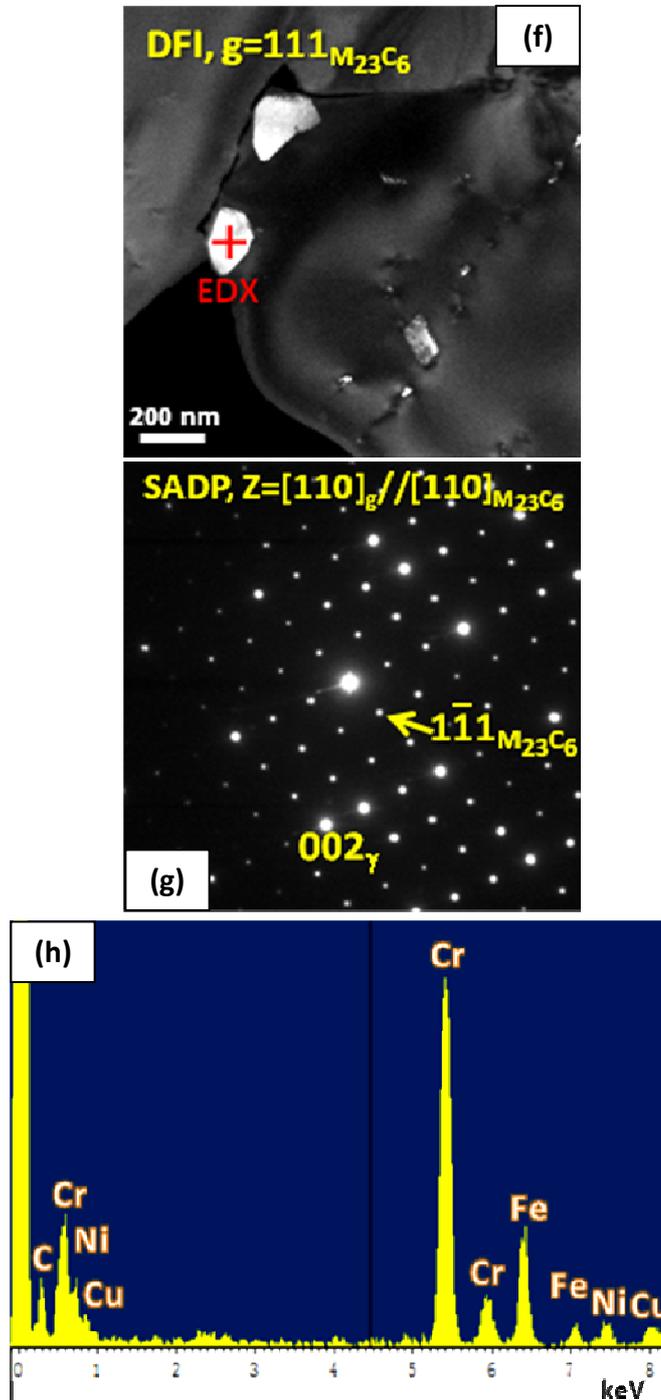


圖 12. 800H 熱軋捲 1329812 經 705 °C/200 MPa 潛變試驗後，試片應力區之 TEM 觀察: (a)以蒙太奇 (montage)方法表現之明視野影像，可見到 $M_{23}C_6$ 顆粒(如指標處)之大量析出；(b)與(c)為明視野與暗視野影像較大倍率之對照，可確認析出物之分佈與尺寸形貌；(d)與(e)分別為基材與析出物之選區電子繞射圖案，顯示 $M_{23}C_6$ 與基材具有平行磊晶之晶向關係；(f)為近晶界處析出物之暗視野影像，(g)則為與其對應之電子繞射圖案；(h)為(f)中標示處析出顆粒之 EDX 成分分析圖譜。電子繞射圖案與暗視野影像之繞射成像參數分別標示於各圖中。

650°C/300 MPa 潛變試片之觀察則如圖 13，顯示基材晶粒內出現高密度的差排分佈，但晶界上或晶粒內並無明顯之 $M_{23}C_6$ 析出(圖 13(a))，主要的析出物是尺寸在 0.1-0.5 μm 之 TiC 顆粒(圖 13(b))，周圍常發現有差排纏繞。此類析出物雖維持近球狀之形貌，但具有低能量之 $\{111\}_{TiC}$ 晶面(圖 13(c)與(d))。觀察圖 13(d)與(e)之暗視野影像與圖 13(f)之電子繞射圖案，可發現 TiC 外圍有厚約 5-10 nm 之層狀 Ti(C,N)核-環結構(core-rim structure)生成，此類附生組織與 TiC 同為 FCC 之結構(space group=Fm3m)，但溶有較高比例之 N，其出現應與基材在潛變溫度下對 N 較低之溶解度，與 Ti 原子相對較慢的擴散行為有關。

