

奈米級碳化物在新型回火麻田散鐵中析出行為之研究

Study on the precipitation behavior of nano-sized carbide in the novel tempered martensitic steel

高芳歆 李威志 陳志遠 楊哲人

Fang-Hsin Kao Wei-Chih Li Chih-Yuan Chen Jern-Ren Yang

國立台灣大學材料科學與工程學研究所

電話:33663748 e-mail:d93527003@ntu.edu.tw

摘要

在高強度低合金鋼中添加微合金元素可以產生具有不同於一般碳素鋼之回火行為；其中又以產生奈米級碳化物具有極高之研究價值。根據以往之研究發現這種微合金元素之添加可以在麻田散鐵回火之過程中產生具有高熱穩定性之奈米級碳化物(MX carbide)散佈在肥粒鐵基地中，這種奈米級碳化物可以吸收氫原子而避免鋼材氫脆破壞。亦可以阻擋差排之移動而產生極佳抵抗回火軟化之特性存在，因此在本研究中發現在高強度低合金鋼中分別添加鈦與鉬後於長時間回火過程中可以產生奈米級碳化物存在。其中同時添加鈦與鉬之鋼材具有較佳之抵抗回火軟化特性，這是因為同時添加鈦與鉬可以產生複合型碳化物析出而不易隨著回火時間增加而粗化所致，另外添加鉬元素亦具有避免差排消滅之效果存在。

關鍵字：回火處理、奈米級碳化物、複合型碳化物、新型高強度低合金鋼

Abstract

Precipitation of nano-sized alloy carbide in the novel HSLA steel during tempering is different from plain carbon steel and would be valuable for studying. From the present study it is found that the nano-sized alloy carbide (MX carbide) which possesses excellent thermal stability could be precipitated in the ferrite

matrix during tempering treatment. According to previous studies these nano-sized alloy carbides could absorb hydrogen atom and delay hydrogen embrittlement. On the other hand the slower coarsening rate of nano-sized alloy carbide would inhibit dislocation slip and climb effectively and have good anti-tempering softening characteristic. The single component alloy carbide (TiC) and complex alloy carbide [(TiMo)C] can be found in the present study. The result shows that complex alloy carbide has higher thermal stability as compared to single component alloy carbide and can maintain their strengthening effect during long time tempering. The effect of decreasing dislocation annihilating during tempering by the Mo element also be observed in the present study.

Keywords: Tempering treatment, Nano-sized carbide, Complex carbide, and Novel HSLA steel.

1. 前言

麻田散鐵由於具有非常高之差排密度與過飽和之碳原子存在於晶格中因此在鋼材中相較於一般組織而言具有非常大之固溶強化與差排強化效果；但也由於這種組織在麻田散鐵中存在着大量之差排密度使得晶格中差排之滑移(slip)與橫滑移(cross slip)能力受到了阻

礙，因此造成未經回火處理之麻田散鐵之脆性而且不易加工之特性存在。因此以往工業界在製作麻田散鐵時不會單純地以淬火過後隨即地運用於工業界中，而是會經過回火處理 (tempering treatment) 來提升鋼材之韌性，這種製程即被我們稱之為淬火與回火製程 (Quenching & Tempering Process)。

一般而言合金鋼在經過回火處理時會發生下列數個互相重疊之相變化階段[1-3]，例如以合金鋼 500°C 不同時間回火時會發生以下之相變化：(1)在回火 1 小時內會發生碳原子之遷移、過渡碳化物之析出、殘留沃斯田鐵之分解、同時雪明碳鐵亦會開始產生析出反應 (2)經過 1 天之回火後會開始產生差排之回復反應 (recovery reaction) 與合金碳化物之析出反應；(3)經過約 10 天回火處理後合金碳化物產生粗化反應另外麻田散鐵板條易開始產生合併粗化之反應(4)經過更長時間之回火反應後會使得麻田散鐵基地開始產生再結晶之反應使得麻田散鐵基地回復成為差排密度極低之肥粒鐵組織。一般相信若經過更長時間之回火後鋼鐵中之介穩 (metastable) 析出碳化物 (包括合金碳化物、雪明碳鐵) 則會形成更穩定之石墨析出，但一般要產生這們穩定之析出物需要非常長時間之回火才有機會達到這樣之狀態。

因為回火處理是提供鋼材內部足夠之能量來使得經過淬火處理後內部具有較高能量之麻田散鐵基地產生回復成較低能量之狀態。因此這種過程是一種需要熱活化 (thermal-activated process) 之過程，因此一般相信上述之相變態過程亦會隨著回火溫度之改變使得上述之各個過程發生變化所須之時間產生變化。一般而言回火溫度越高會使得整個上述之相變態時間縮短，但若溫度越低則會使得時間變得更長。但需要注意的是在 300~350°C 回火時會產生回火脆化之效果因此一般均會避免在這個溫度從事回火處理[4]。

在合金鋼之回火研究中奈米級合金碳化物的產生會有下數幾個優點存在：(1)奈米級碳化物可以產生析出強化之效果存在，這種析出強化亦可以彌補麻田散鐵基地中差排因回火過程所導致之硬化強度下降，(2)在使用之過程中會產生二次硬化之效果，(3)這種奈米級碳化物亦具有吸收氫原子之功用存在，因為這種奈米級碳化物與基地之間的契合型界面 (coherent interface) 可以作為 trapping site 來捕捉氫原子，使得麻田散鐵之氫脆性 (Hydrogen embrittle) 大幅度地下降[5-6]。因為在麻田散鐵之回火中產生具有奈米級碳化物具有上述之種種優點，因此一般要在基地中產生並且在鋼材使用過程中為此這種奈米級碳化物之存在是非常重要的。因此在本研究中我們利用兩種不同成分之鋼材從事不同時間短時間之研究來發現何種溫度處理下可以產生快速之析出硬化效果，另外我們亦以相同成分之鋼材在固定溫度下從事長時間之回火研究，這樣做的目的是模擬鋼材在高溫使用環境下鋼材之軟化效果，觀察何種成分之鋼材所產生之合金碳化物可以具有較低之粗化速度。

2. 實驗方法

在本研究中我們設計兩種添加不同微合金種類之鋼材 (steel Ti 與 steel Ti-Mo) 進行回火熱處理；而因為在最近一個相似之研究中具有相同之熱處理過程 (600°C) 因此我們可以拿來與本實驗結果作一比較，所以將其他 5 組鋼材 (A、B、C、D、E) 之成分別亦在此列出而這些鋼材之成份如表 1 所示。而相關之熱處理如圖 1 所示，本研究中不同溫度下短時間回火實驗主要是以熱膨脹儀來模擬熱處理過程對鋼材相變態之影響，因此將試片利用熱膨脹儀、加熱至 1200°C 停留 3 分鐘進行沃斯田鐵化 (austenitizing treatment) 熱處理，以使試片中之合金碳化物充分溶回基地中 (除 TiN 外)，隨後以 100°C/s 之速度冷卻至室溫以使得每個進行

Table 1 Chemical composition (wt% of two studied HSLA steels and reference steels). [7]

