

# 奈米級碳化物在新型高強度低合金鋼中之熱穩定性研究

Study on the thermal stability characteristic of nano-sized carbide in the novel HSLA steel

陳志遠\*李威志\*高芳歆\*楊哲人\*

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

國立台灣大學材料科學與工程學研究所

電話:0918225448 e-mail:d92527002@ntu.edu.tw

## 摘要

當析出碳化物尺寸在肥粒鐵中達到 5 奈米左右時可以使得析出強化之效果達到 300MPa。然而在鋼材中有許多之參數會影響到析出碳化物之尺寸,其中又以微合金元素之種類與熱處理之溫度最為關鍵。在本研究中發現複合型碳化物相對於單一成分碳化物而言具有較高之熱穩定性。造成上述兩種碳化物具有不同粗化速度(亦即熱穩定性)之主要原因為不同合金元素具有不同之擴散速度所致。經由實驗結果顯示擴散速度差異越大則可以阻礙基地中微合金元素繼續擴散進入碳化物中進而降低碳化物之粗化速度。另一方面研究發現等溫時效溫度之高低對於所產生之碳化物尺寸具有極大之影響。恆溫時效之溫度越低則對於產生奈米級碳化物越為有利;這是因為溫度越低造成微合金元素之擴散速度越慢而且合金碳化物之過飽和度亦會越大。因此低溫時效可以產生許多具有奈米級尺寸之碳化物分散於肥粒鐵基地中而達到極高之析出強化效果。

**關鍵字:** 奈米級碳化物、複合型碳化物、過飽和度、新型高強度低合金鋼。

國科會計畫補助編號：  
(NSC96-2628-E-002-014-MY3)

## Abstract

The effect of precipitation strengthening in the ferrite steel can be attained to about 300MPa when the size of precipitation carbide is about 5

nm. However many variables can influence the carbide size largely, especially for the kind of microalloying elements and treatment temperature. From the present study it is found that the complex alloy carbide can possess good thermal stability as compared to single component alloy carbide. The main discrepancy of coarsening rate (namely thermal stability of alloy carbide) between above mentioned carbides is resulted from the different diffusivity of alloy elements. From the experiment result it reveals that larger difference of diffusivity can inhibit the diffusion of alloy element into the alloy carbide, and thus decrease the coarsening rate of alloy carbide. On the other hand the isothermal aging temperature can also influence the size of precipitation alloy carbide largely. The lower isothermal aging temperature can be benefit for getting nano-sized alloy carbide due to slower diffusivity of alloy element and larger supersaturation of alloy carbide. Therefore lower isothermal aging temperature can get a lot of nano-sized carbide in the ferrite matrix and attain higher precipitation strengthening effect.

**Keywords:** Nano-sized carbide, Complex carbide, supersaturation and Novel HSLA steel.

## 1. 前言

經由析出強化機構來提高金屬材料之強度已

廣泛地運用於傳統鋁合金之時效處理製程中；這是因為傳統鋁合金並沒有類似於鋼鐵材料在不同溫度區間有  $\gamma \rightarrow \alpha$  相變態之現象出現，因此僅能利用析出強化之方式來提高基地之強度[1]。相對於鋁合金，鋼鐵材料在過去針對強化方式所提出之研究發展中大部分都集中在(1)差排強化：這是利用鋼材於沃斯田鐵狀態下急速冷卻產生麻田散鐵與變韌鐵等無擴散型相變態所誘發之不變形平面應變 (Invariant Plane Strain, IPS) 在基地內所產生之高差排密度來提高強化之程度[2](2)晶粒細化：經由各種不同之熱機製程使的晶粒尺寸可以降低至接近於次微米(sub-micron)之狀態，如此不僅可以有效地增加對鋼材強度之貢獻，亦可以提高韌性、提高材料超塑性 (Super-Plasticity) 機會[3]。雖然上述兩種強化機構可以有效地對強度造成貢獻，但是因為差排密度之提高會使得鋼材之滑移系統提前進入多重滑移 (Multiple slip) 之階段，造成鋼材之延展性下降，使得繼續利用差排強化之方法受到了局限；另一方面經由晶粒細化方式而達到強化效果亦受到很大之挑戰，這是因為要使得晶粒尺寸往低於  $1\mu\text{m}$  方向開發必須採取嚴重塑性加工 (Severe Plastic Deformation, SPD) 之方式才有可能達到此目標[4]，而不利於傳統鋼鐵廠一貫製造過程所使用。根據目前之研究指出在肥粒鐵基地中產生出奈米級之析出碳化物可以對鋼材提供約 300MPa 之貢獻，但要在肥粒鐵基地中產生這種尺寸之碳化物實不可能像是 ODS (Oxide Dispersion Strengthening) 合金，經由傳統融煉時藉由添加奈米級碳化物之方式達成，這是因為成本過高與奈米級碳化物會發生聚集不易分散所致。因此如何經由”從下往上 (Bottom-Up) 的方式”在鋼材內部自行形成奈米級碳化物，是將奈米科技在鋼鐵材料中充分運用的一個極致的表現。

根據一般熱軋鋼材之相關製程來看，經由熱

浸、粗軋、完軋、與盤捲等相關製程所生產之熱軋鋼片中析出強化在盤捲過程中最為關鍵，因為這個步驟會影響到析出強化之程度甚鉅[5]。而且由於熱軋鋼片之盤捲後冷速很小 ( $0.01^\circ\text{C}/\text{s}$ ) [6]，因此如何避免在盤捲後所析出之合金碳化物發生粗化之現象，是製造奈米級鋼片的一個關鍵技術。另外一方面所產生之奈米級碳化物若能具有優異之熱穩定性 (不易粗化)，則可以使得這種鋼材可以運用至更高之溫度而提高其潛變之壽命。這種具有高穩定性之奈米級碳化物開發在過去由於相關儀器解析度之限制而鮮少被注意與研究，但在本研究中以場發射式電子顯微鏡 (FEG-TEM) 則可以清楚地觀察出碳化物尺寸之變化。

