

Si含量對AISI 309L不銹鋼 σ 相析出行爲之影響

張道智* 林東毅*

Effect of Silicon Content on the σ Phase Precipitation of AISI 309L Austenitic Stainless Steels

Tao-Chih Chang*, Dong-Yih Lin*

摘 要

本研究主要探討Si含量對AISI 309L不銹鋼中 σ 相的析出與熱處理之關係。根據結果顯示，Si在不銹鋼於800°C進行熱處理的過程中扮演兩種角色，在固溶化的過程中，Si是 δ -肥粒鐵的安定元素，可以抑止 δ -肥粒鐵分解成爲沃斯田鐵。但是在 σ 相析出的溫度範圍區間，Si則會加速 δ -肥粒鐵分解成爲 σ 相，且增加過渡相 σ' 的析出量，造成不銹鋼中 σ 相含量的急遽增加，影響不銹鋼的耐晶界腐蝕性。

關鍵詞： δ -肥粒鐵， σ 相，固溶化處理。

Abstract

The purpose of this study is to discuss the effect of silicon content on the precipitation of σ phase in AISI 309L austenitic stainless steels by different aging time. The results evidenced that silicon plays two roles when test materials were thermal treated at 800°C. Silicon stabilized δ -ferrite and restricted the transformation of δ -ferrite into austenite by solution treatment. In the precipitation temperature range of σ phase, silicon accelerated the decomposition rate of δ -ferrite, so that the transformed intermediated phase σ' . This phenomenon promoted the precipitation content of σ phase, and decreased the intergranular corrosion resistance of stainless steels.

Key words : δ -ferrite, σ phase, solution treatment.

* 義守大學材料科學與工程學系
Department of Materials Engineering, I-Shou University

一、前言

沃斯田鐵系AISI 309L不銹鋼具有高強度、良好的韌性，以及較肥粒鐵系不銹鋼高的韌脆轉換溫度，已經廣泛使用於工業界中^[1]。目前已有學者提出Si的添加可以增強不銹鋼的耐高溫氧化性與提高Cr在不銹鋼中的擴散速率^[2]。在不銹鋼中添加4%的Si更可以提高材料的耐孔蝕性，因為Si會生成SiO₂的鈍化膜，阻止腐蝕因子的滲透^[3]。

但是Si同時為 δ -肥粒鐵的安定元素^[4]，故添加較多的Si會使不銹鋼在鉚接或連鑄的凝固過程中殘留更多的 δ -肥粒鐵，而 δ -肥粒鐵在600-950°C會發生 $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ 的共析分解反應^[5-6] (eutectoid decomposition reaction)，其中 σ 相為一硬、脆的第二相，其硬度值約為68 HRC^[7]，屬tetragonal結構，不具磁性。而 γ 為一FCC結構，但是其Cr含量遠較基體之 σ 相少，亦不具磁性，因此可以利用Ferritscope來判定材料中具磁性之 δ -ferrite的含量。在腐蝕環境中，富Cr之 σ 相與Cr貧乏之 γ 相分別為電化學中之陰極與陽極，腐蝕反應因而發生。

有關 δ -肥粒鐵的分解則有學者以Johnson-Mehl方程式^[8] $x=1-\exp(-kt)^n$ 表示，其中 x 是 δ -肥粒鐵的分解率， k 則為速率常數， t 是熱處理時間， n 則為常數。此方程式可以表示不銹鋼中 δ -肥粒鐵的分解與熱處理時間的關係，是一廣為接受的方程式。

σ 相析出於 δ/σ 相的介面^[9]，所以一旦在晶界上形成細小連續的網狀結構， σ 相的析出便會由於Cr貧化而降低不銹鋼的耐晶界腐蝕性^[10-11]。相反地，若 σ 相在晶界上以獨立粗大的第二相存在，對不銹鋼的耐腐蝕性便不會造成任何的影響。

晶粒尺寸亦對 σ 相的析出有極大的影響^[12]，因為 σ 相的析出主要是因為Cr的擴散所引起的相變化，而晶界便是最主要的擴散途徑。因此晶粒尺寸越大，擴散路徑越長， σ 相析出的時間也隨之增加。而較小的晶粒尺寸則使擴散路徑變短，減少 σ 相析出所需的時間。

