

兩段式恆溫熱處理對超級變韌鐵相變態之影響

The influence of two-steps isothermal heat treatments on super bainite phase transformation

張孝慈* 楊哲人

Hsiao-Tzu Chang Jern-Ren Yang

國立台灣大學材料科學與工程學研究所

摘要

高矽-高碳合金鋼經過低溫長時間之恆溫熱處理，可擁有非常高的抗拉強度與韌性，Bhadeshia 將其稱之為超級變韌鐵。此優異的特性來自奈米尺度(約 20~40nm)變韌鐵次結構與散佈其間的非常細化沃斯田鐵。添加矽可抑制碳化物的生成，有利含矽成分的變韌鐵合金鋼組織中的薄膜狀沃斯田鐵之穩定性。超級變韌鐵雖然具有非常優異之機械性質，但侷限於其低溫相變(約 200°C)時間過長，工業上實際生產之效益太低。因此本研究以兩階段熱處理方式來研究加速變韌鐵生成之方法。先在較高溫度(300°C)持溫一段時間令其快速長出些許變韌鐵，以此為成核位置再降溫至低溫(200°C)持溫來生長高強度超級變韌鐵組織。研究結果顯示，此一方法的確可加速變韌鐵之生成，尤其是在 300°C 持溫 4 小時後降溫至 200°C 持溫之兩階段熱處理可加速相變態進行，同時仍可擁有最終高達 600Hv 以上之硬度。

關鍵字：超級變韌鐵、高矽-高碳合金鋼、恆溫熱處理

Abstract

A novel high-carbon high-silicon alloy has been designed by Bhadeshia et al. This steel possesses excellent strength and high toughness after isothermal transformation at low temperature for many days, which named “super bainite”. The microstructure of super bainite consists of a mixture of the nano-scaled sub-unit bainite structure and fine austenite films. The silicon additions would suppress the brittle cementite precipitated from the austenite. Although super bainite has excellent strength, the transformation time at lower temperature (200°C) is too long to be applied in the real industry production process. Therefore, the two-step isothermal heat treatments are developed to accelerate the bainitic transformation. First, the specimen will be isothermally heated at higher temperature (300°C) for very short time to nucleate the bainite sheaves and then isothermally heated at lower temperature (200°C) to grow

finer bainite structure. The results show that two-step isothermal heat treatment exactly accelerated the bainite formation. The results of the heat treatment which first heated at 300 °C for 4 hours and then cool to 200 °C for the rest process has the shortest transformation time and pretty good final strength.

Keywords: Superbainite, High silicon-high carbon steel, isothermal heat treatment

前言

近年來 Bhadeshia 等人設計出一種高碳-高矽合金鋼，此種鋼材被稱之為“超級變韌鐵”⁽¹⁻²⁾。合金中高矽含量的添加可抑制雪明碳鐵的析出，有利含矽成分的變韌鐵合金鋼組織中的薄膜狀沃斯田鐵之穩定性⁽³⁻⁶⁾。同時根據熱力學計算材料中的高碳含量可使合金於低溫進行恆溫熱處理^(1,7-9)，同時獲得具高強度(UTS 可達 2.3GPa)及高韌性(韌性約 30MPa m^{1/2})之結構⁽¹⁰⁾，未來可發展應用於防彈鋼板等需要高強度之用途⁽¹¹⁾。

超級變韌鐵的優異機械性質乃是來自於低溫熱處理所形成之奈米尺度變韌鐵次平板與散佈其間之細化沃斯田鐵的混合組織^(10,12-14)。雖然高碳變韌鐵可於低溫進行相變態，但卻需花費相當長的時間，研究顯示合金於 200°C 進行恆溫熱處理需約 10 天才可完成相變態。若將變韌鐵生成溫度提高，雖可加速變韌鐵生成速度，但卻會大幅降低超級變韌鐵之強度^(1-2,13,15)。因此，本實驗將先分別觀察合金於 200°C 與 300°C 持溫時變韌鐵的生長情形與硬度變化，後再以兩階段持溫之變韌鐵恆溫相變態熱處理方式，利用變韌鐵於較高溫度(300°C)可在短時間內成核，再以此成核位置降溫至較低溫(200°C)成長出具奈米尺度之低溫變韌鐵，以找尋能最快生成變韌鐵且不影響其強度之方法。

實驗方法

本研究使用的合金為中鋼公司所熔製的高矽-高碳合金鋼，成分如表 1 所示。將合金鋼板以線切割方式切成直徑 3mm 的棒狀並封入真空石英管中，於 1200°C 均質化 72 小時後，再置於 1000°C 沃斯田鐵化 15 分鐘。合金於沃斯田鐵化後立即放置於 200~300°C 爐內持溫，並每隔一段時間取出一根試片，觀察其顯微結構以瞭解變韌鐵生長情形。兩階段恆溫熱處理部份，則將合金沃斯田鐵化後立即置於 300°C 之爐中持溫 2 及 4 小時，隨後再將試片放置於 200°C 的爐中進行 1 至 5 天的恆溫熱處理。