根據過去之研究發現合金碳化物會在鋼材中因為固溶度之差異而產生析出之現象[7]；而所添加之微合金之種類、數量以及析出之溫度影響鋼材內部整體之析出行為甚鉅，因此在本研究中將針對這兩種參數對合金碳化物析出行為與熱穩定性之影響作一研究。

## 2. 實驗方法

在本研究中我們設計三種添加不同微合金種類之鋼材進行恆溫熱處理；而這三種鋼材之成份如表 1 所示。而相關之熱處理如圖 1 所示，本研究相變態實驗主要是以熱膨脹儀來模擬熱處理之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  $1200^\circ\text{C}$  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  $20^\circ\text{C}/\text{s}$  之速度冷卻將試片之溫度降至兩相區溫度範圍內 ( $750^\circ\text{C}$ )，並在此溫度下恆溫停留 5 分鐘、10 分鐘、60 分鐘後，再以極快之冷速 ( $100^\circ\text{C}/\text{s}$ ) 將試片冷卻至室溫，以了解恆溫熱處理對試片顯微組織之影響。另外為了瞭解不同恆溫溫度對於析出強化之影響我們挑選 Ti-Mo steel 另外作  $650^\circ\text{C}$ ，5 分鐘、10 分鐘、60 分鐘之恆溫

熱處理。

恆溫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；為了瞭解肥粒鐵晶粒內析出狀態，我們會將每個熱處理條件之試片各別測試其中 100 個肥粒鐵晶粒之微硬度並取其平均值，可得此鋼板之时效曲線及每個熱處理條件下肥粒鐵硬度變化之分佈。

TEM 薄膜試片之製作乃將熱膨脹儀處理過後之試棒，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%過氧酸+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

#### 3.1 顯微組織分析

由於本實驗中三種鋼材恆溫熱處具有類似之顯微組織變化，因此我們在本論文中僅顯示含鈦鋼材之之光學顯微組織變化情形而已。圖 2 所示即為含鈦鋼材在 750°C 經過不同恆溫時間處理後淬火所得到之光學顯微組織，由這個圖中可以發現隨著恆溫時間之增加多邊形肥粒鐵(Alloctriomorphic ferrite)會優先在沃斯田鐵晶界上成核與並沿著沃斯田鐵晶界成長；由於所產生之肥粒鐵屬於擴散型相變態，因此其成長幅度一開始會很長很快但隨著恆溫時間之增加成長速度會越來越慢；亦即肥粒鐵之成長會依照恆溫時間之平方根呈現正比之變化[8]，這是擴散型相變態之一大特色。因為我們在雙相區( $\alpha+\gamma$ )進行恆溫處理，因此鋼材內部之肥粒鐵數量會趨近此恆溫溫度之平衡值，當然最後尚未變態成為肥粒鐵之沃斯田鐵會在稍後之高速冷卻過程中成為麻田

散鐵組織。

#### 3.2 微硬度測試

圖 3 分別顯示本實驗三種鋼材在 750°C 與 650°C 經過不同恆溫时效處理後之微硬度值變化情形。由此圖中可以看到不論添加何種微合金元素肥粒鐵晶粒之微硬度值均會隨著恆溫時間之增加而下降；因為我們是以 100g 之荷重單獨對肥粒鐵進行微硬度測試，因此在此之硬度值並沒有涉及麻田散鐵對整體鋼材強度之貢獻。所以這裡硬度值最主要反應出析出強化對肥粒鐵貢獻之變化情形。由圖中亦可以發現在 750°C 經過 60 分鐘时效處理後，肥粒鐵之微硬度值分別 Hv190(Steel Ti-Mo)、Hv180(Steel Ti-Nb)與 Hv162 (Steel Ti)，這與相同成份之鋼材在經過时效處理之肥粒鐵硬度值相較之下低了許多[9-10]，最主要之原因為本實驗之恆溫之溫度較高所致。另外經過 60 分鐘恆溫處理後三種鋼材微硬度值下降之幅度(與恆溫 5 分鐘相較)分別為 32%(Steel Ti)、27%(Steel Ti)與 23%(Steel Ti-Mo)(如表二所示)，這種不同下降程度顯示出肥鐵內部之析出碳化物尺寸發生變化之程度亦不相同。但若對於 steel Ti-Mo 在 650°C 恆溫處理而言，經過 60 分鐘後鋼材微硬度值下降之幅度(與恆溫 5 分鐘相較)僅有 7.7%

#### 3.3 TEM 影像分析

圖 4 所示為三種鋼材經過不同時間恆溫處理後所顯現之碳化物析出樣貌，在這裡可以很清楚地觀察到碳化物是以界面析出(Interface precipitation)之方式產生在肥粒鐵基地中，這種界面析出之方式是鋼鐵材料相變態之一大特色，因為從沃斯田鐵轉變成為肥粒鐵時是依賴界面階梯(ledge)之移動而完成的，所以鋼材中之合金碳化物可以在這些階梯移動的同時成核並且成長，進而形成一排、一排之析出奈米級碳化物[11]。因為這些碳化物是造成肥粒鐵強化之主要因素，所以圖 5 顯示這些

