

# AISI 430不銹鋼退火處理對氫擴散的影響

顏秀崗\* 李正弼\*

## Annealing Effects on the Hydrogen Diffusion of AISI 430 Stainless Steels

S. K. Yen\* C. P. Lee\*

### 摘要

本研究以 AISI 430 不銹鋼為材料，探討在不同溫度退火處理下，其微結構的變化對氫擴散(hydrogen diffusion)的影響。材料以陰極充氫方式進行氫擴散試驗，可觀察在不同高溫熱處理下，微觀結構的變化及其對氫擴散之影響，並可進行擴散遲滯時間(time-lag)、穿越時間(breakthrough time)、擴散係數和表面次層氫濃度(sublayer hydrogen concentration)的量測。同時並以掃描式電子顯微鏡(SEM)、光學顯微鏡(OM)、X-ray繞射儀來分析微結構變化。結果發現430不銹鋼之高溫熱處理在600°C~700°C時，因為熱處理後的晶粒成長，晶界比例變小，使擴散路徑減少而造成擴散速率的降低(由 $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 變成 $1.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )，此階段氫擴散係數之減小被認為是原以晶界間為主要擴散途徑者逐漸由晶格擴散效應所取代。然而800°C的熱處理發現晶格擴散的效應又逐漸被更快速的(110)擇優取向之晶格擴散所取代，所以氫擴散速率逐漸增快( $3.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )。在900°C熱處理下晶粒相當大，且(110)擇優取向的趨勢十分顯著，氫擴散速率則更快( $4.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )，因此可以認定在900°C熱處理下，晶格間會因擇優取向而產生一快速擴散捷徑供氫通過，而此時的晶界反而成為快速擴散捷徑的阻礙，且又因為900°C的晶粒比800°C大，故晶界比例更小，所以氫擴散速率大幅提升。

關鍵字：氫擴散、退火、擇優取向

### ABSTRACT

Annealing effects on the hydrogen diffusion of AISI 430 stainless steel were investigated at temperature of 873K ~ 1173K . Through hydrogen diffusion tests , the time-lag ( $t_l$ ) , breakthrough time ( $t_b$ ) , diffusivity and sub-surface concentration  $C_H^S$  were derived. Microstructure variations were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) , optical microscopy (OM) , and X-ray diffractometry (XRD). It was found that the diffusivity was a little reduced to a factor of about 0.8 at 873 ~ 973K , as compared with the as-received material . It was considered that hydrogen diffusion path of grain boundaries was partly replaced by that of lattice because the grain growth reduce the ratio of grain boundary to lattice . At

\*國立中興大學材料工程學研究所

Institute of Materials Engineering,National Chung-Hsing University

1073 ~1173K , the diffusivity was increased to a surface of 2~3, on the contrary . XRD showed a high ratio of (110) preferred orientation and SEM showed a further grain growth, especially at 1173K . It was suggested that a more quick diffusion path such as the lattice diffusion of (110) preferred orientation replaced the lattice diffusion of random orientation and the grain boundary which was possibly a barrier for a quick diffusion path was further reduced .

Key words: Hydrogen diffusion, Annealing, Preferred orientation

## 一、前言

氫擴散現象的發生對於金屬基材是相當不利的，尤其在重要的用途上，環境中反應所產生的氫氣，會擴散到金屬基材內而造成氫脆化，嚴重影響材料之使用年限和安全性。由於氫是最小的原子，而且在金屬中擴散速率極快，幾乎很少金屬能免除氫對其機械性質的影響，但因金屬內部晶格結構之不同，氫原子在其中的移轉或擴散速率也不盡相同，而造成氫脆影響程度的不同。因此氫原子在晶格中移動和擴散的現象對研究氫脆便變得非常重要，氫擴散的相關研究從早期 Devanathan 等人<sup>(1)</sup>發表的一套電化學方法量測氫擴散係數，此法大多沿用在碳鋼、不銹鋼之氫擴散量測上，而數學模式則有 Mcbreen 等人<sup>(2)</sup>及 Yen 等人<sup>(3)</sup>的分析，後者因更加簡便而為我們所採用，且只要簡單的分析便可找出實驗時的兩個重要參數：氫的擴散係數和表面濃度，而此二數據的獲得對氫脆機構的瞭解有很大之助益。

根據 Huang and Shaw<sup>(4)</sup>的研究，冷作後鋼材會造成差排的增加而使氫擴散係數降低及內部氫濃度提高，且會使表面氫吸收量與氫的捕捉效應變大，因此隨著冷作增大而破裂韌性降低，故氫脆現象發生。又由 Stevens<sup>(5)</sup>等人所提，由於時效處理而在晶界處有 Fe<sub>3</sub>C 析出，因此會對氫產生捕捉效應，故會形成內部由氫引起的裂痕。由以上的研究可知，金屬內部微結構的改變，對氫擴散及其抗氫脆能力的影響相當大。

