

S45C鋼種之棒鋼混晶改善對策

針對S45C鋼種，採取鋼材低溫軋延製程，以利產出均勻的細晶組織。

針對S45C鋼種，增加鋼材軋延速度並提高裁減率，使應變量增加，促進再結晶速率提升，因而細化晶粒。

效果確認與應用

針對有沃斯田鐵粗晶要求之鋼材(含1045SK GG、1038SK CG、1022SK CG)，經適當管制鋁、鉍及鈦之成分上限，以及控制良好的鋼材清淨度後，皆能避免鋼材混晶出現。

針對S45C鋼種之棒鋼，利用軋延能力較佳的軋機進行軋延，經採取鋼材低溫軋延製程，以及增加鋼材軋延速度並提高裁減率後，均可產出均勻的細晶組織，如圖11。

改善後，無論是有沃斯田鐵粗晶要求之中低碳鋼材(含1045SK GG、1038SK CG、1022SK CG)，或是以低溫軋延之S45C鋼種之棒鋼產品，品質良好，皆符

合扣件業者高硬化能(拉力)之螺絲(栓)要求，以及避震器零件之品質需求。

結論

本文介紹 γ 晶粒度，及其對鋼料的淬火性與機械性質等影響，並透過冶金理論探討，包括有沃斯田鐵粗晶要求之中低碳鋼材(含1045SK GG、1038SK CG、1022SK CG)，適當管制鋁、鉍及鈦之成分上限，以及控制良好之鋼材清淨度，以避免鋼材混晶，達成提升扣件(含螺絲、螺栓)高硬化能的目標。

S45C鋼種晶粒不均的主要原因為，鋼材長時間高溫加熱，導致碳、氮化合物固溶增加，沃斯田鐵晶粒成長而造成大小晶粒共存之混晶組織，經利用軋延能力較佳的軋機，採取鋼材低溫軋延，以及增加鋼材軋延速度並提高裁減率，促進再結晶速率提升而細化晶粒，因此已可穩定生產均勻的細晶組織，使棒鋼產品皆符合扣件業者後續加工螺絲(栓)及避震器零件之品質需求。

「不創新，就滅亡」。因此棒線軋延工廠，在新增軋機或設備改造時，必須事先規劃並充分準備，創造更大的鋼鐵價值才行，故建議在規範中提出「低加熱溫度與低溫軋延」之需求，期能有效控製棒鋼晶粒粗細不均或晶粒粗大之品質問題。在人無我有、人有我優的創新精神下，持續精進棒線產品品質，進而提升扣件成品的國際競爭力。 ■

扣件脆化之破斷及失效破壞 - 回火脆化及氫脆化

文 / 王維銘

1.前言

脆化是指材料延展性的損失，並使其易產生碎性。脆化亦通常為材料於任何不友善環境受應力狀況下，其機械性能損害的任何現象。各種不同的材料有不同的脆化機制。由於這些不同的機制，脆化表現在多種方式，從緩慢的裂紋增長到降低拉伸延展性及韌性。通常，週期性應力或使用環境會導致脆化。

脆化機制是一系列複雜的機制，無法完全被瞭解。這些機制可以藉由溫度、應力、材料組織的晶粒邊界或材料成份而造成驅動脆化機制。然而，藉由脆化過程的研究，可以採取預防措施來減輕其影響。有幾種方法可以研究這些機制。對於金屬脆化(metal embrittlement, ME)，脆化期間可以測量裂紋生長速度，研究這些機制。

扣件使用中或製造時應該最常見的脆化現象如下：

1. 扣件製造過程中，扣件材料在頭部成型過程、擠壓夾尾過程或螺紋輾牙加工過程中，對材料造成加工硬化現象，致使扣件材料硬化導致脆化；
2. 扣件熱處理過程，扣件熱處理後材料具有強度及脆性，但脆化缺乏韌性；
3. 表面處理製造過程中，對某些金屬及合金的表面對氫的吸收進入金屬及合金材料中，導致氫造成的氫脆化，例如：在電鍍陰極中發生的狀況；或
4. 應力腐蝕開裂(Stress corrosion cracking, SCC)，是扣件在環境中工作時暴露於水、腐蝕性作用劑或大氣中造成的脆性。