熱處理後試片之金相觀察，乃是將經由不同熱處理製程之試片分別鑲埋於電木粉中，以砂紙研磨至 2000 號並以最小至 1 μm 之鑽石粉拋光至表面無刮痕。而後使用 2% 的 Nital 腐蝕試片，於光學顯微鏡中觀察試片的顯微組織。

合金之硬度量測所使用的儀器為 Future-Tech FM-700 微硬度機，利用金相觀

察後之試片進行硬度之測量。硬度量測時所施加的荷重為 1000g，負載時間為 10sec。硬度量測時各種熱處理條件均量測 20 點以做硬度值之平均。

TEM 觀察所使用之試片則是將熱處理後的 3mm 圓棒試片以慢速切割機切割成 300 μm 的薄片，後以砂紙依續研磨至 60~70 μm 。電解拋光時所使用的 twin-jet 液為 5%過氧酸、15%甘油、80%酒精，在-7~-10 $^{\circ}\text{C}$ 下以 50V 之電壓進行電解拋光。TEM 試片是以 FEI Tecnal G2 TEM(加速電壓 200kv)進行結構觀察。

Table 1 Chemical Composition of the steel studied

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Wt%	Bal.	0.79	2.16	2.02	1.36	0.29	0.11

實驗結果與討論

合金於 200 $^{\circ}\text{C}$ 恆溫熱處理之金相顯微結構如圖 1(a)及(b)所示，當合金於 200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫 1 天(圖 1(a))有些許低溫變韌鐵長出，顯微結構中除變韌鐵相之外，還包含殘留沃斯田鐵以及合金冷卻至室溫時所產生的麻田散鐵相。當合金持溫至 2.5 天時，如圖 1(b)所示低溫變韌鐵之體積分率逐漸增加，由於變韌鐵形成時會將碳排出至周圍殘留沃斯田鐵中，因此殘留沃斯田鐵之碳含量會隨著持溫時間增加而逐漸提升。而碳含量越高，將會降低形成麻田散鐵之 M_s 溫度，使得合金冷卻至室溫時形成之麻田散鐵量減少。合金於 200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫至 5 天試片內才幾乎長滿細長的束狀變韌鐵結構(圖 1(c))，其間夾雜著薄片狀的殘留沃斯田鐵，而塊狀殘留沃斯田鐵亦僅有少量存在於試片中。

當恆溫熱處理溫度提升至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，持溫 2 小時已有少數變韌鐵相生成，其金相顯微結構如圖 1(d)所示。若持溫至 4 小時(圖 1(e))，其變韌鐵體積分率大約與合金在 200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫 1 天相當。當持溫至 1 天變韌鐵幾乎已長滿整個試片，而不同方位之變韌鐵間夾雜著許多塊狀殘留沃斯田鐵，如圖 1(f)。同時，合金於 300 $^{\circ}\text{C}$ 持溫所形成的變韌鐵由外觀上看來，變韌鐵束狀組織較為粗大且無法形成較長的束狀組織，此與合金在 200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫形成之細長變韌鐵結構略有不同。此結構變化應是由於變韌鐵於高溫之成核速率較快，因此同一時間可於多處晶界同時成核，當變韌鐵成長時，遇到不同方位變韌鐵之阻礙即停止向前生長，所以在較高溫度持溫所形成之變韌鐵束狀組織較短。

由於變韌鐵於 300 $^{\circ}\text{C}$ 可快速成核但須在 200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫才可長出具高強度之細長變韌鐵，因此將合金先置於 300 $^{\circ}\text{C}$ 持溫一段時間以利變韌鐵成核後，再降溫至 200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫。圖 2(a)及(b)分別為合金於 300 $^{\circ}\text{C}$ 持溫 2 小時後放入 200 $^{\circ}\text{C}$ 爐內恆溫熱處理 1 天與 2 天之金相顯微結構。將圖 2(a)之顯微結構與圖 1(a)及圖 1(f)比較，可發現此熱處理製程較圖 1(a)有較高的變韌鐵體積分率，但卻比圖 1(f)變韌鐵體積分率低。由圖 1(d)之顯微組織可知於 300 $^{\circ}\text{C}$ 持溫 2 小時只長出少許的變韌鐵，因此圖 2(a)中的變韌鐵相大部分為 200 $^{\circ}\text{C}$ 持溫時所生成。由於在 200 $^{\circ}\text{C}$ 持

溫之前已先在 300°C 進行短暫的熱處理，因此低溫變韌鐵可藉由 300°C 持溫時所生成之變韌鐵處接續成長，所以可較單純於 200°C 持溫相同時間生成更多的變韌鐵相。當持溫時間持續增加至 2 天，如圖 2(b)，變韌鐵體積分率逐漸增加，但由金相中仍可觀察到少量麻田散鐵相存在。

合金於 300°C 持溫 4 小時後降溫至 200°C 持溫 1 天之顯微結構如圖 2(c)所示，由於合金置於 300°C 持溫時間較久，因此已形成較多的變韌鐵相。當以此相冷卻至 200°C 持溫時，由於可成核的位置較多因此 200°C 變韌鐵生長的速度亦較快，若比較圖 2(a)與(c)，雖然兩者均於 200°C 持溫 1 天，但由於圖 2(c)在高溫持溫時間較久因此具有較高的變韌鐵體積分率。當持溫時間持續增加，變韌鐵體積分率亦隨之增加，而於圖 2(d)持溫 2 天的顯微結構中已無麻田散鐵相，同時變韌鐵相幾乎已快長滿整個試片。