碳化物尺寸依照恆溫時間之變化情形，由此可以知道一開始(5分鐘)之析出碳化物尺寸對這三種鋼材而言約為7~8nm但經過1小時恆溫處理後碳化物尺寸相差較為明顯，其中Ti-Mo鋼材之析出物尺寸約為10nm左右，但是Ti鋼材之尺寸可以達到15nm，我們認為這種不同程度之粗化行為是造成鋼材微硬度值具有不同下降程度之主因。圖6(a)則顯示出Ti-Mo鋼材在經過650°C、60分鐘恆溫後之碳化物析出情形，合金碳化物在此則形成過飽和析出(Supersaturated precipitation)之態勢分佈於肥粒鐵基地中，而且碳化物之尺寸極小(~5nm)因此具有極佳之析出強化效果；又從其繞射圖中可以得知過飽和析出碳化物與肥粒鐵基地之間呈現出3組BN方位關係存在； $\{001\}_a // \{001\}_{\text{Carbide}}$ ， $\langle 010 \rangle_a // \langle 110 \rangle_{\text{Carbide}}$ ，這與過去之研究相符[12]。圖6(b)為界面析出碳化物與肥粒鐵基地之間之方位關係示意圖，由其中可以看出界面析出碳化物與肥粒鐵基地之間呈現出NW方位關係(Nishiyama-Wesserman OR)  $\{110\}_a // \{111\}_{\text{Carbide}}$ ， $\langle 001 \rangle_a // \langle 101 \rangle_{\text{Carbide}}$ ，根據Honeycombe等人的研究指出界面析出碳化物與肥鐵基地之間應僅呈現出一組BN方位關係(Baker-Nutting OR) 亦即  $\{001\}_a // \{001\}_{\text{Carbide}}$ ， $\langle 010 \rangle_a // \langle 110 \rangle_{\text{Carbide}}$ ，與本次研究結果並不相符，造成這種方位關係轉變的主因是因為碳化物隨著時效時間增加成長所導致[13]。

#### 4. 結果討論

由前面之實驗結果可以得知同時添加Ti、Mo與Ti、Nb之鋼材相較於僅添加Ti而言所形成之奈米級碳化物具有較高之熱穩定性，造成這種具有高熱穩定性碳化物對鋼鐵材料而言是很重要的一項結果，同時根據前面之EDX成分分析結果指出steel Ti-Mo與steel Ti-Nb所形成之碳化物為一複合型之碳化物。因此要瞭

解複合型碳化物之高熱穩定性，我們認為可以從兩方面著手(1)形成複合型碳化物是否有其學理上之依據?(2)複合型碳化物為何具有較低之粗化速度?

根據Kingery指出陶瓷材料系統亦有可能形成類似金屬固溶體之可能性存在，但兩種碳化物須符合(1)具有相同之晶體結構(2)具有相似之晶格常數(3)陶瓷材料之陰離子與陽離子需具有相同之價電數[14]。由於在鋼鐵材料內之微合金碳化物與氮化物均符合上述之條件，所以我們可以預期這些複合型碳化物是可能形成的，但我們無法正確地指出此複合型碳化物晶格內陽離子位置被何種金屬陽原子所佔據，但是可以由熱力學計算得知晶格中陽離子位置被不同金屬離子佔據之比率為何[15]，這種被不同陽離子佔據之比率是鋼材成分與製程溫度之函數因為篇幅限制在此我們並未顯示這樣之結果，但是相似之分析結果可以從過去的一些文獻中發現[16-17]。

在本實驗中發現[(TiMo)C]具有最低之粗化速度。一般來說由於在肥粒鐵基地中不同之微合金元素具有不同之擴散速度(例如在750°C肥粒鐵中Ti與Mo之擴散速度分別為 $\text{Ti} \sim 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 以及 $\text{Mo} \sim 1.37 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )[18-19]，因此複合碳化物有較慢之粗化行為可以從這種擴散速率之差異度而產生，因為當碳化物一旦形成後開始要進入粗化階段時需要從其鄰近基地中吸取微合金元素來產生其成長反應，但對於複合型碳化物而言需要從基地中同時提供兩種以上之微合金元素進入碳化物中以提供碳化物成長，但是擴散度之差異使得擴散速度較慢之鉬原子或鈮原子需要較長間之擴散才可以達到其平衡位置而造成碳化物成長；相反地對於單一成分微合金碳化物(如TiC)的粗化就比較快速因為它僅要將周圍較小之碳化物溶解後產生Ostwald ripening反應即可以進入粗化反應階段。事實上關於含鉬碳化物之粗化研究中有下面幾

種結果：(1)鉬元素可以降低析出碳化物之驅動力與其他微合金元素之擴散能力[20]，(2)鉬元素可以偏析在碳化物之表面並阻礙其他元素之擴散進而降低碳化物之粗化速度[21]，這種解釋方法與目前本實驗所得之結果相符。

## 5. 結論

由本實驗可以發現以下列幾個重點：

1. 在兩相區恆溫實驗中發現界面析出碳化物會在肥粒鐵基地中產生並且產生析出強化之效果。
2. 隨著持溫時間之增加會使得三種不同微合金成分鋼材之肥粒鐵強度下降，這是因為析出碳化物發生粗化所致。
3. 添加鉬元素之鋼材由於會產生複合型析出碳化物而具有最低之粗化速度(即較高之熱穩定性)。這是因為鉬元素具有較低之擴散速度使得這種複合型碳化物不亦成長所致。
4. 對於較低之恆溫溫度即可以產生較大之強化效果這是因為溫度越低則微合金元素之擴散速度更低且可以得到更高之過飽和度所致。同時對於具有優秀熱穩定性之碳化物而言，恆溫溫度越低則其析出強化之效果對恆溫時間之變化越不敏感。

## 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. Robert E. Reed-Hill and Reza Abbaschian, Physical Metallurgy Principles, 3<sup>rd</sup> edition, pp. 515-535.