本研究利用金相顯微結構、影像分析儀、X光結晶構造分析與草酸電解腐蝕試驗，探討Si含量對AISI 309L不銹鋼在800°C熱處理後 σ 相析出行為與耐晶界腐蝕性之影響。

二、實驗步驟

- 1、將直徑5mm，不同Si含量的AISI 309L不銹鋼線材裁切成2cm長之試片，並於1050°C進行固溶化處理30分鐘。
- 2、將固溶化處理後的試片於800°C進行熱處理，時效時間分別為10分鐘、1、10、50、100、200小時後，在水中淬火。
- 3、熱處理後之試片以樹脂作冷鑲埋，研磨至1200號水砂紙後，再拋光至0.3 μ m，並以肥粒鐵測量儀測試各試片中 δ -肥粒鐵的含量。
- 4、以試藥級4gKMnO₄+4gNaOH+100mlH₂O配置成的Groesbeck溶液，於90°C浸蝕60秒，在此種浸蝕條件下， σ 相相為紅棕色，肥粒鐵為明亮的相，沃斯田鐵則不受影響。最後再以影像分析儀定量分析 σ 相的含量，藉以評估不同的Si含量對不銹鋼中 σ 相析出的影響。
- 5、根據ASTM 262A之標準草酸電解試驗法，以蒸餾水配置10%草酸溶液，將試片置於其中電解90秒，觀察顯微結構組織屬於斷續組織 (step)，混合組織 (dual) 或是槽狀組織 (ditch) 的結構。
- 6、X光繞射試驗之試片以相同的方法取材與熱處理，繞射角度 2θ 為40-80度，速率為每分鐘1度，靶材則為波長1.54056Å的銅靶。藉以了解在熱處理後，三種不同Si含量之不銹鋼各種相組成的定性分析。

三、實驗結果

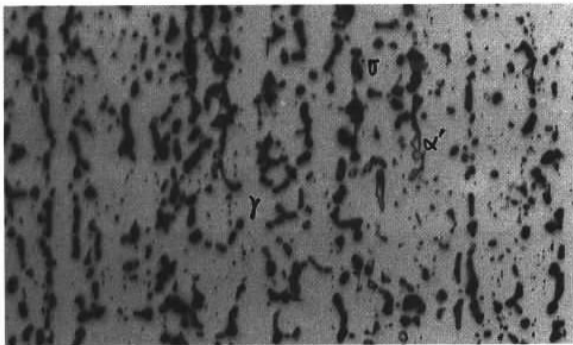
本研究使用之實驗材料共有0.17%，0.34%及0.73%三種不同Si含量之AISI 309L不銹鋼，成分如表一所示。由表中可知本研究之主要變數是Si含量，且0.17Si不銹鋼的N含量約為另兩種不銹鋼的二倍。

表一、本研究使用不銹鋼材料之化學組成 (N: ppm)

Table 1 Chemical Compositions of test materials (N:ppm).

	0.17Si	0.34Si	0.73Si
C	0.025	0.024	0.026
Cr	23.70	23.28	23.44
Ni	13.36	13.80	13.73
Mn	1.72	1.72	1.71
Si	0.17	0.34	0.73
P	0.029	0.025	0.029
S	0.008	0.008	0.007
Mo	0.06	0.08	0.41
Cu	0.14	0.14	0.24
N	620	310	360
Fe	bal.	bal.	bal.

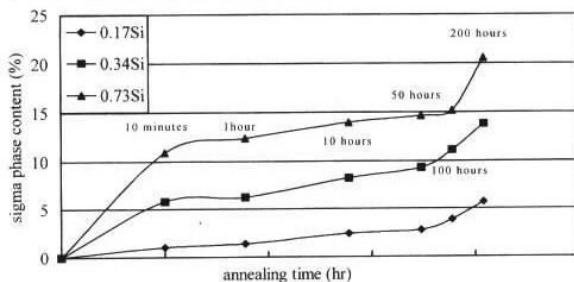
表一則是三種材料經過不同時效時間熱處理後，以Groesbeck溶液作浸蝕所得到的顯微組織結構。



圖一、0.73Si不銹鋼經1小時熱處理後，以Groesbeck溶液浸蝕後所得到之金相顯微結構

Fig. 1 Microstructure of 0.73Si stainless steel after 1hr aging, etched by Groesbeck solution.

