



RRPB89050921 (7/P)

# 高強度硬化鋼雷射表面退火處理研究

## Laser Surface Annealing of High Strength Hardened Steel

計劃編號：NSC 89-2216-E-019-007

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：蔡履文 海洋大學材料所

計劃參與人員：李文志 楊明宗 張育民 海洋大學材料所

### 摘要

本研究是針對 T-250 麻時效鋼，經不同時效處理與雷射退火處理試件，於各種環境中，進行缺口拉伸試驗，由實驗結果顯示：H900 時效試件於大氣環境中，呈現最大之缺口強度，而未經時效處理試件，則有最低之缺口強度。氣態氫環境中，除 H900 時效處理試件缺口強度顯著劣化外，其餘試件均可避免外界氫氣氛的嚴重損害，且 H900 時效試件，在氣態氫環境中會因缺口效應而造成破壞模式的轉變。但在飽和硫化氫環境中，所有試件缺口強度均明顯下降。另一方面，由氫滲透結果得知，氫原子於鋼材內部的擴散性質，會因顯微組織的不同而有所改變，由結果得知有效擴散速率與氫滲透速率：H1100 時效試件最慢、固溶試件最快，而 H900 時效試件居中。至於固溶在鋼材內部的氫原子量，視固溶度依序大小為：H1100 時效試件 > H900 時效試件 > 固溶試件。

關鍵字：缺口拉伸，氫脆化，氫滲透速率，視固溶度

### Abstract

The notched tensile strength (NTS) of T-250 maraging steel aged at various conditions and laser-annealed specimen was determined. In air, the 900 °F /4hr (H900). Aged specimen had the highest NTS among the specimens. Obvious degradation in NTS was found for the H900 specimen tested in gaseous hydrogen, while other specimens were resistant to gaseous hydrogen

embrittlement. This reduction of NTS was also related to the change of fracture features from ductile fracture in air to mixed mode fracture in H<sub>2</sub>. Severe decrease in NTS was found for all the specimens tested in the saturated H<sub>2</sub>S solution, which associated with intergranular fracture. The results of hydrogen permeation test indicated the solution-annealed specimen had the higher effective hydrogen diffusivity and permeation flux than the peak-aged and overaged specimen. However, the over-aged specimen had the higher apparent hydrogen solubility than the other specimens.

Keywords : notched tensile strength, intergranular fracture, hydrogen permeation.

### 1、前言

T-250 鈦強化麻時效鋼具良好之硬化能力(Hardenability)，經固溶處理後形成沃斯田鐵組織，固溶後不論冷卻速度為何，冷卻至室溫則變態為麻田散鐵，經時效處理，於低硬度之 Fe-Ni 麻田散鐵基地，因 Mo、Ti 之介金屬化合物析出而強化[1, 2]，使麻時效鋼兼具高強度、高韌性等特質。而高強度鋼具較高的氫脆敏感性[3, 4, 5]，易因氫脆而導致工件損壞，因此氫脆對高強度鋼之影響一直是關鍵性的問題。

本研究針對 T-250 麻時效鋼之缺口拉伸試件，進行不同溫度時效處理與雷射退火處理[6]，評估缺口試件於大氣環境、氣態氫環境及飽和硫化氫溶液中的拉伸性質，進而瞭解缺口所造成的三軸向應力，

對氫脆敏感性與破裂特徵的影響。另一方面，利用電化學氫滲透法研究 T-250 麻時效鋼，經不同時效處理後試件之有效擴散速率、氫滲透速率及視固溶度。

## 2、實驗方法

本實驗所使用之材料為 T-250 麻時效鋼，板厚為 5mm，其化學成分(wt%)：

18.63Ni, 3.09Mo, 1.38Ti, 0.006C, 0.004P, 0.002S, 其餘為 Fe。T-250 板材先經 816°C (1500°F) 固溶處理 1 小時，而後空冷至室溫，此為固溶狀態試片。固溶後之板材再經 482°C (900°F) 或 593°C (1100°F) 時效處理 4 小時。