2. T. Maki, et. al., ISIJ Int., Vol. 43, No. 9, pp. 1475.
3. R. Song et. al., Materials science & engineering A, 441, 2006, pp. 1-17.
5. G. C. Weatherly et. al., Mater. Sci. and Technol., 2001, Vol. 17, p. 1119.
6. B. Hutchinson, Iron and Steelmaking, 2001, Vol. 28, No. 2, pp.145-151.
7. H. K. D. H. Bhadeshia and R. W. K. Honeycombe, "Steels: Microstructure and Properties", third edition, 2006, P.322.
8. T. Sakuma and R. W. K. Honeycombe, Metal Sci., 1984, Vol. 18, pp. 449-454.
9. 陳志遠, 黃慶淵, 楊哲人, 金屬熱處理, 93, 2007, pp. 43-50.
10. C. Y. Chen, Ph. D thesis, National Taiwan University, 2007.
11. R. W. K. Honeycombe, Metall. Trans. 7A, 1976, P. 916.
12. R. G. Baker and J. Nutting, ISI Special Report, no. 64, 1959, p.1
13. H. W. Yen, C. Y. Chen, C. Y. Huang, and J. R. Yang, "TEM investigation of nanometer-sized interface-precipitation in a Ti-containing HSLA steel", The 3rd international conference on advanced structural steels, Gyeongju, Korea, August 22-24, 2006, pp. 400-405.
14. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to ceramics, 1976, Wiley, 2<sup>nd</sup> ed, p. 127.
15. T. Gladman, The physical Metallurgy of Microalloyed Steels, 1997, The Institute of Materials, London, p. 221.
16. Z. K. Liu, Scripta Mater., 50, 2004, pp. 601-606.
17. A. Pandit et. al., Scripta Mater., 53, 2005, pp. 1309-1314.

18. K. Hirano and Y. Ipposhi; J.Jpn. Inst. Metals, 32 (1968), 815-821.
19. K. Nohara and K. Hirano; "Self-Diffusion in the Fe-Mo-System", Nippon Kinzoku Gakkai-shi (J. Jpn. Inst. Met.), 40 (1976), 1053-1061.
20. H. Wada and R. D. Pehlke, Metall. Trans. B, 1985, Vol. 16B, pp. 815-822.
21. D. H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya, and K. Hono, Mater. Sci. Eng. A 394 (2005), pp. 285-295.

Table 1 Chemical composition of three HSLA steels studied (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	Ti	Mo	Nb	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
Ti-Nb	0.1	0.1	1.5	0.01	0.2	----	0.04	43	40

\* ppm

Table 2 Microhardness variation for various steel at different heat treatment condition.

	5 min	10 min	60min	$\frac{Hv(60min)}{Hv(5min)}$
Steel Ti @750°C	235	190	160	68.5%
Steel Ti-Nb@750°C	245	197	180	73.4%
Steel Ti-Mo@750°C	246	212	191	77.6%
Steel Ti-Mo@650°C	346	319	316	92.3%

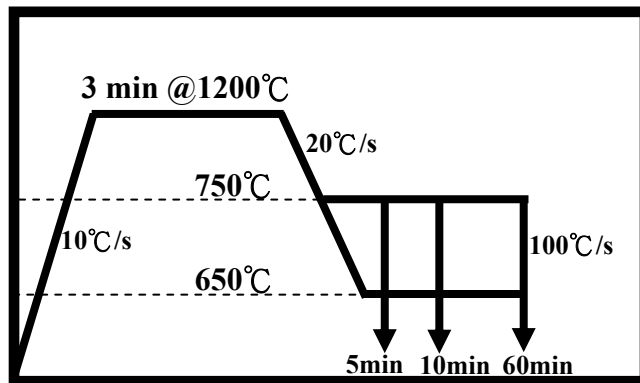


Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment process.



