

以三維拓撲幾何探討波來鐵組織球化機構

Topology and differential geometry-based three-dimensional characterization of pearlite spheroidization mechanism

王元聰 黃慶淵

Yuan-Tsung Wang Ching-Yuan Huang

中鋼公司-鋼鋁研究發展處-鋼鐵產品發展組

摘要

本研究利用聚焦離子束電子顯微鏡 (FIB-SEM)，並結合三維電腦輔助軟體，以重建 SK85 高碳工具鋼，經 700°C 靜態退火後其波來鐵組織球化之立體影像，並藉由碳化物表面高斯/平均曲率變化，探討波來鐵組織之幾何形貌與拓撲特性演進，以釐清促使片狀雪明碳鐵形成完全球狀化機制的關鍵因素。由重建三維組織顯示，本質存在於雪明碳鐵中的孔洞，對引發波來鐵起始分解及後續形成球狀化之發展皆扮演一個非常重要的角色，主因於孔洞邊緣與其臨近表面之平均曲率差異所致。此外，孔洞間之孔洞結合及成長，不僅造成碳化物三維形態演化，亦影響其拓撲特性。結果顯示，球化初期因雪明碳鐵中之孔洞相互結合及成長，使原為長片狀之雪明碳鐵被分解，形成許多小長寬比之帶狀碳化物形態，使拓撲特性值(g_v)降低；球化中後期，因帶狀碳化物表面能及其邊緣之曲率較鄰近平面高，促成其進一步轉變形成球狀化，或甚至最後粗大化，而使碳化物數目減少及拓撲特性值(g_v)增加。本研究經由對波來鐵球化機構之掌控，使高碳工具鋼能落實生產，所開發產品並已被廣泛應用於園藝工具、鋸片、刀具及捲尺等高級產品上。

關鍵字：波來鐵、片狀雪明碳鐵、球化組織、拓撲特性、表面曲率、三維斷層掃描

Abstract

We investigated the pearlite spheroidization of a 0.85 mass% C-Fe carbon tool steel under 700°C static annealing conditions using a combination of FIB-SEM and computer-aided three-dimensional (3D) tomography to reconstruct the 3D images, and then used the microstructure variation in Gaussian/mean curvature to discuss and clarify the topological characteristics and the elements contributing to the mechanism of complete pearlite spheroidization. 3D visualization demonstrated that the intrinsic holes play an important role in the initiation and development of pearlite spheroidization, due to the mean curvature differences between the hole edge and the adjacent flat surface of the lamella. Furthermore, the growth mechanism of the inter-hole coalescence is not only induction of morphological evaluation of the 3D lamellar structure, but also influenced the topological characteristics of the genus. At the initial stages of pearlite spheroidization, the hole coalescence and expansion cause the break up of large cementite lamellae into several long narrow ribbons, which makes the genus per unit volume (g_v) decrease. The cementite ribbons will change their shape to spheres or coarse particles by Rayleigh's perturbation process after long

spheroidization period, which decrease the final carbides and the g_v number. Through the control of the pearlite spheroidization mechanism, CSC has successfully developed the high carbon tool steels and these tool steels have broadly applied in high quality garden tools, saws, knives and tape measures.

Keywords: pearlite, cementite lamella, spheroidization microstructure, topological characteristic, surface curvature, 3D tomography

1. 前言

高碳工具鋼具有高硬度、高耐磨與高強韌等特性，已被廣泛應用於園藝工具、鋸片及刀具等高階產品。然而，當鋼材碳含量跨越 0.8wt% 共析點時，其組織最大特徵為波來鐵外面，由一層硬脆如陶瓷般的粗大網狀碳化物沿著沃斯田鐵晶界緊密包覆(如 Fig. 1 所示)，此除不利於直接冷加工外，又不易使其分解轉化形成可被加工使用之均勻球化組織，成為此系列鋼種開發與應用致命傷。故如何經由適切的製程控制或球化處理予以消除或改變碳化物形態，為高碳工具鋼開發成敗的最大關鍵。

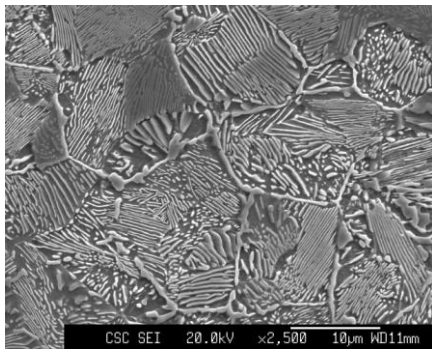


Fig. 1 過共析鋼組織形態.