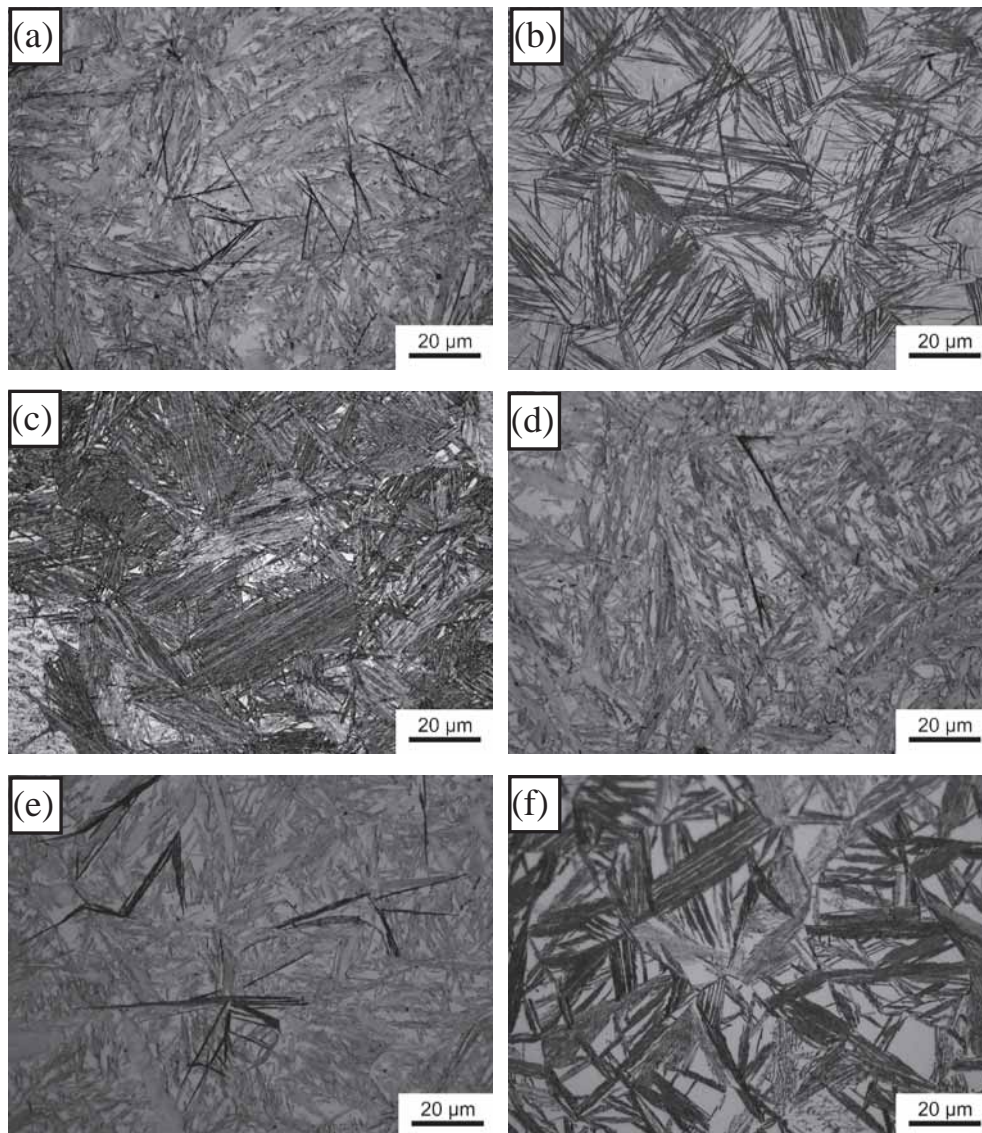


Fig. 1 Optical micrographs of bainite structure obtained by isothermal transformation at 200°C for (a) 1 day, (b) 2.5 days and (c) 5 days, respectively; at 300°C for (d)

2 hours, (e) 4 hours and (f) 1 day, separately.