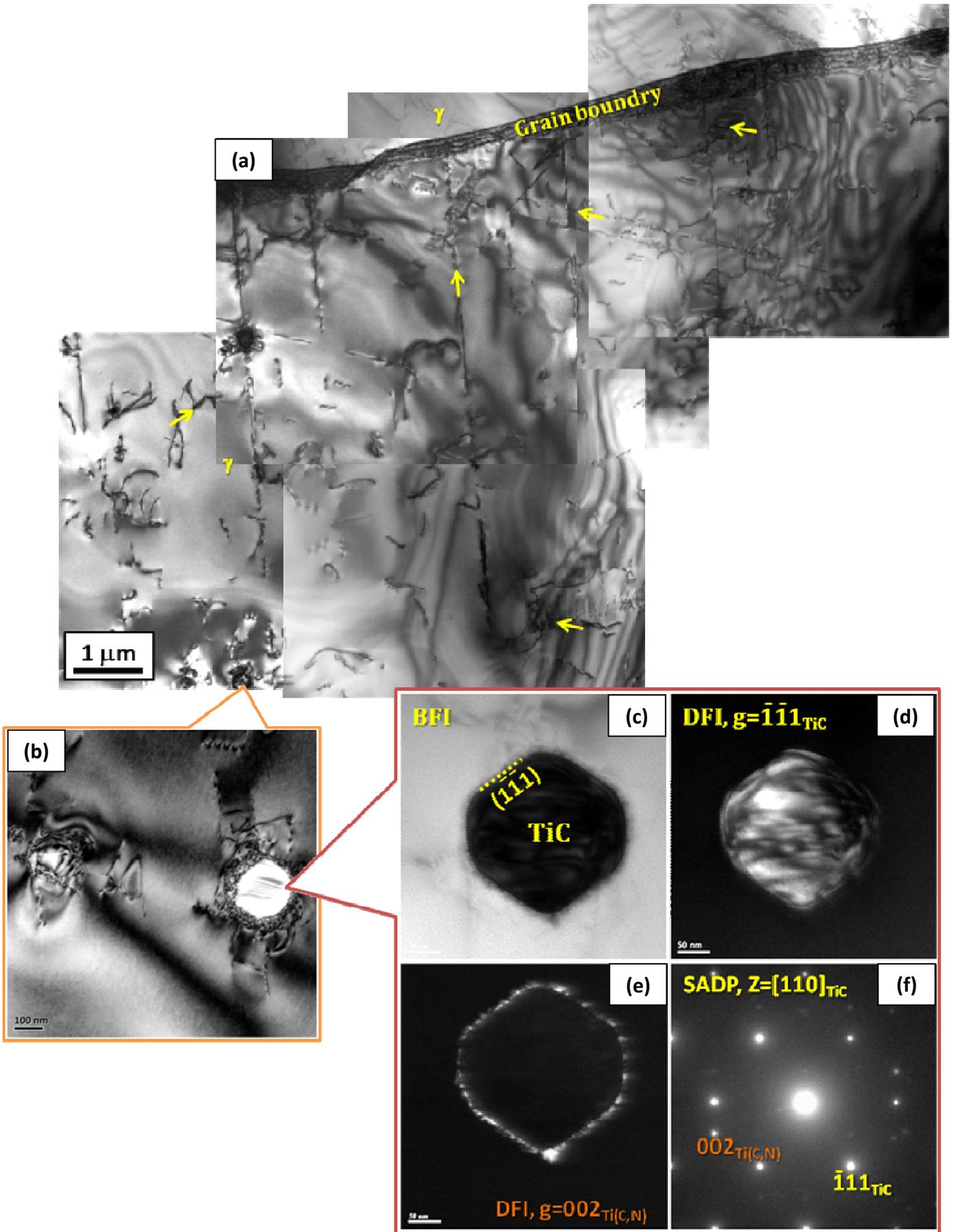
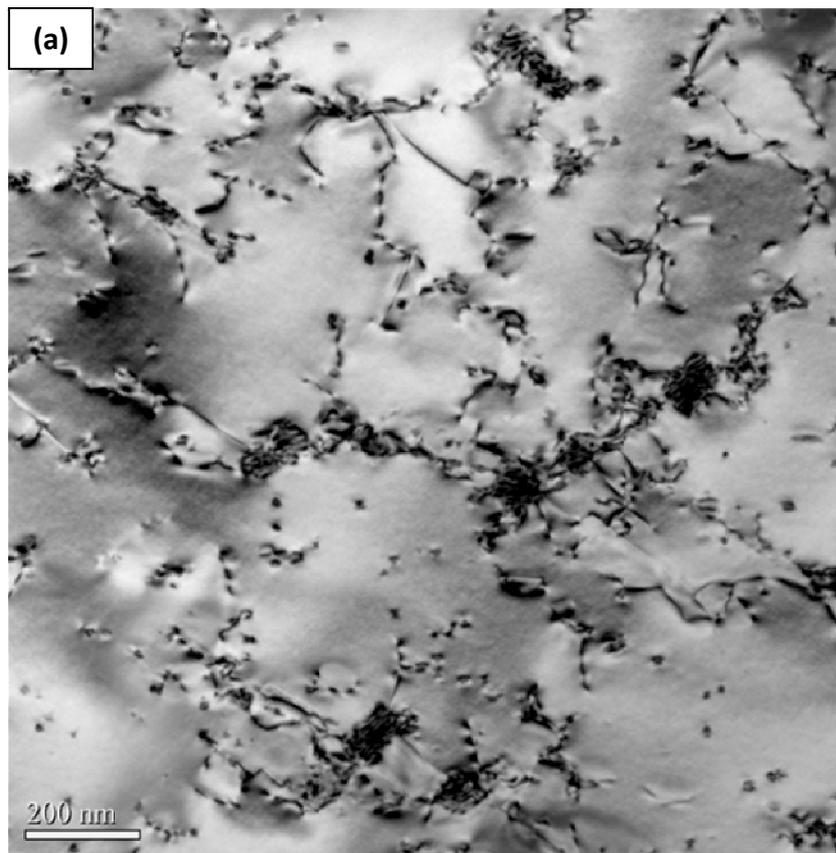


圖 13. 800H 熱軋卷 1329812 經 705 °C/200 MPa 潛變試驗後，應力區之 TEM 觀察: (a)以蒙太奇法表現之明視野影像，在 γ 基地晶粒內可發現較高密度之差排(如指標處)；(b)為 TiC 析出物附近之明視野影像，顯示析出物形狀與其周遭糾纏交錯之差排組織；(c)與(d)分別為較大倍率之明視野與暗視野影像之對照，可確認 TiC 顆粒之尺寸與形貌；(e)為析出物外層核-環結構之暗視野影像，可由(f)之電子繞射圖案確認析出相之結構。各圖成像之繞射參數分別標示於各圖中。