過去已有許多文獻⁽¹⁻⁵⁾，以二維組織影像的觀點，針對共析與過共析鋼材組織中片狀雪明碳鐵形成球狀化之機構提出探討，基本上可

歸納成 Rayleigh's capillarity induced perturbation theory⁽¹⁻³⁾、Grain boundary thermal groove theory⁽⁴⁾及 Fault migration theory⁽⁵⁾等三種機構，其中以 Grain boundary thermal groove theory⁽⁴⁾描述，當波來鐵組織在受外力變形，或是在相變態過程中有殘留應力存在時，將促使片狀雪明碳鐵轉變而形成許多晶界溝(grain boundary groove)，加速原子從晶界溝擴散出來，最後分解形成球狀化形態，最廣為被接受；但對於不受外力作用下之靜態波來鐵，因其表面能及高斯與平均曲率差異，所引發之碳化物形態轉變之球化機構，則仍不清楚。此外，單從平面二維組織影像，並無法完整窺視及掌握材料實體 3D 組織演繹與進行定量之分析。近年來，透過三維斷層掃描顯像技術的快速發展，可更完整及精確地記錄真實連續三維空間的組織結構訊息，這將能解決過去侷限二維影像在面臨複雜且三維組織交錯之結構與組成解析時，無法提供完整三度空間訊息之窘境⁽⁶⁾；而三維斷層掃描顯像技術(3D Tomography)，就是基於這樣的研究需求所發展出來的一門科學技術。透過此分析技術的建立，可提供材料在三維結構下之組織觀察與量化特性解析，可謂對材料多樣性組織與結構研究，提供更深層解析之利器。

本研究取樣 SK85 高碳工具鋼材，經 700°C 不同時間靜態球化熱處理後，利用 FIB-SEM 取得序列組織影像，並結合三維可視化分析軟體，重建波來鐵組織中雪明碳鐵在不同階段球狀化過程之立體影像，以探討碳化物表面曲率及其拓撲特性變化，進而掌握整體碳化物球狀化過程之演進機制，落實現場生產，並完成產品開發。所開發出一系列產品，已成功應用於製造各式高附價平板手工具，成功達到促進下游產業升級的目的。

2. 實驗方法

2.1 實驗鋼胚熔煉

本實驗鋼胚 SK85 高碳工具鋼([C]=0.85%)，成分參照日本 JIS G4401 SK85 碳素工具鋼規範，主要合金組成範圍為(重量百分比)：0.80~0.90% C、0.10~0.35%Si、0.10~0.50%Mn、<0.03%P、<0.03%S、<0.30%Cr。實驗鋼胚採真空熔煉，並澆鑄成 160x160x600mm³ 鋼胚。鋼胚熔煉後經熱軋成薄片後，於實驗室進行下列各項試驗與分析。

2.2 鋼料熱處理

取樣熱軋 SK85 高碳工具鋼材，於 700°C 分別進行 0、60 及 360 分鐘等不同時間持溫退火後緩冷，以探討退火時間對鋼材組織中雪明碳鐵形貌、表面曲率及其拓撲特性之影響。

2.3 3D 顯微組織分析方法建立^(6,7)

本研究以聚焦離子束電子束顯微鏡(ZEISS 1540XB FIB-SEM)為工具，進行鋼材顯微組織觀察與序列組織影像收集(每一影像蝕刻間距為 100nm)，並在 IMOD 軟體下對此序列影像進行組合、對準及影像堆疊，使其成一可連續顯示的圖像文件。最後，再透過 AVS express、AVIZO 及 MAVI 等電腦軟體輔助將這些序列影像堆疊組合，以建構出 3D 組織形態，並探討其球狀化之機構與拓撲量化特性。

