

利用穿透式電子觀察麻田散鐵系不鏽鋼之回火前後的微結構變化

TEM microstructure studies of tempered martensitic stainless steel

Ya-Ling Chang(張雅齡)^{*1} Hsin-Yi Lee(李欣怡)² Po-Yu Chen(陳伯宇)¹ Jer-Ren Yang(楊哲人)¹

1. 國立臺灣大學 材料科學與工程學系暨研究所
(Department of Material Science and Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan)

2. 中國鋼鐵股份有限公司 鋼鐵鋁品研究發展處
(Iron and Steel Research Development Department, China Steel Corporation, Taiwan)
(NSC 99-2221-E-002-060-MY3)

本研究之主題為觀察高鉻高碳含量之 AISI 440C 麻田散鐵系不鏽鋼在經過深冷處理後，以透鏡狀麻田散鐵的微結構組織為主。而根據穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察之結果，透鏡狀麻田散鐵組織的成長是藉由雙晶結構擴展達成，過程中會釋放出潛熱同時激發螺旋差排移動進入無雙晶區。在透鏡狀麻田散鐵晶粒內各區域成長之機制略有所不同，中脊區是以晶格不變之雙晶變形機制進行擴展成長，而雙晶延伸區及無雙晶區則是結合雙晶與滑移機制進行。後續亦針對經 600°C 不同時間回火後之麻田散鐵與析出物組織進行觀察並探討其析出相變機制，利用 TEM 分析透鏡狀麻田散鐵內各部位，如：中脊區、雙晶延伸區及無雙晶區組織之形貌變化，與碳化物生成分析，進一步了解其基地與析出物之方位關係。

關鍵字：透鏡狀麻田散鐵、雙晶、回火、穿透式電子顯微鏡

The microstructure of an high-chromium, high-carbon AISI 440C stainless steel after subzero treatment has been studied in this research. The austenite matrix was first transformed to plate martensite and turned into lenticular martensite. From the TEM observation results, it is indicated that the growth of lenticular martensite is achieved by the extension of twins, which released latent heat and activated the screw dislocations to slip in untwinned regions. The midrib keeps the lattice-invariant deformation mode of twinning, whereas the extended twinned region and untwinned region combine both twinning and slip modes. Furthermore, the mechanism and the microstructure of tempered martensite decomposition and carbide precipitation have been studied in the steel. The morphology and the chemical composition of carbide precipitates at different positions (e.g. midrib, extended twinned regions, and untwinned regions) in lenticular martensite and the crystallography of their formation have been examined by means of TEM after tempering at 600°C for various times.

keywords : lenticular martensite, twin, tempered, Transmission Electron microscopy(TEM)

1. 前言

含有高含量鉻之鋼可有效抵抗腐蝕，這是因為其表面會覆蓋著一層氧化鉻而能阻止腐蝕深入。一般認為添加約11wt%含量的鉻可達到不鏽鋼之標準，本研究所使用之AISI 440C不鏽鋼亦屬於此類型。其組織內之麻田散鐵相具有高強度、高硬度、低韌性等特性，對於破裂的抵抗能力不佳，因此對於此類強化鋼通常會進行回火處理，以達到結合強度與韌性之效果，能有更廣泛的應用。

麻田散鐵相為亞穩定態，具有獨特結構及化學組成，一般在中碳或低碳鋼經過退火後會分解為肥粒鐵及雪明碳鐵，在高合金鋼中則會形成肥粒鐵與合金碳化物或是介金屬相[1]。一些研究高鉻鋼的文獻指出，在高純度之Fe-Cr-C合金鋼中，經過回火後會出現穩定的合金碳化物，如鉻碳化物(Fe(Cr)₃C, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆) [2,3]。這些合金碳化物的分布狀態會對於基地之強化狀態有重要的影響。

2. 實驗方法與步驟

本研究所使用的材料為AISI 440C不鏽鋼。其化學組成如Table 1所列。所使用的試片為直徑3mm的圓棒，熱處理部分如下述：先放入高溫爐以1140°C持溫三天進行均質化處理，而後冷卻到室溫，放入液態氮(-196°C)中15分鐘，可得到細板狀及透鏡狀麻田散鐵為主的組織形貌；此淬火試片最後再放入中溫爐以600°C 進行回火處理，分別持溫0.5、1、2小時，以上之熱處理流程如Fig. 1所示。

