

利用真空燒結、熱均壓、深冷及熱處理等製程製備添加 x 碳化鋯和 $(x-y)$ 碳化鋯- y 碳化鈦粉末之 V4 Extra 工具鋼複合材料之性質研究

Evaluation of the properties of Vanadis 4 Extra tool steel composites adding x ZrC and $(x-y)$ ZrC- y TiC powders through vacuum sintering, HIP, sub-zero and heat treatments

張世賢^{1*}、黃冠倫¹、張惠筑¹、黃國聰²

¹ 國立臺北科技大學材料科學與工程研究所

² 國立岡山高級農工職業學校汽車科

*E-mail: changsh@ntut.edu.tw

摘要

Vanadis 4 Extra 合金鋼(又稱為 V4 Extra)擁有良好的延展性、加工性以及尺寸穩定性，被廣泛應用於切削刀具和模具製造工業。本研究分別在 V4 Extra 工具鋼中添加 1、3 和 5 wt% 的 ZrC 粉末，以及 3 wt% 的 ZrC-TiC 粉末，並於 1250~1350°C 進行真空燒結，持溫 1 小時。接著選取最佳參數進行淬火、深冷及回火熱處理。實驗結果顯示，添加 3 wt% ZrC 之試片在 1325°C 並且持溫一小時下燒結，擁有較優越的機械性質，其視孔隙率為 0.08%，橫向破裂強度達 1616 MPa 及硬度 82.1 HRA。此外，添加 1.8 wt% ZrC-1.2 wt% TiC 之試片，在 1350°C 真空燒結下，視孔隙率降低為 0.02%，橫向破裂強度明顯提高達 1872 MPa 及硬度 82.5 HRA。後續熱處理及深冷處理後，添加 3 wt% ZrC 之試片其橫向破裂強度有些微的下降，分別為 1436 MPa 與 1598 MPa；添加 1.8 wt% ZrC-1.2 wt% TiC 之試片，其橫向破裂強度在深冷處理後有明顯的上升，可以達到 2007 MPa，而熱均壓處理後增加到 2010 MPa，但添加 ZrC 及 ZrC-TiC 熱處理及深冷處理後，其硬度值則並無太大差異，而熱均壓處理後增加到 83.4 HRA。

關鍵詞： Vanadis 4 Extra 工具鋼、碳化鋯-碳化鈦、真空燒結、深冷、熱均壓

Abstract

Vanadis 4 Extra alloy steel (also known as V4 Extra) widely used in cutting tool and mold making industry due to its high ductility, machinability and dimensional stability. In this study, different ratios of ZrC (1, 3 and 5 wt%) and 3 wt% ZrC-TiC powders were added to V4 Extra powders, respectively. The specimens were sintered from 1250°C to 1350°C by vacuum sintering for 1 h. Furthermore, a series of heat-treatments (quenching followed by tempering) was performed. The experimental results showed that good mechanical properties were obtained by the addition of 3 wt% ZrC powders sintered at 1325°C for 1 h. Meanwhile, the apparent porosity was 0.08% and the TRS and hardness reached 1616 MPa and 82.1 HRA, respectively. Additionally, the optimal sintering temperature for the addition of 1.8 wt% ZrC-1.2 wt% TiC powders was 1350°C. It also revealed that the apparent porosity was 0.02%, and that a TRS value of 1872 MPa and a hardness value of 82.5 HRA were obtained. Moreover, the TRS value slightly decreased to 1436.2 and 1598 MPa by the addition of 3 wt% ZrC powders after heat-treatment and sub-zero treatments, respectively. The TRS value was obviously enhanced to 2007.1 and 2010 MPa by the addition of 1.8 wt% ZrC-1.2 wt% TiC powders after heat treatment plus sub-zero treatments and HIP treatment, respectively. There was no significant change in the hardness value by adding ZrC and ZrC-TiC powders after heat treatment and sub-zero treatments. However, the hardness value obviously increased to 83.4 HRA after HIP treatments.

Keywords: V4 Extra Tool Steel, ZrC-TiC, Vacuum Sintering, Sub-zero, HIP

1. 前言

鋼鐵材料所製造的各種刀具和模具，均須具備耐磨耗性和韌性，因此可以在高碳鋼中加入適量之 W、Cr、Ni、V、Mo 以及 Mn 等合金元素，以獲得不同性質之合金工具鋼，這些合金元素會生成特殊碳化物，增加其耐磨性[1]。金屬基複合材料(Metal Matrix Composites, MMCs)乃在金屬基相中加入一定比例的短纖維或顆粒等陶瓷增強相，並經各種製程技術得到之複合材料，這種材料具有高彈性模數和高比強度，並且還擁有良好的導熱、導電性以及高溫穩定性等特性[2]。根據研究指出，添加碳化物至金屬材料中，可以有效地阻止裂縫在基相快速擴展，明顯地增加材料之強度[3]。常見且較為穩定之碳化物有 VC、TaC、NbC、ZrC、WC 及 TiC 等等，本研究選擇了 ZrC 以及 TiC，並分別以 ZrC 和 ZrC-TiC 兩種方式添加至高合金工具鋼中，並探討其機械性質之改善。