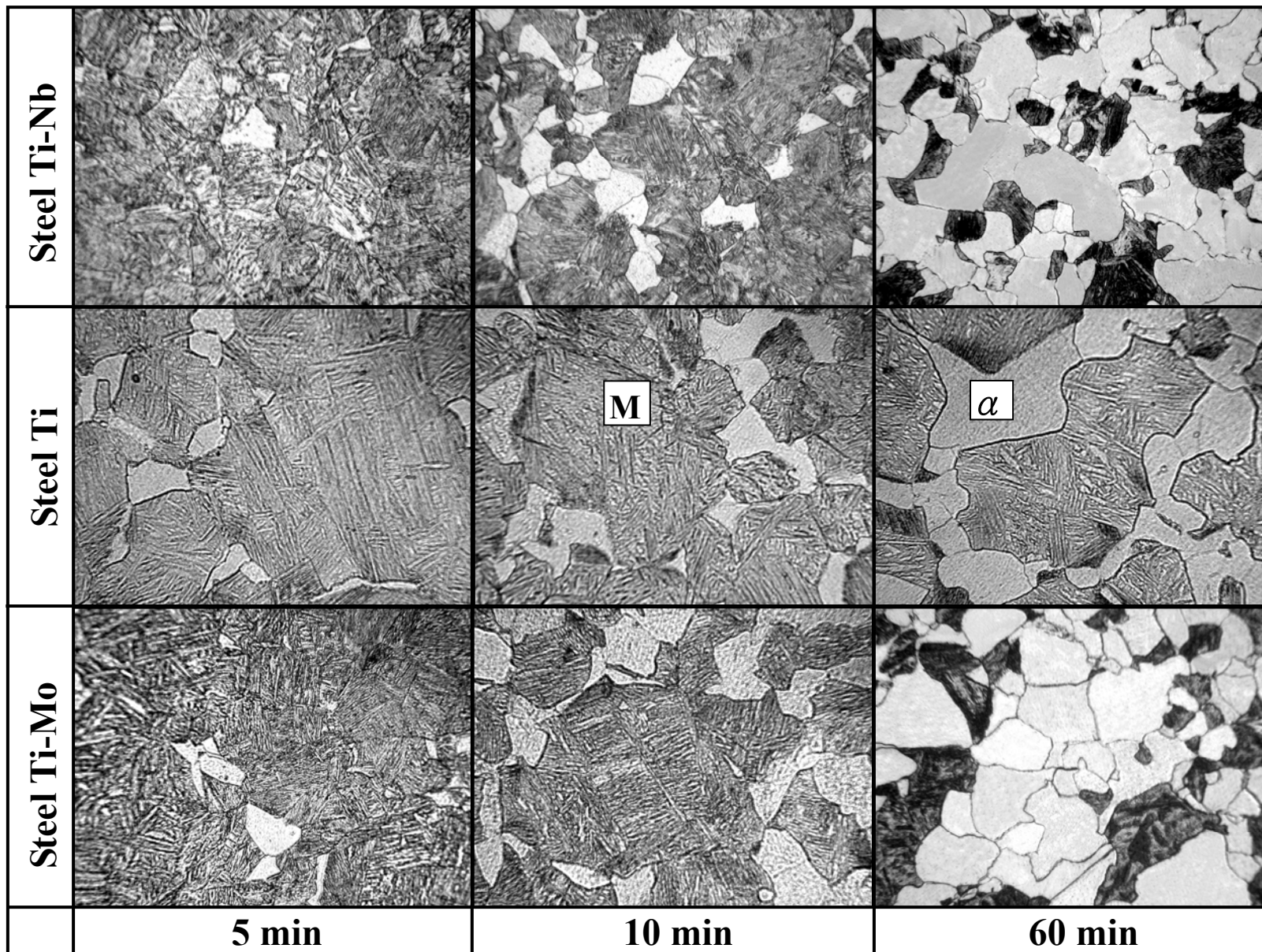


Fig. 2 Optical micrographs showing the microstructure evolution for three microalloyed steels under different heat treatment conditions.

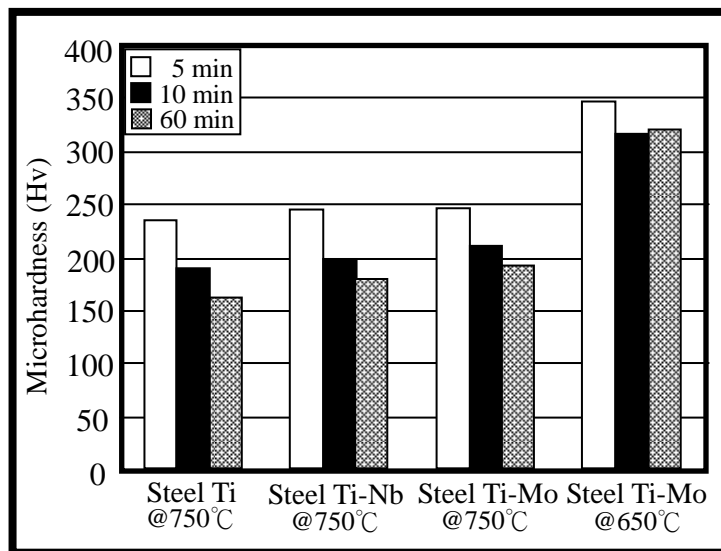


Fig. 3 schematic diagram showing the microhardness variation for various steels under different treatment condition.

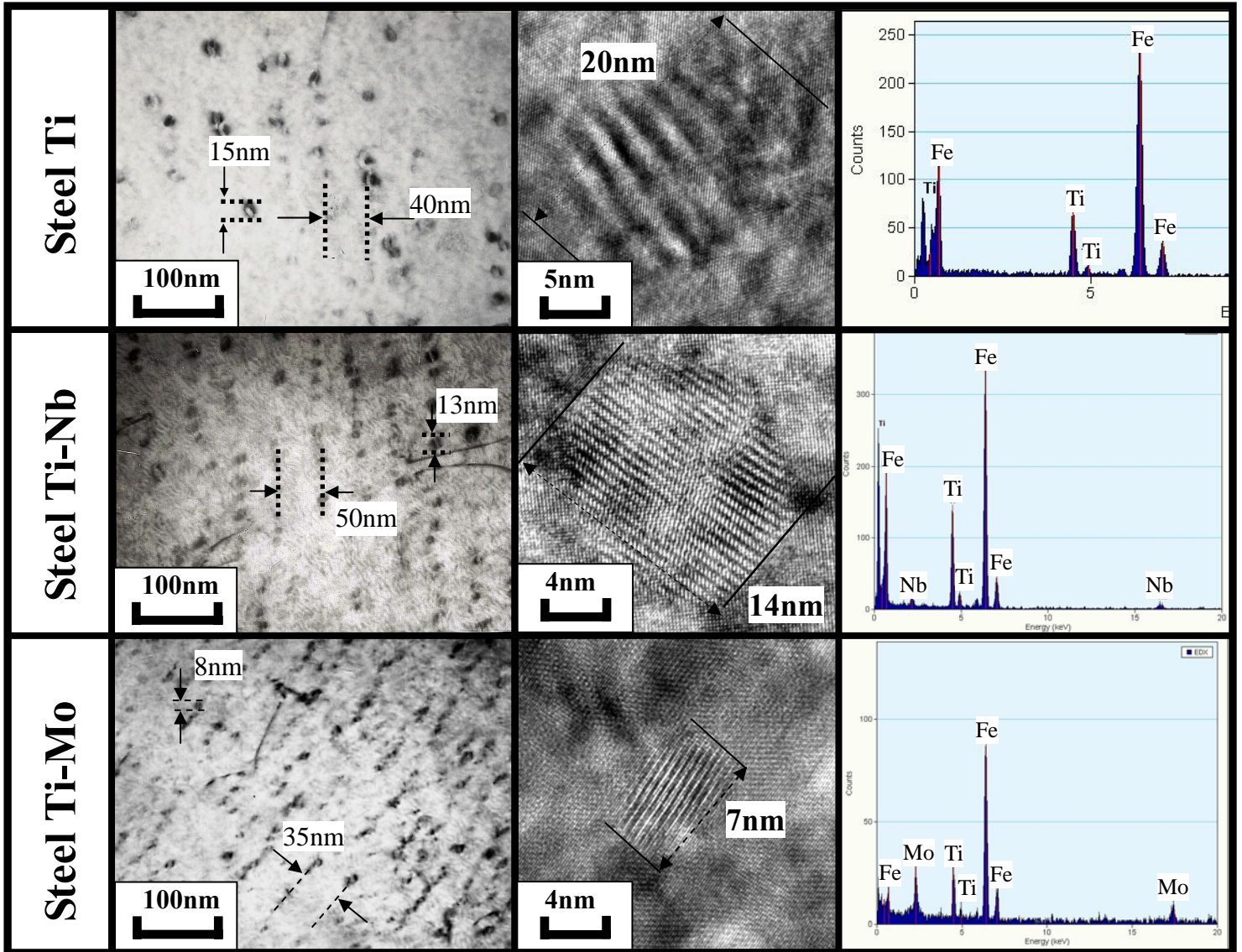


Fig. 4 Transmission electron micrographs and corresponding EDX data showing the characteristic of precipitated carbides for three different microalloyed steels after isothermal holding at 750°C for 60 min.