將熱處理後的試片以光學顯微鏡(OM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)，以及穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察其顯微組織形貌。OM及SEM之試片經機械拋光後再以40 ml 鹽酸、25 ml 乙醇、30ml 蒸餾水以及5 g 氯化銅(CuCl₂)之混和液腐蝕後進行觀察。TEM試片則是從熱處理後的小圓棒上切片，再以砂紙研磨減薄至0.08mm後再進行電解拋光處理，使用的拋光液為5% 過氧酸、25%甘油以及70%酒精，電解拋光溫度約5~10°C，使用電壓為45~55V。經處理後之薄片再以FEI Tecnal G2 穿透式電子顯微鏡於200kV下進行觀察。

3. 結果與討論

3.1. 麻田散鐵相變的組織觀察

Fig. 2(a-c)分別為以OM及SEM觀察均質化後做深冷處理15分鐘的試片組織形貌。麻田散鐵首先成核於先

前沃斯田鐵晶界，同時 M_3C_3 碳化物亦因能量上較易生成而出現。板片狀麻田散鐵的數量會隨著時間增加而增加，且這些板片狀組織是傾向以橫跨先前沃斯田鐵晶粒方式，並呈現爆破狀(burst)或鋸齒狀(zig-zag)的組織形貌。根據 Lee [4]的研究指出，此類型之薄板片狀麻田散鐵的生成屬於整體麻田散鐵變態的初期階段，經過更長時間後會開始出現透鏡狀麻田散鐵組織，值得注意的是此兩種類型的組織是可以同時共存的。由組織形貌的觀察中可發現，在透鏡狀麻田散鐵晶粒內的中脊區(midrib)應該就是板片狀麻田散鐵晶粒轉化而來。透鏡狀麻田散鐵晶粒可分為三種次結構組織，分別為中脊區(midrib)、雙晶區，以及無雙晶區。Fig. 3 為以 TEM 觀察板片狀麻田散鐵及透鏡狀麻田散鐵之結果。

本研究所觀察到的中脊區具有以下特色：(1) 在中脊區的雙晶面為(112)且雙晶方向為 $[\bar{1}\bar{1}1]$ ；(2) 中脊區的晶體平面被認為是一個晶癖面，大略接近 $\{3\ 10\ 15\}$ ；(3) 在中脊區雙晶的部份成長以及螺旋差排(Burgers vector = $a/2[\bar{1}\bar{1}1]$)會促成透鏡狀麻田散鐵晶粒內的雙晶區域成長 [5-7]。

如 Fig. 4 所示，無雙晶區域可由兩種不同方向的人射電子束進行觀察，如 (a) $g = \bar{1}10$ 和 (b) $g = \bar{1}01$ 。根據這兩組方向的觀察分析，可以得知影像中之差排的 Burgers vector 為 $a/2[11\bar{1}]$ 。Patterson 和 Wayman[8] 曾提出造成透鏡狀麻田散鐵晶格不變相變過程由雙晶改為滑移的原因是來自於局部區域的溫度上升，此溫度變化為無雙晶區生成放出的潛熱所造成，可令螺旋差排在此情形下構成滑移系統。基於上述理由，在顯微組織的觀察中可發現雙晶會從中脊區延伸出去，而在無雙晶區域會有大量的差排存在。

3.2. 回火麻田散鐵的組織觀察

回火後的 440C 不銹鋼金相組織觀察如 Fig. 2(d-f)所示，分別為 600°C 持溫 0.5、1 以及 2 小時的結果。經過 0.5 小時回火後的試片以 TEM 進行觀察，如 Figure 5，發現回火後的組織主要為板片狀麻田散鐵，同時觀察到碳化物析出於雙晶邊界及麻田散鐵與沃斯田鐵界面(M/A)上。由於這些界面及次界面具有較高的熵值，合金碳化物得以較易析出於這些位置上來降低生成所需的能量。由 Figure 5 也可以觀察到碳化物的析出主要是沿著雙晶界面出現，尤其是在靠近中脊區中新的區域更加明顯。在 Fig. 5 (e) 中可以看到碳化物析出於 M/A 界面以及雙晶界面，兩者的形貌相似，藉由繞射圖樣分析可以得知他們都屬於 M_3C 類型的碳化物。此一觀察結果與過去文獻提出回火初期會生成 M_3C 之結論相符合[9]。從這些繞射圖樣所提供的資訊，可繪製出兩組方位關係的立體投影圖，見 Figures 5 (g)及(h)。此立體投影圖可清楚地點出麻田散鐵基地(α_1)、雙晶(α_2)以及 M_3C 碳化物之間的方位關係(OR, Orientation Relationship)。一般肥粒鐵基地與 M_3C 碳化物之間的方位關係被認知為 Bagaryatsky OR[10]，於 Figure 5 (h) 中即顯示出此一方位關係，因此可以推斷在此高碳合金鋼中出現的 M_3C 碳化物與麻田散鐵基地(近似肥粒鐵)之間仍保持著所謂的 Bagaryatsky OR。