Vanadis 4 Extra (亦稱為 V4 Extra)是一種含有高含量鉻、鎢及鈮元素之粉末冶金工具鋼，其特色為擁有高硬度和優異的耐磨性，同時還能保持一定的韌性。V4 Extra 之高硬度來自於析出在組織內的 MC 以及 M_7C_3 型碳化物[4, 5]。本實驗期望通過添加 ZrC 以及 ZrC-TiC 兩種不同的碳化物，並改變不同燒結溫度參數以及碳化物添加量，達到抑制晶粒成長以及散佈強化的效果，藉此提升工具鋼之機械性質，延長工件使用壽命，以達到降低生產成本之目的。

本實驗以 Vanadis 4 Extra 工具鋼粉末為母材，首先添加 1、3 和 5 wt% ZrC 粉末作為強化相，以獲得最佳之 ZrC 添加量和燒結溫度參數，其次，添加(3-x)ZrC-xTiC (x=0.9、1.2 和 1.5 wt%)進行燒結，利用金屬基複合材料的特點來提升 Vanadis 4 Extra 工具鋼之機械性質。本研究是利用真空燒結的方式，後續期望使工具鋼內部之析出物能有固溶再析出的現象，因此選擇擁有最佳參數之試片進行熱處理(淬火及回火)、深冷處理及熱均壓，並且比較其微觀組織與機械性質之改善，探討熱處理、深冷處理及熱均壓對其性質是否有正向的影響。

2. 實驗方法

本實驗之金屬基複合材料是利用粉末冶金法於 V4 Extra 工具鋼添加 ZrC 以及 ZrC-TiC 微粉製備而成，並探討添加量的變化對其顯微結構與機械性質的影響；後續再針對最佳參數試片，施以熱處理、深冷處理和熱均壓並比較各項性質之改善程度。

2.1 原始粉末

本實驗使用 V4 Extra 粉末，是以氣噴法製造而得的球形預合金粉末，平均粒徑約 54.3 μm ，將粉末經 325 mesh (45 μm)過篩至 29.5 μm ，並添加 ZrC (12.4 μm)與 TiC (0.5 μm)，ZrC 與 TiC 微粉皆具不規則形狀的外觀，分別以添加 1 wt%、3 wt%和 5 wt%之配比進行實驗探討，不同的合金粉末分別以 Z1、Z3 和 Z5、Z2.1T0.9、Z1.8T1.2 和 Z1.5T1.5 表示。

2.2 真空燒結

本實驗採用 Vac-Long 之真空燒結爐進行燒結製程，升溫速率固定為 10°C/min，脫蠟溫度為 600°C，此後繼續升至設定之燒結溫度(1250~1350°C)，燒結時爐內真空度保持在 1.33×10^{-3} Pa，持溫 1 小時後開始降溫，降溫速率固定為 20°C·min⁻¹，並通入氬氣以幫助冷卻。

2.3 真空熱處理

真空燒結後，將試片進行熱處理，淬火部分採用商用德國 Schmetz 真空熱處理爐，淬火處理在 1020°C 持溫 100 分鐘後，以 N₂ 作為冷卻氣體，接著使用 ASSAB 公司超深冷處理爐，使用液態氮冷卻至 -150°C 持溫一小時後，緩慢冷卻至室溫，最後回火 520°C 持溫 180 分鐘，並連續 3 次。

2.4 熱均壓(HIP)處理

本實驗採用美國 Flow Autoclave, Inc. 公司所生產之熱均壓(HIP)處理，使用添加碳化物的最佳燒結燒結試片進行後處理，處理之溫度條件為 1250°C，100 min，而使用壓力為 125 MPa。

2.5 性質分析

首先將各個溫度燒結後的試片進行體積收縮率、視孔隙率、橫向破裂強度(TRS)、硬度(HRA)與微觀組織觀察等分析，觀察 ZrC 及 ZrC-TiC 兩種微粉各別以不同添加量對 V4 Extra 工具鋼性質之影響。後續將根據上述分析選定最佳的燒結參數，接著施以淬火、深冷及回火的熱處理和熱均壓，探討熱處理和熱均壓對其微觀結構的影響與機械性質的改善。

3. 結果與討論

3.1 V4 Extra 與碳化物之球磨粉末

本實驗中添加不同碳化物(ZrC 及 ZrC-TiC)，球磨過後的各別影像如圖 1(a)及 1(b)所示，可以發現原始之 V4 Extra 粉末與添加之碳化物已明顯的發生機械鎖合之效應，之後進行燒結時碳化物能夠分佈的較為均勻，以避免大量碳化物團聚發生，而影響到其機械性質之表現。

