

晶粒尺寸對沃斯田鐵系不銹鋼低溫滲碳影響之研究

陳焯圻¹ 詹豐年^{1*} 楊勝閔² 林東毅¹

¹國立高雄大學化學工程及材料工程學系

²國立高雄大學扣件及鋼鐵技術研究中心

摘要

半導體廠、電子廠、光電廠、化工廠等工業之液、氣體供應管件，因使用環境為高壓與高腐蝕性，應用材料必須符合高潔淨、高氣密性與高耐蝕性，而高壓接頭材料則必須具備優異機械性質與高抗蝕能力，故採用沃斯田鐵系不銹鋼。而輸送管件中最關鍵的密封部件需再進行滲碳處理，以達到密封部件之目的。

本實驗將以預熱處理方式控制材料產生晶粒尺寸差異，藉以模擬冷加工後晶粒尺寸的變化，再對其進行低溫滲碳處理，以探討晶粒尺寸對沃斯田鐵系不銹鋼低溫滲碳效果之影響。由顯微組織分析、硬度分析、成分分析及 XRD 分析的實驗結果得知，SUS316 不銹鋼在經過不同持溫時間預熱處理後，可以得到不同晶粒尺寸的試片，將這些不同晶粒尺寸的試片施以低溫滲碳後，所得到的滲碳效果也隨晶粒尺寸變大而下降。

關鍵字：沃斯田鐵系不銹鋼、低溫滲碳、晶粒尺寸

1. 前言

316 不銹鋼為沃斯田鐵系不銹鋼 (Austenite stainless steel)，主要特點在於具有顯著的抗蝕能力以及成形能力，但機械性質方面表現並不顯著[1]，故需進行表面硬化處理。然而傳統的硬化處理：滲碳、氮化等高溫製程對於不銹鋼的顯微組織具有不利的影響。氮化處理的原料具有毒性，且氮會與基材形成氮化物，雖然氮化物會強化材料表面，但伴隨的效果為抗蝕效降低。而傳統的滲碳技術[2]，如「氣體滲碳」、「離子滲碳」、「真空滲碳」，其所需要的熱處理溫度皆在 900°C 以上，且操作溫度較高，容易形成碳化物，造成機械性質之劣化，且會破壞不銹鋼抗蝕性。因此，Swagelok 公司針對沃斯田鐵系不銹鋼(austenite stainless steels)開發了低溫滲碳表面硬化技術 (Low Temperature Colossal Super-Saturation, LTCSS)，特點在於熱處理製

程溫度低，除了可避免於熱處理過程因為發生相變，產生體積變化變成尺寸的變異，亦可避免碳化物($M_{23}C_6$)析出而產生敏化現象，降低材料之抗蝕能力，如圖 1 所示[3]。文獻提及不銹鋼在滲碳處理後，碳原子固溶在沃斯田鐵系不銹鋼組織中，並以固溶強化的機制形成過飽和碳的結構，在提高材料強度與表面硬度的同時，又能兼顧耐蝕能力[4, 5]。

由於不銹鋼表面覆蓋著一層鈍化膜，故不銹鋼的滲碳大多採用電漿滲碳法 (Plasma carburizing) 或離子滲碳法 (Ion carburizing)，藉由帶電質點的衝擊表面，使鈍化膜去除而達到滲碳的目的。然而電漿滲碳和離子滲碳的設備在國內並不普遍，而且造價非常昂貴，因此本研究採用氣體滲碳法來進行不銹鋼的低溫滲碳，但滲碳前必須先將鈍化膜去除，使表面達到活化的狀態。LTCSS 製程可分為 4 階段，第一與第三階段製程為鹽酸酸洗，藉

以去除不銹鋼表面鈍化層，並活化試片表面；第二與第四階段製程為滲碳處理，整個處理週期長達30~40小時[5]。

在本研究中透過對晶粒尺寸大小不同的沃斯田鐵系不銹鋼進行低溫滲碳，再對滲碳層進行金相觀察、縱深成分、硬度分布以及XRD分析，以釐清沃斯田鐵系不銹鋼試片中不同的晶粒尺寸對低溫滲碳效果的影響。