在600°C 進行回火一小時的顯微組織變化亦藉由TEM進行更細部的觀察，如Figure 6所示。可以看到碳化物出現在雙晶界面處，而由繞射圖樣(Fig. 6 (e))可得知此碳化物亦屬於 M_3C 類型之碳化物。Figure 7 (a) 為經過600°C 回火1小時後的透鏡狀麻田散鐵晶粒形貌，由此亦可觀察到碳化物主要仍析出於雙晶界面及 M/A界面處。由Fig. 7 (b)可發現有非常大量的碳化物是沿著雙晶界面析出，尤其在中脊區附近更為明顯，因此可以推論，由於中脊區區域具有相當多的雙晶界面存在，在進行回火處理後該區域會成為析出物優先生成的位置。由Fig. 7 (d) - (e)亦發現另一值得注意的現象，在影像中有一半的麻田散鐵對比呈現較暗，另一半則呈現較亮的對比，這是由於麻田散鐵晶粒的中間部位(中脊區)會輕微的旋轉所造成，可能是回火過程中的應力釋放導致此一旋轉的發生。換言之，在中脊區不僅僅是有高密度的雙晶存在，亦具有高應力集中的現象，而回火處理可以消除釋放出硬粒並造成麻田散鐵晶粒出現輕微的旋轉。如Figs. 7 (h)和(i)所示，在中脊區出現的不同對比意味著麻田散鐵晶粒在此出現旋轉。同一區域的雙晶及碳化物觀察分別如Figs. 7 (j)和(k)所示，亦可觀察到麻田散鐵的輕微旋轉現象。Fig. 7 (l) 為Figure 7的繞射圖樣，經由分析發現同時具有 $M_{23}C_6$ 型的碳化物存在，其立體投影圖如Fig. 7 (m)所示，闡明了 α_1 、 α_2 以及 $M_{23}C_6$ 之間的方位關係。其中 α_1 及 α_2 為雙晶關係，而 α_1 和 $M_{23}C_6$ 碳化物之間具有所謂的Kurdjumov-Sachs (K-S) OR。與先前回火0.5小時的結果相對照，在回火0.5小時的試片中僅觀察到 M_3C 型的碳化物，但在回火1小時後可看到 M_3C 型與 $M_{23}C_6$ 型碳化物同時存在於回火後的麻田散鐵組織中。

藉由上述的觀察結果發現，隨著回火時間拉長， $M_{23}C_6$ 型碳化物會逐步取代原本在雙晶界面上存在的 M_3C 型碳化物。因此可以推斷，此 $M_3C \rightarrow M_{23}C_6$ 之轉變過程可視為一種 "in-situ相變"， $M_{23}C_6$ 的成長是藉由附近的 M_3C 碳化物分解所提供的合金元素來進行，因此 M_3C 碳化物會隨著回火時間增長而逐漸地減少。這些位於中脊區及延伸雙晶區的碳化物皆呈現粗大而相互合併的形貌，雖然經過回火後原本位於中脊區及外側延伸雙晶區的雙晶組織會逐漸消失，但新生成之碳化物會取而代之而存在於該界面位置上。但根據所觀察到的結果，碳化物的分佈狀態並不是很規律，在中脊區沿著高密度雙晶析出的碳化物分佈並不是很明顯，此種情形可能是由於碳化物在回火過程中會退化合併生成線條狀的形貌，在中脊區的中心部位可發現此類型的碳化物存在；另外一種情形亦有可能發生，碳化物在回火過程中粗大化而合併，最後亦生成線條狀的形貌，但所形成的位置是橫跨原先的麻田散鐵板片，兩種形貌皆有可能發生。