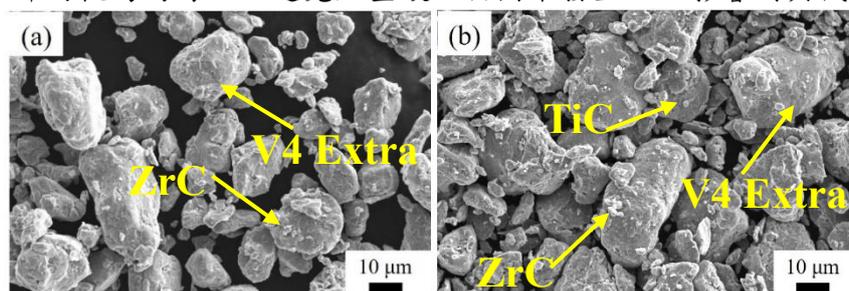


圖 1 機械球磨後之粉末形貌(a) V4 Extra-ZrC, (b) V4 Extra-ZrC-TiC

3.2 不同溫度下燒結對 V4 Extra-ZrC 其性質之影響

本研究首先添加不同配比之 ZrC，燒結溫度為 1250~1325°C 探討對 V4 Extra 工具鋼的機械性質及顯微組織之影響，並以 Z1、Z3 和 Z5 分別代表 V4 Extra 中添加了 1、3 和 5 wt% ZrC。

3.2.1 V4 Extra-ZrC 燒結後試片之視孔隙率及晶粒尺寸分析

視孔隙率的部分，其結果如圖 2(a)所示，各種碳化物的添加量在 1250°C 燒結後之視孔隙率依然相當高，表示其溫度還不足以使粉末與粉末之間的原子快速擴散，其中 Z5 的孔隙率高達 20.45%。當溫度來到 1325°C 時，Z1 及 Z3 其視孔隙率分別為 0.07%和 0.08%，但 Z1 在 1300°C 燒結後，試片之視孔隙率即下降至 0.09%。Z3 的最佳燒結溫度參數是在 1325°C，視孔隙率下降至最低(0.08%)；Z5 雖然在 1300°C 時孔隙率還相對地高，但是提升至 1325°C 會造成試片熔融崩塌，因此判斷 ZrC 在 V4 Extra 中的添加量不可太多。

圖 2(b)比較晶粒尺寸的差異，所獲得的結論是隨著燒結溫度的提升，無論何種 ZrC 添加量皆會發生晶粒成長，不過在相同溫度條件下，隨著 ZrC 添加量增加其晶粒尺寸有減少的趨勢，達到細晶強化的效果。Z3 從 1250°C 到 1325°C 燒結後的平均晶粒尺寸，其晶粒成長也只有從 6.2 μm 增加到 23.7 μm，與 1250°C 燒結後的 V4 Extra 平均晶粒尺寸相差無幾，能夠達到相對低的視孔隙率，推論在 1325°C 燒結溫度下之 Z3 試片會擁有最佳的機械性質。

3.2.2 V4 Extra-ZrC 燒結試片之機械性質比較

如圖 3(a)所示，可以發現在 1250°C 時，三種不同 ZrC 添加量之試片與 V4 Extra 硬度值(76.0 HRA)相比，其硬度值皆明顯低於 V4 Extra，主要是在此燒結溫度下添加 ZrC 之試片體積收縮不明顯，其內部仍然存在許多孔洞，使得硬度值非常地低。再繼續提高燒結溫度至 1275°C 時添加 ZrC 之試片其硬度值大幅提升，其中 Z1 試片之硬度 81.8 HRA 已經高於 V4 Extra 的 80.0 HRA，再提高燒結溫度則會導致硬度值略為下降，因緻密度在 1275°C 後沒有明顯地降低但是晶粒尺寸大幅地成長，造成機械性質下降，確定 Z1 的最佳燒結參數在 1275°C；Z3 的部分雖然晶粒尺寸在 1325°C 燒結時，平均晶粒尺寸相對較大(23.7 μm)，但是緻密度從 1300°C 至 1325°C 時也有明顯地提升，所以硬度值在 1325°C 時達到 82.1 HRA。

橫向破裂強度如圖 3(b)所示，發現 Z3 在 1325°C 燒結後擁有最高的橫向破裂強度 1616 MPa，根據前述分析可得知，在此配比以及溫度參數下試片擁有相對較低的視孔隙率，以及較均勻分佈的添加碳化物 ZrC 和析出碳化物 VC，且析出之 VC 的尺寸也相較於 Z5 的析出 VC 小，這些都是能夠提升 V4 Extra 機械性質的主要因素。此外觀察到 Z1 在 1275°C 時擁有同配比的最高橫向破裂強度，隨著燒結溫度提高至 1325°C 漸漸地下降，1325°C 燒結後的橫向破裂強度只達到了 1227 MPa，相較於 V4 Extra 在 1250°C 燒結後的強度並沒有上升太多。