實驗使用之雷射系統為 Rofin-Sinar RS850 CO<sub>2</sub> 雷射加工機，最大功率為 5KW，配有三軸同動 CNC 工作台。雷射退火處理為將原始經 482°C (900°F) 時效處理板材，均勻噴覆一層平光黑漆於試片表面，再使用雷射加熱試片表面，其雷射退火處理參數為：雷射功率 2000W，處理速度 1000 mm/min，處理面積為 6mm×25mm。完成一面第一道雷射處理後，待其冷卻，再以相同之條件進行另一面第二道雷射處理，以獲得雙面對稱之雷射表面退火處理試片，雷射處理深度約 1 mm。圖 1 所示為 T-250 482°C 時效板材經雷射退火處理微硬度分佈情形。T-250 表面硬度降至 Hv311，母材硬度仍高達 Hv543 經雷射表面退火區域，硬度下降至與固溶條件板材的硬度相等，可知雷射退火處理使基地內析出粒子又重新固溶回麻田散鐵基地而使硬度下降。

實驗使用 10 噸低應變速率拉伸試驗機，並於試驗機夾頭間架設密閉容器，以提供不同試驗環境。試驗環境可分為三種：(1) 在大氣環境，採用拉伸速度為 0.75mm/min。(2) 在 2 大氣壓氣態氫環境中，拉伸速度為  $7.5 \times 10^{-3}$  mm/min。(3) 在飽和硫化氫水溶液中，拉伸速度亦為  $7.5 \times 10^{-3}$  mm/min，實驗環境為 NACE TM-01-77/86 所規定之標準溶液，其成分為 5% NaCl+0.5% CH<sub>3</sub>COOH 溶液。以上每組試驗條件至

少進行三次。缺口拉伸試片尺寸及雷射處理位置，如圖 2 所示。另作一組經 482°C 時效之無缺口拉伸試片，作為在氣態氫環境中之對照組。所有缺口拉伸試件之破斷面，均以 HITACHI S-4100 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope)，進行破損分析。且可經由強度損失率來評估材料對氫脆之敏感性，以下列公式示之：

$$\text{Strength Loss (\%)} =$$

$$\frac{\text{Strength}(\text{air}) - \text{Strength}(\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2)}{\text{Strength}(\text{air})} \times 100\% \quad (1)$$

Strength(air)：試件在大氣環境中之缺口拉伸強度。

Strength(H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S)：試件在氣態氫或飽和硫化氫環境中之缺口拉伸強度。

麻時效鋼板材經不同時效處理後，加工成寬(30mm)×長(40mm)×厚(0.4~0.5mm)之薄片進行氫滲透實驗。試片的兩面各鍍上一層鈇，其目的在降低實驗時陽極之背景電流值(background current)，並防止試片表面氧化。本實驗所採用之電化學氫滲透法是依據 McCright[7]所發展之實驗技術而來。其裝置包含兩個電解槽、參考電極(飽和甘汞電極, SCE)、輔助電極(白金, Pt)、恒電位電流儀及介於兩電解槽之試片所構成，兩電解槽之電解液是使用 0.1N NaOH，並通入氮氣除去溶液中的氧氣。在陰極電池部份：於電解液中加入 20mg l<sup>-1</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 做為陰極促進劑，同時於試片表面施予電流密度 20mAcm<sup>-2</sup> 之定電流進行充氫。陽極電池部份：以恒電位儀施予定電位 200mV，當試片陰極面所產生之氫原子穿透至陽極面時瞬間極化，經由紀錄器將電流的變化紀錄下來，以便求得其擴散速率及滲透速率值。

本研究採用穩態電流密度  $i_p^\infty$  (steady state permeation current density) 來測量氫之通量， $J_\infty$  為穩定狀態時氫之通量 (steady state flux of hydrogen, mole H S<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>)，其表示如

下：

$$J_{\infty} = \frac{i_p^{\infty}}{nF} \dots\dots\dots(2)$$

n 表示電化學反應之原子價數，F 則表示法拉第常數，另外氫滲透速率(permeation flux, mole H S<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>)可定義為：

$$J_{\infty} L = \frac{i_p^{\infty}}{nF} L \dots\dots\dots(3)$$

L：試片厚度(mm)