Figure 8為回火2小時後的麻田散鐵組織形貌，由圖中可發現碳化物在經過2小時的回火處理後會粗化而沿著先前雙晶界面呈現棒狀的型態。碳化物的成長可沿著兩種方向進行，如Fig. 8 (d)所示，其繞射圖樣分析 (Fig. 8 (e))指出在Figure 8中的碳化物為 $M_{23}C_6$ 型。因此可判定 $M_{23}C_6$ 型碳化物應為此高鉻高碳合金鋼經回火處理後之最終穩定形式的碳化物組織。這些粗大化且出現合併現象的 $M_{23}C_6$ 型碳化物與回火麻田散鐵基地之間的方位關係接近為

K-S OR。

4. 結論

本研究之重點在於探討觀察 AISI 440C 不銹鋼在回火前後之透鏡狀麻田散鐵組織形貌變化，以下為所觀察到的特徵：

1. 存在有螺旋差排於無雙晶區域，其 Burgers vector 為 $a/2[11\bar{1}]$ 。
2. 麻田散鐵晶粒內之中脊區具有眾多之雙晶界面存在，在回火過程中會成為碳化物優先析出之位置。
3. 由TEM觀察發現麻田散鐵晶粒在經過回火後會出現輕微的旋轉現象，是回火過程中釋放出的應力所導致，造成中脊區會出現些微的扭曲。

5. References

- [1] G. Krauss, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, 9093.
- [2] B. Miao, D. O. Northwood, L. C. Lim and M. O. Lai, Materials Science and Engineering, 1993, 21.
- [3] W. M. Garrison, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, 8804.
- [4] H.-Y. Lee, H.-W. Yen, H.-T. Chang and J.-R. Yang, Scripta Materialia, 2010, 62, 670.
- [5] A. Shibata, T. Murakami, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki, Materials Transactions, 2008, 49, 1242.
- [6] A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki, Acta Materialia, 2009, 57, 483.
- [7] T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Maki and I. Tamura, Scripta Metallurgica, 1980, 14, 1067.
- [8] Patterson and Wayman, Acta Materialia, 1966, 14, 347.
- [9] D. V. Shtansky, K. Nakai and Y. Ohmori, Acta Materialia, 2000, 48, 969.
- [10] Y. A. Bagaryatskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1950, 73, 1161.

Acknowledgement

感謝國科會及臺灣大學對於本研究計畫之進行給予協助，本研究列屬於國科會計畫 No. NSC 99-2221-E-002-060-MY3。

Table 1 AISI 440C 不銹鋼之成份表

C	Cr	Mo	Mn	Ni	Si	Al	Cu	Co	P	S	N
1.04	17.4	0.45	0.4	0.4	0.38	0.02	0.05	0.04	0.026	0.009	0.029

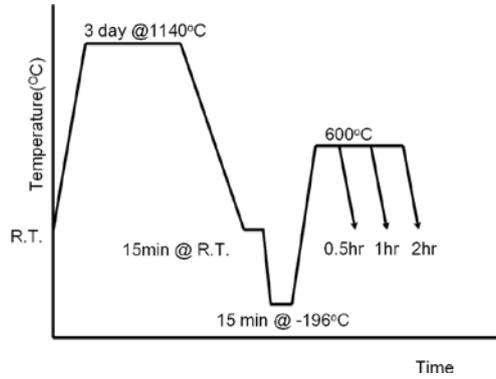


Fig. 1 熱處理流程示意圖

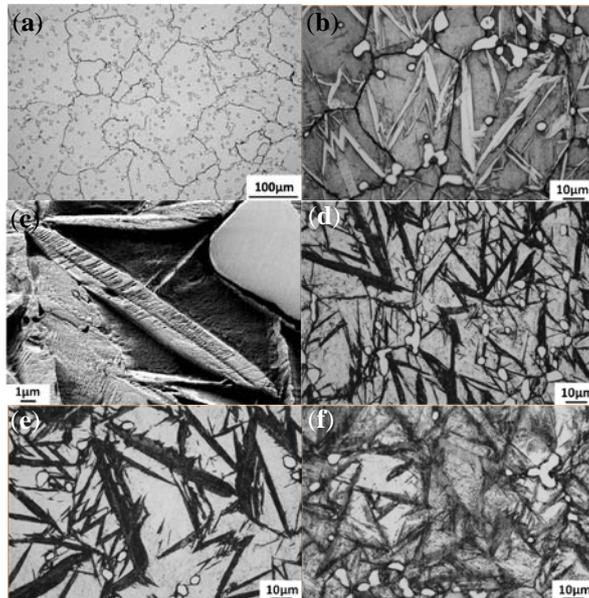


Fig. 2 OM 及 SEM 觀察顯微組織形貌 (a)均質化處理後；(b)、(c)在-196°C 進行深冷處理 15 分鐘後；在 600°C 回火後(d) 0.5 小時；(e) 1 小時；(f) 2 小時