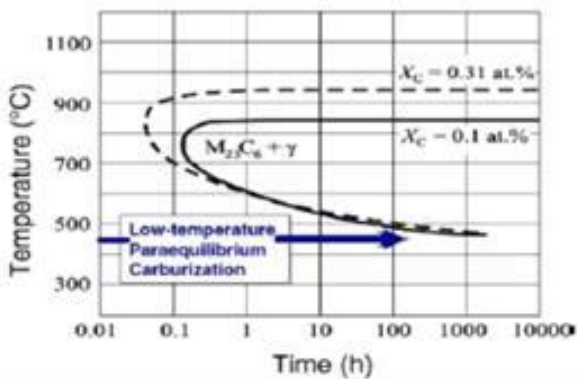


圖1 SUS316不銹鋼之TTT圖 [3]

2. 實驗方法

試片為商業用 SUS316 不銹鋼板材 (20mm×20mm×2mm)，成份如表1，試驗前，表面以#2000的SiC砂紙進行研磨拋光。滲碳前對試片施以1250°C各別持溫2、6及12小時之預熱處理，使試片產生不同大小的晶粒尺寸，接著再以LTCSS製程進行滲碳熱處理，製程參數如圖。

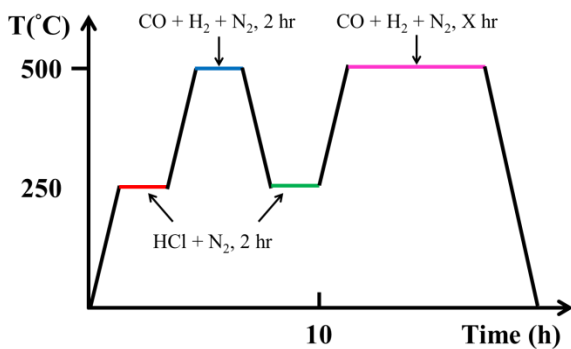


圖2 低溫滲碳製程

結束滲碳處理後，將試片以光學顯微鏡(OM)與場發射電子顯微鏡(FE-SEM)觀察表面形貌及滲碳層厚度，輝光放電分析儀(GDOES)來進行成份分析；另以X光繞射儀(XRD)進行材料結構分析。此外，滲碳層硬度則使用維氏硬度機(Vickers Hardness Tester)測試。

表 1 SUS316 不銹鋼之成分

| Element | C | Si | Mn | P |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| 316 (wt%) | 0.05 | 0.28 | 0.52 | 0.025 |
| Element | S | Ni | Cr | Mo |
| 316 (wt%) | 0.027 | 10.15 | 17.04 | 2.05 |

3. 實驗結果

3.1. 滲碳層形貌觀察

圖3為預熱處理之SUS316不銹鋼試片晶粒尺寸量測結果。晶粒尺寸的量測規範是依據 ASTM E112 所揭示的截線法規範來量測得到晶粒平均截距。由圖中可以看出隨著預熱處理的持溫時間增加，試片的晶粒尺寸也隨之上升，無預熱及預熱 2 小時的平均晶粒尺寸分別約為 17.9 μm 與 18.3 μm，而預熱 12HR 的試片之平均晶粒尺寸最大，可達 183.9 μm，甚至為基材晶粒尺寸的 10 倍之多。

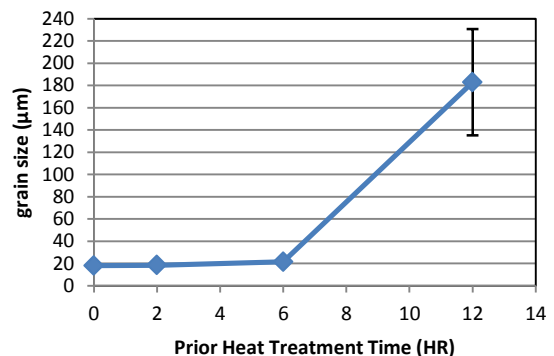


圖3 預熱處理之 SUS316 不銹鋼試片晶粒尺寸量測結果。

圖 4 分別為預熱處理 0HR、2HR、6HR 及 12HR SUS316 不銹鋼試片經過低溫滲碳後之顯微組織。由圖可以發現 SUS316 不銹鋼試片經過預熱處理後，晶粒尺寸的變化情形，以及低溫滲碳後滲碳層的變化。在圖 4(a)中無預熱處理的 SUS316 不銹鋼試片經過低溫滲碳後，晶粒尺寸是最小的，但滲碳厚度是最厚的，但隨著施予試片的預熱處理時間增加，SUS316 不銹鋼試片的晶粒尺寸逐漸變大，滲碳厚度也逐漸下降，在所有試片中，預熱處理 12HR 試片的晶粒尺寸最大、滲碳深度最小。由 0 HR 至 12 HR 預熱處理經滲碳後的平均滲碳深度依序為 39.96 μm 、33.78 μm 、30.49 μm 與 24.22 μm 。