本研究之有效擴散速率 (effective hydrogen diffusivity, m<sup>2</sup>/s) D<sub>eff</sub> 是採用 time lag 法所計算得來：

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_L} \dots\dots\dots(4)$$

其中，L 表示試片厚度(mm)，t<sub>L</sub> 是延遲時間，其定義為：達到穩定狀態之滲透速率(steady state permeation rate) 63%時所需時間。

視固溶度(apparent hydrogen solubility, moleHm<sup>-3</sup>)定義成：

$$C_{app} = \frac{J_{\infty} L}{D_{eff}} \dots\dots\dots(5)$$

### 3、結果與討論

#### 3.1 缺口試件之拉伸性質

圖 3 所示為 T-250 板材經固溶處理、482°C(H900)和 593°C(HI100)時效處理及雷射退火處理試件，於不同環境中之拉伸性質。在大氣環境中 H900 缺口試件呈現最大之缺口強度，是因 Ni<sub>3</sub>Ti 均勻分佈析出，造成高強度的效果。雷射退火試件之強度次之，此乃由於試片表面區域析出粒子受熱又重新固溶回麻田散鐵基地，使強度略為下降。而 HI100 過時效試件因材料內部析出物粗大化並有回復沃斯田鐵析出[3]，導致試件強度下降。而固溶狀態試件，則

有最低之缺口強度。

各試件於氣態氫環境中，拉伸性質與在大氣環境中比較，除 H900 時效處理試件之外，其餘試件均可避免外界氫氣氬的嚴重損害，其強度與在大氣中相差不大，有較佳的抗氫脆性。但 H900 試件於氫環境中，缺口強度顯著劣化。經不同溫度時效及雷射退火處理後試件，在飽和硫化氫環境中與大氣環境中之比較，缺口強度均明顯下降。但 HI100 時效試件顯示較高的缺口強度，其強度僅達大氣中強度的 66%。H900 時效試件在硫化氫環境中，其缺口強度下降最為明顯。此一結果應是缺口效應會引入三軸向狀態的應力，使氫往應力集中區域擴散[8]，且在低應變速度狀態下，氫有較充足的時間引發材料脆化，使得各不同試件顯著裂化。

#### 3.2 強度損失率

計算各不同試件之強度損失率所得結果如圖 4 所示。固溶試件在三種不同測試環境中，在大氣環境中可得最大之缺口抗拉強度，而在氣態氫環境中時，僅略為降低 7%，強度與在大氣中相差不大，由此可知固溶狀態試件可抵抗氣態氫脆化。但在飽和硫化氫，強度比在大氣中明顯劣化，僅達大氣強度之 50%，顯示明顯之氫脆性。H900 試件會隨外界氫脆化程度之升高，使其最大缺口強度大幅下降，即使在氫氣環境中，缺口強度僅達大氣環境中的 48%，顯示高度的氫脆敏感性，在飽和硫化氫水溶液中，由於試件已經嚴重脆化，故強度並未再次明顯降低。

測試環境由大氣改變為氣態氫，HI100 時效試件顯示：外界氫環境改變對過時效缺口拉伸試件影響輕微，即 HI100 時效缺口試件能免於氣態氫脆化，但在飽和硫化氫中，導致顯著脆化，強度損失高達 35%。另外，經雷射處理過後的試件，在大氣環境中依然保有優良的拉伸性質，於氣態氫環境中，雷射處理過後的試件強度，比在大氣中之強度只有略為下降，其強度損失率略高於固溶及 HI100 試件，和 H900 試件比較，經雷射處理後，明顯改善氣態氫

氫脆敏感性，但於硫化氫中強度一樣嚴重下降。

### 3.3 H900 缺口拉伸與平板拉伸之比較

為了評估缺口效應對 H900 試件於氣態氫環境中所造成的強度損失，選擇一組 H900 平板拉伸試件，於氣態氫環境中進行拉伸試驗，所有測試條件與缺口拉伸試件一樣。實驗結果顯示，平板拉伸試件其強度 (1773MPa) 僅略低於缺口強度 (1779 MPa)，外界氫氣氛所造成的影響並不大，由此結果可得知 H900 拉伸試件於氣態氫環境中，將因缺口效應造成嚴重氫脆化。