根據 Yen and Tsai<sup>(6)</sup>在 1996 年所提出的 AISI 430 不銹鋼早期氧化的研究以及 Tsai<sup>(7)</sup>在 1994 年

所提出的有關於 AISI 430 不銹鋼熱成長氧化膜對氫脆防制的研究中發現，熱成長氧化膜對氫脆及腐蝕的防制有相當程度的助益。然而由其所得之氫擴散實驗值與算出的理論值有些差異以及熱處理後擴散係數亦有所不同，此現象有可能是表面效應<sup>(8,9,10)</sup>、差排管路效應(dislocation piping effect)或晶界擴散效應等造成的，因此在本研究中我們將 AISI 430 不銹鋼做高溫熱處理，然後將表面生成的氧化膜磨除再進行氫擴散實驗及極化實驗，而後進行微結構的分析(如 XRD)與觀察(如 SEM 與 OM)。進而探討去除氧化膜後微結構如晶粒大小、晶粒取向對氫擴散係數之影響。

## 二、實驗方法與步驟

本實驗乃採用一般市售之 AISI 430 不銹鋼為基材，其化學成份分析結果如表 1 ，厚度為 0.8 mm 。全部實驗的操作流程如圖 1 所示，以下分別就實驗程序與方法加以說明：

### 2.1 試片的準備與前處理

本次實驗所使用之不銹鋼為亮面，試片的裁剪共可分為以下幾種：

表 1 430 不銹鋼之成分百分比(wt%)

Table 1 The compositions of AISI430 stainless steel (wt%)

	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
試片	0.045	0.342	0.693	17.82	0.18	0.031	0.015
標準	0.12	1.00	1.00	16-18	0	0.04	0.03

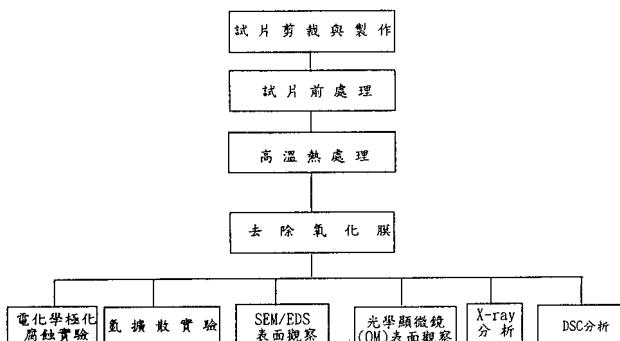


圖 1 實驗流程圖

Fig.1 Experimental flow chart

(1) 氢擴散實驗試片：□ 33mm × 33mm，厚度為 0.8mm。

(2) 極化實驗試片：Φ 15mm，厚度為 0.8mm。

(3) XRD 繞射分析：□ 10mm × 10mm，厚度為 0.8mm。

(4) DSC 實驗試片：重量為 10 ~ 20 mg。

將裁剪後之試片，以水砂紙研磨，依序#240、#400、#600、#800、#1000、#1500，接著再以 1 μm 之氧化鋁粉拋光至亮面，經過清潔劑洗淨後，再置入 1% 的氫氧化鈉溶液中超音波振盪十分鐘，以達到去漬的效果，而後以去離子水清洗，再置入丙酮中超音波振盪十分鐘，最後以去離子水洗淨並陰乾，以供實驗之用。

## 2.2 高溫熱處理

將準備好的試片放入熱處理爐中，分別控制熱處理溫度和熱處理時間，其條件如下：

(1) 热處理溫度：600、700、800、900 °C。

(2) 热處理時間：5、40、120 分鐘。

## 2.3 氢擴散實驗

本實驗採用 Devanathan's dual cell，其裝置與文獻 6 相同，實驗時於雙電解槽中分別倒入

0.2N CH<sub>3</sub>COOH + 0.1 N CH<sub>3</sub>COONa . 3H<sub>2</sub>O(充氫端)及 0.1N NaOH(測氫端)，溫度控制於 30 ± 1 °C，並於實驗中隨時充氮氣，以防止氧氣參與反應，充氫槽內以 Microstat 施予試片一固定電流，電流密度為 500mA/cm<sup>2</sup>，而測氫槽中則施予試片一氧化電位 50mV，使通過試片之氫原子氧化(H → H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>)，並以飽和氯化銀電極(AgCl)為參考電極量測氫擴散之電流強度，其圖形由 X-Y-t 記錄器記錄下來，再藉由數學分析求出試片之氫擴散時間、擴散係數和表面濃度。實驗時試片共分以下兩種：(1)未處理試片。(2)高溫熱處理後，磨掉表層氧化膜並拋光。

