

含銅合金鋼 NAK80 時效析出之電子顯微鏡組織研究
Transmission Electron Microscope Investigations of the Structure of
NAK 80 Alloy Steel

計劃編號：NSC89-2216-E-002-048

執行期間：89/8/1-90/7/31

主持人：楊哲人 台灣大學材料系教授

一、中文摘要 (關鍵詞:時效硬化、銅析出物、場發射槍電子顯微鏡)

本實驗採用係針對 NAK80 含銅合金鋼之沃斯田鐵連續冷卻相變態產物及析出硬化行為,使用光學顯微鏡、穿透式電子顯微鏡外及場發射槍電子顯微鏡(FEG-TEM)有效隨時效處理之進行追蹤基地及銅析出物之各階段對應顯微組織變化。結果發現此鋼材沃斯田鐵化後於 30 to 0.3°C/s 之連續冷卻速率範圍內其對應相變態產物為麻田散鐵與變韌鐵之混合組織,相較於冷速較快所得之麻田散鐵基地,此混合組織經時效處理後,可得到最佳硬度;而此有趣的現象被歸因於麻田散鐵回火效應降低了銅析出物伴隨之時效硬化表現。

英文摘要 (Keywords: age hardening, copper precipitate, field-emission-gun transmission electron microscopy)

In order to understand the influence of matrix microstructures on age-hardening behavior in a copper-bearing steel, NAK 80, the phase transformation of austenite (during a variety of continuous cooling treatments) and the consequent precipitation of copper particles (during isothermal aging) were investigated by dilatometry, optical metallography, hardness measurement, transmission electron microscopy, and field-emission-gun transmission electron microscopy (FEG-TEM). It was found that at a wide range of cooling rates (about from 30 to 0.3°C/s) after austenitization at 900°C for 15 min, the steel produces a mixture of martensite and bainite. Three different pre-treated specimens, which had been continuously cooled at 120, 5 and 1°C/s, respectively, were studied in order to determine their response to copper age-hardening. The results show that the general level of peak hardness for the fully martensitic specimen is the lowest when compared with those of the other two specimens, which contained a mixture of nearly equal volume fractions of martensite and bainite. The findings in this work show that tempering martensite during aging drastically hinders the hardening of copper precipitates.

二、計畫緣由與目地

含銅合金鋼因可藉由銅之析出而產生時效硬化行為,亦具有良好的韌性及銲接性,已被廣泛的使用在不同的領域中。目前有關含銅合金鋼的發展及應用主要可分為高強度低合金鋼、塑膠射出成型模具鋼及不銹鋼等;有關含銅鋼析出硬化行為之研究,因鋼析出物尺寸太小及含量少等因素,此乃難以鑑別其顯微組織所遭遇之困難,以致近六十年來相關研究宛如不斷被改良的分析儀器與微小析出物之競賽^(1,2,3,4,5,6,7,8)。控制鋼析出物之形成及其析出形式係研究其時效硬化效果最重要的一環,因此對銅原子於時效處理中移動情形及銅析出物之形式必須深入了解;前述無碳或極低碳含銅鋼係屬較基本的研究,其目的係使鋼時效之基地組織單純化(除去碳化物及相變態之影響),以利分析,然其實用性並不理想,致目前有關商用含銅鋼之顯微組織資料相當匱乏。

在含銅鋼析出硬化行為研究中,本研究係晚近繼 HRTEM 及 SANS 之後,首次使用場發射槍電子顯微鏡(FEG-TEM),有別於 HRTEM 及 SANS 在析出物成份及形態鑑別功能上之不足,所得資料在析出物研究上則較為直接且完整。FEG-TEM 因鋼鐵試片本身磁性將嚴重產生球面相差且易干擾儀器本身設定,甚少被使用於鋼鐵材料之研究,致許多鋼鐵材料中影響性質甚鉅之奈米級析出物迄未能就其形態、結構及成份等作一直接鑑定。

本研究擬配合採用 OM、TEM 及 FEG-TEM 等儀器,就含銅模具鋼經連續冷卻所得不同沃斯田鐵相變態產物及其後續時效處理銅析出物之顯微組織變化進行一系列之研究。有關析出物成份之鑑定係使用內建於場發射槍電子顯微鏡之 X 光能量分散光譜儀(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)及能量損失光譜儀(EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy)分別偵測析出物及基地成份,並將電子束會聚至直徑僅 1 nm,以減少基地成份之干擾。