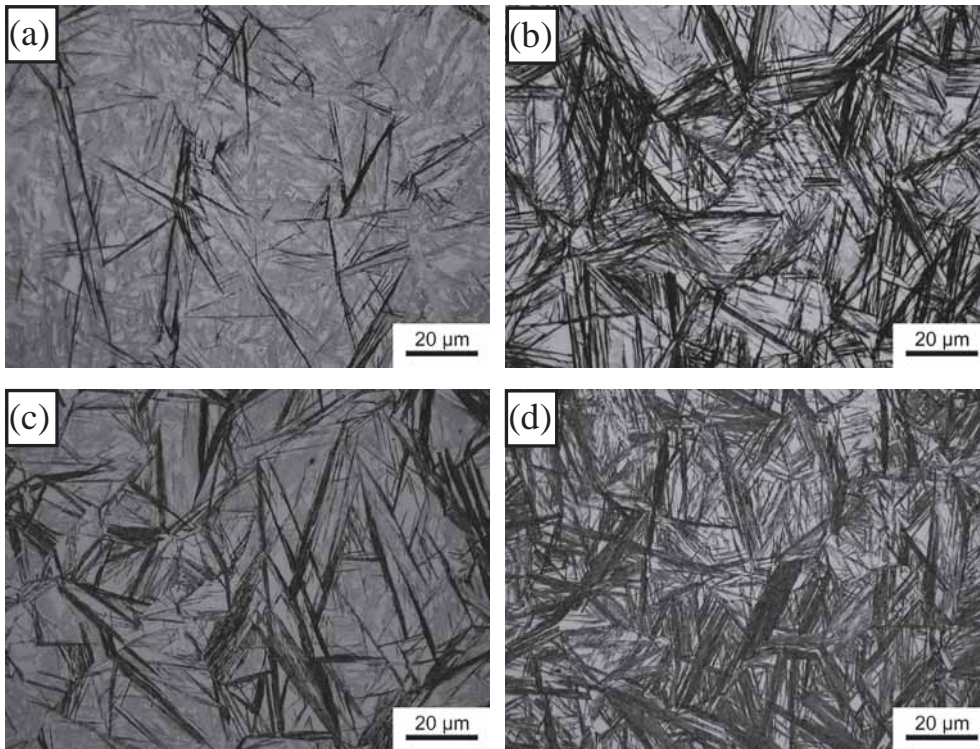


Fig. 2 Optical micrographs of bainite structure obtained by isothermal transformation at 300°C for the first 2 hours and then heat treatment at 200°C for (a) 1 day and (b) 2 days, respectively; at 300°C for the first 4 hours and then heat treatment at 200°C for (c) 1 day and (d) 2 days, separately

圖 3 為合金兩階段持溫之硬度曲線圖，其中亦包含單純在 200°C 與 300°C 持溫之硬度曲線。由兩階段持溫之硬度變化趨勢再對照圖 2 之顯微結構變化可看出，持溫初期變韌鐵相只長出少許，大部分均在冷卻時形成麻田散鐵，因此具有極高的硬度，當 200°C 持溫之變韌鐵相逐漸長出，由於 200°C 的變韌鐵次平板間距較為細密具有較高的硬度，因此兩階段持溫之硬度比單純在 300°C 持溫的硬度高。隨著持溫時間增加則與合金單純在 200°C 持溫有相同的趨勢，即持溫初期變韌鐵之體積分率仍較低，但試片內含有許多麻田散鐵相，因此具有相當高的硬度。隨著持溫時間增加，變韌鐵體積分率隨之增加，同時麻田散鐵量降低，但此時之變韌鐵的量仍無法提供足夠之強度，因此硬度逐漸降至最低。當變韌鐵之體積分率逐漸增加至一定之體積分率，此時材料之硬度值又逐漸回升，而後由於變韌鐵相的量增加有限所以硬度變化不大。

由圖 3 之硬度曲線圖可看出兩階段持溫，不論於 300°C 持溫時間多久，再降至 200°C，其硬度值均比單純於 200°C 持溫低(約 620Hv)。這是由於試片內已先生成 300°C 較低硬度之變韌鐵，使得 200°C 變韌鐵所能形成的量變少，因此硬度值較低。其中以 300°C 持溫 2 小時後降溫之兩階段熱處理，由於高溫變韌鐵量最少所以具有較高的硬度值，同時此兩階段熱處理與單純 200°C 持溫均在 2.5 天達

到硬度的最低值。而在 300°C 持溫 4 小時再降溫至 200°C 持溫之硬度曲線，由於在高溫持溫時間較久因此初始硬度值即比 300°C 持溫 2 小時降低許多，但由於此製程在 200°C 持溫 2 天時已無麻田散鐵相(如圖 2 (d))，因此硬度達最低值。之後隨著變韌鐵相體積分率增加，硬度值提升，當變韌鐵長滿至整個試片此時之硬度與 300°C 持溫 2 小時之兩階段熱處理製程無異。