### 3.4 T-250 缺口拉伸試驗破斷面

於大氣環境中不同缺口拉伸試件破斷面，均呈現窩穴狀(Dimple)延性破壞。於氣態氫環境中之缺口拉伸試件破斷面，固溶試件及 593°C 時效處理試件，只在試件中間缺口前端有微小的脆性區域，呈現低塑性變形破壞特徵，國外文獻[9, 10]歸納此種破壞特徵為 TTS(tearing topography surface)的破裂特徵(圖 5)。

由前述結果得知 H900 時效缺口試件，於氣態氫中即呈現高氫脆性，其巨觀破壞特徵如圖 6 所示，於缺口前端顯示高程度脆化區(圖 6(a))。經雷射處理試件，由於試件表面為固溶狀態，可免於氣態氫氫脆，而缺口試件心部原本就有較高之應變束縛度，應力集中效應較高，內部組織亦為時效硬化狀態，故試件缺口前端中央部位將顯現高氣態氫氫脆敏感性，觀察經雷射處理缺口試件拉伸破斷面，如圖 6(b)所示，經雷射處理後，其脆性區域只在缺口前端出現，於較高倍率觀察，其脆性區域大部分呈現沿晶破裂特徵，其間夾雜 quasi-cleavage 破壞，如圖 7 所示。另外，H900 無缺口平板拉伸試件，於氣態氫環境中在相同條件下進行拉伸試驗，其拉伸破斷面如圖 8 所示，沿晶破裂明顯減少，取而代之的是穿晶 quasi-cleavage 破壞。由此可知，H900 時效處理試件於氣態氫中，缺口效應的加入會造成破壞模式的轉變，由原先的穿晶破壞模式轉變成沿晶破裂模式。另外，在飽和硫化氫水溶液時，各不同試件均顯

示沿晶破裂特徵。

### 3.5 T-250 麻時效鋼之氫滲透

T-250 麻時效鋼之氫滲透結果，如表 1 所示。由實驗結果發現：氫原子在鋼材內部不論是有效擴散速率( $D_{eff}$ )、氫滲透速率( $J_{\infty}L$ )及視固溶度( $C_{app}$ )，皆隨著時效的不同而有所變化。固溶處理試件為板條(lath)狀麻田散鐵為主，內含高差排密度，其晶界處並無其它析出物，如圖 9 所示，氫的前進不會受到太多的阻礙，所以有效擴散速率及滲透速率最高。由圖 10 可明顯得知 H900 時效試件在板條狀麻田散鐵邊界與內部差排位置會有微細物的析出，而其先前沃斯田鐵晶界亦佈滿微細析出物，因而會造成阻礙氫原子的前進，所以 H900 時效試件有較固溶試件為低的有效擴散速率及滲透速率，而 H1100 時效試件，不但在晶粒內部析出物有粗大化現象，在晶界或晶粒內部都含有大量的回復沃斯田鐵析出，如圖 11 所示，扮演阻礙或障礙物的角色，使氫原子不易行進，故有最低之有效擴散速率及滲透速率。就視固溶度而言，H1100 時效試件因有大量回復沃斯田鐵之析出，使得鋼材內部不可逆氫捕集位置數目增加，且回復沃斯田鐵為面心立方(FCC)結構，對氫之固溶度高於體心立方(BCC)結構，故有大量的視固溶度，H900 時效試件內含大量微細析出物，析出物界面亦為氫捕集位置，故其視固溶量略低於 H1100 試件，而固溶狀態試件氫捕集位置大都為內部差排位置，且為可逆之氫捕集位置，所以視固溶度遠低於前述兩種試件。