加工硬化，也稱為應變硬化，是藉由塑性變形增加金屬強度硬度的現象。這些過程稱為冷加工或冷成型過程。它們的特點是在低於其再結晶溫度(通常在環境溫度下)成型工件。溫度通常是在室溫。這種強化現象是由於差排(dislocation)在材料晶體結構內的產生及運動而造成的。這種塑性變形接續造成差排從低角度晶粒邊界增加差排的集中環繞為次晶粒。冷加工過程通常會導致更高的降伏強度，因為差排及次晶粒的數量增加，延展性降低，使扣件的材料脆化變脆。



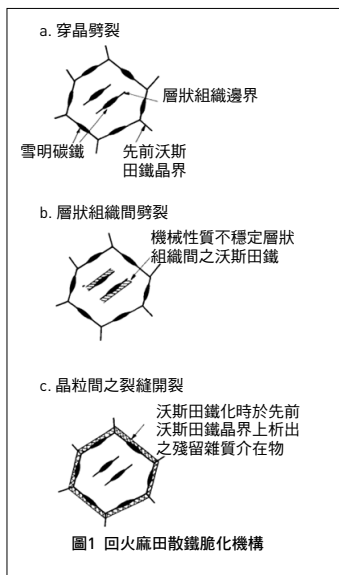


圖1 回火麻田散鐵脆化機構

參考資料:
Page.1051, Volume 9A, Metallurgical
Transactions A, August 1978

然而，加工硬化後材料的延展性降低。延展性是材料發生塑性變形的程度，即材料在斷裂前可塑性變形的程度。冷加工材料實際上是材料一種正常變脆的過程，是材料通過已經允許的塑性變形區的部分延伸。如果差排運動及塑性變形因差排堆積而受到足夠的阻礙，並且拉扯電子鍵結及彈性變形已經達到極限，則會出現第三種變形模式：斷裂。

熱處理過程(或熱處理)是工業製造、熱及金屬加工處理的一組過程集合，用於改變及調整扣件的物理及機械性質。熱處理包括使用加熱或冷卻，通常到某極端溫度，以達到預期的結果，如扣件硬化或軟化。熱處理技術包括退火、表面硬化、析出強化、回火、滲碳、正常化及淬火。在熱處理過程中，可能會出現堅硬、脆的晶體結構或極脆的區域。對大多數扣件的應用，都可能太脆而缺乏韌性。如果缺乏韌性，在扣件使用時應該會發現脆化造成扣件的破裂及斷裂。

吸附性脆化是由潤濕環境引起的脆化狀況，類似氫氣的吸附，導致材料脆化失效的狀態，在其破斷面型態可明顯的呈現。應力腐蝕開裂(Stress corrosion cracking, SCC)係依賴於腐蝕性環境及拉伸應力的存在(不是壓縮應力)而產生的脆化失效。例如，扣件硫化應力腐蝕開裂是硫化氫腐蝕環境吸收及拉伸應力一起共同存在時，造成扣件脆化的一種典型的應力腐蝕現象。

大多數脆化機制都可能導致晶粒間(intergranular)破壞或穿晶(transgranular)破壞的斷裂。它在扣件上存在相同的脆化機制。對於扣件的脆化，只有扣件材料、應力及溫度的某些組合才容易受到脆化影響。這與應力腐蝕開裂形成鮮明對比，在環境敏感性的情況下，幾乎任何金屬都容易受到應力腐蝕開裂脆化影響。

除了加工硬化以外，扣件的脆化破裂及斷裂應聚焦於加工硬化以外的三個常見脆化主題，例如：扣件回火脆性(Temper Embrittlement, TE)、氫脆性(Hydrogen embrittlement, HE)及扣件的應力腐蝕開裂(Stress corrosion cracking, SCC)。

檢查及測試回火脆性及氫脆性敏感性，是扣件在製造後及在安裝應用使用前應執行的檢查測試項目。扣件的應力腐蝕開裂(Stress corrosion cracking, SCC)則會經常是當扣件在某些環境氣氛條件及應力情況下使用一段時間時被發現。