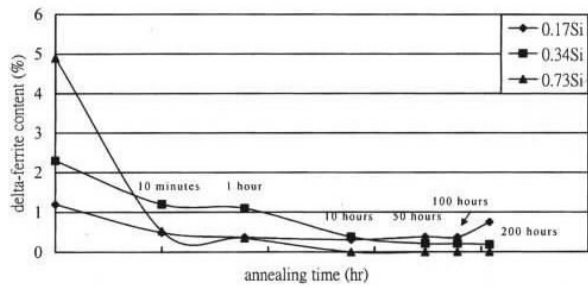
經過影像分析處理後，不銹鋼中之 σ 相含量如圖二所示。在相同的熱處理條件下， σ 相的含量隨著Si含量的增加而增加。同時熱處理時間越長，三種材料的 σ 相含量皆有增加的趨勢。



圖二、 σ 相隨時效時間變化示意圖

Fig. 2 Content of σ phase by different annealing time and silicon.

經過肥粒鐵量測儀測試的結果則圖示於圖三，由圖中可以得知，0.73Si不銹鋼具有最多的 δ -肥粒鐵。在固溶化處理後，0.73Si不銹鋼的 δ -肥粒鐵分解率亦為最低的一種。但是在800°C熱處理時，0.73Si不銹鋼的 δ -肥粒鐵的分解速率最快速，在經過10小時熱處理後，已經量測不出 δ -肥粒鐵的存在。反觀0.17Si與0.34Si兩種材料，在經過長時間時效以後仍然可以測試出 δ -肥粒鐵的存在，時效100小時後，0.17Si材料的肥粒鐵量不減反增，可見Si含量越高的不銹鋼， δ -肥粒鐵的分解速率越高。