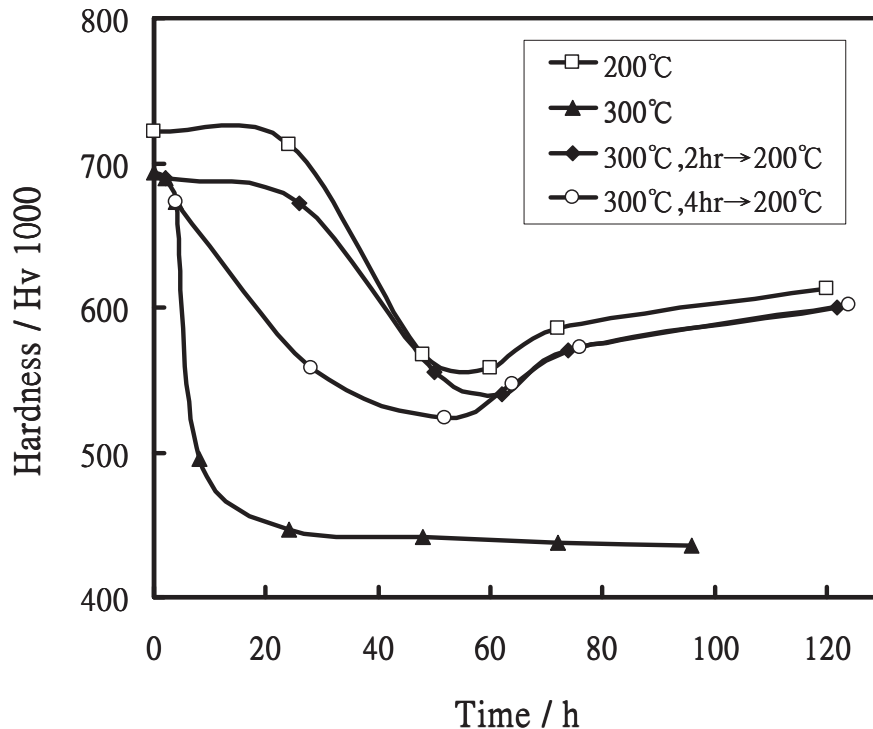


Fig. 3 Vickers micro-hardness as a function of the isothermal transformation temperature and time.

圖 4 為合金在 200°C 持溫 1 天之 TEM 顯微結構，由於持溫 1 天已有些許變韌鐵長出，因此可觀察到非常細長的變韌鐵束狀組織，其長度可達數十 μm 但寬度卻只有數十 nm ，每一個束狀變韌鐵皆是由許多奈米尺度的變韌鐵次平板連接而成，夾雜於次平板間的為殘留沃斯田鐵相。在束狀變韌鐵之間則為塊狀殘留沃斯田鐵，由於持溫時間較短，因此變韌鐵生成的數量不多，大部分仍為殘留沃斯田鐵。合金在 300°C 持溫 4 小時之變韌鐵 TEM 顯微結構如圖 5 所示，由 TEM 顯微結構可清楚看出一個變韌鐵次平板的形貌，而次平板寬度約 40nm，長度則約 800nm。同時於變韌鐵次平板間具有較高的差排密度。

圖 6 為合金於 300°C 持溫 2 小時後降溫至 200°C 持溫 1 天之 TEM 顯微結構，由圖 6(a)之明視野像中可看出變韌鐵相中夾雜著殘留沃斯田鐵，而殘留沃斯田鐵內含有受變韌鐵形成時之應力產生之雙晶。由圖 6(b)之繞射點分析可知此變韌鐵與殘留沃斯田鐵具有 Nishiyama-Wasserman (N-W) 方位關係。圖 6(c)與(d)則分別為變韌鐵與殘留沃斯田鐵之暗視野像。

圖 7 為合金於 300°C 持溫 2 小時後降溫至 200°C 持溫 2.5 天之 TEM 顯微結

構，可看出有一較粗大的束狀組織，其可能為數個次平板接續生長而成，由於其寬度約 150nm 因此判定其可能為 300°C 持溫形成之變韌鐵。而新生的變韌鐵次平板是從束狀組織 *sympathetic nucleation* 所成長出來，其中較細長的次束狀組織應該就是 200°C 生成的變韌鐵，因此可知 200°C 變韌鐵乃是藉由已生長出的 300°C 變韌鐵為成核位置生長出來。圖 8 與圖 7 具有相同之熱處理條件，由圖 8 可看出變韌鐵之生長是由次平板相互連接而成，於圖 8(c)變韌鐵暗視野像可觀察到變韌鐵次平板間夾著薄的殘留沃斯田鐵，一個接續一個形成厚度約 100~200nm 的束狀變韌鐵。

合金於 300°C 持溫 4 小時再降溫至 200°C 持溫 1 天之 TEM 顯微結構如圖 9 所示，圖中可看到束狀組織寬度大於 200nm 之變韌鐵，此應是變韌鐵於 300°C 持溫較久的時間所致。從 300°C 變韌鐵中生成的低溫 200°C 變韌鐵其束狀組織寬度約為 30nm，長度則可達數個 μm 。

圖 10 為合金於 300°C 持溫 4 小時再降溫至 200°C 持溫 2.5 天之 TEM 顯微結構，同樣可看出低溫變韌鐵由較粗的高溫變韌鐵中以 *edge-to-face SN* 方式長出，而由於此試片於 200°C 持溫時間較久，因此可看到於 300°C 變韌鐵中長出較多的低溫變韌鐵。