2.4 雪明碳鐵表面積變化分析

波來鐵球化過程，為降低雪明碳鐵與肥粒鐵界面間之表面能，雪明碳鐵會由長片狀，分解轉變成為球狀化形態。為瞭解不同退火處理時間對其表面能變化之影響，以所建構之三維雪明碳鐵組織影像，利用 AVIZO 及

MAVI 軟體，進行三維雪明碳鐵表面積之運算及探討，如方程式(1)所示⁽⁸⁾：

$$S_v^{-3}(t) - S_v^{-3}(0) = Kt \quad (1)$$

其中， S_v 為單位體積內之表面積、 t 為球化退火時間、 K 為表面能常數，其與材料擴散係數、界面能及材料參數有關⁽⁹⁾。

2.5 表面平均曲率與高斯曲率分析^(10,11)

促成波來鐵組織球狀化的趨動力來自於降低其單位體積內之表面積；而此表面積的降低，可藉由具有較高曲率的區域，往較低區域的質傳擴散來達成；而物件表面曲率之特性，可以平均曲率(mean curvature, H)與高斯曲率(Gaussian curvature, K)來表示⁽¹⁰⁾，如下方程式(2, 3)所示：

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{1}{2} (k_1 + k_2) \quad (2)$$

$$K = k_1 \times k_2 \quad (3)$$

其中 k_1 及 k_2 為物件表面補丁(surface patch)面積上之最大與最小曲率且定義 $k_1=1/R_1$ 及 $k_2=1/R_2$ (R_1 、 R_2 分別為單位補丁面積上之最大與最小曲率半徑，如圖 2 所示)。為進一步瞭解雪

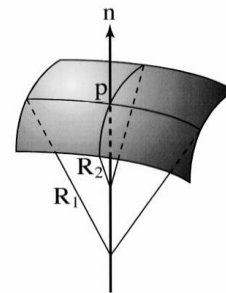


Fig. 2 單位補丁面積與其表面最大(R_1)與最小(R_2)曲率半徑之關係，其中 n 為兩曲率交點 p 之正交向量。

明碳鐵層間之平均曲率高低與母材質傳平衡濃度之關係，可以 Gibbs-Thomson equation (方程式(4)) 來表示⁽¹¹⁾，即物件表面平均曲率 H 愈高，則其溶質濃度 C 也愈高。

$$C = C_o \left[1 + \frac{2\gamma_s \Omega H}{kT} \right] = C_o + \alpha H \quad (4)$$

因此，假設退火熱處理前後，片狀雪明碳鐵的體積不變條件下⁽⁷⁾，當有高低濃度差存在，將導致質傳的發生，並由較高平均曲率之區域往較低區域擴散。一般而言，局部區域之曲率分布與質傳，可由平均或高斯曲率差異來瞭解；但對於整體組織之質傳、能量分布與相變態過程之形態演變，則需以平均-高斯曲率或然率分布圖(H-K plot, 如圖 3 所示)來表示才可得到完整的訊息，詳細說明如下⁽¹²⁾:

(a) 曲率分布於拋物線 $H^2 - K \geq 0$ 上，表示其型態為球形且越靠近中心 0 位置球形越大，主要是質傳造成小晶粒溶解，而往大晶粒表面析出(粗化)所致。圖中 θ 表雪明碳鐵， α 表肥粒鐵。

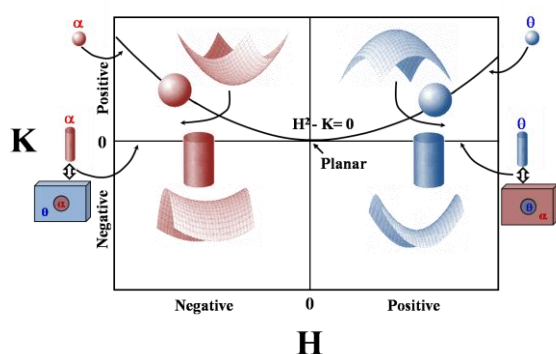


Fig. 3 平均-高斯曲率或然率分布圖

(b) 當 $H=0$ 且 $K=0$ 時，表雪明碳鐵為片狀形態； $K=0$ 時，表雪明碳鐵為柱

狀形態或等同於柱狀雪明碳鐵周圍被肥粒鐵包覆。反之，肥粒鐵亦同。

(c) 當 $H>0$ 且 $K>0$ 時，表雪明碳鐵呈凸出狀；當 $H<0$ 且 $K>0$ 時，表雪明碳鐵呈凹陷狀。

(d) 當 $K<0$ 時，表雪明碳鐵呈馬鞍狀。

2.7 拓撲分析(Topological analysis)