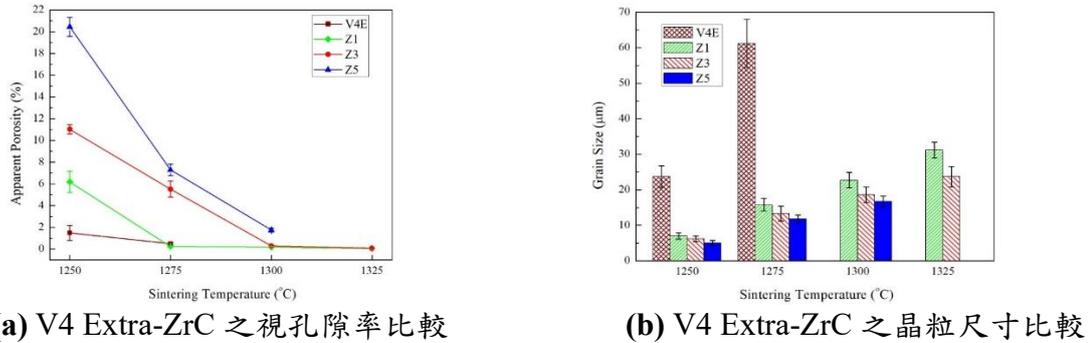


圖 2 V4 Extra-ZrC 於不同燒結溫度之(a)視孔隙率及(b)晶粒尺寸比較

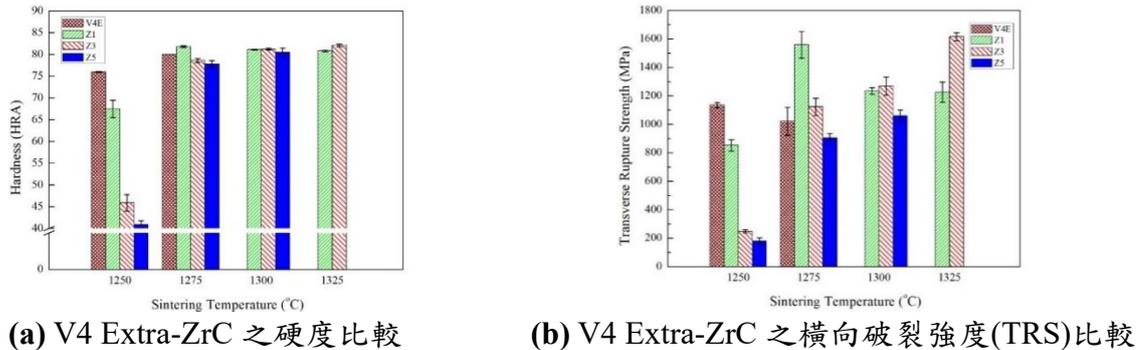


圖 3 V4 Extra-ZrC 於不同燒結溫度之(a)硬度及(b)橫向破裂強度(TRS)之比較

綜合上述多項機械性質數據顯示，本實驗可推斷在燒結溫度 1325°C 下之 Z3 試片，在機械性質方面，擁有最佳之橫向破裂強度 1616 MPa，硬度為 82.1 HRA，並且達到最佳之緻密化程度，視孔隙率僅為 0.08%、體積收縮率達到 35.03%。因此會挑選此參數之試片進行後續熱處理之製程，包含淬火、回火及深冷處理，同時進一步比較熱處理後試片之性質差異。

3.3 不同燒結溫度及 ZrC-TiC 配比對 V4 Extra 性質之影響

此階段之實驗是為了改善添加 ZrC 後緻密化程度不足的情況，文獻中提到將 TiC 加入含有 Mo 和 Cr 之合金鋼，可增加 TiC 與 Fe 燒結後的緻密性[6]，故本階段實驗將再延續前段實驗中最佳參數之添加 3 wt% ZrC 的 V4 Extra 工具鋼，以固定添加 3 wt% 碳化物，並改變 ZrC 和 TiC 的比例，分別以 2.1 wt% ZrC-0.9 wt% TiC、1.8 wt% ZrC-0.9 wt% TiC 和 1.5 wt% ZrC-1.5 wt% TiC 添加入 V4 Extra 中，並分別以 Z2.1T0.9、Z1.8T1.2 以及 Z1.5T1.5 表示其試片。

3.3.1 V4 Extra-ZrC-TiC 燒結後試片之視孔隙率及晶粒尺寸分析

視孔隙率的分析，如圖 4(a)所示，可以發現 Z1.8T1.2 和 Z1.5T1.5 在 1275°C 燒結後的開放孔洞還是佔了超過試片總體積的 1%，但是相較於 Z3 試片在 1275°C 的視孔隙率 5.52%，明顯地下降了，而 Z1.5T1.5 在此時的視孔隙率也已下降至 0.35%，由此可見添加 TiC 對 V4 Extra 粉末燒結的緻密化過程有很大的幫助，彌補了因添加高溫穩定的 ZrC 而阻礙了粉末之間擴散，同時也解決了先前燒結後的試片內部殘存許多孔洞的問題[7]。