650°C/200 MPa 之潛變試片由於測試壽命較長(>380 hr)，故已發現有 $M_{23}C_6$ 顆粒於差排與雙晶界析出(圖 14(a))，惟與較高溫測試之觀察相較，析出物之尺寸較小數量也較少，如圖 14(b)之 $M_{23}C_6$ 暗視野影像及對應之電子繞射圖案(圖 14(c))所示，可發現 $M_{23}C_6$ 之尺寸約在 0.1-0.3 μm ，為具晶面之塊狀析出；另一方面，此溫度下 TiC 的析出形式除了類似圖 14 所見之次微米尺寸外，亦在基材內發現了尺寸更小的 TiC 顆粒，如圖 14(d)與(e)所示，這些細小析出物主要分佈於沃斯田鐵相晶粒內而非晶界上，較常見於差排處，且亦與基材有平行孪晶之晶相關係。由於 TiC 與基材相近之晶格常數，常可觀察到到電子二次繞射(double diffraction)的現象(圖 14(e))發生。

650°C/200 MPa 條件的潛變試片經高分辨電子顯微鏡影像(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)(圖 15)的觀察，則顯示細小 TiC 析出物之尺寸分佈在 5-15 nm，於差排處或依附 $M_{23}C_6$ 成核析出，具有發達之 $\{111\}_{\text{TiC}}$ 與 $\{100\}_{\text{TiC}}$ 之結晶面。此類奈米級細微顆粒的出現在文獻中尚未被完整報導，其發生原因應與本研究產出板材較理想的 Ti/C 比例⁽¹⁾，及經較完整之固溶熱處理製程有關。本研究將在後續章節針對奈米級 TiC 之形成原因與其對潛變性質之影響進行探討。



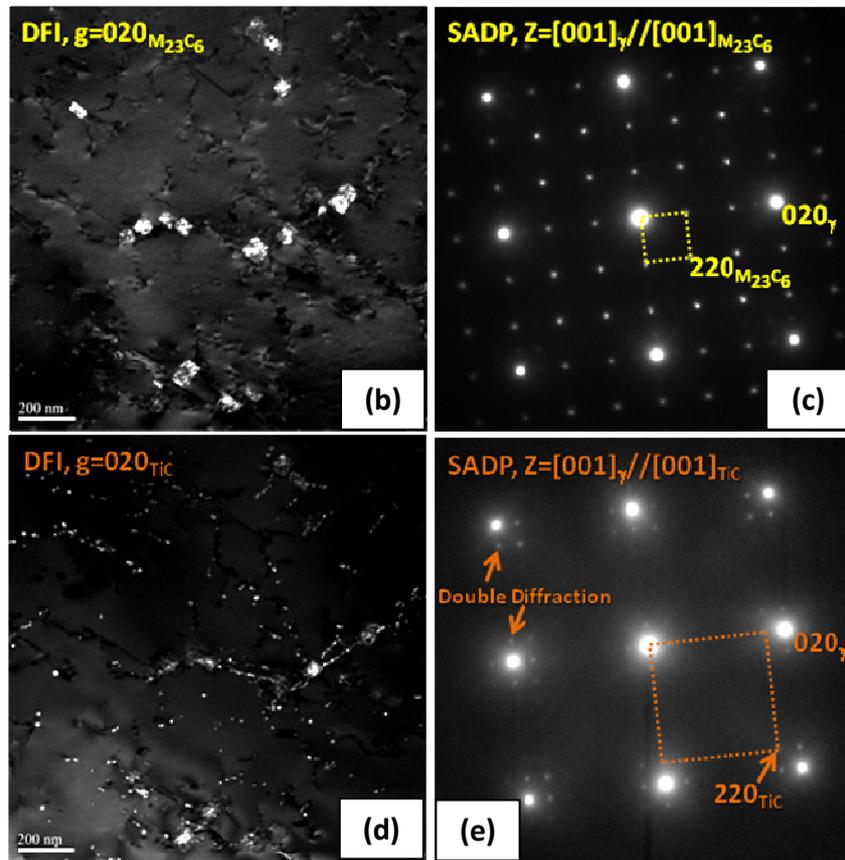


圖 14. 800H 熱軋捲 1329812 經 650 °C/200 MPa 潛變試驗後，試片應力區之 TEM 觀察: (a)沃斯田鐵相基材內典型之明視野影像，可發現較高密度之差排(如指標處)；(b)為於基地差排處析出 $M_{23}C_6$ 碳化物之暗視野影像觀察；(c)為與(b)對應之電子繞射圖案，顯示 $M_{23}C_6$ 與 γ 基地之平行磊晶晶向關係；(d)則為基地中析出細小 TiC 顆粒之暗視野影像；(e)則為與(d)對應之電子繞射圖案，顯示析出物確為 FCC 之結構，並可產生因二次繞射之衛星繞射點。各圖成像之繞射參數分別標示於圖中。