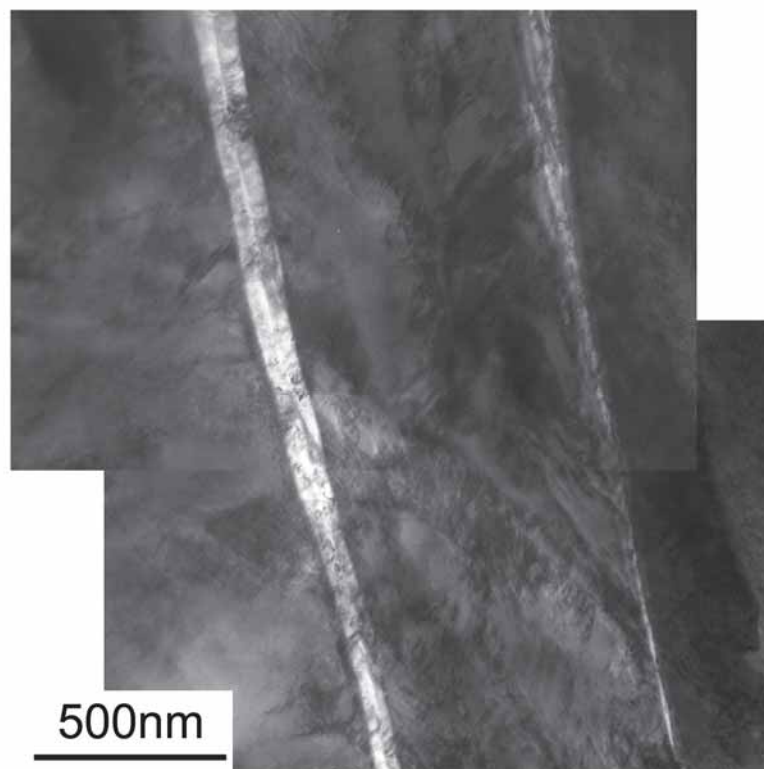


Fig.4 TEM bright-field image of bainite structure obtained from isothermal transformation at 200°C for 1 day.



Fig.5 TEM bright-field image of bainite sub-unit structure obtained from isothermal transformation at 300°C for 4 hours.

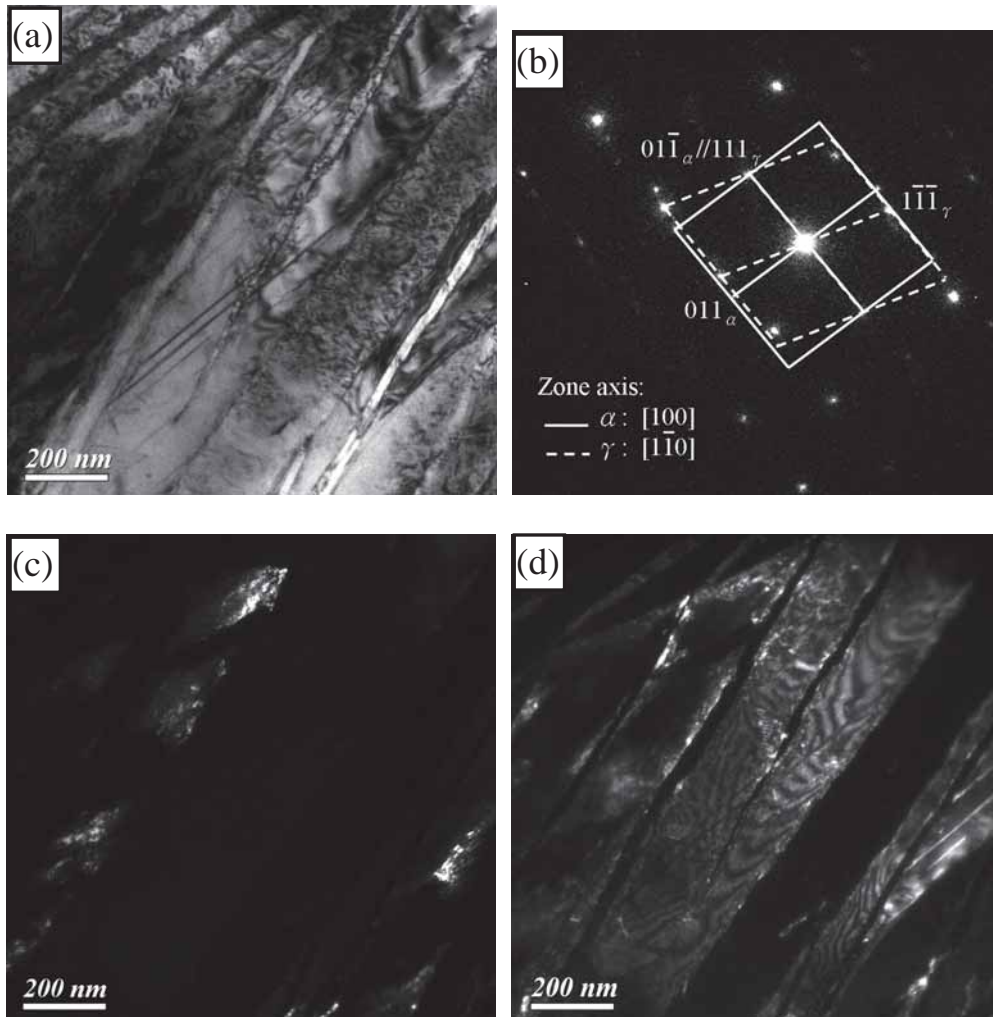


Fig.6 The TEM image obtained by transformation at 300°C for the first 2 hours and than heat treatment at 200°C for 1 days. (a) Bright-field image of bainite; (b) The selected area different pattern; (c) A corresponding dark-field image for bainite and (d) A corresponding dark-field image for retained austenire.