利用參照 ASTM E112 之軟體 FOG V1.6 計算 V4 Extra-ZrC-TiC 不同配比，以及不同燒結

溫度之晶粒尺寸，如圖 4(b)所示，可以發現無論任何碳化物添加量在燒結溫度 1275°C 至 1325°C 之間，其晶粒尺寸成長的幅度並不大(Z2.1T0.9 為 16.0 μm 增加至 19.7 μm；Z1.8T1.2 為 14.2 μm 增加至 18.1 μm；Z1.5T1.5 為 13.3 μm 增加至 17.1 μm)，表示在此溫度範圍內當作晶粒抑制劑添加之 ZrC，以及作為促進液相燒結，並固溶入 MC 型碳化物的 TiC，對控制晶粒成長的效果相當優異[7, 8]。



(a) V4 Extra-ZrC-TiC 之視孔隙率比較 (b) V4 Extra-ZrC-TiC 之晶粒尺寸比較

圖 4 V4 Extra-ZrC-TiC 不同燒結溫度之(a)視孔隙率及(b)之晶粒尺寸之

3.3.2 V4 Extra-ZrC-TiC 燒結試片之機械性質比較

根據 ASTM B294 之規範測量 Z2.1T0.9、Z1.8T1.2 以及 Z1.5T1.5 之硬度值 HRA，其分析結果如圖 5(a)所示，可以發現 1275°C 燒結後的添加碳化物試片之硬度皆有微幅大於 V4 Extra，將溫度上升至 1325°C 後，Z1.5T1.5 達到了 83.4 HRA 的最高值，由於添加較多的 TiC 可以降低工具鋼的共晶溫度，因此 Z1.5T1.5 可以較 Z2.1T0.9 和 Z1.8T1.2 生成較多的液相，緻密化程度以及抑制晶粒成長的效果都相對的良好，根據 Hall-Petch Equation 可以得知，其硬度及強度都會高於同溫度燒結後的 Z2.1T0.9 與 Z1.8T1.2。

橫向破裂強度如圖 5(b)所示，在 1275°C 時 V4 Extra-ZrC-TiC 其橫向破裂強度皆明顯比 V4 Extra 高出許多，可以發現 Z2.1T0.9 與 Z1.8T1.2 相較於 Z1.5T1.5 從 1275°C 至 1325°C 的橫向破裂強度的上升幅度不明顯，而在 1350°C 燒結後的試片，其強度有大幅地上升(Z2.1T0.9 為 1674 MPa；Z1.8T1.2 為 1872 MPa)，但是此時的 Z2.1T0.9 在燒結過程中有晶粒快速地成長 (1350°C)，其橫向破裂強度略為下降。



(a) V4 Extra-ZrC-TiC 之硬度比較 (b) V4 Extra-ZrC-TiC 之橫向破裂強度(TRS)比較

圖 5 V4 Extra-ZrC-TiC 於不同燒結溫度之(a)硬度及(b)橫向破裂強度(TRS)之比較

本階段實驗結果發現，在機械性質分析方面，擁有較好表現的試片為 1350°C 燒結的 Z1.8T1.2，其硬度值可以達到 82.5 HRA，而橫向破裂強度則為 1872 MPa，故選其作為最佳參數進行下階段的熱處理製程，探討其經過淬火、深冷及回火處理後各項性質之改變。

3.4 熱處理對不同碳化物 ZrC 及 ZrC-TiC 添加於 V4 Extra 性質之影響

前述實驗中，V4 Extra 在添加不同配比的 ZrC 和 ZrC-TiC 燒結後，挑選出了擁有最佳機械性質的試片，分別為添加了在 1325°C 燒結之 3 wt% ZrC (Z3) 試片以及於 1350°C 燒結後的 1.8 wt% ZrC-1.2 wt% TiC (Z1.8T1.2) 試片，進行後續的熱處理製程並探討對其性質之影響。

熱處理則分為兩個部分，第一部分先進行淬火，接著馬上施以回火處理，後續簡稱為 HT；第二部分則是進行淬火處理之後，接著深冷處理，最後再進行回火完成此部分製程，後續簡稱為 SZ。熱處理製程中，為方便表示不同配比之試片經過何種熱處理參數，將以 HT-Z3 和 SZ-Z3 分別代表 Z3 經淬火-回火熱處理(HT)，以及淬火-深冷-回火處理(SZ)之試片；而 HT-Z1.8T1.2 和 SZ-Z1.8T1.2 分別代表 Z1.8T1.2 經淬火-回火熱處理，以及淬火-深冷-回火處理之試片。