綜合上述，T-250 麻時效鋼於 H900 時效硬化狀態，由於其先前沃斯田鐵晶界存在高密度析出物，導致原始晶界部份有較高應力集中現象，其缺口試件所引發三軸向應力狀態，吸引氫原子往晶界擴散，因此在氣態氫環境中，缺口試件即顯現高強度損失率(高氣態氫脆敏感性)。但 H900 時效平板拉伸試件，原始三軸向應力集中效應並未發生，大量氫原子往晶粒內部擴散，氫在晶界擴散程度較低，故氫脆所引發之微裂縫成長主要在晶粒內部，故呈現

quasi-cleavage 破壞特徵。未經時效處理之固溶狀態，其晶粒內部及晶界並沒有析出物析出，氫之擴散路徑以晶粒擴散為主，因此並未觀察到沿晶破壞特徵，但當脆化環境由氣態氫改變為飽和硫化氫水溶液時，高強度損失率說明了嚴重氫脆化程度，其沿晶破壞特徵意味，在缺口效應之輔助下，氫往晶界擴散導致脆化，此種現象應是材料共通特質。H1100 過時效試件由於內部複雜排列的回復沃斯田鐵析出，將阻礙氫在材料內部擴散，雖然其先前沃斯田鐵晶界亦有部份粒狀回復沃斯田鐵析出，但其阻擋效果應低於晶粒內部者，因此在嚴重氫脆環境(飽和硫化氫水溶液)，由氫引發脆裂亦是沿晶界傳播，故強度損失率與在氣態氫中比較，亦是大幅升高。

#### 4、結論

- 1、T-250 試件於大氣環境中之缺口拉伸性質，H900 缺口試件因  $Ni_3Ti$  均勻分佈析出於基材中，故呈現最大之缺口強度，而未經時效處理試件，則有最低之缺口強度。所有缺口試件破斷面，均呈現窩穴狀破裂特徵。
- 2、於氣態氫環境中，T-250 缺口拉伸試件，除 H900 時效處理試件缺口強度顯著劣化外，其餘試件均可避免外界氫氣氛的嚴重損害，強度與在大氣中相差不大，有較佳的抗氫脆性。固溶試件及 H1100 時效處理試件，在氣態氫中會因缺口效應而引發 TTS(tearing topography surface) 的破裂特徵。
- 3、T-250 H900 時效試件，於氣態氫環境中進行缺口拉伸試驗，會因缺口效應而造成破壞模式的轉變，由原先的 quasi-cleavage 破壞轉變成為沿晶破裂模式。
- 4、在飽和硫化氫環境中，T-250 所有試件缺口強度均明顯下降。其破斷面均呈現沿晶破裂特徵。但 H1100 時效試件仍顯示較高的缺口強度及較低之強度損失率，而 H900 時效試件在硫化氫環境中的氫脆現象嚴重，其缺口強度下降最為明顯。

- 5、氫原子於 T-250 鋼材內部的擴散，受到時效處理影響，其擴散速率與滲透速率為：H1100 時效試件最慢、固溶試件最快，而 H900 時效試件居中。至於固溶在鋼材內部的氫原子量，依序大小為：H1100 時效試件 > H900 時效試件 > 固溶試件。

#### 5、參考文獻

- 1.V. K. Vasudevan, S. J. Kim, C. M. Wayman, Met. Trans. 21A 1990, pp. 2655-2668
- 2.D. M. Vanderwalker, Met. Trans. 18A 1987, pp. 1191-1194
- 3.L. W. Tsay et al, J.Mat. Eng. Perf, 1997, pp. 171-181
- 4.L. W. Tsay, W. B. Huang and C. Chen, J. Mat. Eng. Perf. 1997, pp. 182-186
5. L. W. Tsay, W. B. Huang and C. Chen, Fat. Fract. Eng. Mat. Struc, 1997, pp 1033-1041
- 6.L. W. Tsay, and T. Y. Yang, Fat. Fract. Eng. Mat. Struc, 2000, pp 325-333
- 7.M. A. V. Davanathan and Z. Stachurski, J. the Electrochem., 1963, p886
- 8.C. D. Beachem, Met. Trans., 1972, pp 437-451
- 9.A. W. Thompson and J. C. Chesnutt, Met. Trans. 1979 pp 1193-1196
- 10.J. Toribio, J. Mats. Sci., 1993, pp 2289-2298