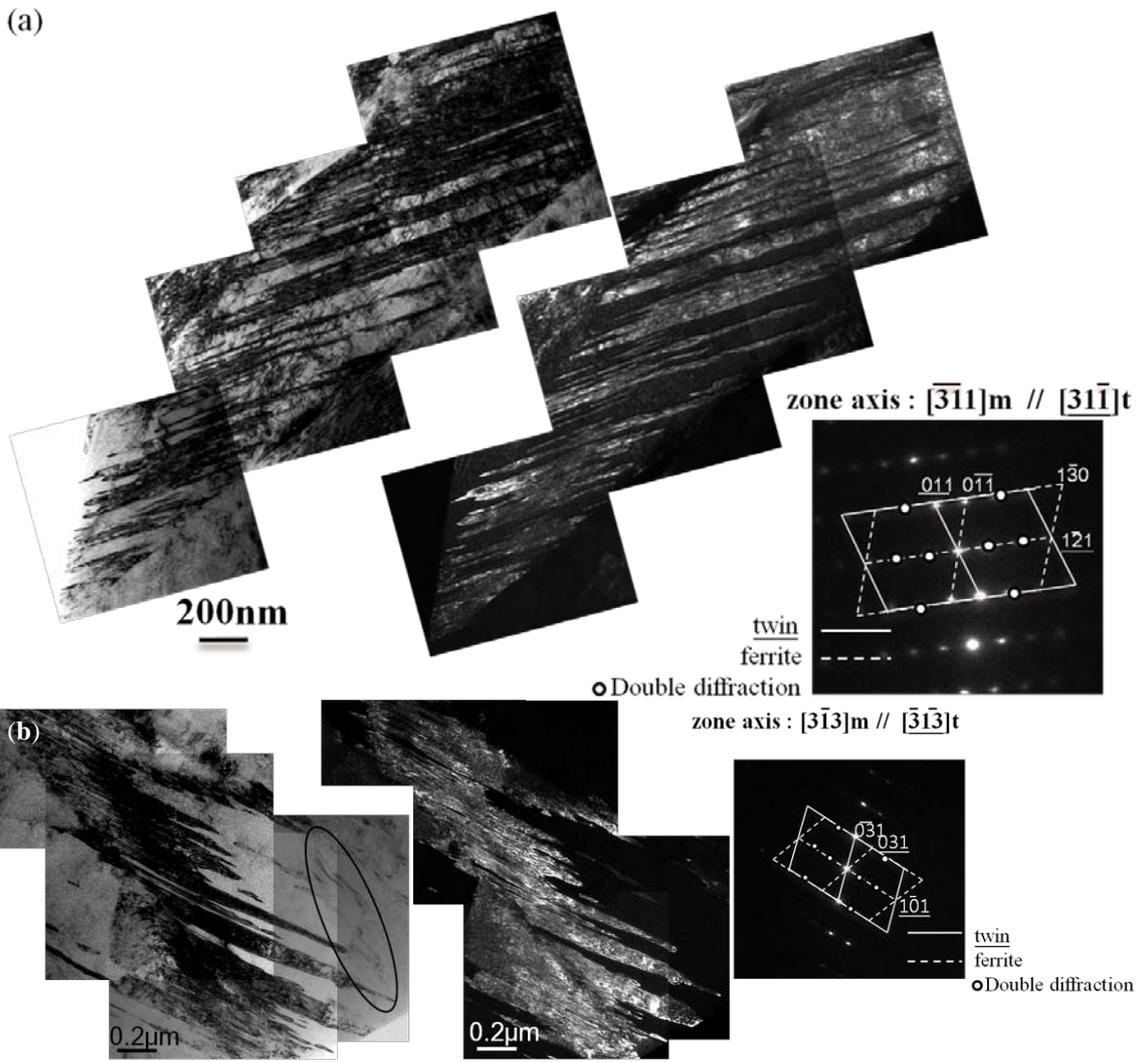


Fig. 3 TEM 觀察組織形貌 (a)薄板狀麻田散鐵 (b)透鏡狀麻田散鐵

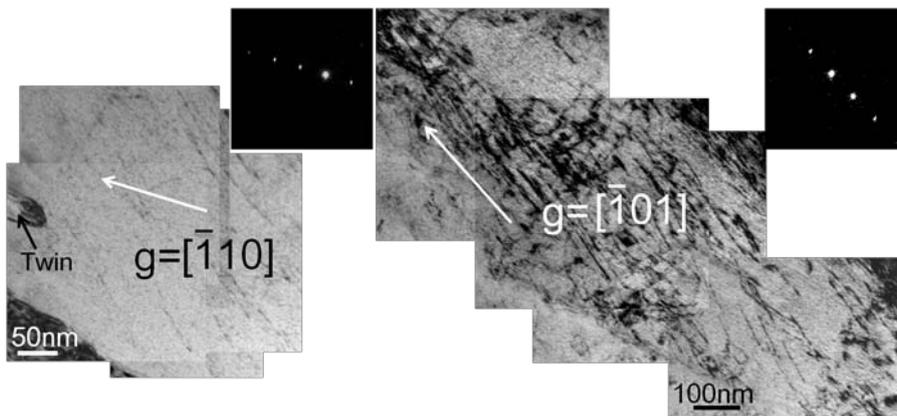