Steel	C	Si	Mn	P	Ti	Mo	V	S ⁺	N ⁺
Ti	0.1	0.1	1.5	0.01	0.2	----	----	44	40
Ti-Mo	0.1	0.1	1.5	0.01	0.2	0.2	----	44	40
A	0.1	<0.005	1.99	----	----	1.6	----	----	49
B	0.1	<0.005	1.95	----	----	----	0.57	----	43
C	0.1	<0.005	2.0	----	----	1.59	0.57	----	44
D	0.1	<0.005	2.0	----	----	0.40	0.57	----	44
E	0.1	<0.005	2.0	----	----	0.40	0.30	----	44

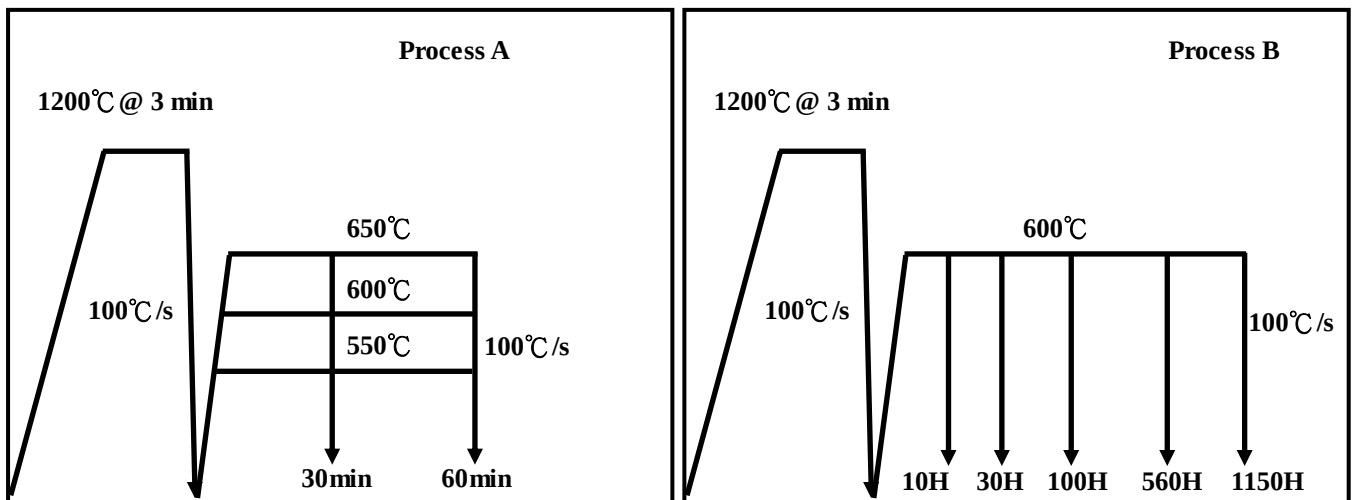


Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment process.

回火實驗之試片均能保證起始組織均為麻田散鐵組織；隨即將此試片分別加熱至 550°C~650°C 作 30 分鐘與 60 分鐘之回火熱處理。另外對於長時間回火研究中我們將起始組織為麻田散鐵之試片利用高溫爐在固定溫度下(600°C)進行 10 小時、30 小時、100 小時、560 小時、與 1150 小時之回火熱處理。

回火熱處理完後之試片經金相之研磨拋光後，以 2% Nital 溶液腐蝕，先以光學顯微鏡與 SEM 觀察其顯微結構。並將這些試片以 Vickers 硬度機測量其硬度與熱處理時間之變化，可得此鋼板之回火曲線及每個熱處理條件下麻田散鐵微硬度變化之情形。

TEM 薄膜試片之製作乃將熱膨脹儀與高溫爐處理過後之試棒，以切割機切下 0.2mm 厚之薄片，經砂紙研磨至 0.06mm 後，以 twin

jet polisher 進行試片之電解拋光，其腐蝕液為 5%過氯酸+20%甘油+75%無水酒精，電解電流約為 18-20mA 左右，將電解拋光後至試片以 JEOL-2000EX 之 STEM 用 200kV 觀察試片之顯微組織及析出物。

3.實驗結果與討論

3.1 原始顯微組織之觀察分析

圖 2 所示為本研究中兩種不同成分之鋼材經過淬火處理後之顯微組織，由這些圖中可以看出這兩種鋼材之組織均為具有微細組織之麻田散鐵。圖 3 所示則是含鈦鋼材之麻田散鐵之 TEM 組織，由圖中可以看出麻田散鐵板條與殘留沃斯田鐵之間具有 NW 方位關係之存在。圖 4 則是這兩種鋼材之起始微硬度值，可

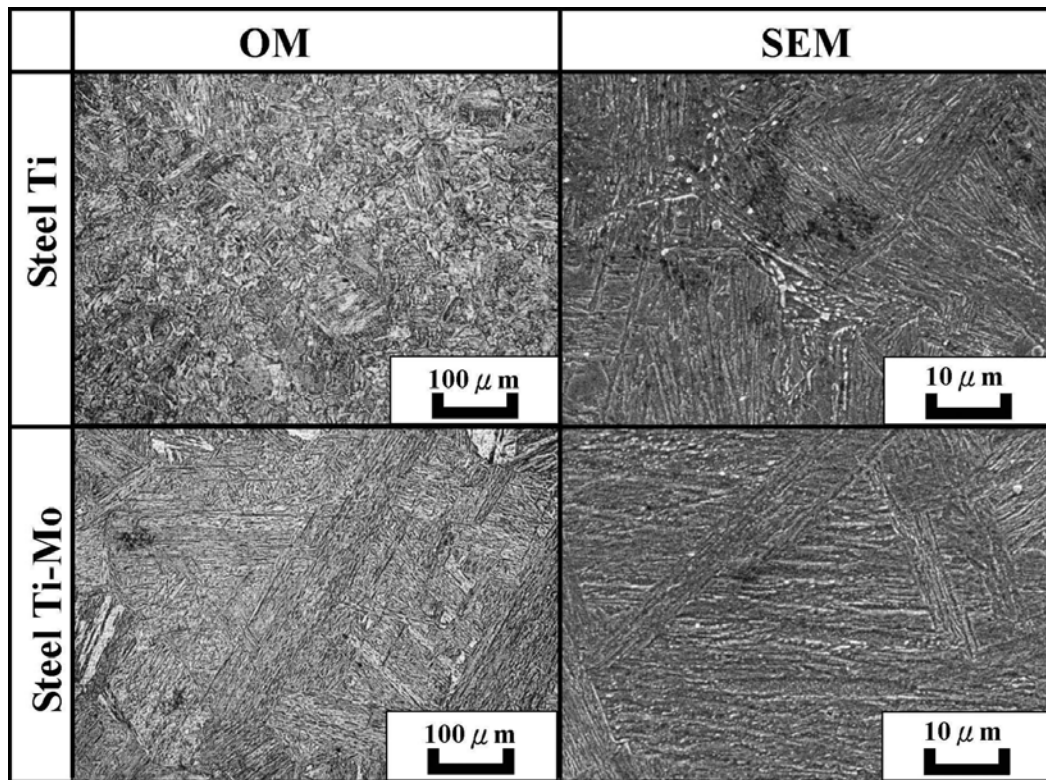


Fig. 2 Optical micrographs and corresponding SEM showing the original microstructure before tempering treatment for two microalloyed steels. .