3.4.1 熱處理後添加 ZrC 及 ZrC-TiC 試片之 XRD 分析

圖 6 為 HT-Z3 和 SZ-Z3 的繞射圖譜，HT-Z3 可以清楚地看見除了添加的 ZrC、 α' -Fe 麻田散鐵和析出的 VC 繞射峰之外，還有少許的殘留沃斯田鐵 γ -Fe 峰值，但是在經過深冷處理後 XRD 中，SZ-Z3 試片並沒有發現沃斯田鐵的繞射峰，表示深冷處理的確能夠將 Z3 燒結後所殘餘的沃斯田鐵完全相轉成麻田散鐵，解決淬火-回火後仍然有微量的沃斯田鐵存在之問題。

HT-Z1.8T1.2 與 SZ-Z1.8T1.2 試片經 XRD 分析後所得到的繞射圖譜，如圖 7 所示，兩種製程處理後的試片主相依舊是麻田散鐵，其餘還有添加的 ZrC，以及因添加 TiC 發生固溶現象，而有明顯偏移的 VC 峰值。由此圖可以發現在 HT-Z1.8T1.2 之試片中，相較於 HT-Z3 試片，其沃斯田鐵繞射峰值相對地低，而另外進行深冷處理的 SZ-Z1.8T1.2 試片，其沃斯田鐵峰幾乎消失，表示殘留沃斯田鐵能夠更有效地相轉成麻田散鐵[8]。

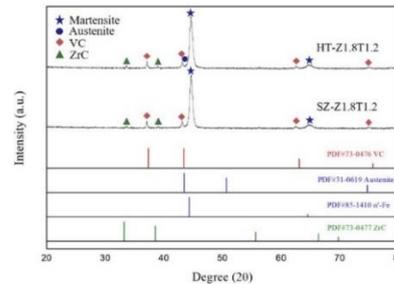
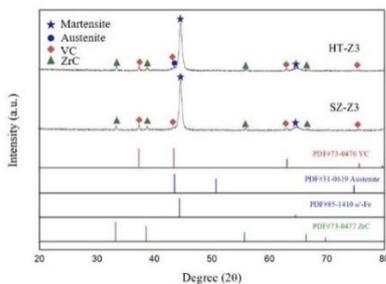


圖 6 熱處理及深冷後 Z3 試片 XRD 分析 圖 7 熱處理及深冷後 Z1.8T1.2 試片 XRD 分析

3.4.2 熱處理後添加 ZrC 及 ZrC-TiC 試片之性質比較

以下為 V4 Extra (基材)、HT-Z3 與 SZ-Z3 經兩種熱處理製程之硬度及橫向破裂強度的機械性質量測比較，如圖 8 所示，經添加碳化物 ZrC 的確能夠抑制 V4 Extra 的晶粒成長，促使 Z3 之晶粒尺寸在 1325°C 時可與 1250°C 時的 V4 Extra 的晶粒尺寸相當，且視孔隙率也能夠下降至更低值，而橫向破裂強度由 1020 MPa 上升至 1616 MPa，硬度值也微幅提高了 2.1 HRA。但 HT-Z3 其機械性質下降趨勢最為明顯，硬度為 80.3 HRA 而橫向破裂強度只有 1436 MPa，推測是由於淬火-回火後基地相之回火麻田散鐵較具有韌性，但同時碳化物變得較為粗大，無法達到預期中的散佈強化效果，故其強度及硬度明顯地降低[9]。

淬火-回火與淬火-深冷-回火後的 HT-Z1.8T1.2 及 SZ-Z1.8T1.2 試片機械性質之量測，如圖 9 所示，HT-Z1.8T1.2 在硬度及橫向破裂強度上都略低於未經過處理之 Z1.8T1.2，這是由於 HT-Z1.8T1.2 在淬火-回火後析出的 MC 碳化物較小且散佈均勻，故其強度會相較於 Z1.8T1.2 仍差強人意；而經過額外深冷處理之 SZ-Z1.8T1.2，其沃斯田鐵由 XRD 分析中可以發現已無其繞射峰存在，所以，SZ-Z1.8T1.2 經過實驗量測確實可以得到明顯提高的橫向破裂強度。

3.5 熱均壓(HIP)處理對不同碳化物 ZrC 及 ZrC-TiC 添加於 V4 Extra 性質之影響

3.5.1 熱均壓後添加 ZrC 及 ZrC-TiC 試片之性質比較

如圖 10(a)所示，Vanadis 4 Extra 工具鋼添加 3 wt% ZrC 之複合材料，經真空燒結及熱處理後，機械性質最佳之試片為真空燒結後之 Z3，其橫向破裂強度值達到 1616 MPa，但施以熱均壓製程後其強度下降至 1485 MPa，雖然熱均壓過後之試片平均晶粒尺寸由下降 23.7 μm 至 21.8 μm ，如圖 11(a)所示，而熱均壓後視孔隙率些微降低，如圖 11(b)所示，但是由 EDS 可以得知其在晶粒及晶界內部會析出分別是以 V-rich 和 Zr-rich 為主的 MC 型碳化物，且碳化物