波來鐵組織在靜態熱處理過程中，因片狀雪明碳鐵與肥粒鐵界面間存在表面能差異，促使片狀雪明碳鐵分解變成球狀化以降低表面能。而較易引發起始形態改變之處，即原本已存在於雪明碳鐵上之缺陷，如孔洞、空孔等。因此本研究以單位波來鐵體積中之 Genus (g_v) 變化，來描述整個波來鐵熱處理過程之拓撲特性⁽¹⁰⁾，如方程式(5)所示：

$$g_v = h_v - (b_v + v_v) + 1 \quad (5)$$

其中， h_v 為單位雪明碳鐵體積內之孔洞數、 b_v 為單位波來鐵體積內之獨立雪明碳鐵個數及 v_v 為單位肥粒鐵體積內之空孔數。

3. 結果與討論

3.1 碳化物表面曲率特性探討

圖 4 及圖 5 為雪明碳鐵經不同時間退火後之三維重建組織(如圖 4)與局部區域之表面曲率影像(如圖 5 所示)。如圖 4 顯示，雪明碳鐵會隨退火時間增加，由原本片狀形態(圖 4(a))，進而轉變成球狀化(圖 4(c))形貌。取樣單一未退火前本質片狀雪明碳鐵進行觀察(如圖 4(a)白色箭號所示)，顯示其表面並非完整無缺陷(如圖 5(a)所

示)，而是有許多孔洞存在。進一步分析可發現，位於孔洞周圍(色階呈紅色或黃色，如圖中 A 箭號所示)存在比其臨近平板區域(色階呈綠色)具有較高之平均曲率(mean curvature)，顯示此情況處於熱力學不穩定狀態。由方程式(4)可知，此曲率差異，將導致濃度梯度產生，進而引發片狀雪明碳鐵於缺陷處產生質傳與擴散反應的發生。

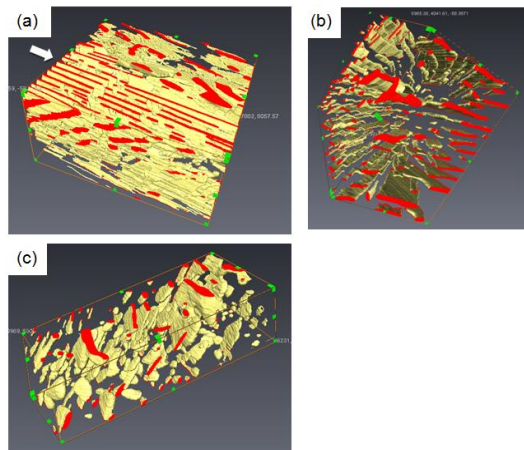


Fig. 4 雪明碳鐵在(a)退火前與經 700°C 球化退火後(b)1 小時與(c)6 小時之三維重建影像。

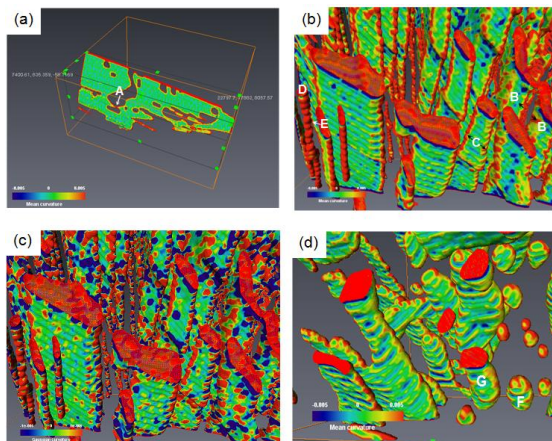


Fig. 5 雪明碳鐵在(a)退火前與經 700°C 球化退火後(b, c)1 小時與(d)6 小時之表面曲率分布影像，其中圖(a), (b)及(d)為平均曲率；圖(c)為高斯曲率。