## 2.4 X光繞射(XRD) 分析

將(1)未處理的 430 不銹鋼試片、(2)經高溫熱處理後的試片，以 X 光繞射儀(MAC MO3X-HF Diffraction, Japan)來分析試片之晶體結構。XRD 操作條件：使用 Cu 靶(K α 波長為 1.54056 Å)，Ni 濾光器，電流：30 mA，電壓：40 KV，掃瞄速度：5° /min，掃瞄角度(2 θ)範圍為：30° ~ 110°。

## 2.5 OM、SEM / EDS 表面形態觀察

利用光學顯微鏡(OM)及掃瞄式電子顯微鏡(SEM, JEOL, JSM-5400, Japan)，觀察各高溫退火後試片之晶粒大小、表面形態及成分分析。然而為了進行微結構的觀察，採用了 Lee<sup>(11)</sup>發表的 430 不銹鋼之侵蝕液：60 % 之沸騰硫酸 + 120 g/l 之硫酸銅。

## 三、實驗結果

### 3.1 光學顯微鏡表面觀察

圖 2 為 430 不銹鋼經高溫熱處理後，以光

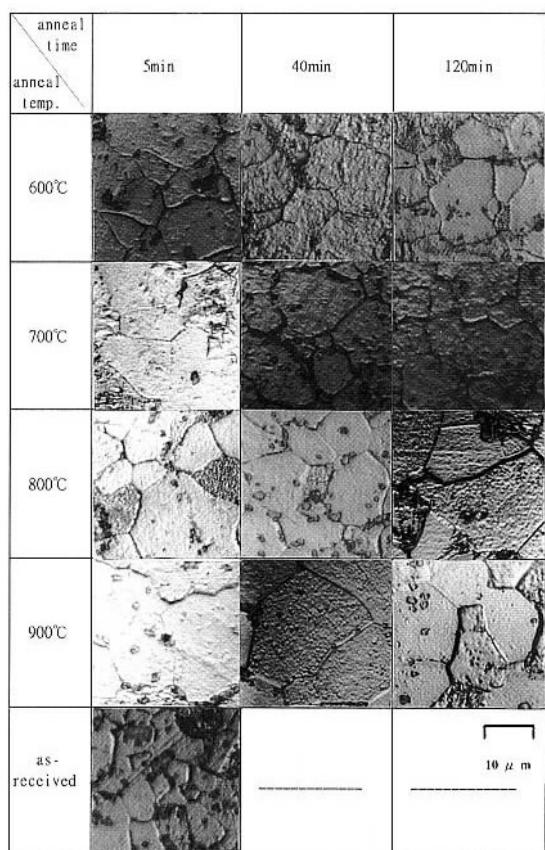


圖 2 試片經 600 °C~900 °C, 5min~120min 热處理與未處理之光學金相

Fig.2 Optical micrographs of the as-received specimen and specimens annealed at 600 °C ~900 °C for 5min~120min.

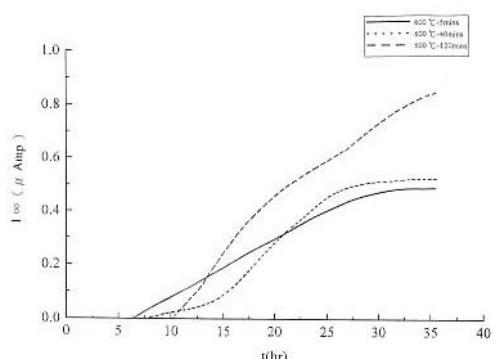


圖 3 試片經 600 °C, 5min~120min 热處理之後擴散曲線圖

Fig.3 Hydrogen permeation curves of specimens annealed at 600 °C for 5min~120min.

學顯微鏡拍攝之表面形態照片，熱處理溫度為 600、700、800 及 900 °C，而熱處理時間分別為 5、40 及 120min。與未處理試片做比較，當 600 °C 热處理後可看出隨著熱處理時間的增加而晶粒有些許的增大。而 700 °C 系列中，5min 的晶界較不明顯且晶粒較大，40 與 120min 的試片則晶粒大小較為一致，但仍較未處理試片大出許多。在 800 °C 系列中，可明顯看出隨著熱處理時間的增加而晶粒逐漸成長的情形，在 800 °C-40min 的試片中可以看到晶界相對減少的情形。在 900 °C 系列中，晶粒的大小普遍地增大但晶界則較為不明顯。由光學顯微鏡的觀察整體來看，隨著熱處理溫度和熱處理時間的增加，晶粒會逐漸地成長且晶界也會緩慢地相對減少。