三、研究方法及成果

本實驗所使用之鋼材係日本大同特殊鋼株式會社所生產之塑膠射出成形模具鋼 NAK80，其化學成份如表一所示。

本研究分為連續冷卻相變態及時效熱處理二方面

連續冷卻相變態實驗之進行，乃將試棒置於美國 theta 公司之 Dilatronic III 熱膨脹儀，抽真空至 10^{-5} torr 後，於 900°C 感應加熱 15 分鐘使之完全沃斯田鐵化，此溫度高於前述實驗所得熱膨脹曲線之 A_{c1} 及 A_{c3} (725 及 875°C)，以避免落於二相區中，隨後以不同的連續冷卻速率 ($120, 60, 10, 5, 1, 0.5, 0.1$ 及 0.05°C/s) 冷卻至室溫，以測定相變態溫度及觀察所對應的顯微組織變化。

將試棒置於熱膨脹儀於 900°C 沃斯田鐵化十五分鐘，隨後以不同冷卻速率 ($1, 5, 120^{\circ}\text{C/sec}$) 冷卻至室溫，再將前述三種連續冷卻相變態之試片置入 Lingbuerg 電爐中分別保持不同溫度 ($400, 500, 600^{\circ}\text{C}$) 及不同時間 ($0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 25, 50$ 及 100hr) 進行時效處理，有關時效時間之選擇乃為觀察鋼原子於時效過程中所產生複雜的變態及其顆粒與基地間之方位關係。將上述時效處理所得試片以 OM 及 TEM 觀察其對應顯微組織及鋼析出物析出情形並作微硬度測試，以了解時效條件、基地組織、析出物與硬度間之關係。

本研究所使用之電子顯微鏡試片係將由熱膨脹儀試片切下之直徑 3mm 之薄片，以 320 至 1500 號之砂紙研磨至約 $70\mu\text{m}$ 厚後，置入噴射電解拋光機，以 5% 過氯酸、 25% 甘油及 75% 酒精混合之腐蝕液⁽⁹⁾ 於 -3 ~ -13°C 及電壓 45V 之條件拋光。以 JEM-100 CXII 及 JEM-2000 EX 穿透式電子顯微鏡、JEM-2010F 及 Philips CM 200 FEG 場發射穿透式電子顯微鏡分別於 100kV 及 200kV 之電壓下進行觀察。

四、結論與討論

討論

連續冷卻相變態行為

(1) 金相觀察

實驗鋼材於不同冷卻速率進行連續冷卻相變態所得之金相組織，如圖 1(a)-(c) 所示。經比較結果，依冷卻速率之快慢可得三種不同之顯微組織：當冷卻速率高於 60°C/s 其對應之顯微組織主要為板條狀麻田散鐵如圖 1(a)；當冷卻速率介於約 5 ~ 30°C/s 時，此變態溫度範圍所對應之顯微組織主要為板條狀麻田散鐵及自動回火麻田散鐵，如圖 1(b) 所示。圖中許多較粗大的片狀組織即為自動回火麻田散鐵，而其中細小的碳化

物則需以穿透式電子顯微鏡方能解析。圖 1(c) 為冷卻速率低於 1 ~ 0.05°C/s 時所對應之金相組織，其主要為束狀變韌鐵組織。

(2) 穿透式電子顯微鏡觀察

板條狀麻田散鐵(Lath Martensite)

當冷卻速率高於 60°C/s 時對應之顯微組織主要為板條狀麻田散鐵，其明視野(Bright Field)，如圖 2 所示。可發現殘留沃斯田鐵薄膜夾於麻田散鐵之板條間，以一微小網路之形態包圍麻田散鐵板條。

自動回火麻田散鐵(Auto-tempered Martensite)

當冷卻速率於 5 ~ 30°C/s 之範圍時，其對應之顯微組織主要為板條狀麻田散鐵及自動回火麻田散鐵。圖 3 為自動回火麻田散鐵之 TEM 明視野像，由圖中可發現，自動回火麻田散鐵之板條較板條狀麻田散鐵粗大，其板條內部可見棒狀或小板狀的碳化物顆粒。

上變韌鐵(Upper Bainite)