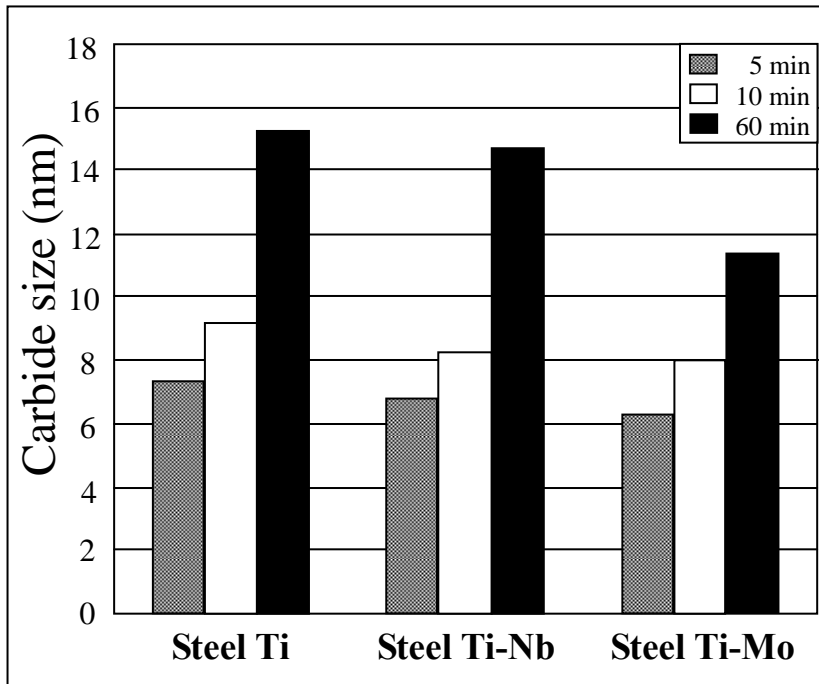


Fig. 5 Schematic illustration the variation of carbide size with different isothermal holding times for three different microalloyed steels.

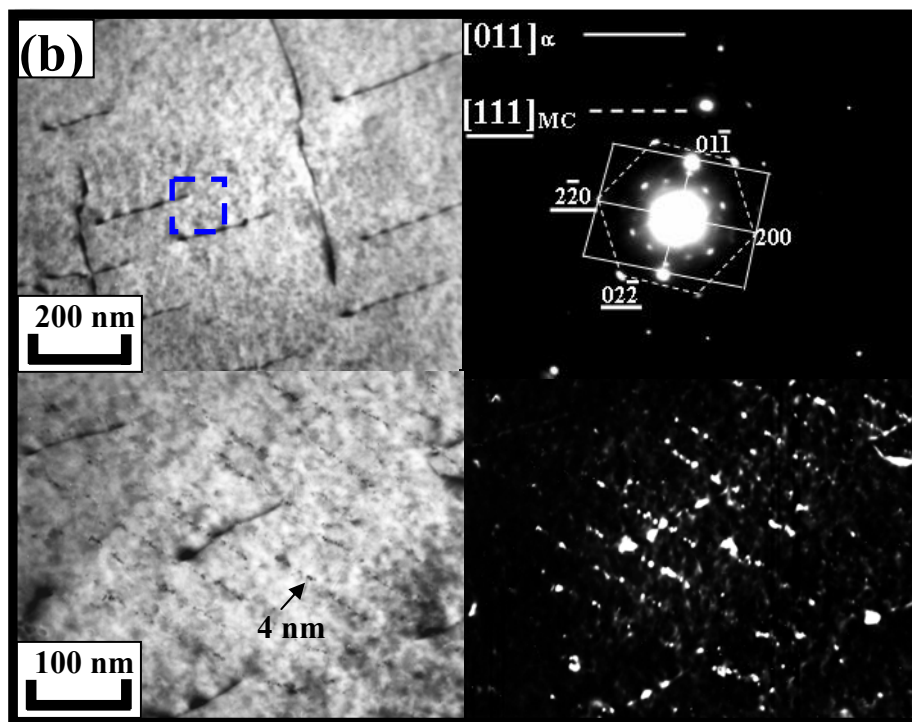
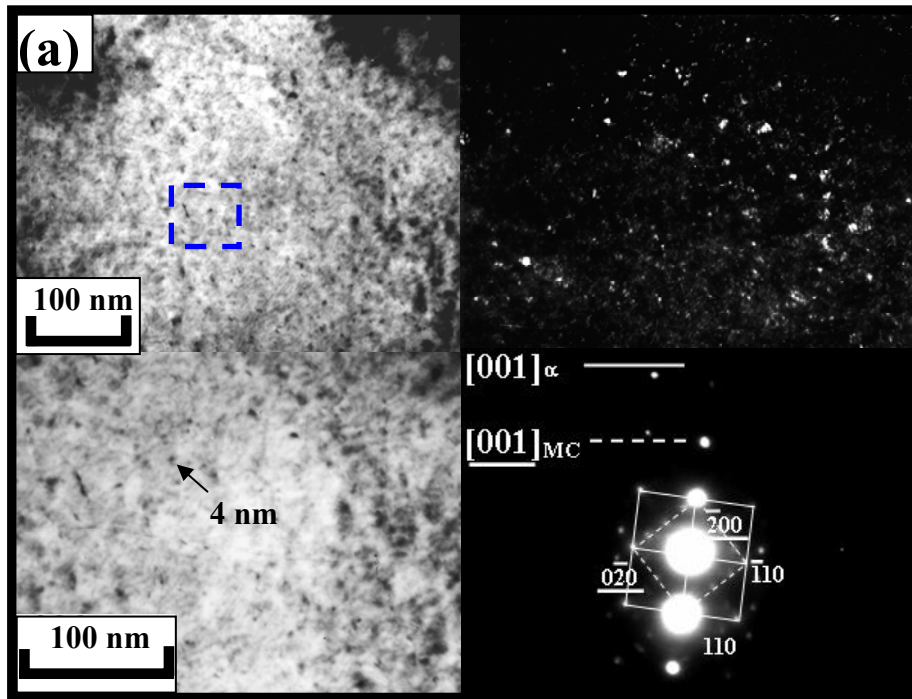