#### 誌謝

本研究承蒙國科會經費支助(NSC 89-2216-E-019-007 強度硬化鋼雷射表面退火處理研究)

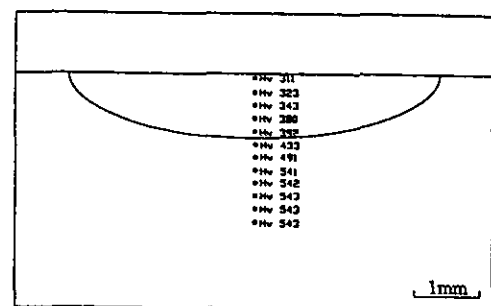
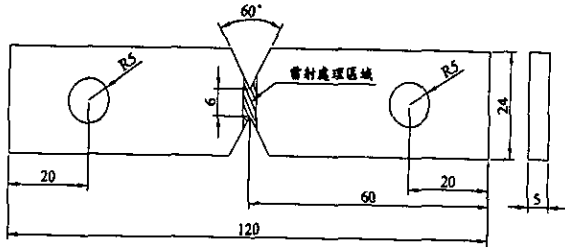


圖 1、T-250 試件表面雷射退火微硬度分佈圖



單位：mm

圖 2、缺口拉伸試件及雷射處理位置

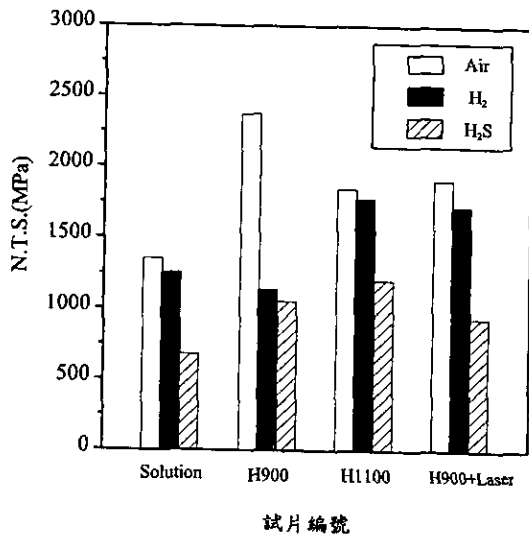


圖 3、T-250 試件於各試驗環境中之缺口拉伸強度

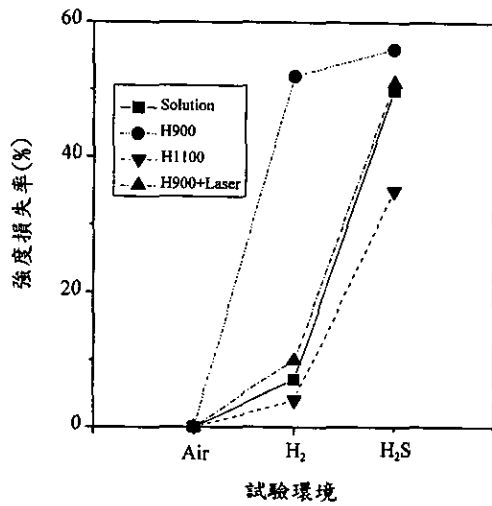
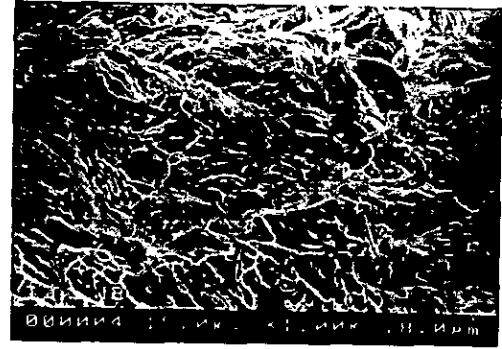
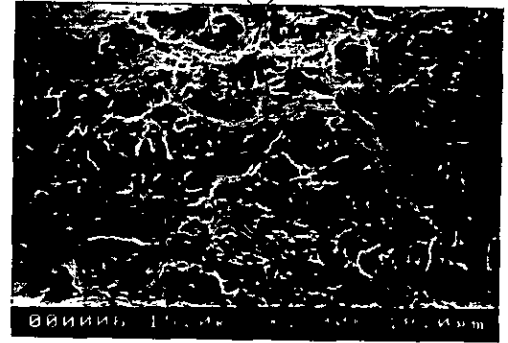