Fig.7 TEM bright-field image of bainite structure obtained at 300°C for the first 2 hours and than heat treatment at 200 °C for 2.5 days.

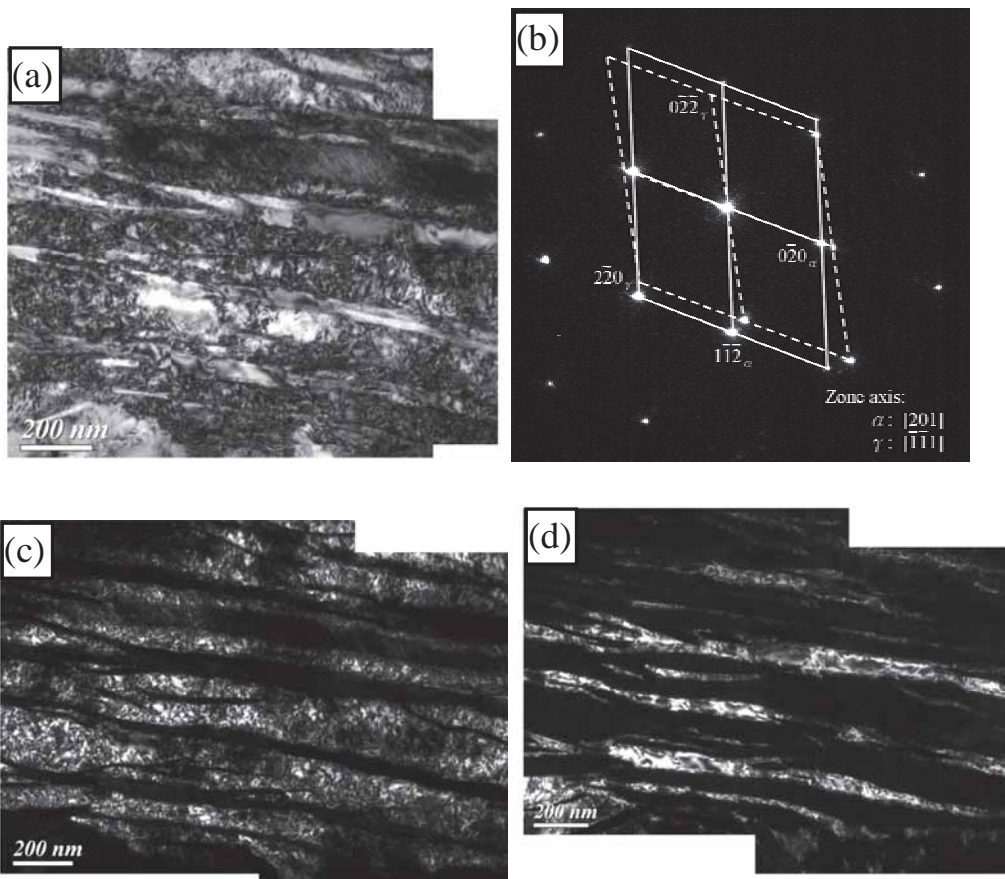


Fig.8 The TEM image obtained by transformation at 300°C for the first 2 hours and than heat treatment at 200 °C for 2.5 days. (a) Bright-field image of bainite; (b) The selected area different pattern; (c) A corresponding dark-field image for

bainite and (d) A corresponding dark-field image for retained austenite.

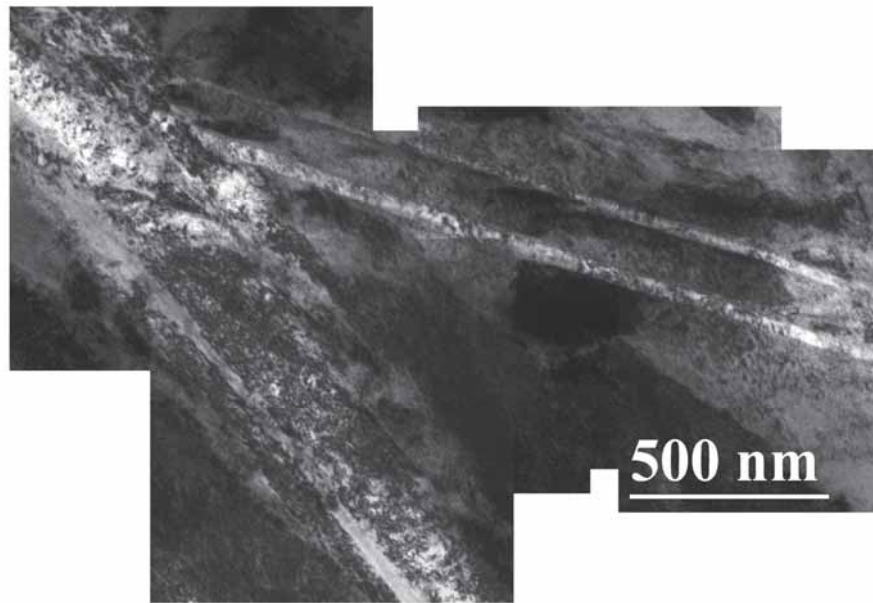


Fig.9 TEM bright-field image of bainite structure obtained at 300°C for the first 4 hours and then heat treatment at 200°C for 1 day.