### 3.2 氢擴散實驗

#### 3.2.1 擴散係數和表面濃度

由圖 3 中未經熱處理之 430 不銹鋼的擴散實驗曲線，可依不同的數學模式求出氫擴散係數<sup>(1~3)</sup>，在此我們分別採用兩種不同量測氫擴散通過試片時間的方法(1) $t_b$  (breakthrough time)和(2) $t_l$ (time-lag)，再根據 Devanathan 的分析結果來計算<sup>(1)</sup>。

(1) 穿透時間,  $t_b$ (breakthrough time): 由於在氫擴散過程中包含許多可能會影響氫擴散的因素如晶粒成長、差排密度、晶界和晶格方向等。而  $t_b$  則是由擴散曲線中斜率最大處取切線所求得之值，而其值通常顯示微結構內最快的擴散途徑所造成的氫擴散效應<sup>(5,12)</sup>，與擴散係數 D 及試片厚度 L 之關係如下式：

$$D = \frac{L^2}{t_b} \left( \frac{1}{6} - \frac{1}{\pi^2} \right) = \frac{L^2}{15.3t_b} \quad \dots\dots(1)$$

在圖 3 中，可知  $t_b=21000\text{sec}$ ，且試片厚度

$L=0.8\text{mm}$ ，代入(1)式中求得在  $30^\circ\text{C}$  時，

$$D=1.99 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$$

(2) 遲滯時間,  $t_l$  (time-lag)：  $t_l$  為另一種擴散時間的計算方式，其算法為在氫擴散曲線中當  $I = 0.63 I_\infty$  (steady state value) 時所對應的  $t$  值即為  $t_l$ 。而以  $t_l$  值來算擴散係數較能將各種氫擴散途徑同時考慮進去。換言之，若  $t_b$  和  $t_l$  分別算出的擴散係數越近似就表示擴散路徑較為單純，可能只有一種<sup>(12,13)</sup>；若差異越大即有可能表示初期的擴散路徑所產生的效應將被中後期的擴散路徑所蓋過，因而較為不單純，可能在擴散過程中各種不同的擴散路徑造成的影響先後發生，與  $D$  及  $L$  的關係如下式：

$$D = \frac{L^2}{6 t_l} \dots\dots (2)$$

在圖 3 中，可知  $t_l=61200\text{sec}$ ，且試片厚度  $L=0.8\text{mm}$ ，代入(2)式中求得在  $30^\circ\text{C}$  時，

$$D=1.74 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$$

俗稱 sea-cure 的高鉻肥粒型不銹鋼之擴散係數亦有同樣的次方<sup>(14)</sup>；在圖上可看出當擴散到達一平衡狀態，電流密度呈現穩定狀態(steady state)時，

$$J_\infty = \frac{D(C_H^S - C_0)}{L} \dots\dots (3)$$

其中  $J_\infty$  為穩定狀態時的氫通量(hydrogen flux)， $C_H^S$  為氫進入試片表面之濃度， $C_0$  為氫離開試片表面之濃度，通常設定為 0，而且氫通量  $J_\infty$  和擴散到達平衡狀態時之電流  $I_\infty$  之關係為：

$$J_\infty = \frac{I_\infty}{96500\text{coul} \times A} \dots\dots (4)$$

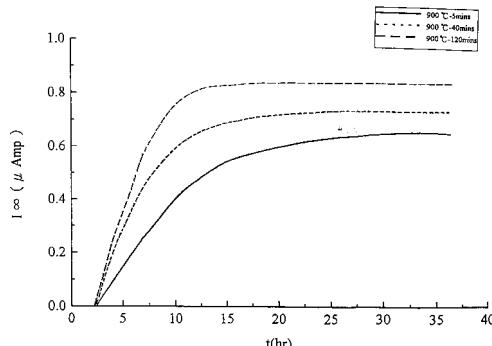
由圖 3 中可知  $I_\infty=1.1 \times 10^{-6}\text{Amp}$ ，其中  $A$  為充氫工作表面積  $3.14\text{cm}^2$ ，代入(4)式就可求得氫通量：

表 2 430 不銹鋼不同熱處理度及熱處理時

間之表面濃度  $C_H^S(10^{-5}\text{mol}/\text{cm}^3)$ 

Table 2 List of sublayer hydrogen concentration.

anneal time anneal temp.	5min	40min	120min
600 °C	0.62	1.05	2.09
700 °C	0.12	0.73	0.39
800 °C	1.88	0.22	0.98
900 °C	0.32	0.55	0.42
as-received	1.46	—	—

圖 4 試片經  $900^\circ\text{C}$ ，5min~120min 热處理後之氫擴散曲線圖Fig.4 Hydrogen permeation curves of specimens annealed at  $900^\circ\text{C}$  for 5min~120min.