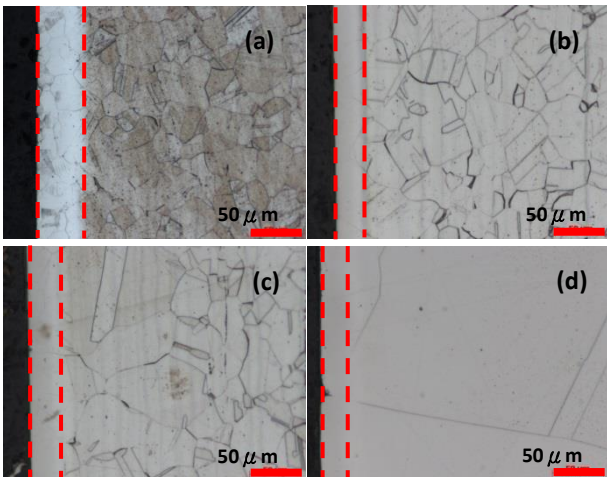


圖4 SUS316不銹鋼預熱處理(a)0HR、(b)2HR、(c)6HR及(d)12HR後經低溫滲碳之金相。

圖 5 為預熱處理之 SUS316 不銹鋼試片經低溫滲碳後滲碳層厚度與其晶粒尺寸之關係圖，由圖中可以發現，隨著預熱處理時間的增加，其晶粒尺寸也隨之增大，但是滲碳效果卻隨著晶粒尺寸增大而變差。

預熱處理之 SUS316 不銹鋼試片經低溫滲碳後晶粒尺寸、滲碳層厚度及兩者比值的數據。由此比較可以發現 SUS316 不銹鋼試片經不同時間的預熱處理後，平均晶粒尺寸約 17.9 μm (無預熱處理)之滲碳層厚度約為 39.96 μm

而預熱處理 12HR 之平均晶粒尺寸為 183.91 μm 時，滲碳厚度變為 24.22 μm 。此即顯示經預熱處理後，晶粒尺寸的粗大化，使得碳原子的擴散的效率下降。

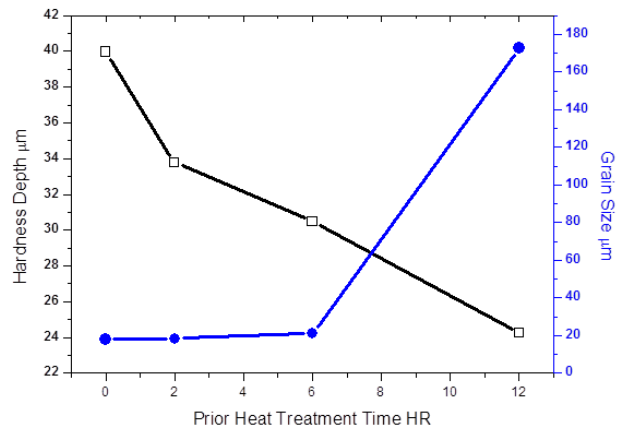


圖 5 預熱處理之 SUS316 不銹鋼試片經低溫滲碳後滲碳層厚度與其晶粒尺寸之關係圖。

3.2. 滲碳層硬度分佈

從顯微結構觀察已經得知滲碳效果之差異，而後進行機械性質探討，檢測是否滲碳層是否具有硬化的效果，以下為不同持溫時間預熱處理之 SUS316 不銹鋼試片經過低溫滲碳後，其滲碳層硬度值變化。

圖 6 為無預熱處理、預熱 2HR、預熱 6HR 以及預熱 12HR 之 SUS316 不銹鋼經低溫滲碳後硬度值分布圖。由圖皆可以發現，除預熱處理 12HR 之試片外，試片在經過滲碳製程後，硬度皆有明顯的上升，最大硬度在 900~1000 $\text{Hv}_{0.01}$ 之間，且其硬度隨著滲碳深度而逐漸下降。由圖中發現除預熱處理 12HR 之試片的硬化程度不如較短預熱處理時間之試片顯著，最大硬度值約為 350 $\text{Hv}_{0.01}$ 左右。