Fig. 4 在不同入射電子束方向下觀察無雙晶區之形貌 (a) $g = \bar{1}10$ 和 (b) $g = \bar{1}01$

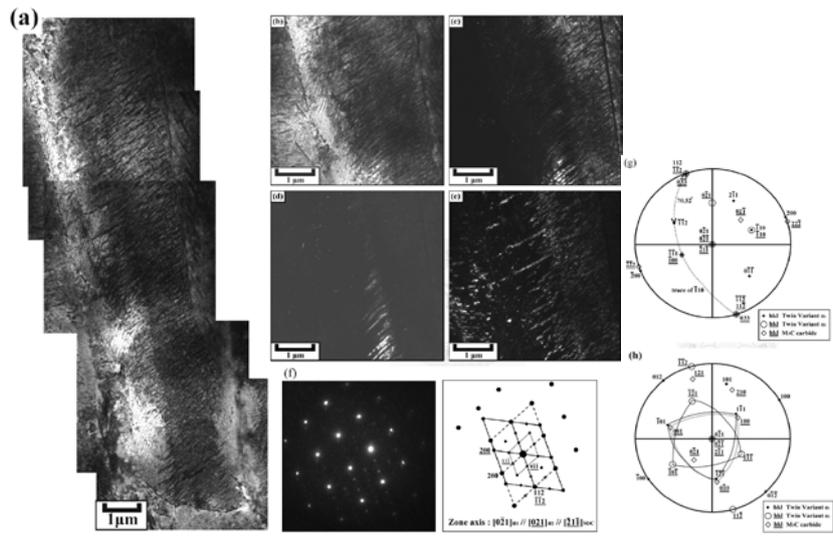


Fig. 5 TEM 觀察 600°C 回火 0.5 小時後板片狀麻田散鐵組織形貌