$$J_\infty = 3.63 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2\text{sec}$$

而當  $C_0=0$  時，方程式(3)便可以下式表示之：

$$C_H^S = \frac{J_\infty \times L}{D} \dots\dots (5)$$

再以(1)式中求得之擴散係數代入(5)式中，便可得到氫進入試片次表面之濃度：

$$C_H^S = 1.46 \times 10^{-5}\text{mole}/\text{cm}^3$$

### 3.2.2 不同熱處理條件之擴散

$600^\circ\text{C}$  热處理條件之擴散曲線示於圖 3， $900^\circ\text{C}$  則示於圖 4。經由以上相似之計算或量測其相關數據列於表 2~表 8，僅就  $600^\circ\text{C}$  與  $900^\circ\text{C}$  再加以分析：

表 3 430 不锈钢不同热处理温度及热处理时间之扩散系数( $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )(from breakthrough time)  
Table 3 List of diffusivity  $D_{tb}$  derived from  $t_b$ .

anneal temp. anneal time	5min	40min	120min
600 °C	1.66	1.13	1.06
700 °C	1.46	1.43	1.47
800 °C	1.51	3.88	3.23
900 °C	3.68	4.10	4.10
as-received	1.99	—	—

表 4 430 不锈钢不同热处理温度及热处理时间之扩散系数( $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )(from time-lag)  
Table 4 List of diffusivity  $D_t$  derived from  $t_l$ .

anneal temp. anneal time	5min	40min	120min
600 °C	1.53	1.36	1.23
700 °C	1.52	1.44	1.65
800 °C	1.59	3.77	1.54
900 °C	2.77	4.68	4.74
as-received	1.74	—	—

(1) 600 °C 系列：由表 2 可以看出 600 °C 系列的 flux 較未處理的低；由表 3 和表 4 可以看出 600 °C 系列的擴散係數，不論是  $D_{tb}$  或  $D_t$  都較未處理試片小。也就是說總體上來看，隨著 600 °C 的熱處理之進行，微結構的變化使 430 不锈鋼變得較能延遲氫擴散的發生。而 700 °C 系列與 600 °C 系列之情況近似。

(2) 900 °C 系列：由表 2 可以看出 900 °C 系列的 flux 較未處理低，但較無規則性；由表 3 和表 4 可以看出 900 °C 系列的擴散係數，不論是  $D_{tb}$  或  $D_t$  都較未處理試片高出許多，但  $D_{tb}$  與  $D_t$  間之差值較大。也就是說總體上來看，隨著 900 °C 的熱處理之進行，使 430 不锈鋼變得相當迅速就有氫擴散的發生；但氫原子在 900 °C 系列熱處理下可能另一擴散捷徑的效應加強，而加速氫

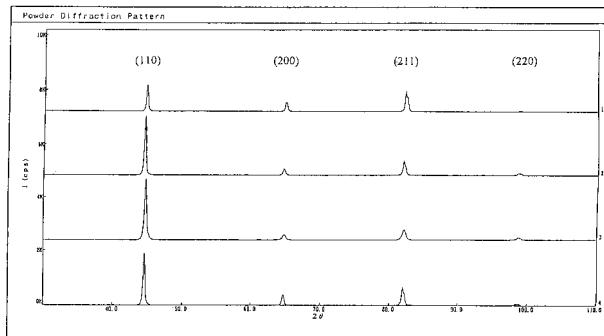


圖 5 未處理試片(曲線 1)及經 600 °C， 5min(曲線 2)、 40min(曲線 3)及 120min(曲線 4)熱處理後之 XRD 圖

Fig.5 XRD patterns of bulk specimen (curve 1)and specimens annealed at 600 °C for 5min (cruve2)， 40min (cruve 3)， and 120 min (cruve4).

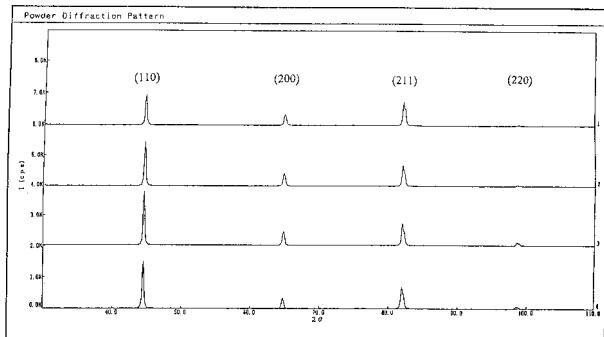


圖 6 未處理試片(曲線 1)及經 900 °C， 5min(曲線 2)、 40min(曲線 3)及 120min(曲線 4)熱處理後之 XRD 圖

Fig.6 XRD patterns of bulk spicimen (curve1), and speciimins annealed at 900 °C for 5min(cruve2),40min(cruve3) and 120min (cruve4).