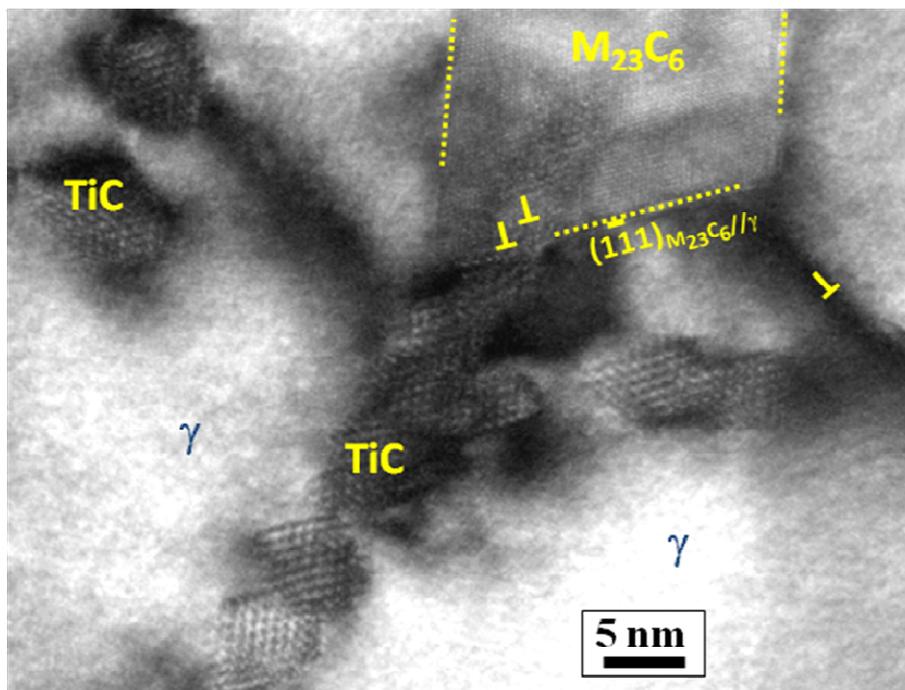


圖 15. 800H 熱軋捲 1329812 經 650 °C/200 MPa 潛變試驗後，試片應力區之 HRTEM 照片 ($Z=[110]_{TiC/M_{23}C_6/\gamma}$)，顯示 TiC 顆粒之尺寸與分佈形貌，並可於析出相與基材之界面發現差排分佈(標示為 **T**)。

3.3. 精煉級 800H 合金之析出行為

本研究熱軋捲之合金設計 $C > 0.065$; $Al+Ti > 0.75$ wt% , 以及控制得宜之 Ni 與 Cr 含量 , 乃依先前研究⁽¹⁾指出之理想 $Ti/C=4-7$ 之比例設計 , 符合 ASTM-409 針對高溫應用之 800H (UNS N088010)或 800HT (UNS N088011)規範 , 使得本研究原始胚料先天上即具備了高溫性質的優勢。此 Ti 量相對較高之合金設計 , 則需由的 ESR 製程的開發來實現 , 其中控制 Ti 燒損的方式包括氣氛控制來抑制熔湯中 Ti 之氧化 ; 並於精煉渣中添加合適之氧化鈦 , 且渣中需避免 Si 的富化 , 可在精煉時較快速的達到渣性的平衡 , 有助於抑制 Ti 的損失 , 產出無偏析、高潔淨度的鐵鎳基合金胚料 , 進而可在合金提供有利析出之溶質成份。理想的合金設計與 ESR 製程的作用可反映在研究中產品應用端的性質表現上。

由於本研究用於軋延 800H 之板胚經過合適之 ESR 製程⁽⁵⁾ , 可實現針對 800H 合金之良好之合金設計 , 而具有理想之 Ti/C 比例 , 故不論在熱軋、熱處理冷卻或潛片測試時 , 都得以避免如 σ 、Laves 等介金屬脆性相的出現。此外 , 本研究亦確認了熱加工後之完冷溫度與冷速對晶界含 Cr 碳化物的發生並不具關鍵之影響 , 較低之完冷溫度 (< 550 °C) 反而使熱軋捲強度升高 , 導致盤捲不易 , 較佳之製程方式可將完冷溫度設在 $700-600$ °C 以順利進行盤捲 , 搭配後續之固溶處理來控制晶界碳化物的析出。

在本研究進行潛變試驗之溫度 650 或 705 °C , 800H 之主要二次相為 TiN 、 TiC 與 $M_{23}C_6$, 且於潛變測試之時間內 , 強化相 γ' 則尚未析出 , 此觀察與 800H 之 TTT 曲線 (Time-Temperature-Transformation curves) (圖 16)⁽⁸⁾ 所顯示的數據相符合。一般而言 , γ' 在 600 °C 左右的溫度能夠較快速的析出 , 在 650 °C 以上則需較長的孕核期 (incubation time > 1000 hr) 才會出現。也就是說 , 以目前潛變試驗之條件 , 潛變壽命的時間長度尚不足以讓 γ' 析出 , 此結果也表示 800H 合金須在溫度 < 600 °C 且較低應力 (< 200 MPa) 的條件下 , 才有機會利用 γ' 的析出來達到潛變強化的效果 , 也因此可定義出 800H 合金析出強化效應貢獻較大之溫度與應力範圍。

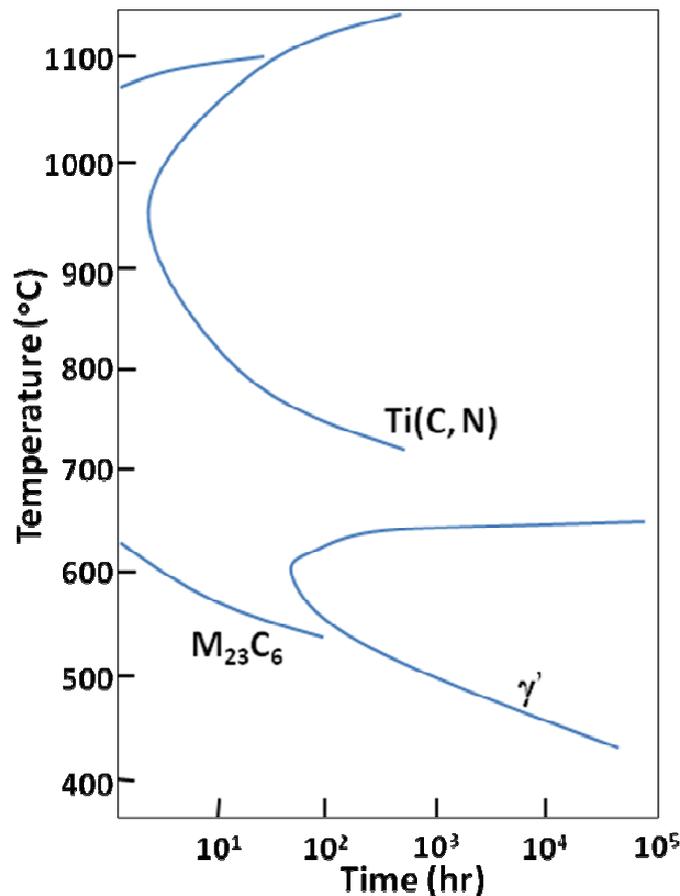


圖 16. 800H 合金中主要析出相之 TTT 曲線⁽⁸⁾。

另一方面 , 以 800H 之成份經熱力學計算得到的相平衡圖則如圖 17⁽⁷⁾所示 , 亦顯示如 σ 、Laves 等介金屬化合物為非穩定相 , 其中顯示 800H 之主要析出相都與本研究之觀察結果相符合 , 比對本研究之觀察與圖 17 中之資料 , 可知尺寸在 $5-10$ μm 之塊狀 TiN 應在熔煉凝固時就已出現 (如圖 3 與 11 之 SEM 照片) , 由於基體對 C 的溶解度較 N 為高 , 較高溫度 (> 1125 °C) 之固溶處理可將添加入 800H 的 C