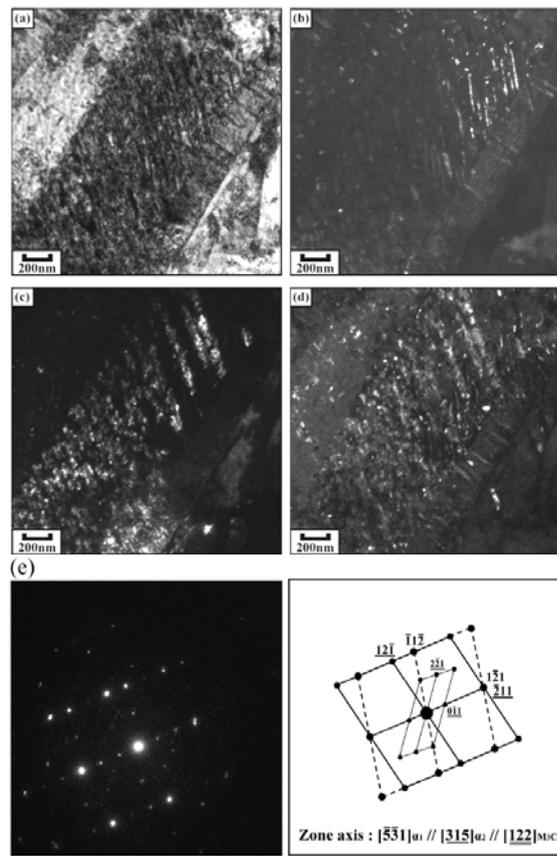


Fig. 6 TEM 觀察 600°C 回火 1 小時後板片狀麻田散鐵組織形貌

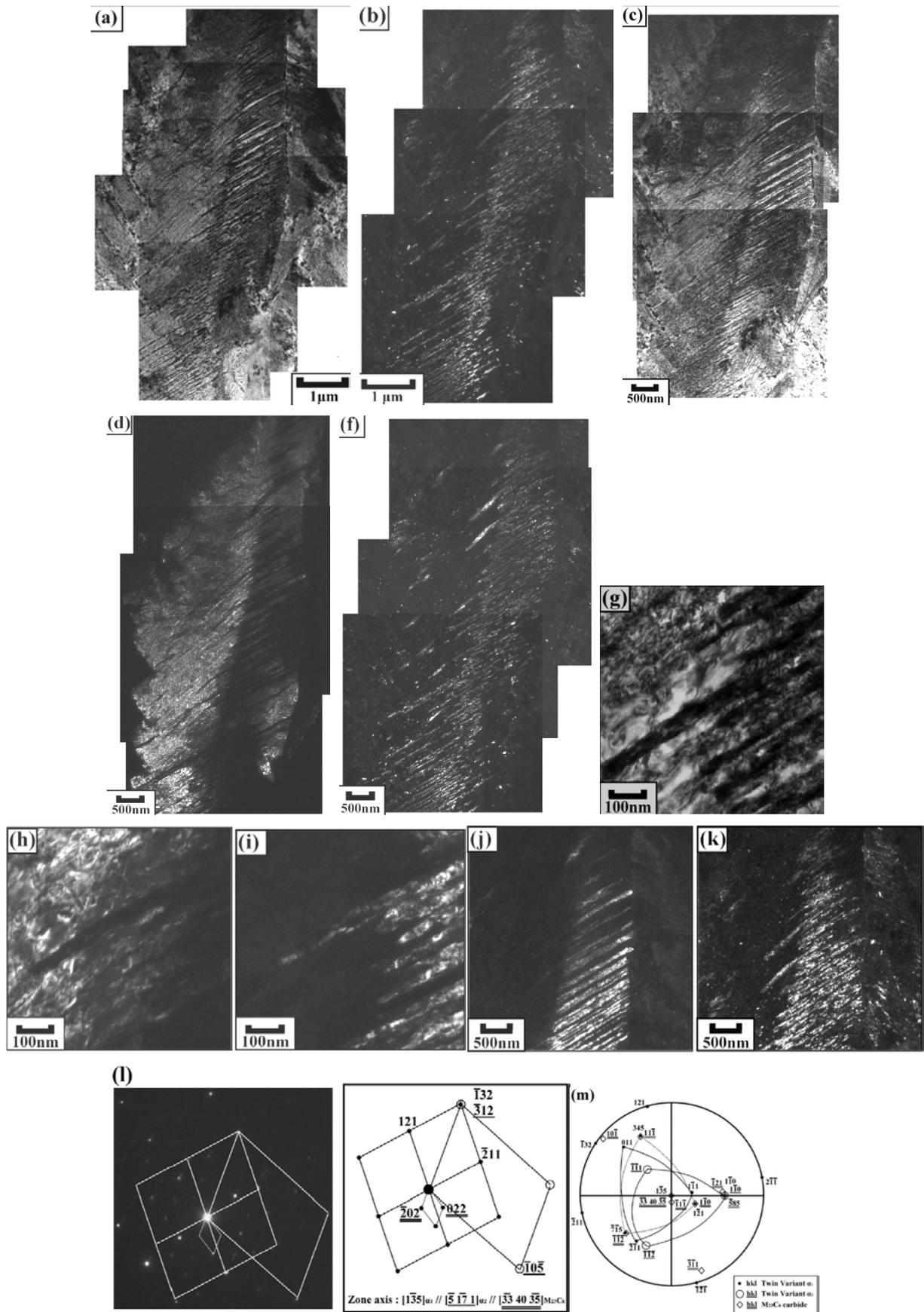