Fig. 6 Transmission electron micrographs show low magnification bright field image, centered dark field image, high magnification bright field image and corresponding diffraction pattern at different aging conditions. (a) 625°C 60min supersaturated precipitation, (b) 625°C 60min interface precipitation.

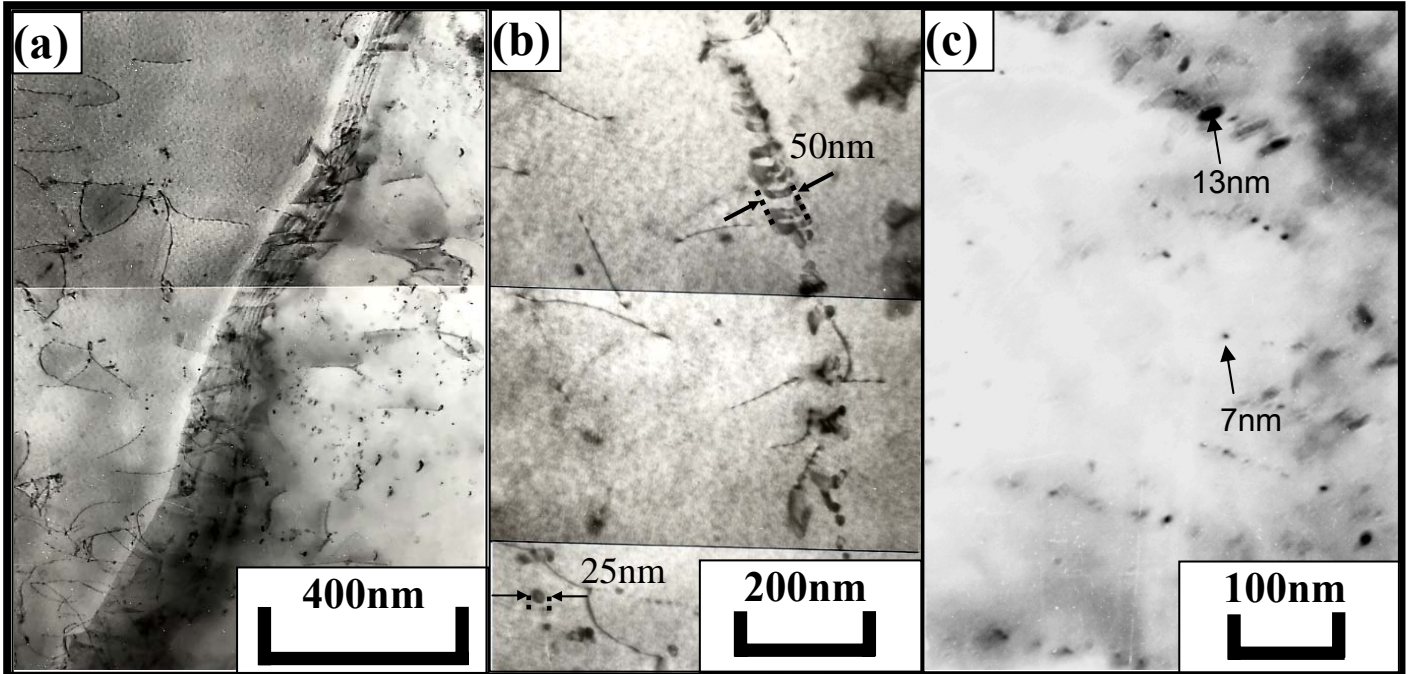


Fig. 7 TEM image shows two kinds of precipitation in the Ti-Mo steel aging at 750°C for 60min. (a) low magnification bright field image, (b) Left grain is strain induced precipitation, and (c) right grain is interface precipitation