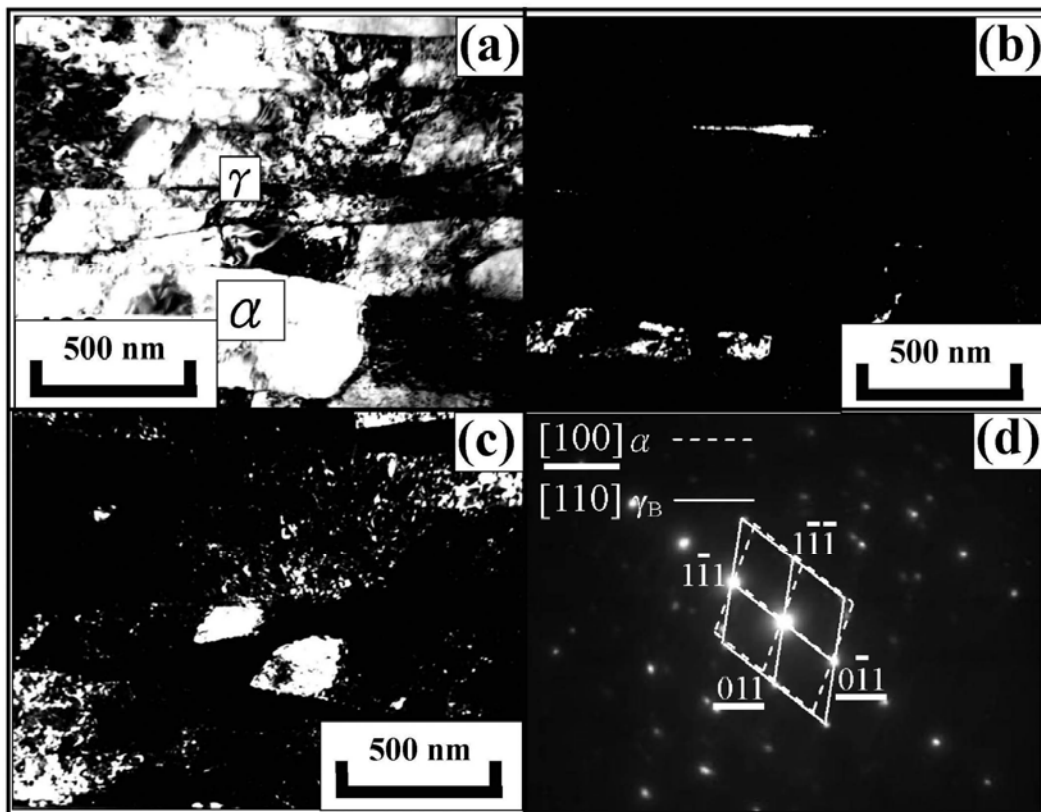


Fig. 3 TEM micrographs and corresponding diffraction pattern revealing the NW OR existing between the martensite lath and retained austenite in the steel Ti.

知麻田散鐵之微硬度值約在 Hv(400)左右，而且含有鈦、鉬之鋼材在淬火後具有較高之微硬度值；這應該是因為置換型原子固溶強化之效果。因此我們可以確定在回火實驗前之起始組織均為麻田散鐵。

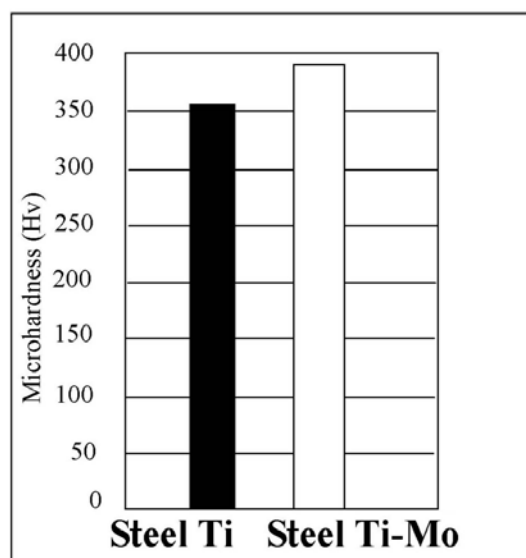


Fig. 4 Schematic diagram showing the microhardness of two microalloyed steels after quenching treatment.

3.2 短時間回火實驗

圖 5 所示為經過短時間回火後顯微組織觀察之結果，因為回火之時間較短而且回火之溫度也較低之緣故，使得從這些組織不易觀察出回火所造成明顯之變化。圖 6 則是兩種不同成分鋼材之微硬度值變化情形，由圖中可以看出回火溫度越高不論何種鋼材在經過 60 分鐘回火後微硬度值均會下降而且回火之溫度越高則下降之幅度也會越大。另外在 550°C 回火中可以看出 60 分鐘之回火具有較高之微硬度值這應該是二次回火硬化之效果。

3.3 長時間回火實驗

圖 7 所示為兩種鋼材經過長時間回火之顯微組織，相同地兩種鋼材在經過長時間回火處理後還是保持著麻田散鐵之組織。圖 8 則是將

這些鋼材之微硬度值作一比較在圖中亦將其它文獻中之結果顯示出來作為比較，由圖中可以看出隨著在 600°C 恆溫越長之時間鋼材之微硬度值亦會隨之下降，但是很明顯地含有鈦、鉬之鋼材在長時間回火下具有較含鈦之鋼材更高之微硬度，而且亦比含鉬、鈮之五種鋼材來的高。這應該與含有鈦、鉬之鋼材所產生之析出物具有較低之粗化速度有關。圖 9 與圖 10 則是分別顯示出這兩種鋼材在分別經過 100 小時與 1150 小時恆溫處理後麻田散鐵基地中析出之奈米級碳化物情形。由圖中可以看出含有鈦、鉬鋼材之析出碳化物在經過 1150 小時恆溫後還可以維持在約 13nm 左右，但含鈦鋼材之析出碳化物則約為 20nm 左右，因此可以看出含有鈦、鉬之鋼材所產生之碳化物具有較低之粗化速度；因此可以產生較為穩定之強化效果（不亦隨著持溫時間之增加而下降）。圖 11 則為實驗之兩種鋼材經過 1150 小時恆溫處理後之 TEM 顯微組織，由圖中可以看出在這兩種鋼材中均有差排網(Dislocation Network)存在於肥粒鐵基地中，這種差排網之出現是因為長時間在高溫環境下使得差排進行爬移(climb)所造成回復與再結晶之證據，這是因為高溫環境可以提共差排爬移所需能量的緣故。圖 12 則是在差排上產生析出碳化物的一個明顯例子，者是因為差排提供合金碳化物異質成核的機會降低這些碳化物成核所需克服活化能障之故。