擴散效應的發生。而 800 °C 系列與 900 °C 系列相似，皆有擴散係數增大的趨勢。

### 3.3 X光繞射分析儀之分析

以相同熱處理溫度為準，來比較不同熱處理時間效應之 X-ray 分析，如圖 5~圖 6。由圖 5~圖 6 來看，以未處理試片為基準，而 600 °C 系列之(110)平面的比率略為提升。900 °C 系列中，(110)的比率大幅提升且(211)略為降低，晶粒幾

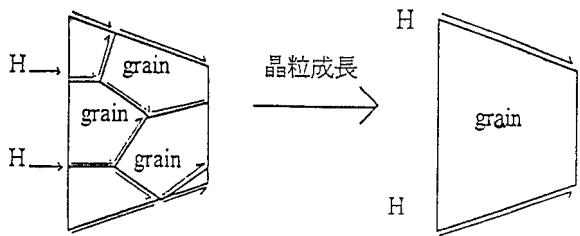


圖 7 退火前後之晶界擴散示意圖

Fig.7 Schematic of grain boundary diffusion paths before and after annealing .

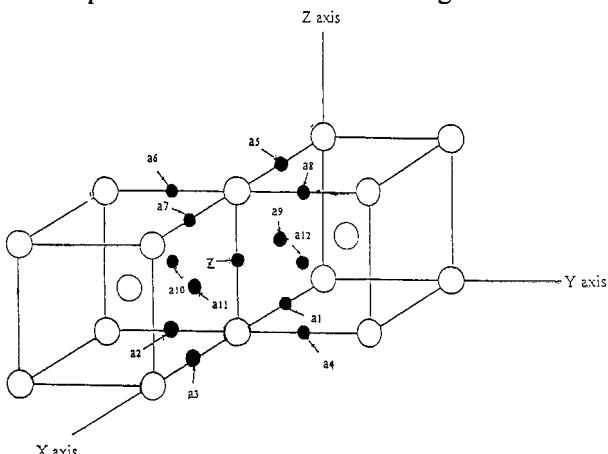


圖 8 BCC 晶體結構中之壇隙位置示意圖

Fig.8 Schematic of interstitial sites in a BCC crystal structure

乎皆以(110)平面排列。整體上來看，隨著熱處理溫度的提升與熱處理時間的增長，晶粒逐漸地朝向同一方向排列，而造成擇優取向的發生，尤其  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -40min 以後之更高溫且長時間之熱處理最為顯著。

#### 四、討論

#### 4.1 晶粒變化之影響

在 430 不銹鋼的不同熱處理下，可以由圖 2 觀察到  $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$  系列的試片隨著熱處理時間的增長而晶粒逐漸增大，但擴散係數卻降低，是因為晶粒的成長使晶界變少，而以晶界為擴散路徑的氫原子比例相對減少且逐漸被較慢的晶格擴散所取代因此擴散係數變小，所以晶界擴散

效應對 600 °C 系列的影響較深。熱處理 800 °C 系列則顯示出氫原子的擴散可能另有其它因素影響其擴散係數，800 °C 的擴散時間略為降低，可知晶粒成長造成的擴散延遲逐漸被其它因素所造成的加速效應取代。熱處理 900 °C 系列的試片晶粒相當大，擴散卻如此地快，可見沿晶界的擴散已大多被其它擴散因素所取代。整體而言，430 不銹鋼經過熱處理後會造成晶粒成長的發生，而晶粒成長使晶界的比例降低，也就是說晶界擴散變得較不易，如圖 7 所示，故在以晶界擴散為主要擴散路徑的 600 °C 系列其擴散係數會因而下降。

#### 4.2 擇優取向(preferred orientation)形成之影響

由圖 5~圖 6 XRD 分析可以明顯地看出隨著熱處理溫度及熱處理時間的增大，(110)平面的擇優取向越趨顯著，而(211)平面則越趨減少。綜合表 2~表 5 的氫擴散數據來看，可以發現當微結構內部擇優取向逐漸形成後，氫原子的擴散時間顯著縮短，而氫擴散係數則明顯增大；也就是說當氫原子在 430 不鏽鋼的 BCC 晶體結構內進行擴散時，(110)的擇優取向將可以提供一個較為快速的捷徑供氫擴散。(110)的擇優取向造成的氫擴散加速可以利用插入型擴散的 Snoek 效應加以解釋，Snoek 效應中提到像肥粒鐵系不鏽鋼之類的體心立方金屬中，其氫的插入型原子，或者佔住立方體邊線的中央，或者佔住立方方面的中心，如圖 8 所示，此兩種位置在結晶學上是相等的。由圖 8 可以看出若氫原子在 z 的位置進行插入型擴散，則氫原子較易擴散至 a<sub>1</sub>~a<sub>12</sub> 等 12 個位置，其向量分別為