因此一旦球化退火過程中所提供

能量足以使碳原子產生擴散，質傳將由片狀雪明碳鐵孔洞周圍具有較高平均曲率(能量)區域，往其旁邊較低曲率(能量)之平板區域移動^(12, 13)。此情況若持續進行，將使孔洞合併及擴大(圖 5(b)中 B 箭號所示)，進而分解形成小片狀形態(如圖 6(b)示意圖所示)。因分解後所新形成的表面呈現凹凸不規則形態(圖 5(c)雪明碳鐵邊緣紅藍顏色相間區域所示)，且平均曲率仍處於較高之不穩定狀態(圖 5(b))。因此質傳將進一步由雪明碳鐵新增邊界區域，往內擴散而形成啞鈴形(如圖 6(c)所示)。此過程只要碳化物邊緣與中心仍有曲率差存在，質傳將持續進行，以形成更低能態之柱狀形貌(如圖 5(b)中 C 點及圖 6(d)所示)。此上述過程之形態演變，皆因最初存在於雪明碳鐵中的孔洞，導致整體波來鐵能量與形態不穩定，所引發質傳以進一步降低表面能所致。最終，Rayleigh's perturbation^(3, 14-15)將主導，以形成球狀化形態(如圖 5(d)及圖 6(f)所示)。此外，當片狀雪明碳鐵分裂形成小片狀時，若其長寬比夠小(如圖 5(b)中 D 及圖 6(a→d)所示)，則其形態演變將不需先經過啞鈴形變，就可直接加速形成圓柱化。最終，亦由 Rayleigh's perturbation 主導，使質傳由球形區域底部往兩側擴散(如圖 5(b)中 D 及圖 6(e))，直到分離形成球狀化為止(如圖 5(d)及圖 6(f)所示)。

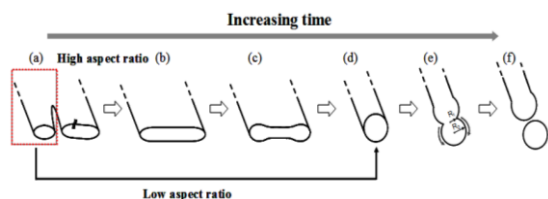


Fig. 6 雪明碳鐵經不同退火階段之型

態演變示意圖。(13)

由圖 5 結果，已可瞭解雪明碳鐵與肥粒鐵界面之局部區域的曲率分布與質傳訊息，但為能更精確掌握整體雪明碳鐵組織之質傳、能量分布與相變態過程之形態演變，則以平均-高斯曲率或然率分布圖(H-K plot，如圖 7 所示)，可得到更完整的資訊。

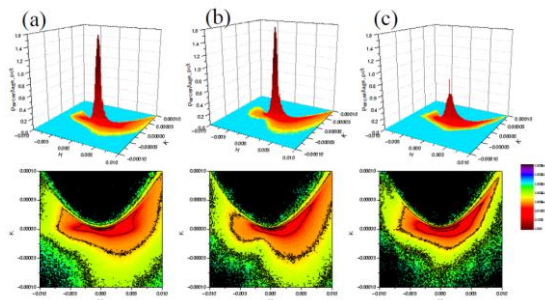


Fig.7 波來鐵組織中之雪明碳鐵於(a)退火前與經 700°C 球化退火後(b)1 小時與(c)6 小時之平均-高斯曲率或然率分布。

如圖 7(a)為未退火前整體片狀雪明碳鐵之 H-K 曲率分布顯示，其分佈區域甚廣。參考圖 3 說明可知，在此階段其包含各種不同形態的碳化物同時存在，但主要落於 $H>0$ 及 $K>0$ 區域，顯示雪明碳鐵仍以片狀形態為主(如圖 4(a)所示)。經 700°C 退火 1 小時後可發現，曲率或然率分佈區域縮小且 $K=0$ 左側區域也變小(如圖 7(b))。結果顯示，此階段存在於片狀波雪明碳鐵上的孔洞，已開始合併擴大並形成小片狀，甚至部份已形成球狀化。隨著退火時間增加，發現其曲率或然率分佈區域更縮小且貼近於 $K=0$ 及 $H=0$ (如圖 7(c))。由此可知，有更多雪明碳鐵形成球狀化且部份小球狀晶粒，會經溶解而形成較大顆粒(如圖 5(d)中 F 及圖 8 所示)，以進一步降低能量，此與圖 9 結果一致。