都溶於基材中，後續隨著潛變溫度下持溫時間的增加，較多的 C 就會自基材溶入而使塊狀 TiN 趨向 Ti(C, N) 的形式，但結構維持不變；另一方面，如圖 14 中所觀察到的次微米級 TiC 顆粒則在較低溫度 (<1100 °C) 或冷卻時所析出。以本研究的潛變試驗條件而言，高溫固溶時溶於基地中的 Ti 會傾向在 650 °C 持溫時析出，且此溫度下 Ti(C, N) 顆粒內平衡之 C/N 成分比例提高，加上 C 與 N 在 Ti(C, N) 在中的擴散極慢(Ti(C, N) 於 1520 °C 持溫 1 hr 尚不足以達成成份平衡⁽⁷⁾)，故析出物會以溶解與再析出的方式來達成溶質的重分配，過程中將提高沃斯田鐵相基材中之 Ti, C 含量，進而造成基材之局部區域具有較大的析出相變過冷度，而使得 TiC 之核種(nucleuses)發生於基材晶粒中；再者，由於潛變溫度下 Ti 在基材中的擴散亦十分緩慢，故析出物之成核點常發生在差排或雙晶界面等容易擴散之位置(shortcut path for diffusion)。受限於 Ti 的緩慢擴散，其與結合 C 形成 TiC 後尺寸成長仍不容易，故在潛變條件下造成奈米微晶散佈之微組織。類似的原因也使得低溫時因 N 在基材溶解度的下降，造成 Ti(C, N) 重析出於已存在的二次相與基材界面，而形成圖 13 中所描述的核-環結構。

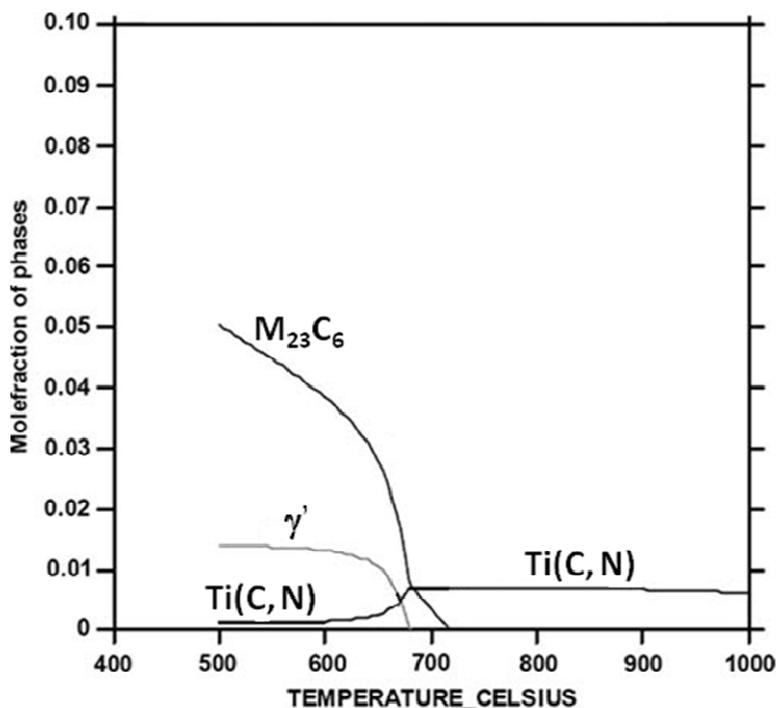


圖 17. 800H 合金由熱力學計算繪出之 400-1000 °C 相平衡圖⁽⁷⁾。

由熱加工或固溶冷卻後的微組織觀察可確認，800H 即使添加了超過了 0.5% 的 Ti，仍無法完全達成 C 的穩定化(stabilization)來避免如 $M_{23}C_6$ 等 carbide 的形成。本研究中針對 $M_{23}C_6$ 的觀察則與文獻之報導相符合，由於 $M_{23}C_6$ 晶格常數約為基材之 3 倍，兩相間較小之晶格不匹配(lattice mismatch)而使得界面擴散較易，使得 $M_{23}C_6$ 可在 550-760 °C 成核後快速成長，且 $M_{23}C_6$ 在析出初期常為 $(Fe, Cr)_{23}C_6$ 之成份，後續隨顆粒尺寸增加而趨向富 Cr 之平衡成份。溫度高於 700 °C 時，晶界上之 $M_{23}C_6$ 顆粒成長加速(圖 18)，且需至 900 °C 以上才開始回溶，一般而言，800H 可利用 1000 °C 以上的固溶處理來消除前製程中析出於晶界的 $M_{23}C_6$ 顆粒，避免敏化的發生。