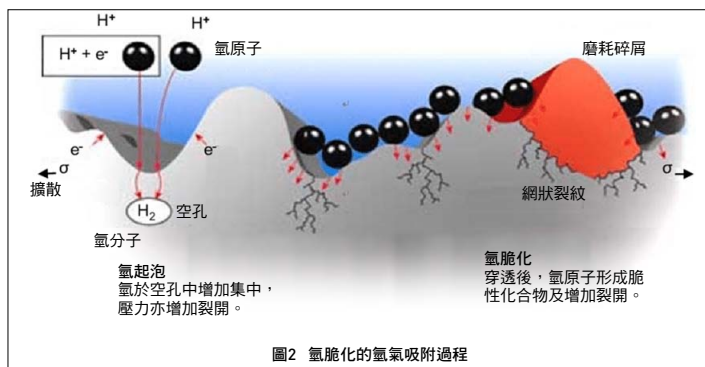


圖2 氫脆化的氫氣吸附過程

參考資料:
www.researchgate.net/figure/Schematic-view-of-hydrogen-embrittlement-process-1_fig1_305926666

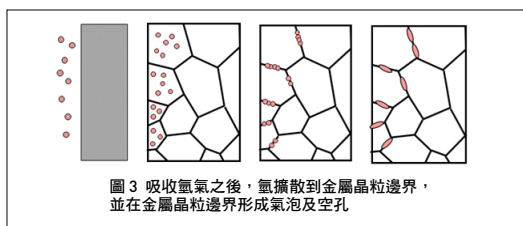


圖3 吸收氫氣之後，氫擴散到金屬晶粒邊界，並在金屬晶粒邊界形成氣泡及空孔

參考資料:
<https://www.imetllc.com/training-article/hydrogen-embrittlement-steel/>

2.回火脆化

回火脆性(Temper Embrittlement, TE)發生在扣件鋼材合金含有某些不恰當的雜質元素，例如：砷、磷及錫。如果這些扣件鋼材合金在臨界溫度範圍內保持一段時間，則不恰當的雜質元素可以偏析到晶粒邊界。回火脆性伴隨時間因素，隨著更多的雜質在晶粒邊界上積聚，扣件鋼材合金晶粒邊界自然變得更加脆弱。回火脆性溫度敏感性的溫度範圍及保溫脆化時間在不同合金之間會有所不同，每個不同鋼種有自己的臨界溫度範圍，扣件回火應予以避免。

扣件鋼材合金在較長時間內通過脆性臨界溫度範圍時，例如：在回火及/或緩慢冷卻期間，都可能發生回火脆性。要降低回火脆性，應確保在臨界溫度範圍之外進行操作。這將確保不恰當的雜質元素沒有時間或能量偏析到晶粒邊界上。

低合金鋼扣件對淬火回火相關的微結構及性質變化的研究與回火麻田散鐵脆化 (tempered martensite embrittlement, TME) 現象相關。在一些低合金含量的扣件鋼材，在260至340°C (500至644°F) 範圍內的回火會導致延展性降低及脆性增加範圍，皆被稱為「回火麻田散鐵脆化」(tempered martensite embrittlement, TME)。在回火過程中，這種脆性與回火時雪明碳鐵(cementite)在層狀組織間析出(interlath precipitation)，後續在層狀組織膜上殘留沃斯田鐵受負荷時機械性質不穩定同時出現(參見圖1)。在大約 600°C時 (1,112 °F)，扣件鋼材在熱處理過程中可能會遇到另一階段的脆化，如果鋼在回火脆性溫度範圍內保持時間過長，則會出現此階段。當扣件鋼材加熱超過此溫度時，通常不會長時間保持保溫，並快速冷卻以避免回火脆性。



3. 扣件氫脆化破斷及失效破壞

氫脆性是金屬扣件由於金屬吸收氫原子或分子而延展性降低及負荷承載能力降低的狀況。氫脆化的結果是部件在應力小於金屬扣件降伏強度時的破裂和斷裂。

金屬扣件在地球表面正常空氣大氣中吸收氫的可能性很小，因為氫是最輕的元素，原子或分子氫在正常空氣大氣中僅存在於約500ppb的體積百分比或36ppb的重量百分比。

扣件製造過程中有可能吸收氫氣的過程包括酸洗及電鍍。在扣件電鍍、熱鍍鋅或表面清潔之前，氫氣存在於酸洗的酸浴中。

在電鍍過程中，在被鍍製塗覆的扣件表面產生氫氣。酸洗的酸浴處理用於去除鋼扣件表面的銹氧化物層及銹，電鍍鋅通常將鋅電著沉積在用於鋼製螺帽、螺絲及其他扣件上，用於扣件鋼材的電位腐蝕防護。其他種類的電鍍用鍍層有不同的應用及防護。