自 z(10<sup>1/2</sup>)—

$$\text{至 } \text{al}(1/2\ 0\ 0) \rightarrow \text{zal} = (1/2\ 0\ 1/2) = (101)$$

$$\text{至 } \mathbf{a}_2(1 \ 1/2 \ 0) \Rightarrow z\mathbf{a}_2 = (0 \ 1/2 \ 1/2) = (0 \ 1 \ 1)$$

$$\text{至 } a3(3/2.00) \Rightarrow za3 = (1/2, 0, 1/2) = (101)$$

至  $a_4(1\ 1/2\ 0) \rightarrow za_4=(0\ 1/2\ 1/2)=(011)$   
 至  $a_5(1/2\ 01) \rightarrow za_5=(1/2\ 0\ 1/2)=(101)$   
 至  $a_6(1\ 1/2\ 1) \rightarrow za_6=(0\ 1/2\ 1/2)=(011)$   
 至  $a_7(3/2\ 01) \rightarrow za_7=(1/2\ 0\ 1/2)=(101)$   
 至  $a_8(1\ 1/2\ 1) \rightarrow za_8=(0\ 1/2\ 1/2)=(011)$   
 至  $a_9(1/2\ 0\ 1/2) \rightarrow za_9=(1/2\ 0\ 0)=(100)$   
 至  $a_{10}(1\ 1/2\ 1/2) \rightarrow za_{10}=(0\ 1/2\ 0)=(010)$   
 至  $a_{11}(3/2\ 0\ 1/2) \rightarrow za_{11}=(1/2\ 0\ 0)=(100)$   
 至  $a_{12}(1\ 1/2\ 1/2) \rightarrow za_{12}=(0\ 1/2\ 0)=(010)$

由上列之向量可以知道，當氫原子在 430 不锈钢的體心立方內進行插入型擴散時，氫原子比較容易在  $<110>$  及  $<100>$  的方向家族上進行擴散。而現在進行的熱處理會使 430 不锈钢產生  $(110)$  平面的擇優取向，再加上氫原子較易在  $<100>$  或  $<110>$  擴散，所以氫原子在熱處理  $800^{\circ}\text{C}$  系列與  $900^{\circ}\text{C}$  系列的試片中擴散地十分快速、擴散時間短且擴散係數增大。

#### 4.3 不同擴散路徑對氫擴散的影響

由表 5 之不同熱處理條件下的兩種不同氫擴散時間比值顯示，遲滯時間/穿越時間( $t_1/t_b$ )之值會因條件之不同而異。當擴散路徑為單純的單一路徑且不考慮如表面效應等外在因素，理論上  $t_1/t_b$  將為一定值 2.55<sup>(1)</sup>；然而由實驗數據中所得之值卻不是 2.55，因此可以看出氫在熱處理過的 430 試片中之擴散路徑應不只一種，其擴散路徑會受晶粒大小、差排密度及晶格排列等之影響。在  $600^{\circ}\text{C}$  热處理條件下由  $t_1/t_b$  逐漸變小，甚至低於 2.55，因為晶粒成長逐漸減少晶界的擴散而以晶格擴散為主，因此當晶粒持續成長下，擴散時間也持續增加。在熱處理  $800^{\circ}\text{C}$  的條件下，由 SEM 圖來看可以發現其晶粒都較未處理試片為大，但其擴散時間並沒有明顯增加，甚至在  $800^{\circ}\text{C}-40\text{min}$  以後還有明顯地減少；此擴散係數之增大主要是  $(110)$  從優取向之明顯發生。在

表 5 430 不锈钢不同热處理溫度及热處理時間之擴散時間比值( $t_1/t_b$ )

Table 5 List of the ratio of  $t_1$  to  $t_b$ .

anneal temp \ anneal time	5min	40min	120min
600 °C	2.76	2.12	2.20
700 °C	2.45	2.53	2.28
800 °C	2.41	2.63	5.34
900 °C	3.39	2.24	2.21

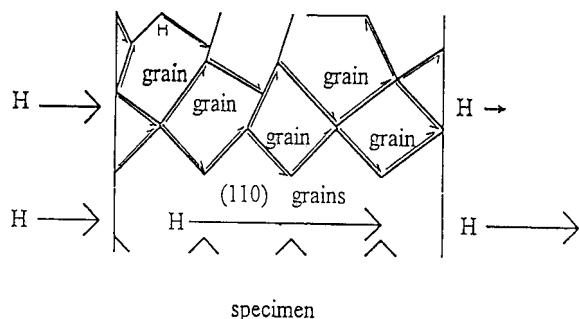


圖 9 因無晶界之阻礙，在  $(110)$  從優取向晶格中之快速擴散捷徑(下半部)之示意圖

Fig.9 A quick diffusion path in  $(110)$  preferred orientation lattice and without grainboundary (lower part)as a diffusion barrier.