有成長的趨勢，而造成強度大幅下降，硬度亦從 82.1 HRA 下降至 79.1 HRA。

添加 1.8 wt%之 ZrC 及 1.2 wt%之 TiC 於 Vanadis 4 Extra 工具鋼中，其平均晶粒尺寸由 22.8 μm 下降至 20.6 μm ，如圖 11(a)所示，熱均壓後視孔隙率明顯降低，如圖 11(b)所示，且有較多之碳化物析出於晶界上，由 EDS 可以得知其析出之碳化物同樣分別是以 V-rich 和 Zr-rich 為主的 MC 型碳化物為主，因此 Z1.8T1.2 熱處理後之橫向破裂強度為 2007 MPa，而經熱均壓後上升至 2010 MPa，其硬度微幅提升至 83.4 HRA，如圖 10(b)所示。

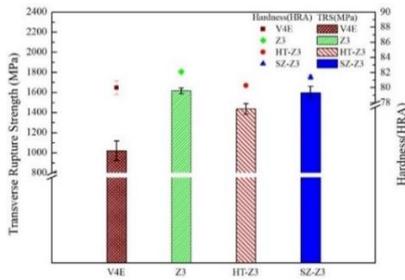


圖 8 Z3 於熱處理後之硬度與 TRS 比較

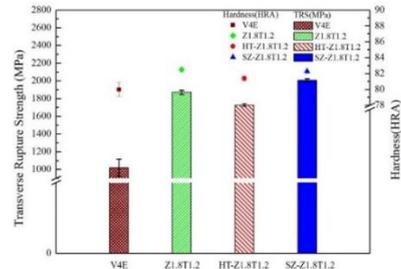
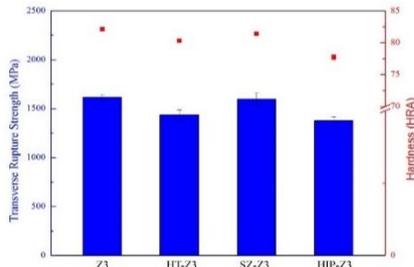
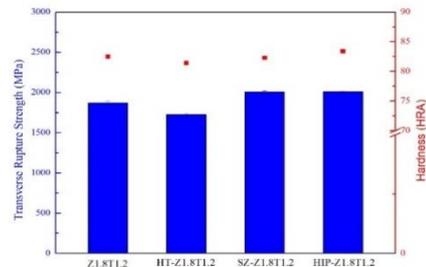


圖 9 Z1.8T1.2 於熱處理後硬度與 TRS 比較

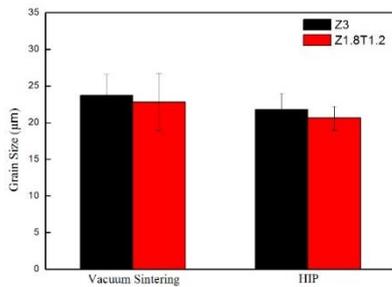


(a)不同製程之 Z3 的 TRS 和硬度比較

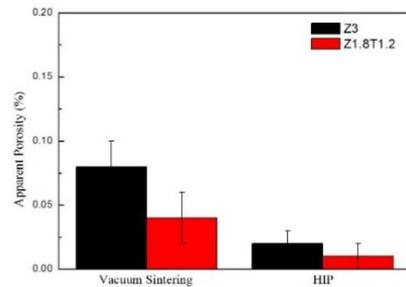


(b)不同製程之 Z1.8T1.2 的 TRS 和硬度比較

圖 10 不同製程之(a) Z3 和(b)Z1.8T1.2 在最佳燒結後機械性質比較

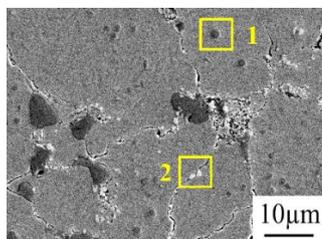


(a)不同製程之 Z3 的晶粒尺寸比較

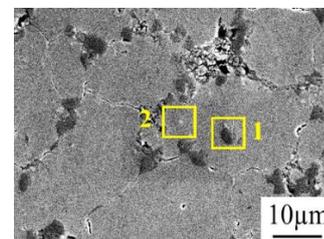


(b)不同製程之 Z1.8T1.2 的視孔隙比較

圖 11 不同製程之(a)Z3 和(b)Z1.8T1.2 在最佳燒結後性質比較



(a) Z3 於 1325°C 燒結和熱均壓後 SEM 形貌



(b) Z1.8T1.2 於 1350°C 燒結和熱均壓後 SEM 形貌

圖 12 (a) Z3 於 1325°C (b) Z1.8T1.2 於 1350°C 燒結和熱均壓後 SEM 形貌和 ESD 分析

3.5.2 熱均壓後添加 ZrC 及 ZrC-TiC 試片之微結構分析

進一步觀察 Z3 於 1325°C 燒結後再施以熱均壓處理之微結構，如上圖 12(a)所示，其碳化物分別在晶界有明顯之析出物，利用 EDS 分析結果可以發現，點 1 和點 2 之析出物分別是以