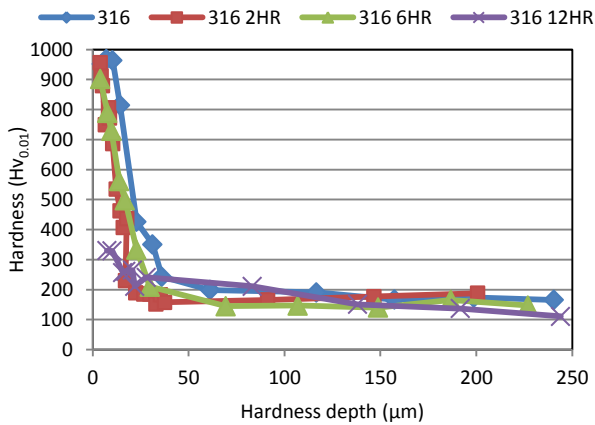


圖 6 預熱處理後之 SUS316 不銹鋼經低溫滲碳後硬度值分布圖。

3.3. 滲碳層碳濃度分佈

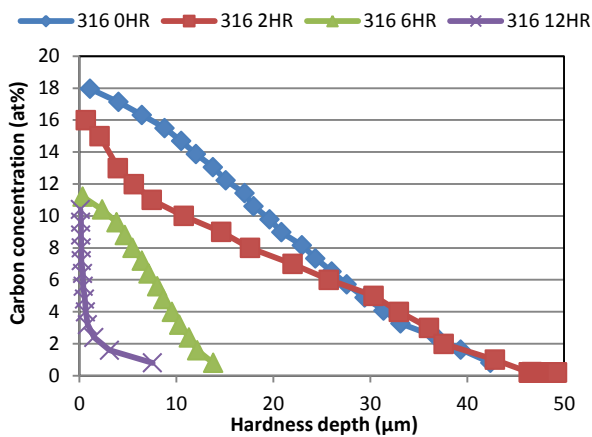


圖 7 不同持溫時間預熱處理之 SS316 不銹鋼試片經過低溫滲碳後之碳濃度分佈圖。

圖 7 為不銹鋼經低溫滲碳製程處理後之碳濃度分佈圖。而從圖中發現，不同持溫時間預熱處理之 SUS316 不銹鋼試片經過低溫滲碳後，無預熱處理之 SUS316 不銹鋼表層碳含量約在 18 at% 左右；預熱處理 2HR 之 SUS316 不銹鋼其表層碳含量約在 16 at% 左右；預熱處理 6HR 之 SUS316 不銹鋼其表層碳含量約在 11 at% 左右；預熱處理 12HR 之 SUS316 不銹鋼其表層碳含量約在 10 at% 左右。由曲線分布也可以發現，經過預熱處理 6HR

及 12HR 之 SUS316 不銹鋼其表層碳含量不如無預熱處理以及預熱處理 2HR 之試片，而預熱處理 6HR 及 12HR 之試片其碳濃度分佈曲線下降的趨勢也大於前兩者。

3.4. XRD 之分析

圖 8 為不同持溫時間預熱處理之 SS316 不銹鋼試片經低溫滲碳處理後之 XRD 繞射圖，XRD 繞射圖可以看出相的種類以及晶格的變化。由圖中可以看出，不銹鋼基材只有單一沃斯田鐵相(γ)之峰值，並無其他析出物峰值於基材內，而後經過低溫滲碳處理後，可以從圖中發現不銹鋼之(110)、(200)、(220)繞射峰皆有往左偏移的現象，此繞射峰向左偏移代表 C 原子經由擴散進入其晶格中的間隙位置，使晶格擴張，進而導致繞射峰向左偏移[5]。並且無發現析出物之繞射峰形成，證明此製程除了造成繞射峰偏移外，並不會造成不銹鋼有碳化物形成。

依據圖 8 XRD 繞射圖之繞射峰值帶入布拉格晶體繞射公式($2d\sin\theta = n\lambda$)中，可計算出各試片的晶格常數變化，圖如 9 所示，SUS316 不銹鋼之晶格常數皆有變化，低溫滲碳對於預熱處理後之 SUS316 不銹鋼皆具有晶格常數膨脹的效果，但其效果隨著晶粒尺寸變大而下降，和無預熱處理的試片相比，預熱處理 2HR 的試片晶格常數下降了 0.007351 \AA ，6HR 的試片下降了 0.008166 \AA ，12HR 的試片下降了 0.00898 \AA 。晶格常數下降表示晶格扭曲的程度減緩，此一現象也於金相形貌分析及硬度分析的結果中顯示出來，晶粒尺寸變大影響了 C 原子於滲碳時擴散的效率，減緩了晶格的扭曲程度，使的滲碳層的厚度及硬度下降。