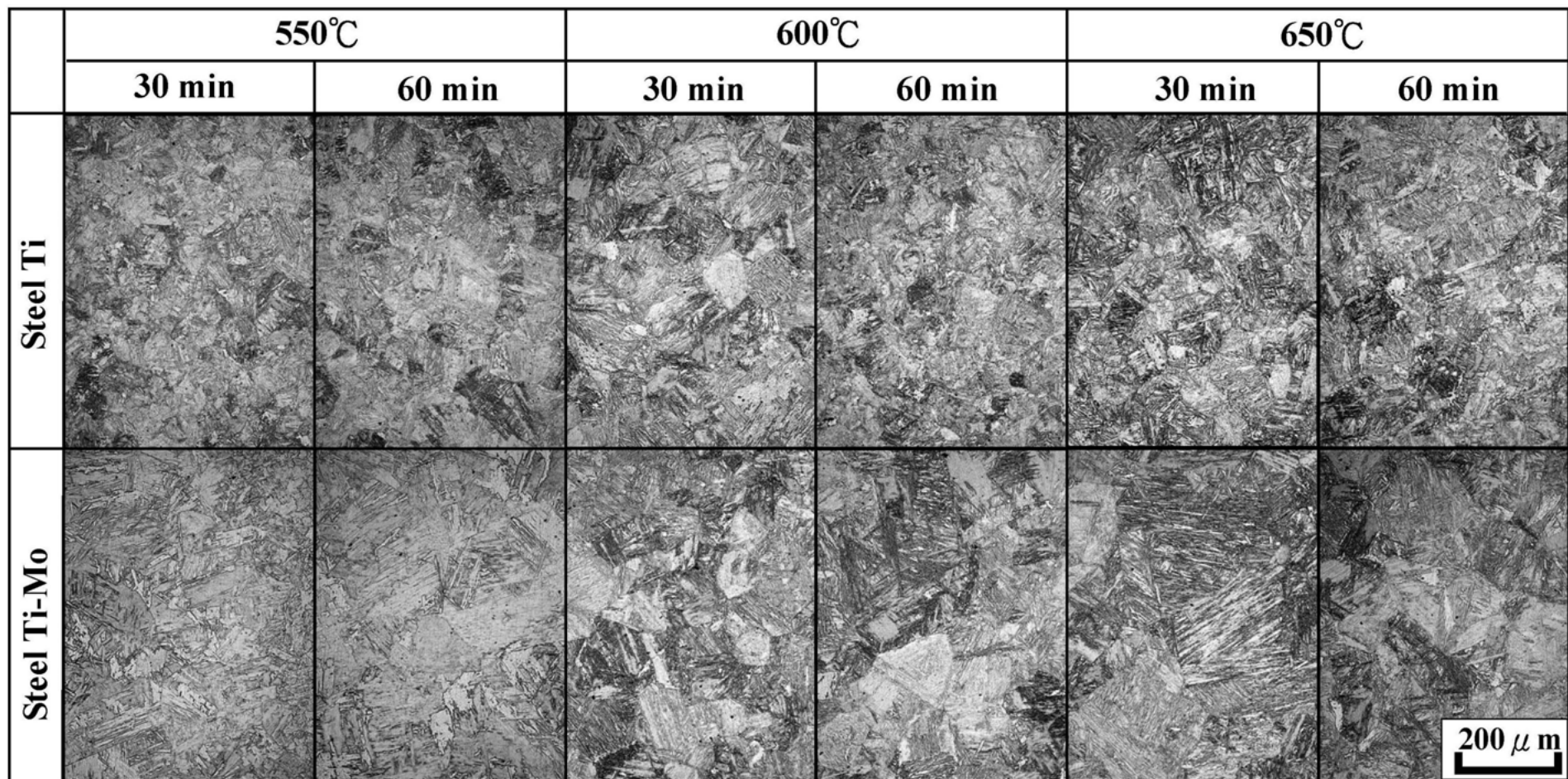
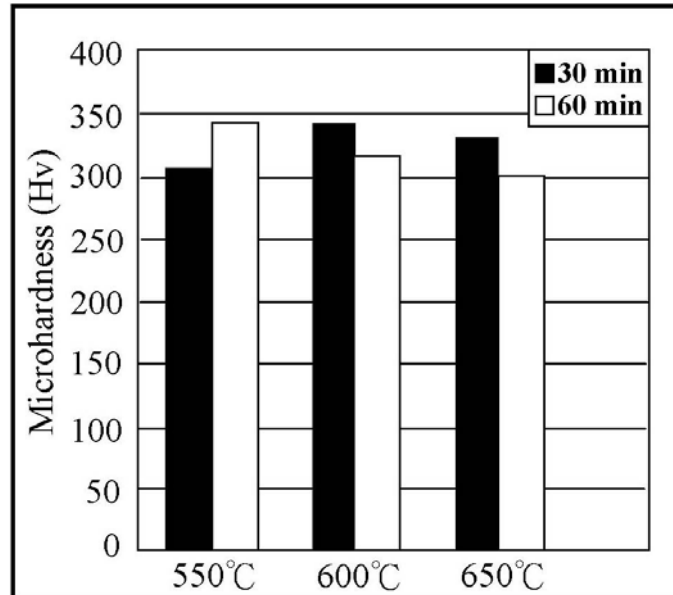
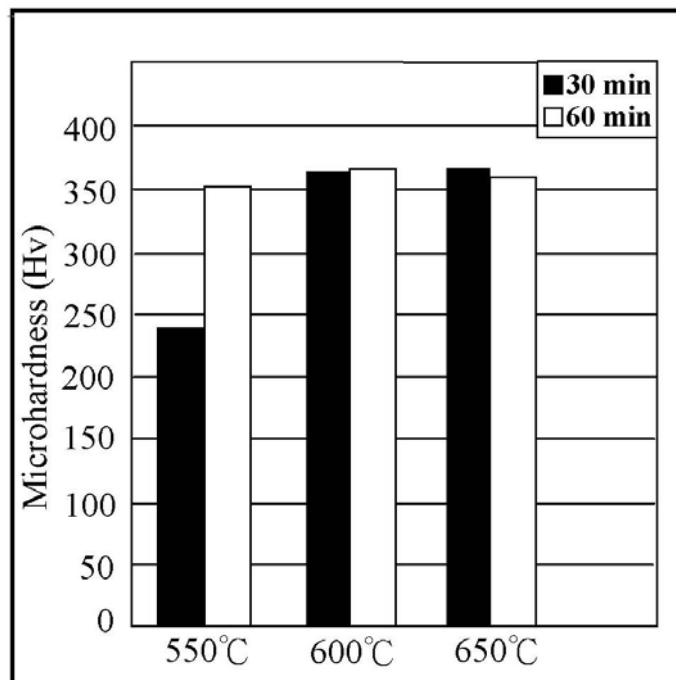


Fig. 5 Optical micrographs showing the microstructure evolution for two microalloyed steels under short time tempering treatment.



(a)



(b)

Fig. 6 Schematic diagram showing the microhardness variation for two microalloyed steels under short time tempering treatment (a) steel Ti, and (b) steel Ti-Mo.