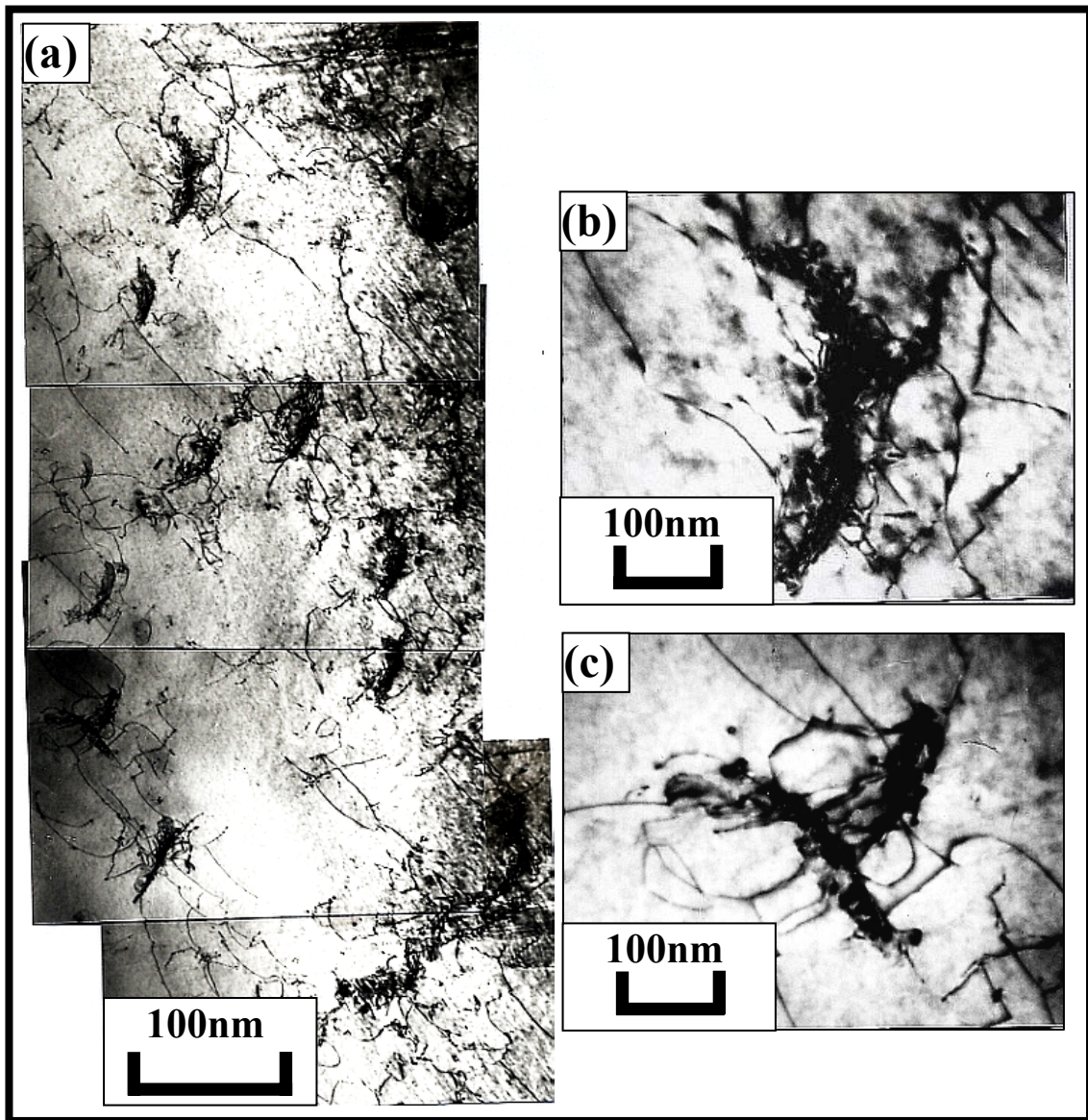


Fig. 8 TEM image shows V shape carbides precipitation in the Ti-Mo steel after aging at 750°C for 60min.

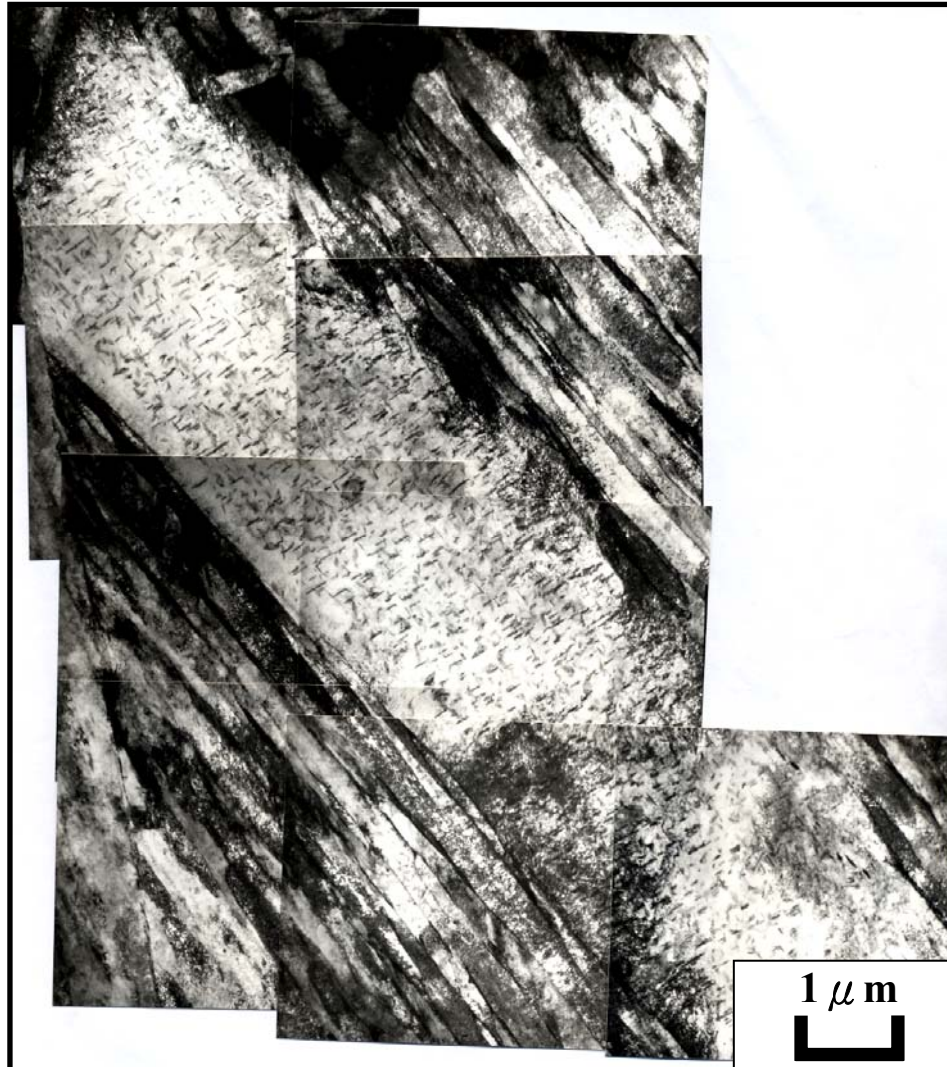


Fig. 9 TEM image shows autotempering martensite in the Ti-Mo steel after aging at 750°C for 30min