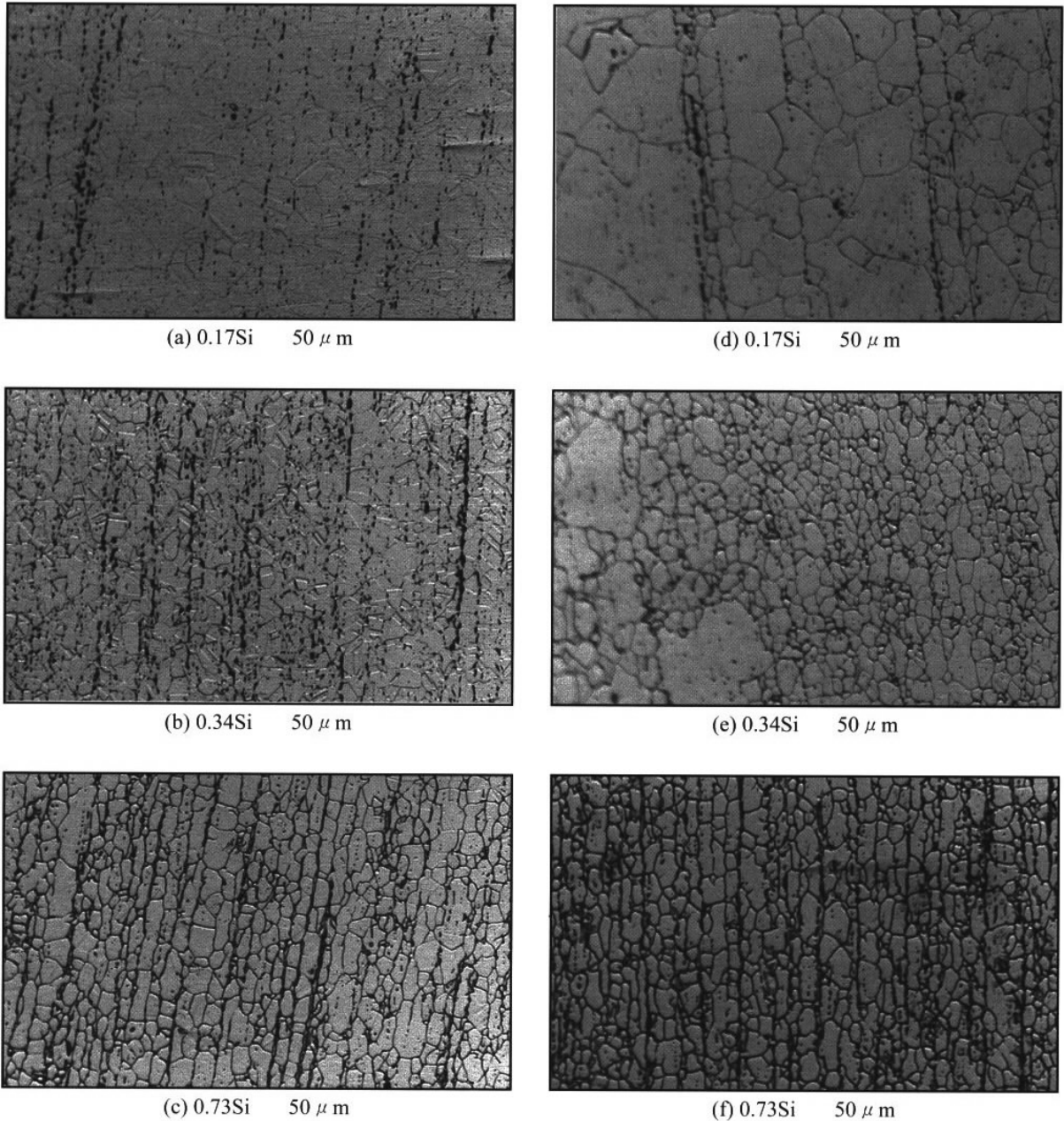


圖三、 δ -ferrite分解率與時效時間關係圖

Fig. 3 Content of σ ferrite by different annealing time.

圖四則是三種不同Si含量之AISI 309L不銹鋼經過熱處理後，以X光繞射儀進行結晶構造分析的結果。由圖中可知，Si含量越高的不銹鋼在固溶化處理後殘留有越多的 δ -肥粒鐵量，但是在800°C熱處理10分鐘以後， δ -肥粒鐵急遽地分解，而 σ 相與 γ 相的繞射峰變高，可見共析分解反應已經發生，在經過更長的時效時間以後， σ 相的繞射峰也隨著熱處理時間的增長而增高。

表二則是經過草酸電解腐蝕試驗後，三種材料的顯微結構組織。由結果中可以得知，0.73Si的不銹鋼在800°C時效10分鐘後便已經有ditch的結構出現(圖五)，此時材料的耐晶界腐蝕性劣化。而在時效1小時後，0.17Si與0.34Si的材料方有ditch的結構出現(圖五)，可見Si含量越高， σ 相析出所需的時間越短，對材料耐晶界腐蝕性的影響也就越大。在經過長時間時效以後，三種材料皆不再有ditch的結構出現，此時材料的耐晶界腐蝕性則較ditch結構出現時為佳。



圖五、三種不銹鋼材料經10%草酸電解腐蝕方式
驗之顯微結構 (a) - (c) 時效10分鐘, (d) -
(f) 時效1小時

Fig. 5 Microstructures of AISI 309L stainless steels
etched by 10% oxalic acid, aging time (a)-(c)
10min, (d)-(f) 1 hr.

四、結果與討論

1、 δ -肥粒鐵的分解

在時效過程中 δ -肥粒鐵將分解並轉變為 α 及

(相, 此 δ -肥粒鐵經相變化解消失的程度謂為 δ -肥粒鐵分解率, 定義為 (其中0為熱處理前之 δ -肥粒鐵含量, (t則是熱處理後材料中 δ -肥粒鐵的含量)。在本研究的結果中, 固溶化處理後0.17Si, 0.34Si, 0.73Si三種材料的 δ -肥粒鐵分解率分別為40.9%、23.33%、4.65%, 可見Si的添加可以在固溶化溫度扮演安定 δ -肥粒鐵的角色, 抑制 δ -肥粒鐵相變化為沃斯田鐵, 在 δ -肥粒鐵的分解溫度範圍內, 將會有較多的 δ -肥粒鐵分解為 α 相。