圖 4 為冷卻速率 1°C/s 時之上變韌鐵組織，顯示次平板間有殘留沃斯田鐵生成，而次平板內則開始有細小顆粒之析出物出現。

(3) 不同冷速之變態溫度：

圖 5 表示實驗鋼材經由不同冷速之連續冷卻相變態後之對應相變態溫度隨者冷卻速率降低，相變態轉變溫度亦逐漸上升，此溫度較計算值略高⁽¹⁰⁾。

鋼析出硬化行為之研究

(1) 時效溫度及不同基地對鋼析出硬化之影響

實驗鋼材以 $120, 5$ 及 1°C/s 進行連續冷卻相變態所得之麻田散鐵、自動回火麻田散鐵及變韌鐵基地於 $400, 500$ 及 600°C 時效處理 0.5 至 100 小時之硬度變化情形，顯示各種基地組織皆以 500°C 時效 5 小時為最佳硬度條件，此與 Goodman 等人所得結果極為吻合；於 400°C 時效則需 25 小時方可得到相同硬度，而 600°C 之硬度峰則提前於時效 3 小時出現。此趨勢與傳統時效曲線之動力學行為相當吻合。

圖 6 表示以上述三種不同基地於 500°C 時效 0.5 至 100 小時之硬度比較，可發現其於 5 小時所得最高硬度峰依組織排序為自動回火麻田散鐵、變韌鐵及麻田散鐵基地。一般而言，鋼於麻田散鐵中之固溶度最高，應具最高時效硬度，然隨著時效之進行麻田散鐵組織被高溫回火使硬度急劇下降。以下就鋼於不同基地析出情形及影響進一步討論。

(2) TEM 觀察

麻田散鐵與自動回火麻田散鐵基地

圖 7 顯示試片經沃斯田鐵化後以 5°C/s 連續冷卻所得之基地於 500°C 時效 5 小時之 FEG-TEM 明視野像，可發現析出物形態約呈橢圓形其長、短軸之長度分別約為 20nm 及 10nm，此析出物經分析其 SADP 為 bcc 結構，其 $[011]_{Cu}$ 方向與基地之 $[111]_{Fe}$ 方向平行，析出物之 (011) 平面間距經實際測量為 0.203nm，而基地 (101) 平面間距為 0.212nm，其與基地之界面整合性佳。

於時效硬化實驗中將同一基地組織於 400°C 進行時效，可於 25 小時得到最佳硬度，將此試片以 FEG-TEM 觀察及其配備之 EDS 偵測成份，並無可鑑別之銅析出物出現，推測此時效條件下，銅仍未形成為直徑約 1nm 為與基地相同之 bcc 結構，其與基地間無足夠應變場，尚無法以 TEM 觀察。大部份析出物經 EDS 偵測結果均屬碳化物，其時效硬化行為除藉由大量微小碳化物產生之二次硬化外亦可能為 bcc 銅析出物產生 coherent strain 所貢獻。

圖 8 表示試片經沃斯田鐵化後以 5°C/s 連續冷卻所得之自動回火麻田散鐵基地於 600°C 時效 5 小時之 TEM 明視野像，其中除多指向碳化物被回火分解外，基地中亦有銅顆粒析出，惟此時銅析出物仍相當微小。

變韌鐵基地

前述冷卻過程中，銅析出物並未在麻田散鐵及自動回火麻田散鐵基地中出現，此係因冷卻速率較高所致，當冷卻速率低於 1°C/s 時沃斯田鐵分解為變韌鐵時伴有微細之銅析出物出現。變韌鐵組織係以 displacive 相變態機構產生，於沃斯田鐵分解時產生銅相間析出物之機率相當低，故預期變韌鐵中之銅析出物係因較慢冷卻速率於高溫停留較長時間相當於被時效處理而產生。與麻田散鐵基地之時效行為相較，變韌鐵基地因僅固溶少量碳原子，對回火軟化具較佳抵抗力，故時效曲線無起始軟化情形。

3.3 銅析出物

為了解銅析出物之形態轉變及其與基地間之方位關係，首先需將基地以熱處理之方法作成一致（如麻田散鐵基地），另將試片以過時效之方式處理，以方便比較並避免其它因素之干擾。本節及探討以麻田散鐵為起始組織，經回火所獲得的銅析出顆粒。

圖 9 顯示試片經沃斯田鐵化後以 120°C/s 連續冷卻所得之麻田散鐵基地於 600°C 時效 25 小時之 TEM 明視野像，可發現銅析出物形態隨時效之進行逐漸由圓形轉變為桿狀，隨機分佈於基地中，且銅析出物均位於差排糾結處。

Speich 曾證實銅析出物與基地間具

Kurdjumov-Sachs 方位關係，且 Hornbogen 更說明桿狀銅析出物之 $[011]_{Cu}$ ，平行於基地之 $[111]_{Fe}$ 方向。此二項論述於本研究中可得到證實。銅析出物不但 $[011]_{Cu}$ 方向與基地之 $[111]_{Fe}$ 方向平行，其 $(111)_{Cu}$ 面亦與基地之 $(011)_{Fe}$ 面平行，與基地具 Kurdjumov-Sachs 方位關係，即 $[011]_{Cu} // [111]_{Fe}$ ； $(111)_{Cu} // (011)_{Fe}$ 。