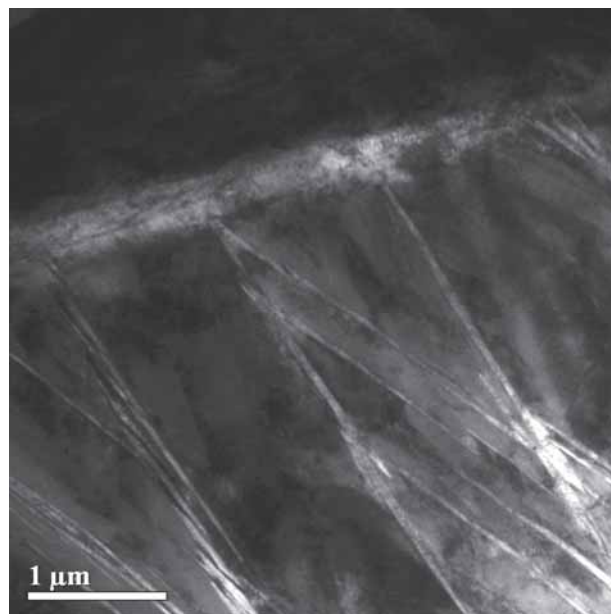


Fig.10 TEM bright-field image of bainite structure obtained at 300°C for the first 4 hours and then heat treatment at 200°C for 2.5 days.

結論

將合金置於較高溫度(300°C)持溫一段時間後，降溫之兩階段恆溫熱處理，由於溫度越高變韌鐵生長速率越快，可於短時間內長出變韌鐵，再降溫至低溫(200°C)，可以較短時間生長出強度較高的低溫變韌鐵相，而達到縮短變韌鐵生長時間之目的。

由硬度試驗結果可瞭解，兩階段恆溫熱處理製程雖可稍微加速變韌鐵形成之時間，但由於首先生成的 300°C 變韌鐵硬度值較低，所以後續 200°C 持溫所得之硬度值仍較單純於 200°C 持溫低。而其中以 300°C 持溫 4 小時後降溫之製程有較佳之效果。雖然此製程在持溫初期的硬度值降低較多，但可提前約半天的時間達到變韌鐵硬度最低值，使硬度值提早回升。同時變韌鐵長滿整個試片之時間亦較快。且最後仍可與 300°C 持溫 2 小時之兩階段熱處理製程有相同高的硬度，雖然此硬度值仍較單純於 200°C 持溫至最終硬度值低約 20Hv，但仍高達 600Hv。

利用 TEM 觀察合金之顯微結構發現，於 300°C 生成之變韌鐵次平板厚度較寬，而低溫變韌鐵次平板則具有奈米結構，同時低溫變韌鐵主要由較粗的高溫變韌鐵中以 edge-to-face SN 方式長出。

誌謝

本研究感謝國科會計畫(NSC 98-2221-E-002-055-MY3)之補助，使得本計畫得以順利進行，同時感謝中國鋼鐵股份有限公司協助熔煉研究所需之合金鋼材，特在此誌謝。

參考文獻

1. C. Garcia-Mateo, F. G. Caballero and H.K.D.H. Bhadeshia, *J. Phys. Colloq.*, 112(2003), 285.
2. C. Garcia-Mateo, F. G. Caballero and H.K.D.H. Bhadeshia, *ISIJ International*, 43(2003), 1238.
3. F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia and K. J. A. Mawella, D. G. Jones, and P. Brown, *Materials Science and Technology*, 17(2001), 512.
4. H.K.D.H. Bhadeshia and D. V. Edmonds, *Metal Science*, 17(1983), 411.
5. H.K.D.H. Bhadeshia and D. V. Edmonds, *Metal Science*, 17(1983), 420.
6. E. Kozeschnik and H.K.D.H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, 24(2008), 343.
7. H.K.D.H. Bhadeshia, *Acta Metall.* 29(1981), 1117.
8. H.K.D.H. Bhadeshia, *Metal Science*, 15(1981), 178.
9. H.K.D.H. Bhadeshia, *Metal Science*, 16(1982), 159.

10. C. Garcia-Mateo, F. G. Caballero and H.K.D.H. Bhadeshia, *ISIJ International*, 43(2003), 1821.
11. H.K.D.H. Bhadeshia: *TMS*, 1(2005), 469.
12. M. Peet, S. S. Babu, M. K. Miller and H.K.D.H. Bhadeshia: *Scripta Materialia*, 50(2004), 1277.
13. F.G. Caballero and H.K.D.H. Bhadeshia, *Materials Science and Technology*, 18(2002), 279.
14. H.K.D.H. Bhadeshia, *Millenium Steel*, 5(2004), 25.
15. C. Garcia-Mateo and F. G. Caballero, *ISIJ International*, 45(2005), 1736.