Si含量對AISI 309L不銹鋼 σ 相析出行爲之影響

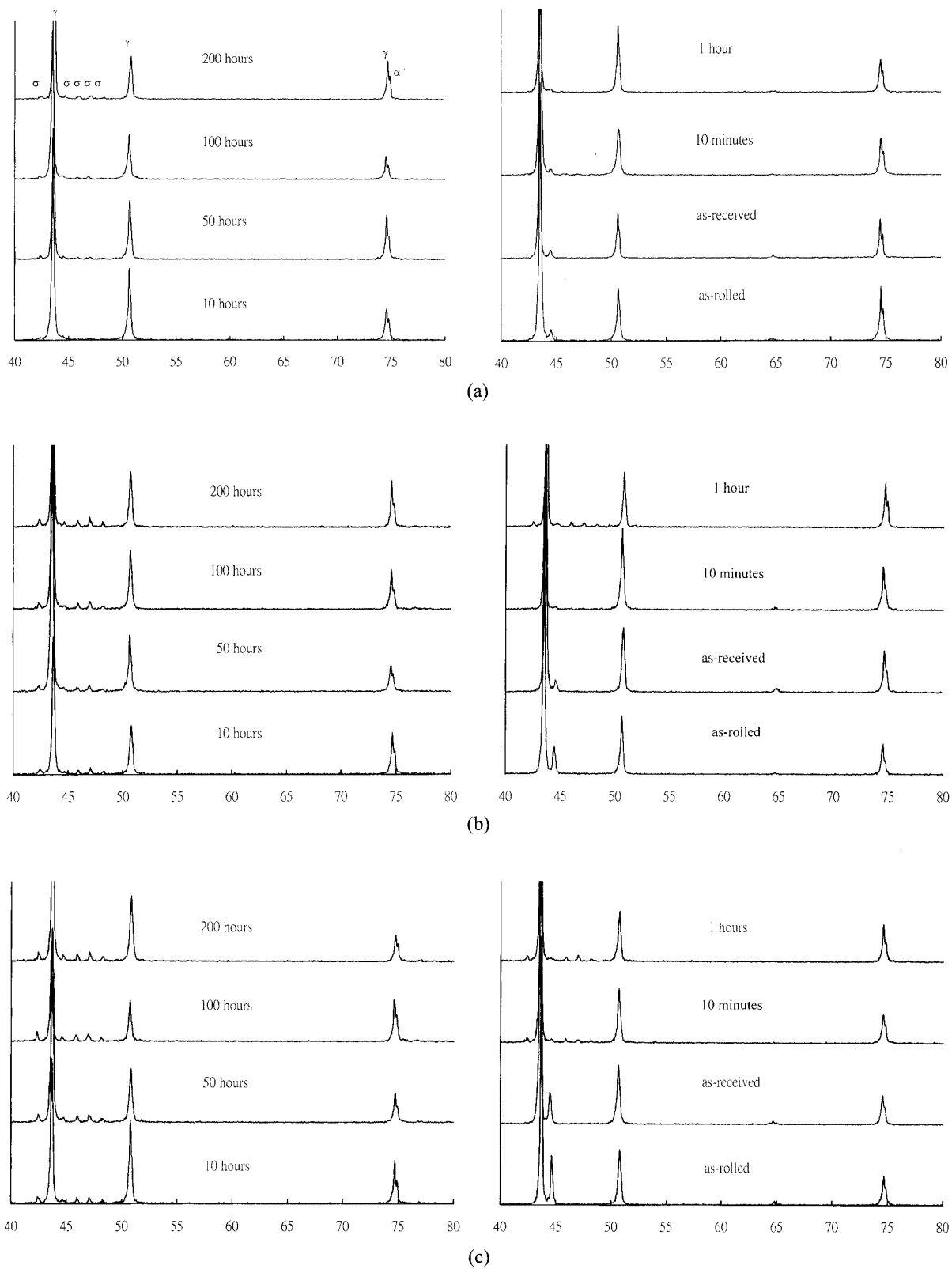


圖4、不同Si含量之不銹鋼之X—光繞射分析結果 (a) 0.17Si (b) 0.34Si (c) 0.73Si

Fig.4、X-ray diffraction patterns of stainless steels (a) 0.17Si (b) 0.34Si (c) 0.73Si

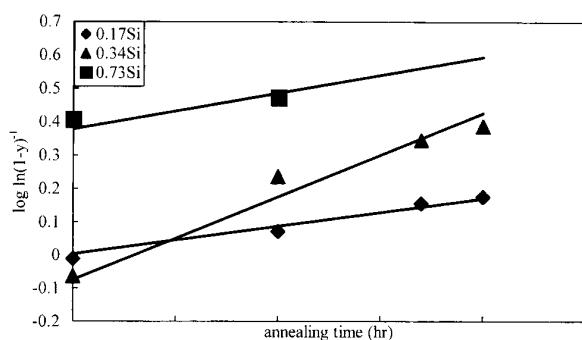
表二、三種材料經10%草酸電解腐蝕試驗後之微結構組織

Table 2 Microstructures of stainless steels etched by 10% oxalic acid.