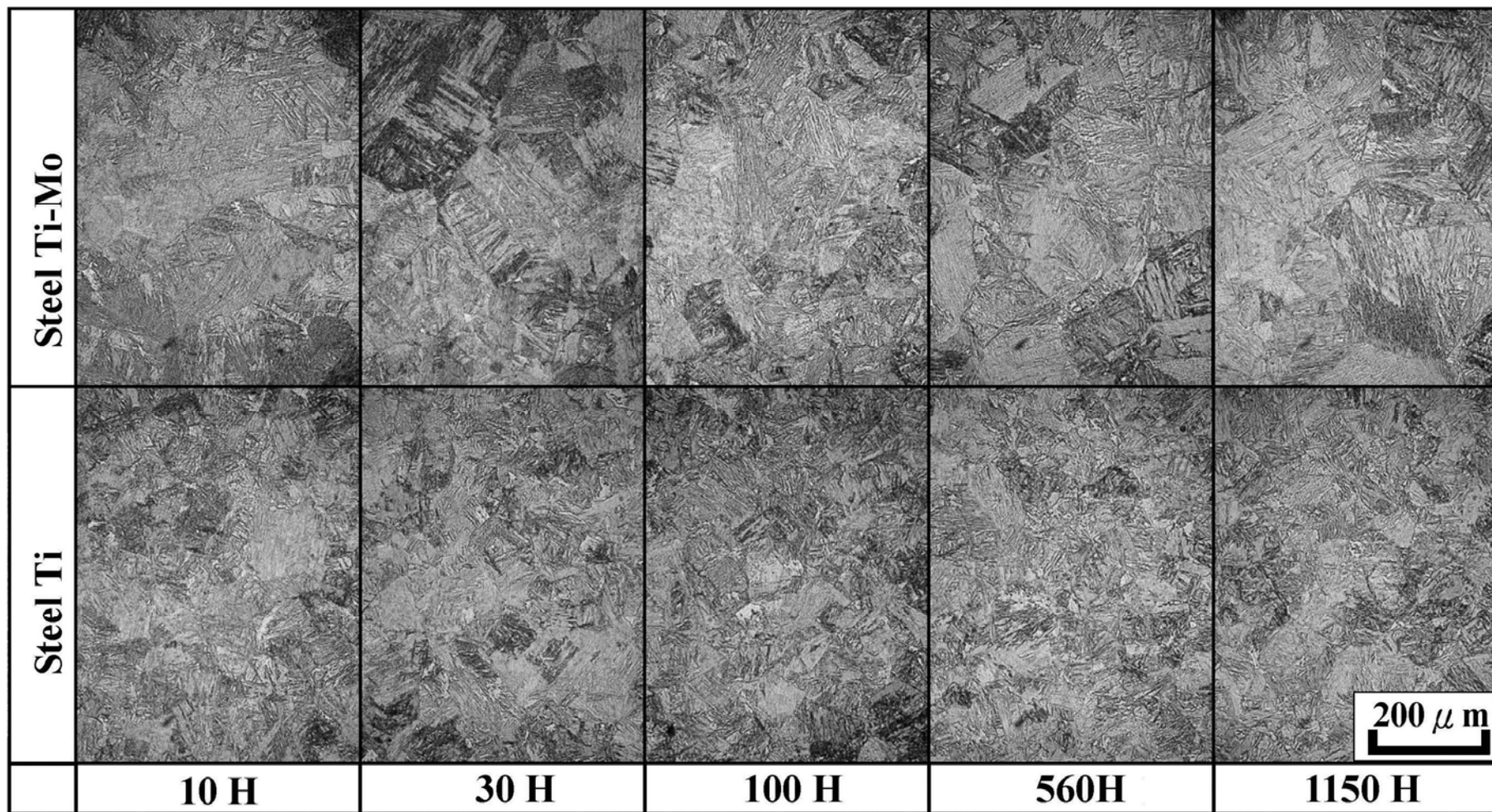
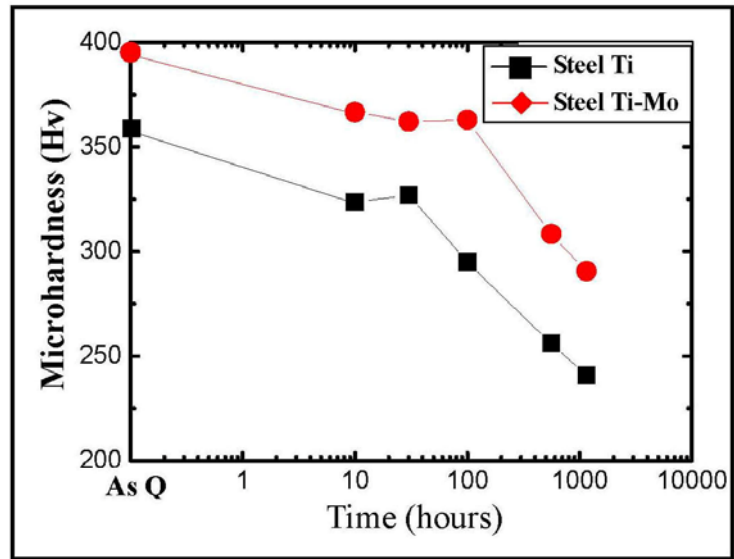
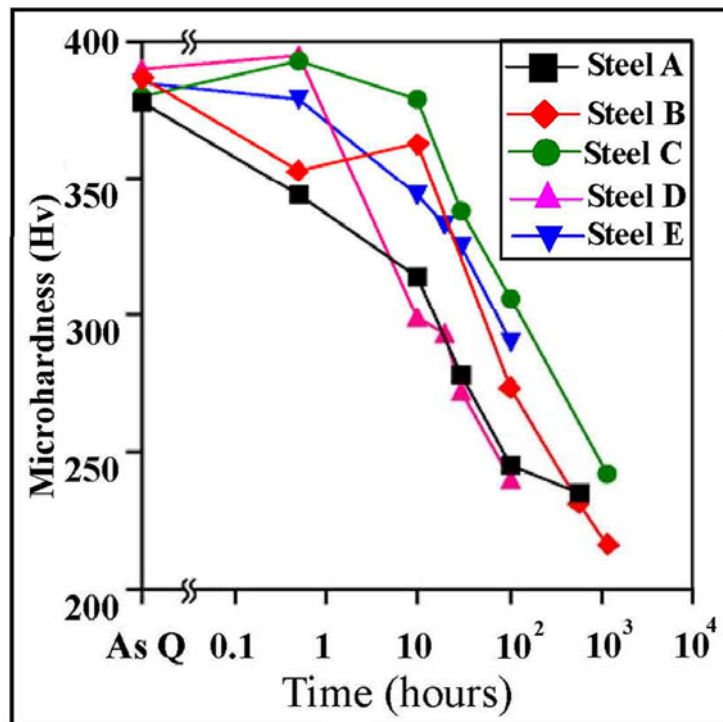


Fig. 7 Optical micrographs showing the microstructure evolution for two microalloyed steels under tempering treatment at 600°C for different times. .