3.4. 800H 合金之潛變機制與析出強化行為

材料的主要的潛變變形機制包括差排潛變、晶界滑動、擴散潛變等⁽⁹⁾。其中高溫時空孔沿晶界擴散所導致的擴散潛變主要受晶粒尺寸的影響，即晶粒尺寸的增加可幫助增進潛變阻抗，延長潛變壽命，此點在本研究中不同晶粒尺寸的 800H 熱軋板材 1329811 與 1329812 展現出明顯潛變速率之差異即可得到印證；另一方面，本研究針對熱軋板潛變變形後之微組織觀察，亦可歸納出 800H 以差排潛變和晶界滑動之交互作用之潛變變形機制，如圖 18 所示，由左至右依序發生：(1) 基材晶粒內部的差排在高溫下可啟動滑移而使材料發生變形，導致差排數量增加，並在晶界發生堆積(pileup)；(2) 差排堆積造成應力集中於晶界，造成楔形孔洞/裂縫於晶界交會處成核；(3) 具缺陷分佈之晶界在高溫下將更容易發生滑動，使晶界裂縫快速擴展延伸，而導致最終破壞的發生。

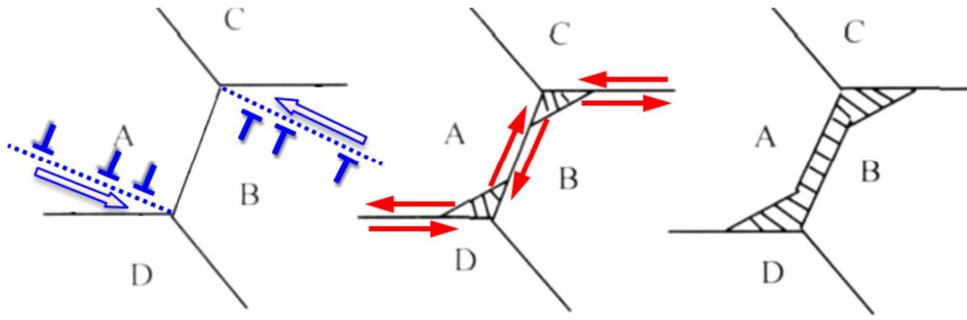


圖 18. 本研究中 800H 板材潛變破壞機制之示意圖，按由左至右之順序發生，其中 A, B, C, D 表示不同晶粒，晶粒內沿滑移面滑動之差排標示為 T，斜線區域則表示晶界上產生之孔洞或裂縫。

一般而言，700 °C 以下由均勻散佈於基材晶粒中之 γ' 主導 800H 之抗潛變性質。而 700 °C 以上 γ' 為 heterogeneous 析出，則對合金耐潛變性質貢獻不大。800 °C 以上 γ' 則完全回溶消失⁽⁷⁾(參考圖 16, 17); 另一方面，潛變或時效時析出之 TiC，其尺寸雖較熔煉冷卻時就出現的 TiN 為小(<100 nm)，卻是主導 800H 在 700-900 °C 潛變性質之主要因素⁽⁷⁾；而在 600-800 °C 析出之 $M_{23}C_6$ 亦具抗潛變的作用，其於晶界上的分佈具有抑制晶界滑動之穩定作用。綜上所述，本研究產出之板材 1329812 經過合適之固溶熱處理，不僅達成較大之晶粒尺寸(>100 μm)，且本研究針對高溫潛變後之微組織分析，更發現本研究之板材於低於 700 °C 之潛變時可出現特有的奈米級 TiC 析出物，與一般認知此溫度下需以 γ' 來強化的形式不同，此類 TiC 奈米微晶與差排間的 Orowan 效應⁽¹⁰⁾為本研究產出之產品具有優異抗潛變性質之主要原因，其強化作用可以下方之方程式 1 來描述⁽¹⁰⁾：

$$\sigma_P = 0.308 \frac{Gb}{l} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \dots\dots\dots \text{式 1}$$

其中 σ_P 為差排完全掙脫析出物牽絆所需之應力， G 為剪力模數(shear modulus)， l 為析出物之間距， r_0 與 φ 分別為析出顆粒之尺寸及差排通過析出物時所產生之彎角，可描述於圖 19。

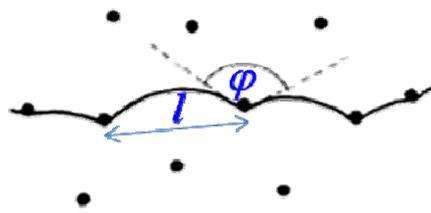


圖 19. 差排受到析出顆粒牽絆而發生 Orowan 效應之示意圖⁽¹⁰⁾。

沃斯田鐵結構中之析出強化作用受到析出物之數量、尺寸與分佈狀況之影響，由式 1 之描述，可知當晶粒內析出物之數量增加，將減小間距 l 而使析出強化之效應增加；而 φ 角的變化則受到析出物尺寸及析出物與基材間界面性質之影響，一般而言，兩相間須維持整合界面(coherent boundary)，才能維持界面原子之連續排列，使析出物周圍產生能有效影響差排移動之應變場(strain field)，從而達到強化之作用。以此觀點，本研究之 HRTEM 觀察，發現 TiC(圖 20)與 $M_{23}C_6$ (圖 21)顆粒在潛變過程確與 γ 基材維持著整合性之界面，故在兩相界面處發生錯配差排(misfit dislocations)，顯示此類析出物的確可對潛變強化有正面貢獻，因此在如圖 22 的觀察，就發現基材晶粒內之差排因析出物之阻礙而發生明顯之彎折現象。