Figure 7 觀察 600°C 回火 1 小時後透鏡狀麻田散鐵組織形貌

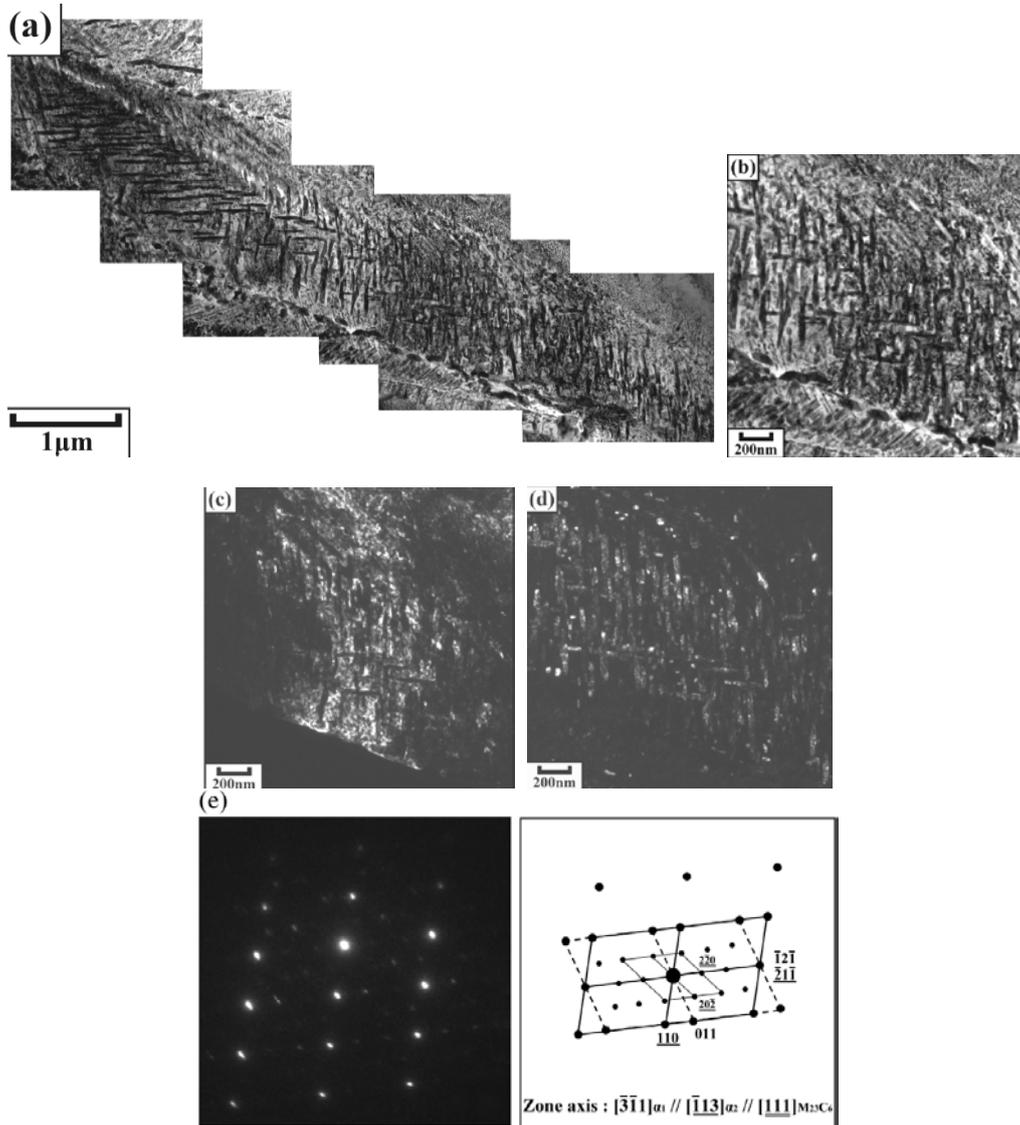


Figure 8 觀察 600°C 回火 2 小時後透鏡狀麻田散鐵組織形貌