V-rich 和 Zr-rich 為主的 MC 型碳化物 (點 1 中, C 為 60.98 at%, V 為 30.56 at%, Cr 為 1.76 at%, Fe 為 2.77 at%, Mo 為 3.90 at%; 點 2 中, C 為 63.49 at%, Cr 為 1.11 at%, Fe 為 12.31 at%, Zr 為 23.09 at%)。另一方面, Z1.8T1.2 於 1350°C 燒結後再施以熱均壓處理之微結構分析, 如上圖 12(b) 所示, 晶粒和晶界上之碳化物同樣用 EDS 分析, 可以發現並確認, 點 1 和點 2 之析出物同樣分別是以 V-rich 和 Zr-rich 為主之 MC 型碳化物。

4. 結論

1. V4 Extra-3 wt% ZrC (Z3) 複合材料, 1325°C 燒結橫向破裂強度為 1616 MPa, 並獲得 82.1 HRA 的硬度。V4 Extra-1.8 wt% ZrC-1.2 wt% TiC (Z1.8T1.2) 複合材料, 於 1350°C 燒結其橫向破裂強度上升了 15.8% (1616 MPa 增至 1872 MPa), 而硬度則是略微提升至 82.5 HRA。
2. 經過淬火-深冷-回火處理後的 SZ-Z1.8T1.2, 可以消除殘留沃斯田鐵以及燒結和淬火後的殘留應力, 因此機械性質能有明顯地提升, 橫向破裂強度上升了 7% (Z1.8T1.2 為 1872 MPa, SZ-Z1.8T1.2 為 2007 MPa), 而硬度量測的部分則是能維持在 82.3 HRA。
3. Z3 複合材料經真空燒結後 TRS 達到 1616 MPa, 但施以熱均壓製程後其強度下降至 1485.1 MPa, 由 EDS 可以得知其在晶界及晶粒內部會析出分別是以 V-rich 和 Zr-rich 為主之 MC 型碳化物, 且碳化物有成長的趨勢, 造成硬度從 82.1 HRA 下降至 79.1 HRA。
4. 添加 1.8 wt% 之 ZrC 及 1.2 wt% 之 TiC 於 Vanadis 4 Extra 工具鋼中, 熱均壓後其平均晶粒尺寸由 22.8 μm 下降至 20.6 μm , 其析出之碳化物是 MC 型碳化物, Z1.8T1.2 熱處理後之橫向破裂強度為 2007 MPa, 而經熱均壓後上升至 2010 MPa, 硬度微幅提升至 83.4 HRA。

5. 誌謝

感謝科技部提供相關之研究經費, 計畫編號: MOST 108-2221-E-027-057-, 以及台灣盛百股份有限公司提供相關之研究材料, 使本研究之實驗得以順利進行。

6. 參考文獻

1. 黃振賢, 2017. 機械材料(修訂二版), 新文京開發出版社, 台北, 台灣, pp.189-224。
2. 益小蘇, 杜善義, 張立同, 2009. 複合材料手冊, 化學工業出版社, 北京, 中國, pp.487。
3. J. Onoro, M. D. Salvador and L. E. G. Cambroner, 2009, High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with boron carbide particles, Mater. Sci. Eng. A., vol.499, pp.421-426.
4. T. Baykara and H. F. Bedir, 2017, Effects of Heat Treatment on the Mechanical Properties of the Vanadis 4 Extra and Vanadis 10 Tool Steels, J. Mater. Sci. Eng., vol.6, issue. 2, 1000330.
5. <http://www.assab-taiwan.com/media/ASSAB-Vanadis4ExtraSuperClean.pdf>
6. T. Mojisola, M. M. Ramakokovhu, J. Raethel, P. A. Olubambi and W. R. Matizanhuka, 2019, In-situ synthesis and characterization of Fe-TiC based cermet produced from enhanced carbothermally reduced ilmenite, Int. J. Refract. Hard Met., vol.79, pp.92-99.
7. 張世賢, 張惠筑, 黃國聰, 黃冠倫, 2020, 熱處理對添加 ZrC 及 ZrC-TiC 微粉之 Vanadis 4 Extra 工具鋼其機械性質與顯微組織之影響, 金屬熱處理第 146 期, pp.30-38.
8. 張世賢, 2020, 以真空燒結、熱均壓、深冷及熱處理等多重製程製備添加 X 碳化鈳和(X-Y) 碳化鈳 Y 碳化鈦粉末之超純淨高鉻-鈮-鈇工具鋼複合材料的相變態、強化機制及腐蝕行為探討, MOST 108-2221-E-027-057-, 科技部結案報告.
9. S.H. Chang, G.L. Huang and K.T. Huang, 2020, Investigation of the strengthening mechanism and corrosion behaviors of Vanadis 4 extra tool steel adding ZrC-TiC powders through vacuum sintering, and sub-zero and heat treatments, Powder Metall., vol.63 no. 2, pp.104-115.