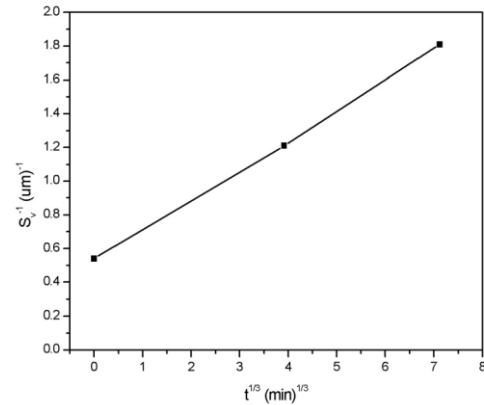


Fig. 8 雪明碳鐵表面積倒數(S_v^{-1})與經 700°C 不同時間退火的關係。

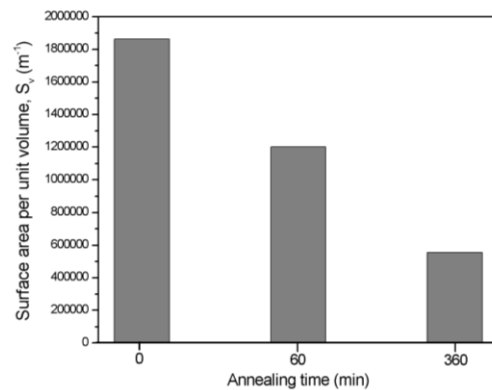


Fig. 9 雪明碳鐵單位體積內之表面積隨退火時間變化關係圖。

3.2 拓撲特性分析

圖 10 為單位雪明碳鐵體積內之孔洞數(h_v)與 700°C 退火時間的關係，如圖顯示，隨著退火時間增加則孔洞數會逐漸減少，主要是孔洞於退火過程中會相互合併及擴大，以降低整體表面能，並形成小片狀或柱狀雪明碳鐵形態。所以，單位雪明碳鐵體積內之孔洞數，隨著退火時間增加而減少⁽¹²⁾；反之，單位波來鐵體積內之獨立雪明碳鐵個數(b_v)，則會增加(如圖 11 所示)。此外，經 MAVI 軟體重建雪明碳鐵(θ)與肥粒鐵(α)於 700°C 不同退火時間之三維組織影像(如圖 12 所示)，