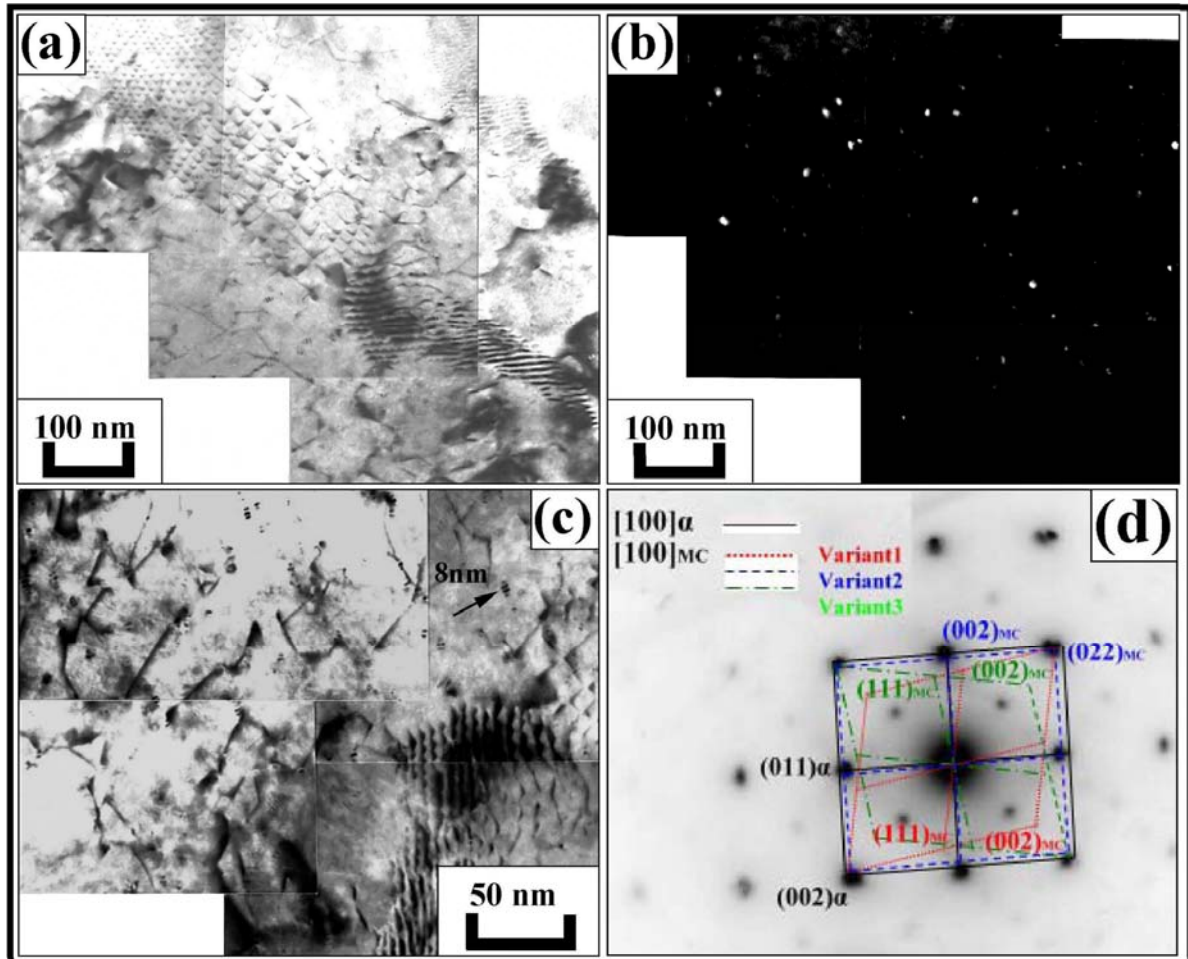


(a)

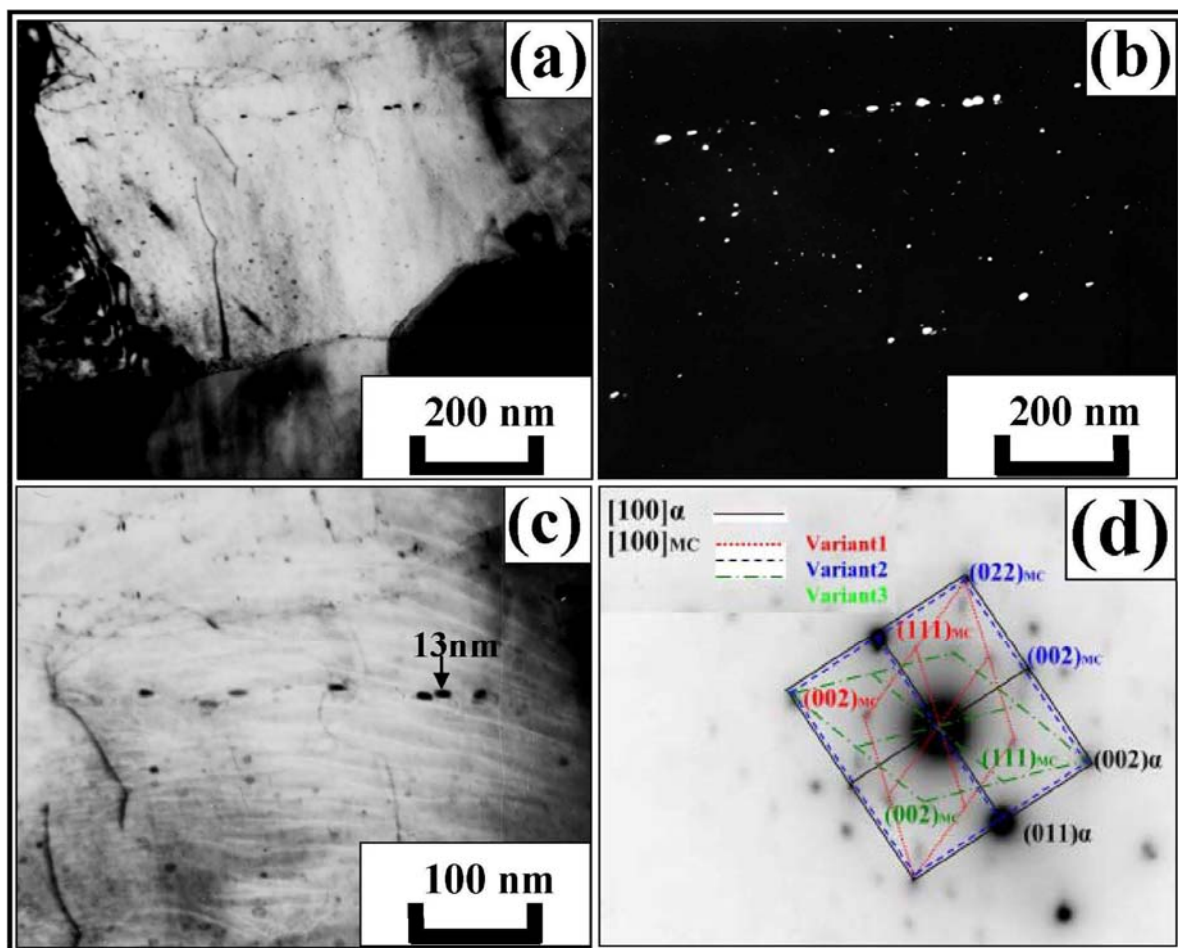


(b)

Fig. 8 Schematic diagram showing the microhardness variation for seven microalloyed steels under long time tempering treatment.