然而即使在室溫下，氫也能藉由擴散進入扣件鋼材中。這可能發生在各種扣件製造及組裝操作或操作使用期間 - 金屬與原子或分子氫接觸的任何地方。

如果扣件鋼材暴露於酸、富氫環境或氫化物化學品時，扣件鋼材的氫氣吸附，則元件在使用時也會發生氫氣吸附。圖2顯示了氫脆化的氫氣吸附過程。

扣件的金属材料吸收氫氣之後，脆化過程伴隨而來。在室溫或指定溫度範圍內，氫原子可以被碳鋼合金或扣件的金属合金吸收。吸收的氫可以作為原子或分子形式存在。如果有足夠的時間，氫擴散到金属晶粒邊界，並在金属晶粒邊界形成氣泡及空孔。這些氣泡及空孔對金属晶粒施加壓力。壓力可以增加至使金属延展性及強度降低的程度。(參見圖3)

氫脆性(HE)也被稱為氫輔助開裂(HAC)及氫誘發開裂(HIC)，實務描述了暴露於氫後進行脆化金属的特性。這是一個複雜的過程，由於導致脆化各種機制的多樣性及複雜性，也無法完全被了解。因此，已被提出報告解釋脆化的機制包括形成脆性水合物、產生空孔(voids)可能導致材料中氣泡(bubbles)及在材料中壓力的積聚，以及使材料去除內聚結合力的增強(enhanced decohesion)或使其局部塑性化，從而有助於裂縫的傳播。

多種氫脆化性的機制報告已經被提出，包含：

(1) 內部壓力(Internal pressure) :

吸附的氫，重新結合形成氫分子，產生來自金属內部的壓力。這種壓力可以增加至某種程度後，金属延展性、韌性和拉伸強度降低，達到開裂點後，裂紋開裂成裂縫。(氫誘發開裂或HIC)

(2) 金属水合物形成(Metal hydride formation) :

與材料母體形成脆性水合物，使裂紋以脆性的方式傳播。

(3) 相變化(Phase transformation) :

當氫存在時，某些材料會發生相變化。

(4) 氫增強的去除內聚結合力(Hydrogen enhanced decohesion) :

氫增強的去除內聚結合力(HEDE)，使母材料其中物質原子鍵結內聚結合的強度降低。(參見圖4)

(5) 氫增強的局部塑性化(Hydrogen enhanced localised plasticity) :

氫增強的局部塑性化(HELP)是增強差排的產生和運動，導致局部塑性化的過程，例如，在裂縫的尖端是以材料較少變形地方式增加裂紋傳播，出現脆性破裂外觀型態。許多實驗證實，當分子氫分離並吸收到預置應變的材料中時，固定差排開始移動。(參見圖4)

(6) 氫增強的空位形成(Hydrogen enhanced vacancy formation):

在氫的存在下可以增加材料晶格中的空位(vacancy)，但由於空位不能輕易消除，這項提出的報告，與除氫(將氫去除)降低氫脆性的觀察結果不太一致。(參見圖4)