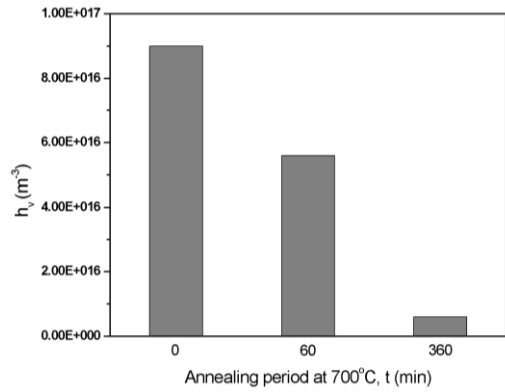


Fig. 10 單位雪明碳鐵體積內之孔洞數 (h_v)與退火時間的關係。

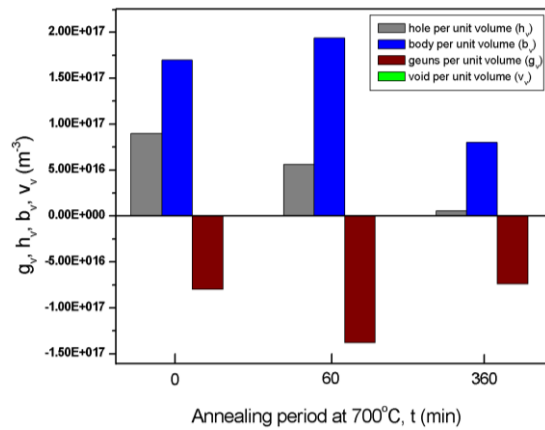


Fig. 11 雪明碳鐵拓撲特性與退火時間之關係。

並計算單位波來鐵體積內之肥粒鐵數皆為 1，表示在單位波來鐵體積內之肥粒鐵皆為連續，即無空孔存在 ($v_v=0$)。由方程式(5)可知，在 $v_v=0$ 情況下，Genus (g_v)變化只與單位雪明碳鐵體積內之孔洞數 (h_v)及獨立雪明碳鐵個數 (b_v)有關。因此，由圖 11 球化前後期之 g_v 值先降後升之變化可知，主要是球化初期孔洞會相互合併，使孔洞數 (h_v)減少；而獨立雪明碳鐵因被分解形成許多小片狀或柱狀雪明碳鐵，使其個數 (b_v)因而增加。另球化後期，因球化後雪明碳鐵持續粗大化，促使整體

雪明碳鐵個數 (b_v)明顯降低所致。

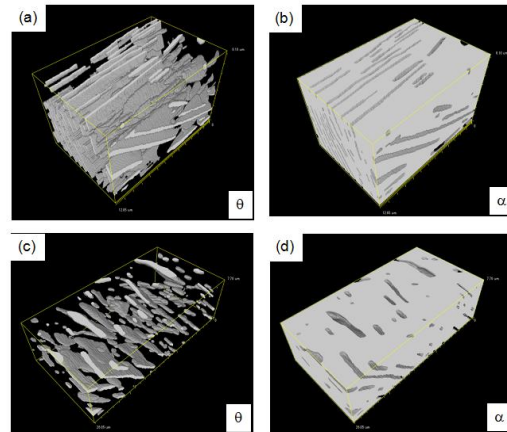


Fig. 12 雪明碳鐵 (θ)與肥粒鐵 (α)分別於 700°C 不同退火時間之三維組織影像，其中 (a, b) 為 0 小時及 (c, d) 為 6 小時。

3.3 球化機構之應用與落實

綜合上述結果顯示，當雪明碳鐵形態呈斷續多孔狀時，組織將因孔洞存在，而處於熱力學不穩定狀態。因此，一旦球化退火過程中所提供能量足以使碳原子產生擴散，質傳將由雪明碳鐵孔洞周圍具有較高平均曲率之區域，往其旁邊曲率較低的區域移動。此情況若持續進行，將促使孔洞擴散及相互連結，進而加速球化進行，並得到完全球化組織。如何把這樣創新思維實現，必需要能夠在熱軋階段就使高碳鋼材中之初析與共析雪明碳鐵形態獲得控制，進而形成斷續多孔狀形貌。

為加速產品開發，經由熱機模擬不同熱軋精軋區之完軋溫度後的組織發現，軋延溫度及沃斯田鐵組織控制，對抑制網狀雪明碳鐵生成與後續組織球化有顯著的效果。如何把上述冶金概念落實到產線生產，本研究經由熱軋製程，再配合適當的冷卻與鋼

材變態溫度的控制，中鋼已成功開發出具有細晶與微細晶界碳化物的熱軋產品(如圖 13 所示)。如此的組織也就是碳化物後續可得到完全退火球化(如圖 14)的重要關鍵。本研究所開發出一系列產品，已成功應用於製造各式高附價平板手工工具，成功達到促進下游產業升級的目的。

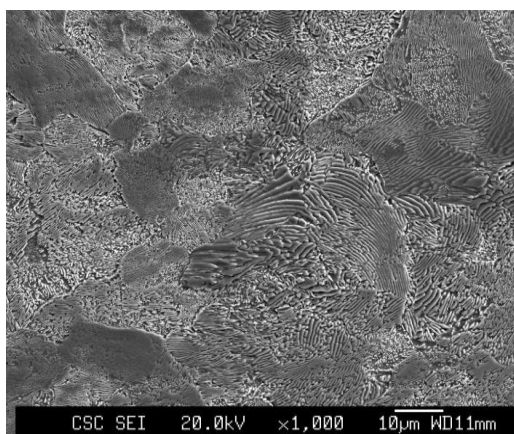


Fig. 13 無網狀碳化物之高碳細晶波來鐵組織.