	0.17Si	0.34Si	0.73Si
As-rolled	(-ferrite is parallel to rolling direction)		
Solution treatment	(-ferrite is island shape)		
10 minutes	step	step	ditch
1 hour	dual	dual	ditch
10 hours	ditch	ditch	ditch
50 hours	dual	dual	dual
100 hours	dual	dual	dual
200 hours	step	step	dual

在800°C進行熱處理時，0.73Si不銹鋼的 δ -肥粒鐵分解速率反而成爲最快速的一種，可見Si在 α 相析出的溫度將成爲 α 相的安定元素，且促進Cr的擴散速率，所以 δ -肥粒鐵的分解速率增加， α 相的析出量亦增多。

經由Johnson-Mehl方程式計算出的結果，繪出 δ -肥粒鐵分解速率與時效時間的關係，如圖六所示。由圖中可知， δ -肥粒鐵的分解速率隨時間的增長而增加，且爲一直線的關係。



圖六、三種材料經Johnson-Mehl方程式計算後之示意圖
Fig. 6 Johnson-Mehl diagram of test materials by different aging time.

在熱處理的過程中，0.73Si不銹鋼的 δ -肥粒鐵分解速率爲三鋼種中最快速的一種，這是因爲Si的添加強化了Cr在不銹鋼中的擴散速率，使 δ -肥粒鐵快速分解成 α 相。而0.34Si不銹鋼在時效初期的 δ -肥粒鐵分解速率較0.17Si不銹鋼慢，但是在經過長時間時效

後，其分解速率便超過0.17Si不銹鋼。這是因爲0.17Si不銹鋼的N含量較高，在凝固的過程中會殘留較少的 δ -肥粒鐵，但是相對地其 δ -肥粒鐵中的Cr含量要較其他兩種不銹鋼高，所以在時效處理初期其 δ -肥粒鐵的相變化速率較0.34Si不銹鋼快。

經過50小時時效後，0.17Si不銹鋼中的 δ -ferrite已經分解完畢，其 α 相的析出則必須依靠 γ 相(由carbide分解而成，爲一bcc結構，具磁性)的轉變而產生。但是此種相在沃斯田鐵相中的析出會因爲N含量的增加而被抑制，所以 γ 相的生成速率將會減緩。而0.34Si不銹鋼中的 δ -ferrite仍會持續分解，所以此時 δ -ferrite的分解速率將較0.17Si不銹鋼爲高。

2、金相顯微結構分析

由金相顯微結構中也可以知道，Si含量越高的不銹鋼在經過熱處理後會析出越多的 σ 相，這和 δ -肥粒鐵測試的結果符合。從草酸電解腐蝕的金相顯微結構可以得知，在經過10分鐘的熱處理後，0.17Si與0.34Si不銹鋼已經有晶粒成長的現象發生，這使得Cr擴散的路徑變長，相變化需要的時間也隨之增長。在0.73Si不銹鋼中殘留有較多的 δ -肥粒鐵，而 δ -肥粒鐵有第二相析出強化的效果，阻止晶粒成長的發生，且Si會加速Cr的擴散速率，加上細晶粒之擴散路徑較短，此乃添加Si會加速 α 相析出速率的機構。

3、X光結晶構造分析

由X光繞射圖(圖七)中可以得知，0.73Si不銹鋼的 σ 相繞射峰在時效時間10分鐘後便已經出現，這與 δ -ferrite分解及金相顯微結構得到的結果相同。在經過長時間時效以後， σ 相的含量也隨著時效時間的增長而增加。

由影像分析儀的分析結果也可以得知，在長時間時效以後，0.73Si不銹鋼的 α 相含量甚至較原來的 δ -肥粒鐵量更多，這是因爲Si促進了過渡相 α 的析出，即爲金相顯微組織圖中較明亮的相。在X光繞射圖中也可以發現在沃斯田鐵的繞射峰中有另一個繞射峰出現，此即爲 α 的繞射峰。此種相是一種過渡相，