結論：

本研究進行連續冷卻相變態及恆溫時效處理所得結論如下：

(1) 本鋼種於連續冷卻相變態實驗中，隨不同連續冷卻速率，所得對應組織為 5°C/s 以上一板條狀麻田散鐵、自動回火麻田散鐵及上變韌鐵。於 5°C/s 以下則為上變韌鐵、分散之碳化物及微細銅析出物。

(2) 經 FEG-TEM 之觀察，於最高時效硬度之銅析出物具 bcc 結構，與基地呈 $[011]_{Cu} // [111]_{Fe}$ 之方位關係。於過時效條件下，銅析出物不但 $[011]_{Cu}$ 方向與基地之 $[111]_{Fe}$ 方向平行，其 $(111)_{Cu}$ 面亦與基地之 $(011)_{Fe}$ 面平行，與基地具 Kurdjumov-Sachs 方位關係。

(3) 不同基地經時效處理後，其最高時效硬度依序為自動回火麻田散鐵、上變韌鐵及麻田散鐵。麻田散鐵雖具較高之銅過飽合度，卻於時效過程中產生回火軟化之情形而使整體硬度降低。而自動回火麻田散鐵及上變韌鐵基地經時效處理則呈現較明顯之析出硬化行為。

參考文獻

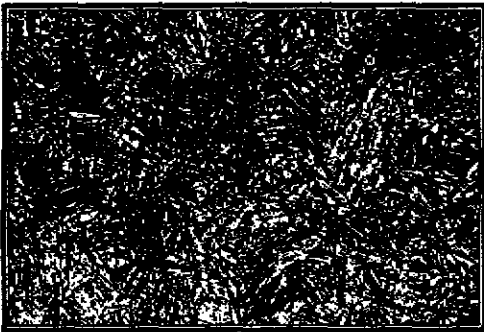
1. J. T. Norton, Trans. AIME, vol. 116, 386 (1935).
2. E. Hornbogen and R. C. Glenn, Trans. AIME, 218, 1064 (1960).
3. E. Hornbogen, in precipitation in Fe base alloys, G. R. Speich and J. B. Clark, eds., Gordon and Breach, New York, NY, 1(1965).
4. G. R. Speich and R.A. Oriani: Trans. Metall. Soc. AIME, 233, 623 (1965).
5. S. R. Goodman and S. S. Brenner, and J. R. low Jr., Met. Trans, 2372 (1973).
6. S. R. Goodman and S. S. Brenner, and J. R. low Jr., Met. Trans, 2363 (1973).
7. P. J. Othen, M. L. Jenkins and W. J. Phythian, Phil. Mag. Lett., Vol. 64, No. 6, 383 (1991).
8. Naoki Maruyama, Masaaki Sugiyama, Takura Hara and Hiroshi Tamehiro, Mat. Trans., JIM, Vol. 40, No. 4, 268(1999).
9. J. R. Yang, C. Y. Huang and C. S. Chiou: ISIJ International, Vol. 35, No.8, 1013 (1995).
10. G. Thomas and M. J. Goringe: Transmission Electron Microscopy of Materials, J. Wiley and sons, New York, NY, 90 (1979).



(a)



(b)



(c)