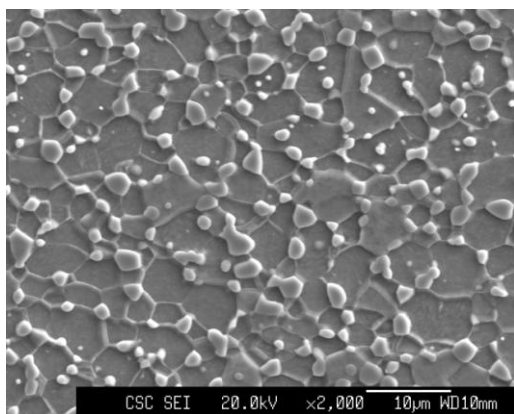


Fig. 14 高碳鋼材之完全球化組織.

4. 結論

本研究取樣 SK85 高碳工具鋼材，於 700°C 進行不同時間退火處理，經由「3D 顯微組織分析方法」的建構，以澄清雪明碳鐵球化機構，並落實現場生產，完成高附價之高碳工具鋼產品開發，主要研究結果整理如下：

- (1)存在於雪明碳鐵中之孔洞，對引發波來鐵起始分解與後續碳化物球狀化發展皆扮演一個非常重要的角色。球化初期，雪明碳鐵中之孔洞結合及成長，使長片狀雪明碳鐵分解成許多小長寬比之帶狀碳化物形態，以降低表面曲率(能)；球化中後期，因帶狀碳化物邊緣之曲率較其鄰近平面高，促成其進一步形成圓柱化或甚至球狀化，以降低整體能量。
- (2)平均-高斯曲率或然率曲線隨退火時間增加，分布由廣至集中顯示：(a)雪明碳鐵形態由複雜(片狀+不規則孔洞)至簡單(球狀)；(b)表面能由高能量之不穩定狀態，轉趨於低能量之穩定狀態(球狀晶粒粗化)，此與三維重建影像與表面能結果一致。
- (3)由拓撲特性得知， g_v 值先降後升，主要是球化初期孔洞數(h_v)減少，而獨立雪明碳鐵個數(b_v)增加；而球化後期，因球化雪明碳鐵粗化使 b_v 明顯降低所致。

參考文獻

- (1)Y.L. Tian and R.W. Kraft, Met Trans A 18, 1987, pp.1359.
- (2)Y.L. Tian and R.W. Kraft, Met Trans A 18, 1987, pp.1403.
- (3)Lord Rayleigh. London Math Soc 12, 1978, pp.113.
- (4)M. McLean, Metal Science, 12, 1978, pp.113.
- (5)J. W. Martin and R. D. Doherty, "Stability of Microstructure in Metallic Systems", Cambridge University Press, 1976, pp.212.
- (6)Y. Adachi, S. Morooka, K. Nakajima and Y. Sugimoto, Acta Mat 56, 2008,

- pp.5995.
- (7) Y.T. Wang, Y. Adachi, K. Nakajima and Y. Sugimoto, *Acta Materialia*, 58, 2010, pp.4849.
 - (8) R. Mendoza, J. Alkemper and P.W. Voorhees, *Met Mat Trans A*, 34, 2003, pp.481.
 - (9) J. L. Fife and P. W. Voorhees, *Acta Materialia*, 57, 2009, pp.2418.
 - (10) A. Gray, E. Abbena and S. Salamon: *Morden Differential Geometry of Curves and surface with Mathematica*, 3rd ed., Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL, 2006.
 - (11) J. W. Martin and R. D. Doherty: *Stability of Microstructure in Metallic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1976, pp.179.
 - (12) Y.T. Wang, Y. Adachi, K. Nakajima and Y. Sugimoto, *ISIJ International*, 52, 2012, pp.697.
 - (13) Y. Adachi and Y.T. Wang, *Materials Science Forum*, 654-656, 2010, pp.70.
 - (14) R. Mendoza, K. Thornton, I. Savin and P. W. Voorhees: *Acta Mater.*, 54, 2006, pp.743.
 - (15) Y. L. Tian and R. W. Kraft: *Metall. Trans. A*, 18, 1987, pp.1359.