圖 4、T-250 試件於各試驗環境中之強度損失率

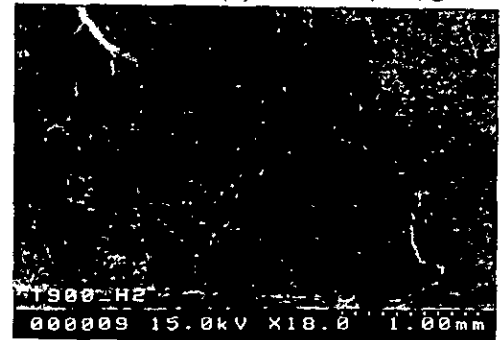


(a)



(b)

圖 5、T-250 試件於氣態氫環境中之破斷面 (a)固溶處理試件(b)H1100 時效處理試件



(a)



(b)

圖 6、T-250 試件於氣態氫環境中之破斷面 SEM 巨觀圖(a)H900 時效處理試件(b)雷射退火處理試件



圖 7、T-250 H900 時效處理缺口試件於氣態氫環境中之拉伸破斷面



(a)

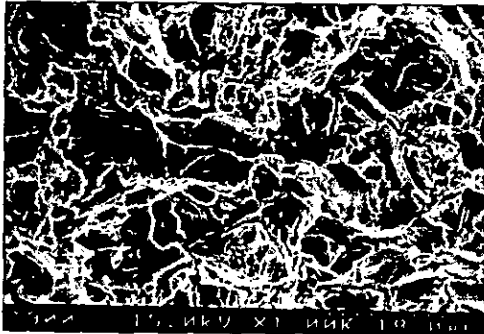
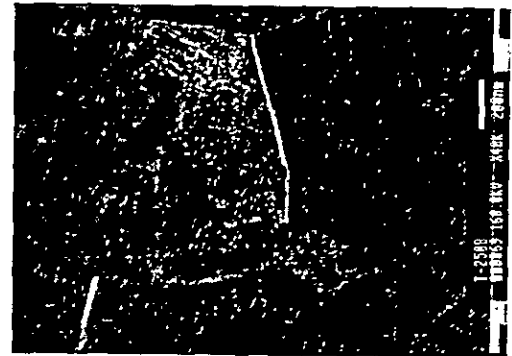


圖 8、H900 時效處理平板拉伸試件於氣態氫環境中之拉伸破斷面



(b)

圖 10、T-250 H900 時效試件之 TEM 圖(a)明視圖(b)暗視圖

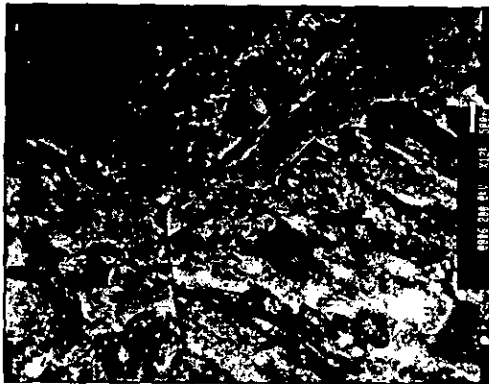


圖 9、T-250 固溶試件之 TEM 圖



圖 11、T-250 H1100 時效試件之 TEM 圖

表 1、T-250 麻時效鋼氫滲透結果

Condition	solution	Peak-aged	Over-aged
$D_{eff} (m^2/s)$	$5.24 \times 10^{-12}$	$1.23 \times 10^{-12}$	$0.28 \times 10^{-12}$
$J_{\infty} L$ (mole(H)/sx m)	$68.1 \times 10^{-11}$	$62.4 \times 10^{-11}$	$17.3 \times 10^{-11}$
$C_{app} (mole(H)/m^3)$	130	507	617