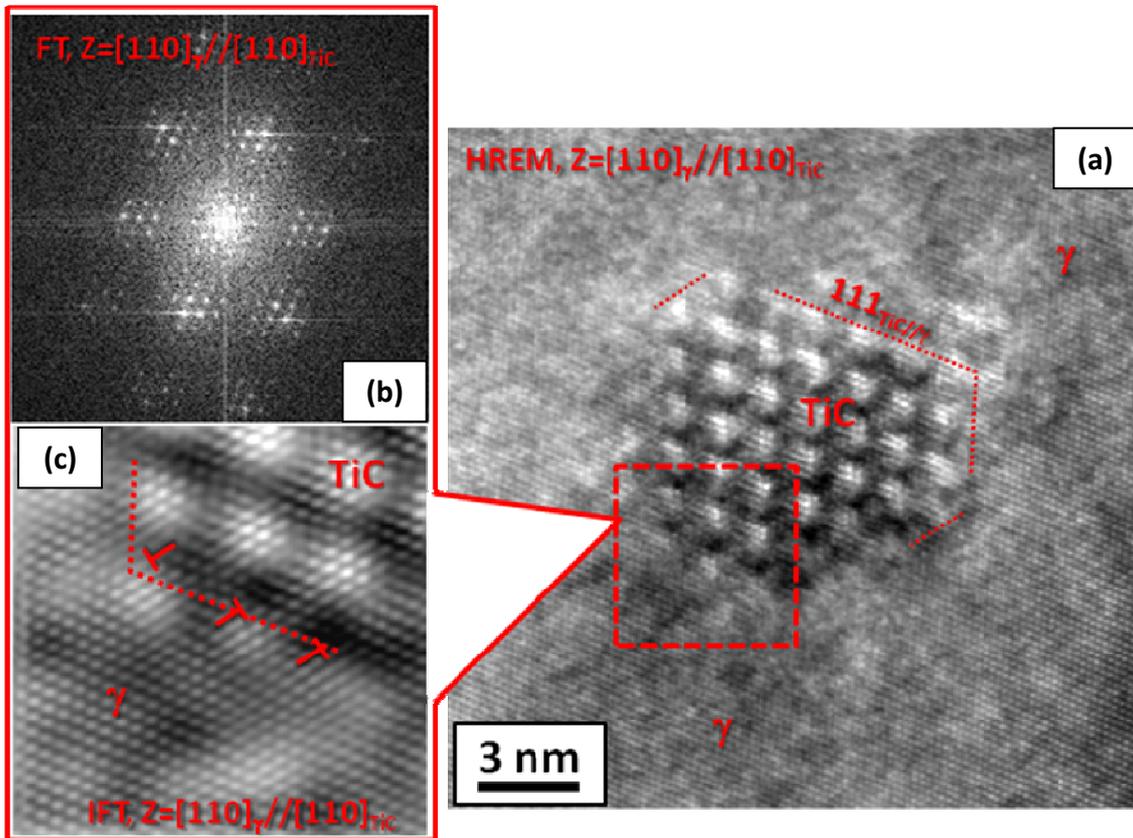


圖 20. 800H 熱軋卷 1329812 經 650 °C/200 MPa 潛變試驗後之 HRTEM 觀察，顯示: (a)於 γ 相中析出之 TiC 奈米細微顆粒，尺寸約在 5 nm，由 $\{111\}$ 與 $\{100\}$ 晶面表現出立方八面體(cubo-octahedral)之形貌；(b)為(a)中之方框區域經二維傅立葉轉換(2-D Fourier Transform, FT)後之影像，可模擬該區域之電子繞射圖案，顯示出 TiC 與基材之平行磊晶晶向關係；(c)為將(b)進行逆傅立葉轉換(Inverse Fourier Transform, IFT)後之重組之影像，顯示 TiC 與 γ 界面之原子確可維持在整合之狀態，並可發現錯配差排(T)的出現。

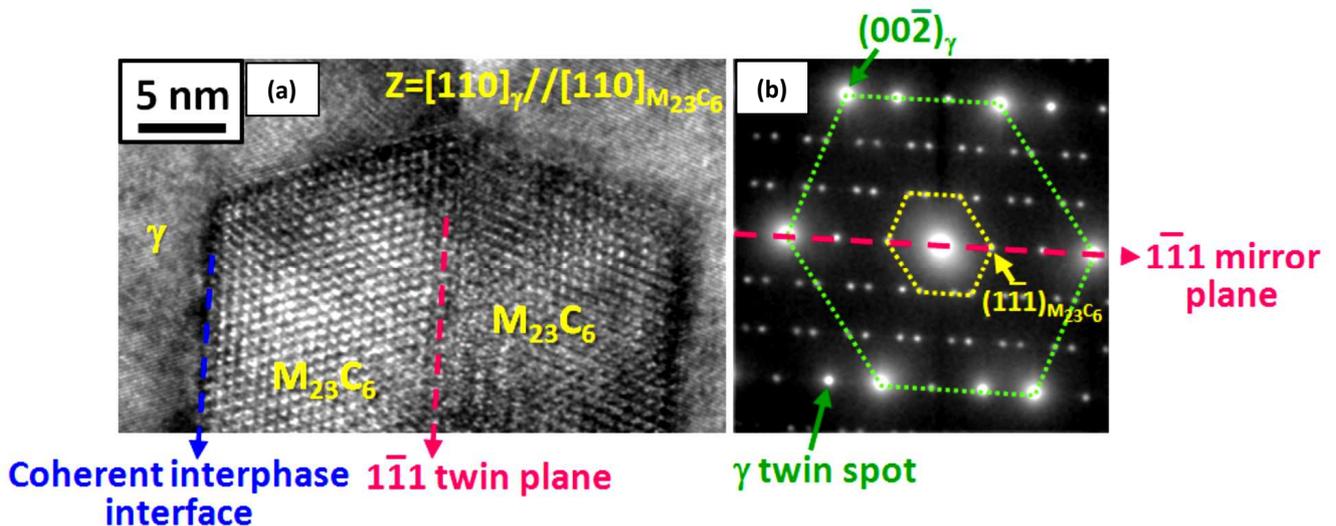


圖 21. 800H 熱軋卷 1329812 經 650 °C/200 MPa 之潛變試驗後 HRTEM 觀察，顯示: (a)於基材 $(\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$ 雙晶界處析出之 $M_{23}C_6$ ，可維持整合狀態之 $\{111\}_{\gamma/M_{23}C_6}$ 界面；(b)為與(a)對應之電子繞射圖案 ($Z=[110]_{\gamma, M_{23}C_6}$)，顯示以 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma/M_{23}C_6}$ 鏡面對稱之雙晶結構。