$800^{\circ}\text{C}-120\text{min}$  热處理下之  $t_1/t_b$  值很大，我們認為先是部分氫原子從因擇優取向而形成的捷徑中進行快速的晶格擴散，而另一部份的氫原子仍然沿晶界或任意晶格擴散出去(如圖 9)。

在熱處理  $900^{\circ}\text{C}$  的條件下，晶粒雖很大使晶界擴散之量減小，但擇優取向的效應變大使得捷徑的比例增大造成晶格擴散增加，因此擴散十分迅速。由於擇優取向造成  $(110)$  的大幅增加與  $(211)$  的減少，使得晶格間產生了一個可供氫原子快速通過的捷徑，因此  $900^{\circ}\text{C}$  的擴散係數增大許多。因此可推論晶界可以成為一擴散路徑，但也可以成為快速晶格擴散之阻礙；由  $900^{\circ}\text{C}$  系列之 SEM 與 XRD 可以看出在晶粒相當大且擇優取向趨於

明顯的情形下，晶界擴散變得相當少，而因擇優取向形成的晶格擴散捷徑卻因晶界阻礙的減少擴散反而更快了，故熱處理 900 °C 系列均擴散相當快。

以上對結果之討論僅提供一種可能性之論述，更嚴謹之理論模式則有待多重擴散路徑 (multiple diffusion paths) 數學分析的建立與實驗量測數值之印證始有定論。

## 五、結 論

1. 由 OM 與 SEM 的觀察得知，晶粒隨著熱處理溫度 (600 °C ~900 °C) 與熱處理時間 (5min~120min) 的增加而持續成長，至 900 °C 時晶粒最大。由 X 光繞射分析得知，(110)面與試片平行的擇優取向比例隨著熱處理溫度與熱處理時間的增加而增加。
2. 430 不銹鋼之高溫熱處理在 600 °C~700 °C 時逐漸由晶格擴散取代原來之晶界間擴散，此時的氫擴散反應會因為熱處理後的晶粒成長，晶界比率變小，使擴散路徑減少而造成擴散速率的降低。
3. 然而 800 °C 的熱處理發現晶界擴散的效應逐漸被因擇優取向加速的晶格擴散所取代，所以氫擴散速率逐漸增快。在 900 °C 热處理下的晶粒相當大且擇優取向的趨勢十分顯著，但氫擴散速率卻相當快，因此可以認定在 900 °C 热處理下，在晶格間會因擇優取向而產生一快速擴散的捷徑供氫通過，且此時的晶界大多扮演阻礙晶格擴散的角色，但又因為 900 °C 的晶粒大故晶界少，所以氫擴散速率大幅提升。

## 參考文獻

1. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. R. Soc., Edinburg, Sect. A270, p.90 (1962)
2. J. Mcbreen, L. Nanis, and W. Beck, J. Ele-

- ctrochem. Sci., Vol. 113, p.1218 (1966)
3. S. K. Yen and H. C. Shih, J. Electrochem. Sci., Vol. 135, p.1169 (1988)
4. H. Huang and W. J. D. Shaw, Corrosion Sci., Vol. 51, p.30 (1995)
5. M. F. Stevens and I. M. Bernstein, Metall. Trans. A, Vol. 20A, p.909 (1989)
6. S. K. Yen and Y. C. Tsai, J. Electrochem. Soc., Vol.143, p.2493 (1996)
7. 蔡瀛洲, 顏秀崗, 中國材料科學學會 82 年度論文集, p.8-7
8. G. T. Murray, J. P. Bouffard, D. Briggs, Metall. Trans., Vol. 18A, p.162 (1987)
9. M. M. Makhlof and R. D. Sisson, Jr., Metall. Trans.A, Vol.22A, p.1001 (1991)
10. M. A. Streicher, Corrison, Vol. 30, p.77 (1974)
11. J. B. Lee, National Association of Corrosion Engineers, Vol. 37, p.437 (1981)
12. R. Ash, R. M. Barrer and D. G. Palmer, Brit. J. Appl. Phys., Vol. 16, p.873 (1965)
13. RaK-Hyun Song, Su-ll Pyun, and R. A. Oriani, J. Electrochem. Soc., Vol.137, p.1703 (1990)
14. S. K. Yen and H. C. Shih, J. Electrochem. Sci., Vol. 137, p.2028 (1990)