在時效較長的時間後會轉變為 α 相，所以在 δ -肥粒鐵完全分解後，0.73Si不銹鋼會有 α 相繼續析出。

在0.17Si與0.34Si兩種材料中亦有 α 相的析出，而 α 相和 δ -肥粒鐵一樣屬於具磁性的體心立方結構，所以當此種相析出時，不銹鋼的磁性應會增加，此現象與肥粒鐵測量的結果吻合。0.17Si不銹鋼在經過長時間時效後，肥粒鐵的含量會有增加的趨勢便是因為此種第二相的析出，而此種材料擁有較高的N含量，而N會抑止 α 與 σ 相的析出，延長 σ ，相轉變為 σ 相所需要的時間，所以在肥粒鐵量測的結果會發現0.17Si不銹鋼中的肥粒鐵有增加的趨勢。

4、10% 草酸電解腐蝕試驗

由10%草酸電解腐蝕試驗的金相顯微結構圖可知，在熱處理10分鐘以後，0.73Si不銹鋼已經有ditch的結構產生，故此時不銹鋼的耐晶界腐蝕性已經降低，原因是因為細微的 σ 相已經開始在 δ -ferrite分解後析出。

在時效一小時以後，0.17Si與0.34Si不銹鋼也出現了ditch的結構，表示 δ -ferrite也已經分解成 σ 相，還可能會降低不銹鋼的耐晶界腐蝕性。在經過長時間時效以後，ditch的結構消失，表示Cr貧乏的現象已經減輕，不銹鋼的耐晶界腐蝕性變佳。此種現象形成的原因是自癒現象的發生與 σ 相晶粒成長的緣故，且 σ 相若以粗大的晶粒存在則不會對不銹鋼的耐晶界腐蝕性造成影響。

五、結論

1、在本研究中，Si的添加會加速 δ -ferrite在 σ 相析出溫度時的分解速率，成為 σ 相的安定元素。同時Si也會促使過渡相 α 的形成，並且快速轉變為 σ 相，使不銹鋼中的 σ 相含量急遽增加。

2、雖然在長時間的時效後 σ 相會有粗大化的現象，不會降低不銹鋼的耐晶界腐蝕性，但是 σ 相屬於一種硬、脆的相，其含量越多對不銹鋼的機械性質有不良的影響。在未來的研究中，我們將朝 σ 相的析出對AISI 309L不銹鋼耐腐蝕性與機械性質作一全面、量化的探討。

六、參考文獻

- 1、Kenneth G. Budinski, Engineering Materials, 1992, pp. 458-498
- 2、J. M. Francis, J. A. Jutson, Materials Science and Engineering, Vol. 4, p. 84, 1969
- 3、J. S. Armijo, B. E. Wilde, "Influence of Si Content on the Corrosion Resistance of Austenitic Fe Cr-Ni Alloys in Oxidizing Acids", Corrosion Science, Vol. 8, pp. 649-664, 1968
- 4、O. Hammar and U. Svensson, "Solidification Technology in the Foundry and Casthouse", The Metals Society, pp.401-401, 1980
- 5、S. R. Keown, R. G. Thomas, "Role of delta ferrite in thermal aging of type 316 weld metals", Metal Science, Vol. 15, pp. 386-392, 1981
- 6、Y. Song, T. N. Baker, N. A. McPherson, "A Study of Precipitation in as-welded 316LN Plate Using 316L/317L Weld Metal", Materials Science and Engineering A212, pp. 228-234, 1996
- 7、E. C. Bain, W. E. Griffiths, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Vol. 75, p. 166, 1927
- 8、W. Johnson, R. Mehl, "Reaction Kinetics in Process of Nucleation and Growth", Trans. AIME, Vol. 135, pp. 416-459, 1939
- 9、B. Weiss, R. Stickler, Metallurgical Transactions, Vol. 3, pp. 851-866, 1972
- 10、R. F. Steigerwald, "The Effect of Metallic Second Phases in Stainless Steels", Corrosion, Vol. 33, No. 9, pp. 338-343, 1977
- 11、Nathalie Lopez, Mariano Cid, Monique Puiggali, Inaki Azkarate, Alberto Pelayo, "Application of Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Test to Austenitic and Duplex Stainless Steels", Materials Science and Engineering A229, pp. 123-128, 1997
- 12、M. A. Streicher, in Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, ASTM STP 656, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 3, 1978