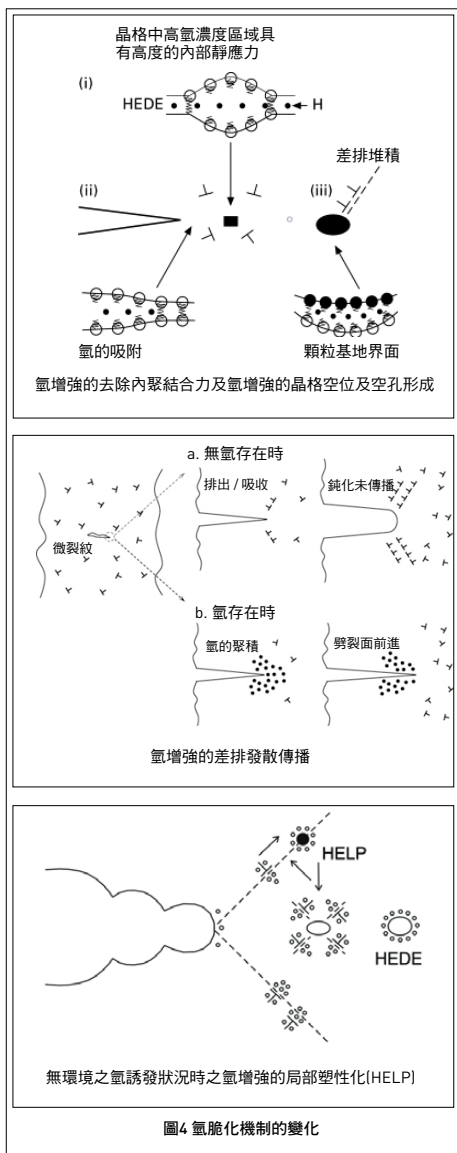


圖4 氫脆化機制的變化

參考資料:
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/decohesion>
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-three-hydrogen-embrittlement-mechanisms-Hydrogen-Enhanced_fig1_325086541

(7) 氫增強的差排發散傳播(Hydrogen enhanced dislocation emission):

氫增強的差排發散傳播提出的報告為氫被吸附到表面，並允許差排在較低的應力水準上產生，且增加裂縫尖端的局部塑性化水準，而使其裂縫能夠更自由地傳播。(參見圖 4)

氫脆化有許多來源，但是根據氫引入金屬的來源，可以分為兩類：內部氫脆性 (Internal Hydrogen Embrittlement, IHE) 及環境氫脆性 (Environmental Hydrogen Embrittlement, EHE) 或所謂的外部氫脆性 (External Hydrogen Embrittlement, EHE)。必須滿足三個條件因素的充分滿足及重疊數量的滿足，才會造成對於氫誘發開裂 (HIC) 的失效破壞。應力及氫是扮演觸發脆化反應引起物的起動角色，而物質對氫敏感性是氫脆化(HE)發生的基本要求，因此為根本原因相連結。(參見圖 5)

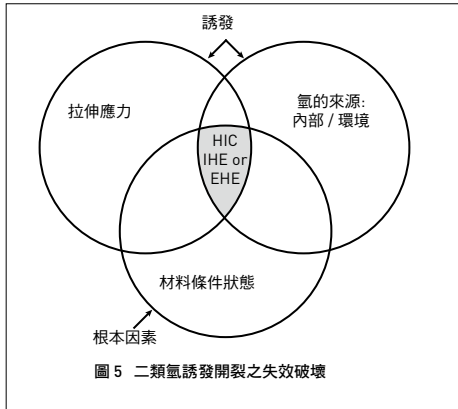


圖 5 二類氫誘發開裂之失效破壞

參考資料:
<https://royalsocietypublishing.org/doi/ful/10.1098/rsta.2016.0407>

第一類是源自於先前既有存在的氫，從金屬扣件創造生產時已經存在的。內部氫脆化的案例包括：鑄造、滲碳、表面清潔、酸洗、電鍍、電化學加工、焊接、軋軋成型及熱處理等製造過程 (圖6)。陰極腐蝕反應在鋼表面形成的氫氣會擴散到扣件鋼鐵材料中，造成脆性脆化，如果該區域受到拉伸應力的影響，則可能導致開裂(圖7)。