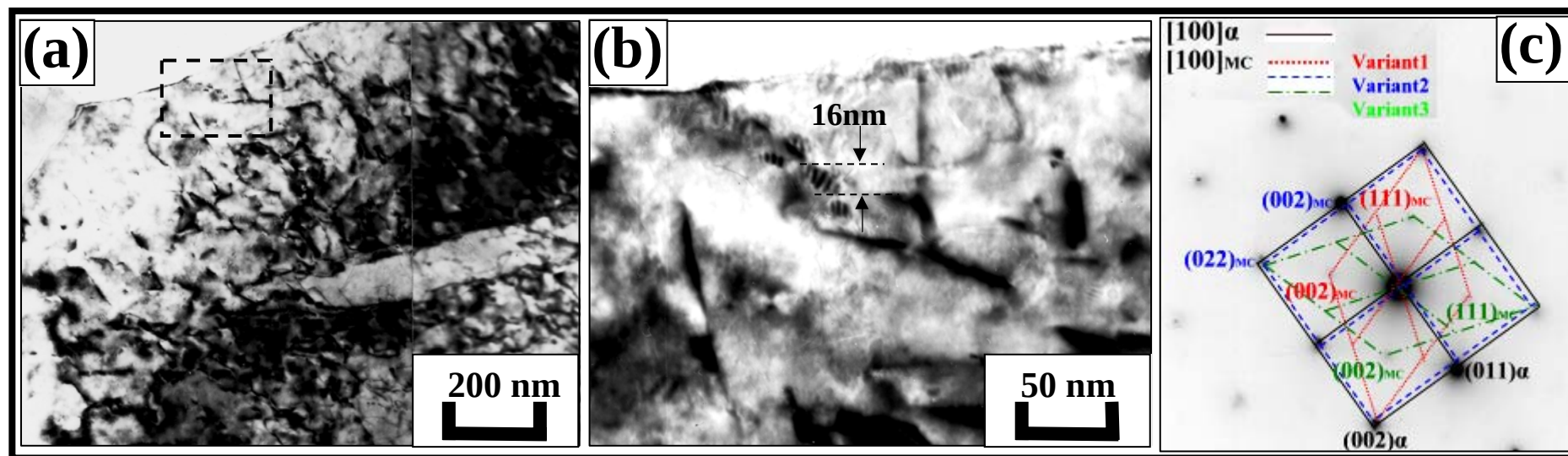


(a)



(b)

Fig. 9 Transmission electron micrographs and corresponding diffraction pattern showing the characteristic of precipitated carbides for steel Ti-Mo after tempering at 600°C for (a) 100 hours and (b) 1150 hours.



(a)

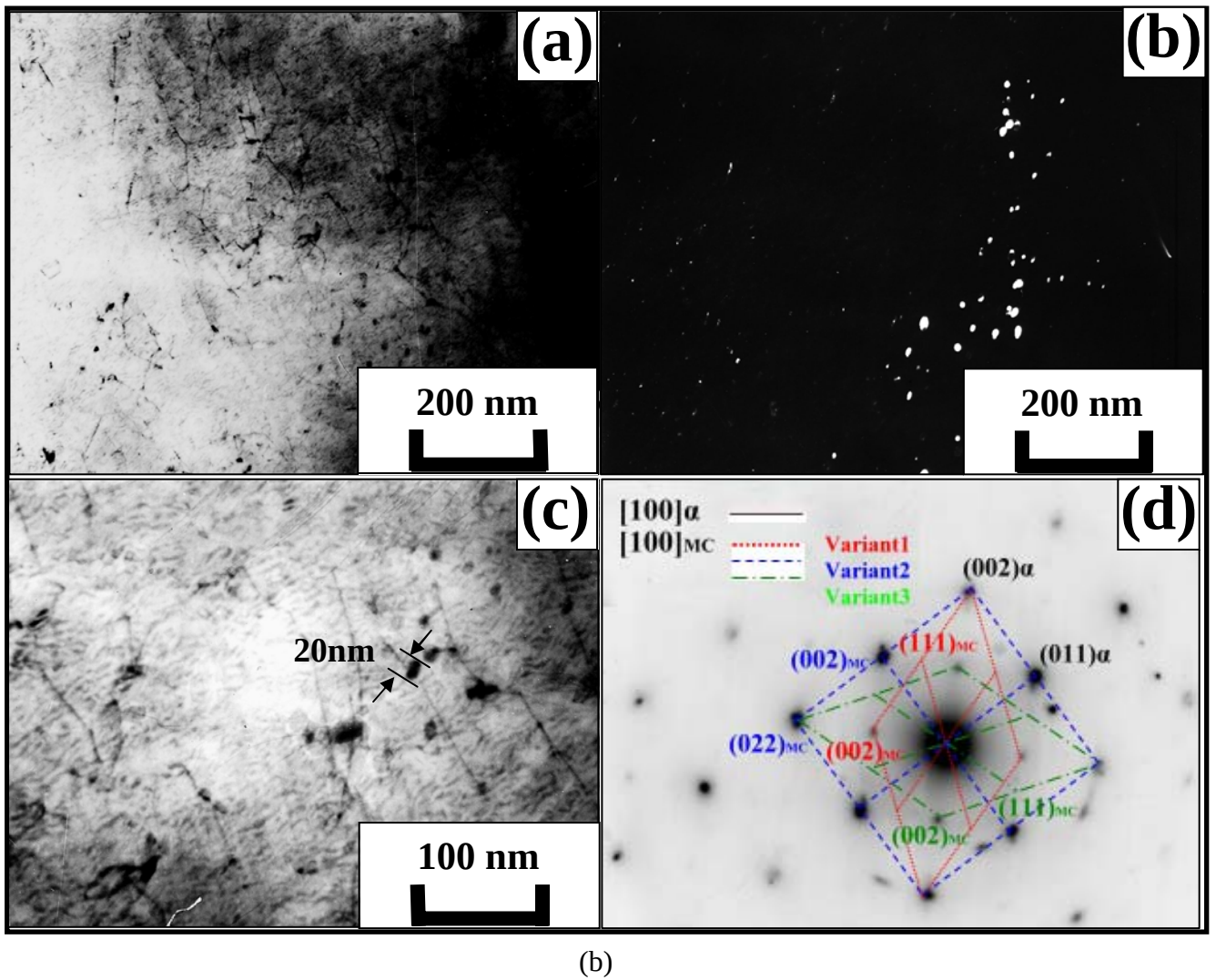


Fig. 10 Transmission electron micrographs and corresponding diffraction pattern showing the characteristic of precipitated carbides for steel Ti after tempering at 600°C for (a) 100 hours and (b) 1150 hours. .