圖 1. (a)-(c)實驗鋼材於不同冷卻速率進行連續冷卻相變態所得之金相組織。

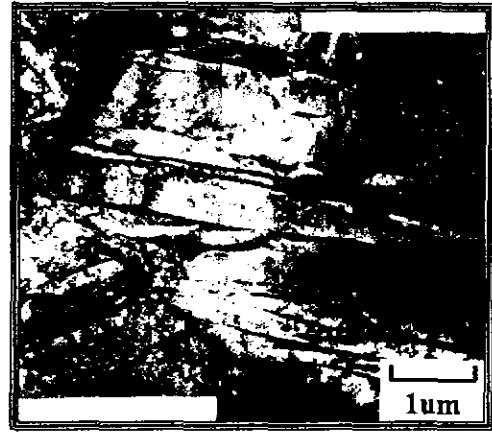


圖 2 冷卻速率 60°C/s 時對應之顯微組織主要為板條狀麻田散鐵。

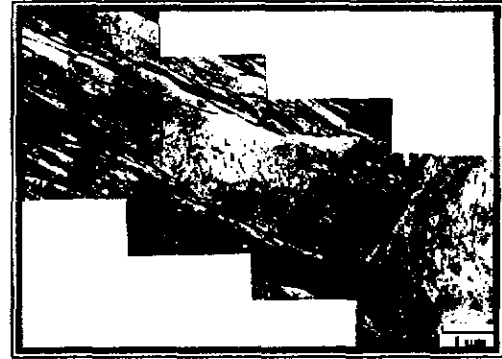


圖 3 自動回火麻田散鐵之 TEM 明視野像。



圖 4 冷卻速率 1°C/s 時之上變韌鐵組織。

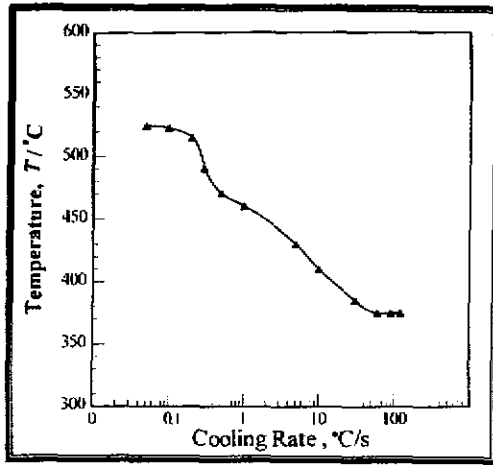


圖 5 實驗鋼材經由不同冷速之連續冷卻相變態後之對應相變態溫度隨者冷卻速率降低。

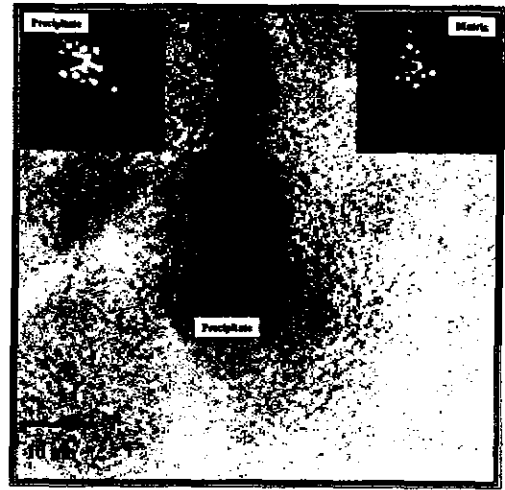


圖 7 試片經沃斯田鐵化後以 5°C/s 連續冷卻所得之基地於 500°C 時效 5 小時之 FEG-TEM 明視野像

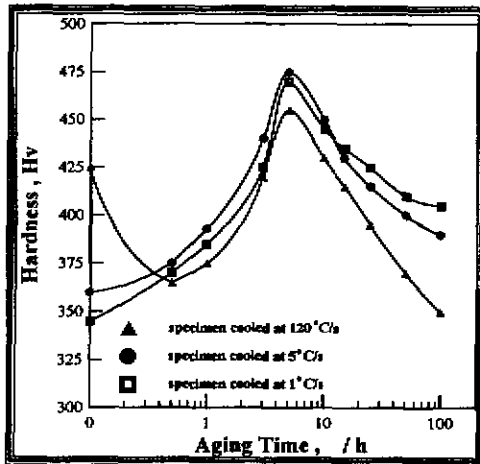


圖 6 三種不同基地於 500°C 時效 0.5 至 100 小時之硬度比較，可發現其於 5 小時所得最高硬度峰依組織排序為自動回火麻田散鐵、變韌鐵及麻田散鐵基地。

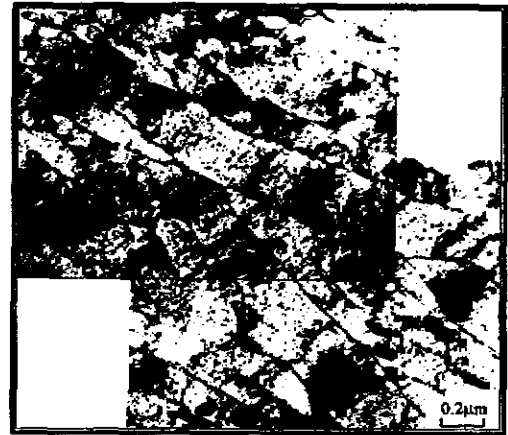


圖 8 試片經沃斯田鐵化後以 5°C/s 連續冷卻所得之自動回火麻田散鐵基地於 600°C 時效 5 小時之 TEM 明視野像



圖 9 試片經沃斯田鐵化後以 $120^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 連續冷卻所得之麻田散鐵基地於 600°C 時效 25 小時之 TEM 明視野像。