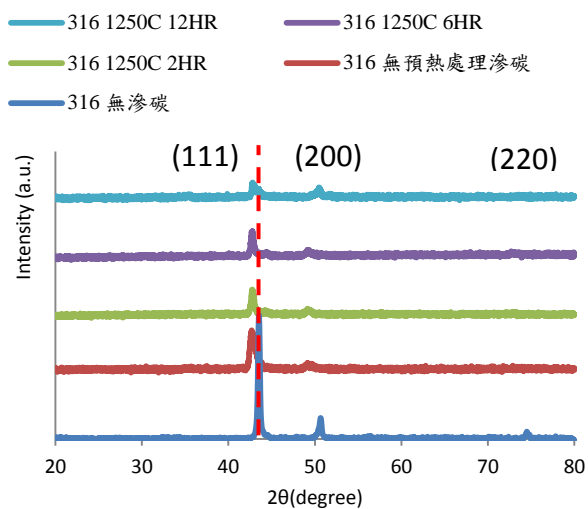


圖 8 不同持溫時間預熱處理之 SS316 不銹鋼試片經低溫滲碳處理後之 XRD 繞射圖。

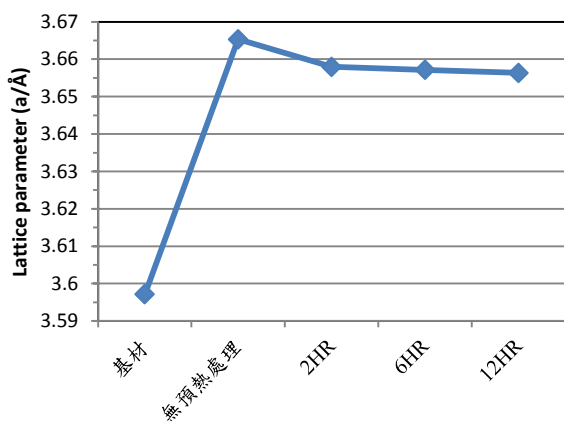


圖 9 不同持溫時間預熱處理之 SUS316 不銹鋼試片經低溫滲碳處理後之晶格常數變化圖。

在擴散理論裡，原子擴散的途徑主要有三種，分別是表面擴散、晶界擴散以及晶粒內擴散，這三者進行的難易程度為表面擴散最容易，晶界擴散其次，晶粒內擴散最不易進行，而在低溫滲碳的過程中，C 原子便是以擴散的方式進入材料，一開始 C 原子會在表面進行表面擴散，等表面 C 濃度累積達一定程度後，就會開始進行晶界擴散，讓 C 原子得以從表面擴散進入材料之中，此時晶界擴散的效率高低便取決於晶粒尺寸，晶粒尺寸

愈大則晶界愈少，表示 C 原子擴散的路徑愈少，所以 C 原子便無法擴散達材料更內部的位位置 [6]。

4. 結論

從金相形貌分析、硬度分析、成分分析及 XRD 分析的結果得知，SS316 不銹鋼在經過不同持溫時間預熱處理後，繞射峰主要仍為沃斯田鐵相之晶體結構；晶格常數也隨之下降。滲碳層厚度則隨預熱時間的增加而減少，由 39.96 μm (無預熱處理)降至 24.22 μm (預熱 12 HR)。至於滲碳層的硬度值，預熱處理 12 HR 的最大硬度值為 350 $\text{Hv}_{0.01}$ 左右；其餘較短時間或無預熱處理的最大硬度值可達 900 ~ 1000 $\text{Hv}_{0.01}$ 。

參考文獻

- [1] Weiss B., and Stickler R., "Phase Instabilities During High Temperature Exposure Of 316 Austenitic Stainless Steel", Metallurgical transactions, Vol. 3, April (1972), pp.851-866.
- [2] Davis J.R.: Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics, ASM, OH, (2002), pp.17-138.
- [3] Weiss B., Stickler R., "Phase Instabilities During High Temperature Exposure Of SUS316 Austenitic Stainless Steel", Metallurgical transactions, Vol. 3 (1972), pp.851-866
- [4] Wood W.G., "Handbook of stainless steels", In: peckner D, Bernstein IM, editors. New York: Mc Graw Hill; (1972), pp.447
- [5] Cao Y., Ernst F., Michal G.M., "Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature", Acta Materialia, Vol. 51 (2003), pp.4171-4181
- [6] Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B., "Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel" Surface & Coatings Technology, Vol. 201 (2007), pp.6686-6689