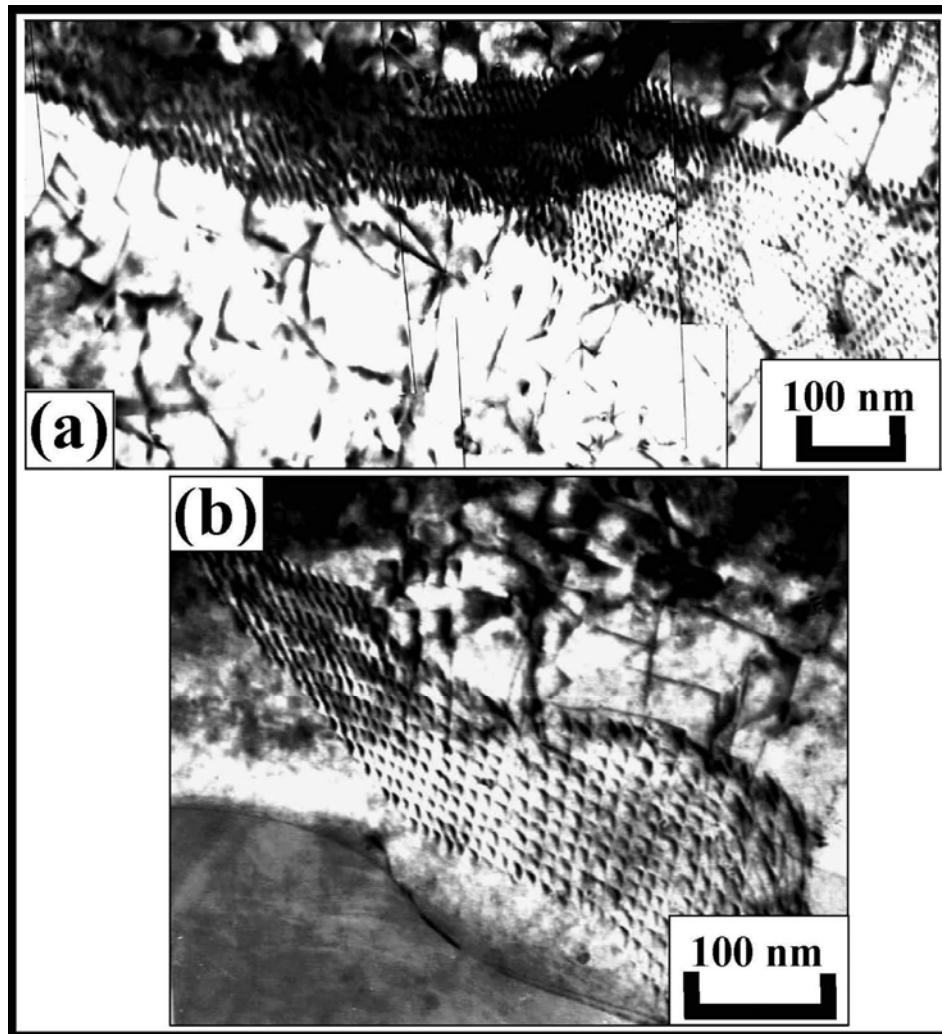


Fig. 11 Transmission electron micrographs showing the dislocation network structure in the (a) steel Ti-Mo, and (b) steel Ti after tempering at 600°C for 1150 hours.

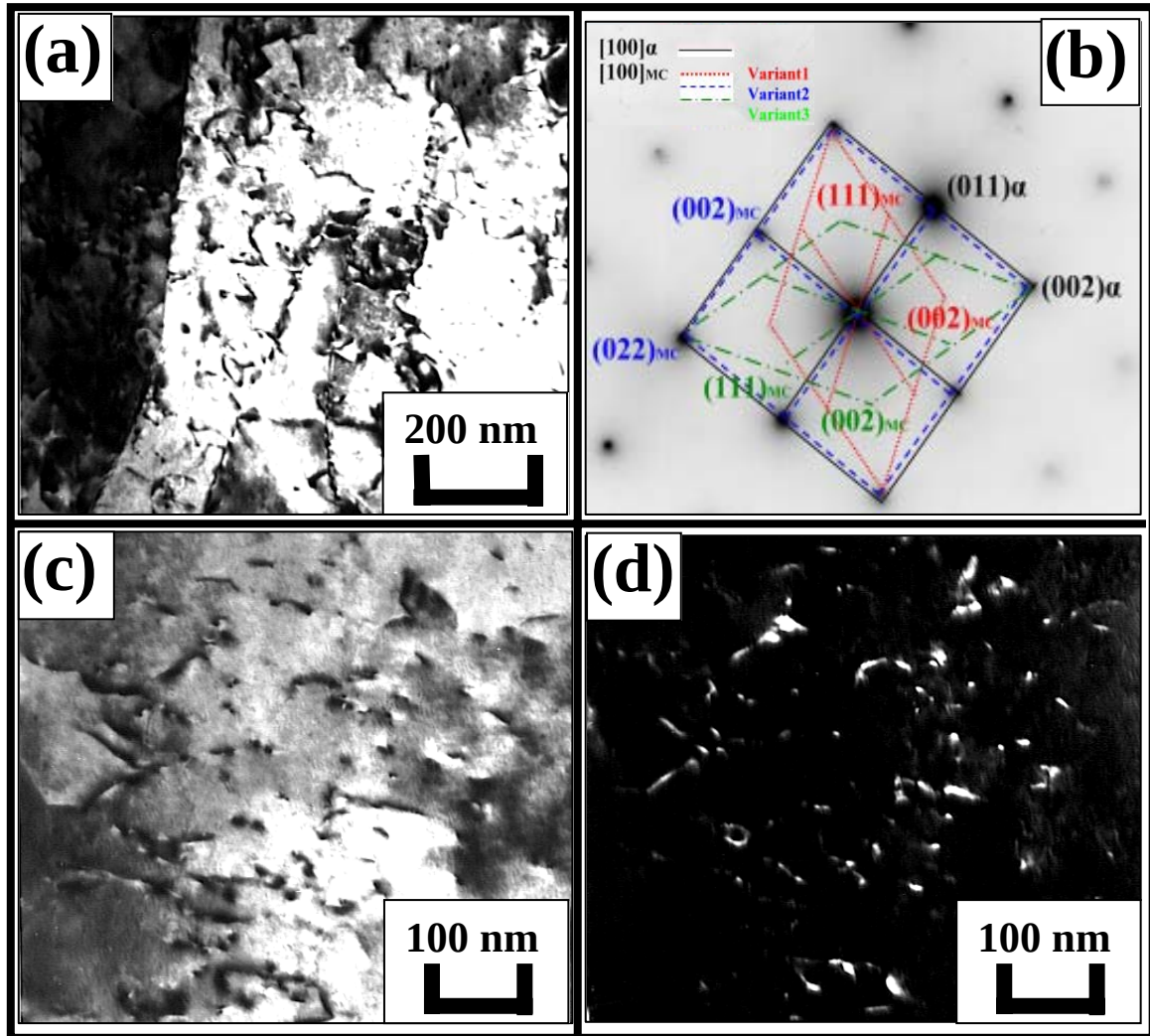


Fig. 12 Transmission electron micrographs revealing precipitation carbide nucleated at dislocation in the steel Ti-Mo after tempering at 600°C for 100 hours.

4. 結論

由本實驗可以發現以下列幾個重要結果：

1. 為了確保起始組織為麻田散鐵，因此在經過快速之冷卻(100°C/s)過程後可以得到相同之麻田散鐵組織。
2. 在 550~600°C 短時間回火過程中可以得到較高之微硬度值，這是因為產生二次析出硬化之效果。
3. 含鈦、鉬成分之鋼材所產生之析出碳化物具有較低之粗化速度；因此在長時間之恆溫過程中可以得到具有較高之微硬度值。
4. 在長時間之恆溫過程中可以提供足夠之能量使得晶格中之差排爬移產生差排網(dislocation network)之組織。

誌謝

作者感謝國科會提供經費以利本研究之進行(NSC96-2628-E-002-014-MY3)，亦感謝中國鋼鐵公司提供相關合金鋼材料。

參考文獻

1. R. W. K. Honeycombe, Structure and strength of alloy steels, Climax Molybdenum Co., 1973.
2. R. W. K. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia, Steels microstructure and properties, 2nd edition, p.172.
3. S. Yamasaki and H. K. D. H. Bhadeshia, Proceedings of the Royal Society A, Vol. 462 (2006) 2315-2330.
4. H.K.D.H. Bhadeshia and D.V. Edmonds, Metal Science, Vol. 13, 1979, pp. 325-334.
5. F. G. Wei, and K. Tsuzaki, Metall. Trans. A, 2006, Vol. 37A, pp. 331-353..
6. F. G. Wei, and K. Tsuzaki, Metall. Trans. A, 2004, Vol. 35A, pp. 3155-3163..
7. Shingo yamasaki, PhD thesis, Cambridge University, 2004