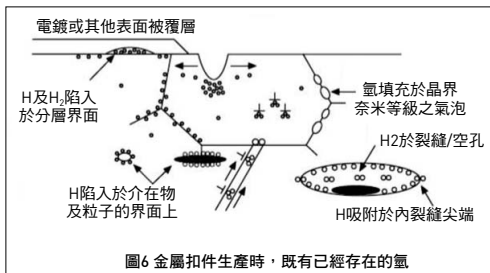


圖6 金屬扣件生產時，既有已經存在的氫

參考資料:
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/lattice-site>

可透過多種方法進行預防內部氫脆性 (IHE)，所有這些方法都側重於盡量減少金屬及氫之間的接觸，尤其是在製造過程中及在水中的電解。例如：酸洗等處理常造成脆化的現象需加以避免，與硫及磷酸鹽等元素增加的接觸也應避免。使用適當的電鍍溶液及程序也有助於防止IHE。如果扣件尚未開始破裂或尚未於使用中施加應力，氫脆性可以藉由去除氫氣來源，使扣件內的氫氣透過熱處理逆擴散，而避開氫脆化。這種除去脆化過程，稱為"烘烤"，用於克服電鍍方法時已將氫氣引入電鍍扣件的弱點，但並不總是完全有效的，因為烘烤必須達到足夠的烘烤時間及烘烤溫度。ASTM F1624 標準，可用於快速識別最短的烘烤時間 (藉由使用實驗設計進行測試，可以使用相對較少的樣品數量來精確定位此值)。

事實上，在無外部氫氣源引入或引入環境因素時，標準測試方法應視為防止及查證氫脆化控制的程序，用於評定內部氫脆性 (IHE) 的評級基準。它可以採用用來識別由IHE或EHE引起的氫引起開裂 (HIC) 的一種適當的方法。標準測試方法經常在正常的環境空氣環境中進行。在界定確定有或無應力腐蝕開裂現象時，標準測試方法經常成為鑑別有或無外部環境因素引入時的基線。

大多數的氫脆化分析方法都涉及評估生產時所造成的內部氫氣影響。ASTM F1940規定的標準測試方法標準，是用於生產過程控制、驗證及預防扣件在電鍍或表面處理鍍層氫脆化的評定方法。雖然ASTM F1940標準的標題現在明確包含扣件這個產品詞彙，但ASTM F1940最初不是用於預防扣件在電鍍或表面處理鍍層氫脆化目的。ASTM F1940係基於ASTM F1624標準方法，與ASTM F519標準類似，但具有不同的基礎半徑及應力集中因子。當試樣具有75%淨斷裂強度時的臨界限度開裂的門檻值時，電鍍鍍浴被認為是"無脆化性的"。

第二類是源自於從外部環境中引入的氫。氫誘發的開裂(HIC)破壞是因外部引入的氫氣誘發，而不是扣件中預先既已存在的氫氣。環境誘發氫脆化的例子包括暴露於環境中或誤用各種保護措施的一般腐蝕。應力及腐蝕的綜合作用引起特殊類型的破壞，例如：氯化物SCC (Stress Corrosion Cracking應力腐蝕開裂)、硫化物SCC、聚硫酸SCC等。EHE涉及氫從外部來源的入侵，如富氫分子或氫離子的環境。應力腐蝕開裂是EHE的一類案例。EHE 也是應力腐蝕開裂的一類案例。■

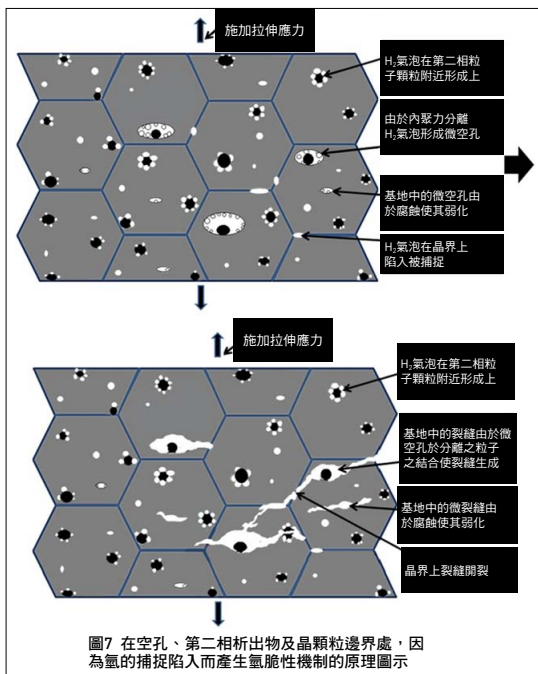


圖7 在空孔、第二相析出物及晶類邊界處，因為氫的捕捉陷入而產生氫脆性機制的原理圖示

參考資料:
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-mechanism-of-hydrogen-embrittlement-that-results-from-H_fig15_335650001