綜上所述，晶粒內合適尺寸與均勻分佈之二次相顆粒可有效阻礙潛變時差排的滑移來達到強化的效果，而本研究產出板材所獨特發生之 TiC 奈米顆粒分佈，應為其較進口料明顯具有較長潛變壽命之主要原因；此外，晶界上碳化物的出現則可抑制晶界滑動與晶界上裂縫的擴展，亦對合金之潛變變形具有阻礙的作用，惟此類晶界的碳化物析出亦可能造成 800H 板材耐蝕性質的損失。

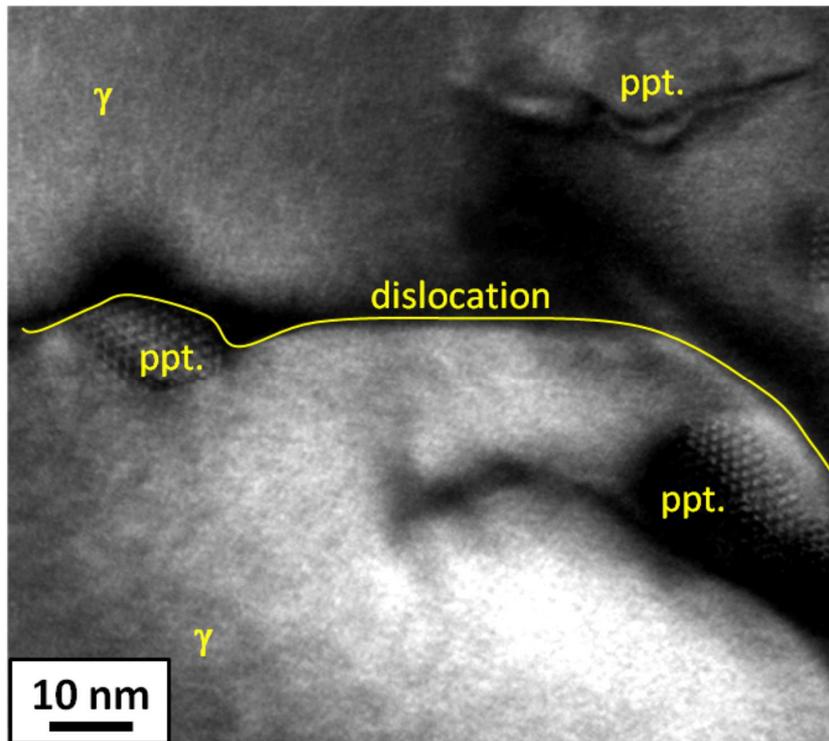


圖 22. 800H 熱軋卷 1329812 經 650 °C/200 MPa 潛變試驗後之 HRTEM 觀察，顯示基材晶粒中析出物(標示為 ppt.)可對差排(dislocation)的滑移發生阻礙作用，而使得差排發生局部彎折的現象。

4. 結論

- (a) 本研究依據 800H 合金之熱延性與變形阻抗訂出合適之軋延溫度，以經 ESR 精煉之合金胚料，成功於中鋼熱軋廠軋出單重 4.5 噸之熱軋卷，厚度為 6 mm，表面與幾何品質良好。並以不同盤卷溫度釐清冷速對板材機性與微組織之影響。
- (b) 本研究針對鐵鎳基超合金高溫大晶粒尺寸之需求，提出以多溫度階段之固溶熱處理，突破連續式熱處理爐長度與進捲速度的限制，可在受限之固溶時間內獲得晶粒尺寸 >100 μm 之粗晶組織，並抑制晶界析出物的生長，產出機性與微組織均符合規範要求的熱軋薄，目前此一技術已成功落實於 APL 生產現場應用。
- (c) 本研究針對固溶後之板材進行機性與微組織分析，結果顯示本研究產出板材較進口料具有更優異的常溫與高溫機械性質。潛變試片之 TEM 分析則釐清了本研究產出之超合金板材之強化機制，顯示 $M_{23}C_6$ 及 TiC 奈米顆粒與差排間之交互作用，為本研究產出板材具有優異抗潛變特性之主要原因。

參考資料

- (1) 李名言、潘永村、洪胤庭、郭世明，"鐵鎳基超合金板材之合金設計、機性與微組織"，2012 中國材料科學年會論文集，2012 年 11 月 23-24 日，2631-2634 頁。
- (2) 湯文新、陳繼志、劉小義、王紹祖，"Incoloy 800H 合金的開發"，材料開發與應用，4，2000，10-13 頁。
- (3) S.R. Keown in: C.M. Sellars and G.J. Davies (editors): Hot ductility of wrought austenitic stainless steels. Part I: Effect of alloying additions. In: Hot working and forming processes, The Metals Society, London, 1980, pp.140-147.
- (4) J.C. Dutra, F. Siciliano Jr. and A.F. Padilha, "Interaction between second-phase particle dissolution and abnormal grain growth in an austenitic stainless steel", Mat. Res., 5, 2002, p.379.
- (5) 陳志遠、張顧齡、王國偉、胡燕梅，"Incoloy 800H 電渣錠成份變異研究"，中鋼公司鋼鐵研究發展處研究報告，中鋼公司，2012 年 11 月。
- (6) Special Metals Corporation (SMC), "Incoloy 800/800H": <http://www.specialmetals.com/documents/Incoloy%20alloys%20800H%20800HT.pdf>
- (7) J. Erneman, J.-O. Nilsson, H.-O. Andrén, D. Tobjörk, "Microstructural evolution during creep of alloy

800HT in the temperature range 600 °C to 1000 °C", Met. Trans. A, 40, 2009, p.539, and references cited therein.

- (8) W. B. Jones; R. M. Allen, "Mechanical behavior of Alloy 800 at 838 K", Met. Trans. A, 13, 1982, pp.637-648.
- (9) G.E. Dieter: Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill, Singapore, 1976, pp.445-450.
- (10) A. Orlová, K. Milička, J. Čadek, "Precipitation of intragranular $M_{23}C_6$ particles and their effect on the high temperature creep of austenite", Mat. Sci. Eng. A, 50, 1981, pp.221-227, and references cited therein.