



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.202006_34(2).0001

創新製程線上固溶化 3XX 不銹鋼產品開發 The Development of 3XX Stainless Steels with the On-line Solution Annealing Process

吳宗峯*¹、李名言²

Tsung-Feng Wu*¹, Ming-Yen Li²

中文摘要

本研究開發線上固溶化之創新製程，生產 3XX 不銹鋼產品，並藉由與經傳統線外固溶熱處理之市售標竿材進行比對，探討以此省製程方式法生產之不銹鋼產品，於機械性質、耐水溶液腐蝕、耐高溫潛變等產品性質之差異程度，藉以確認此製程之可行性，並針對線上固溶製程及合金成分差異對其耐蝕性質之影響及其機理進行探討。試驗結果顯示：304 SS 經較低線上固溶溫度+軟化回火熱處理後，會有明顯敏化現象發生，若使用低碳之 304L SS 即可避免。在含氯鹽環境下，3XX 不銹鋼耐蝕性質差異主要取決於其抗孔蝕當量值(pitting resistance equivalent number, PREN)及其固溶熱處理條件。在沸騰、還原性酸環境中，3XX 不銹鋼之耐蝕性主要取決於合金成分中之 Cr、Mo 及 Cu 的含量，且降低完軋溫度及施加後續正常化熱處理，導致其耐蝕能力大幅降低。耐高溫腐蝕之評估結果顯示：不銹鋼中之 Cr₂₃C₆ 析出物為影響 304(L) SS 高溫潛變之主要因素，對 304 SS 而言，碳化物析出量越多、抗高溫潛變性越佳，然其耐水溶液腐蝕能力則越差。整體而言，若使用較低碳含量之線上固溶 304 不銹鋼，即使發生完軋溫度過低、需施以軟化退火熱處理之製程，於上述還原性酸環境下之耐蝕性，與傳統線外固溶製程或高完軋溫度之產品相去不大，均在可接受之範圍內。

關鍵詞：線上固溶製程、3XX 不銹鋼、耐蝕性質。

Abstract

Producing 3XX stainless steels with a new on-line solution annealing process is developed in this study. The

收到日期：108 年 10 月 21 日

修訂日期：109 年 04 月 16 日

接受日期：109 年 05 月 25 日

¹ 中鋼公司 綠能與系統整合研發處

¹ Green Energy & System Integration Research & Development Department, China Steel Corporation.

² 中鋼公司 新材料研發處

² New Materials Research & Development Department, China Steel Corporation.

*聯絡作者：152140@mail.csc.com.tw

mechanical properties, corrosion and creep behaviors of 3XX stainless steels with this new process are evaluated, and then the feasibility is assessed compared to those with traditional solution annealing process. Also, the mechanisms of process and chemical compositions on the corrosion behaviors are also discussed in this study. Sensitization for 304 stainless steel (SS) occurs after low-temperature on-line solution annealing + tempering process, but not for 304L SS. The resistance to the chloride-induced corrosion of 3XX SS is depended on its pitting resistance equivalent number (PREN) and parameters of solution annealing. The resistance to reducing acid-induced corrosion is determined by the contents of Cr, Mo, and Cu in SSs and annealing temperature. The creep behavior of 304(L) SSs is dominated by the amount of carbon precipitates. The higher content, the better performance in creep, however, the worse in aqueous corrosion. In general, the corrosion behaviors of 304L SS with online and traditional solution annealing processes are almost the same.

Keywords: On-line solution annealing process; 3XX stainless steels; corrosion behaviors.

1. 前言

不銹鋼成品於出廠前需經固溶熱處理+水淬製程，將已析出之碳化物回溶至基材中，並施以急冷避免敏化現象的發生。若可利用控制線上軋延溫度及冷卻速率之線上固溶方式，取代線外之固溶熱處理+水淬製程，除可縮短生產時間外，亦可大幅降低生產成本。然以此法生產之不銹鋼產品，其機械性質、耐水溶液腐蝕、耐高溫腐蝕等產品性質，與經正常製程之產品是否有差異卻有待確認。為此，本研究針對經不同線上固溶製程之3XX不銹鋼，進行敏化程度、耐氯鹽腐蝕、耐還原酸液腐蝕、高溫潛變等產品性質進行評估，並與經正常固溶熱處理之市售標竿材進行比對，藉以確認此省製程方式生產之可行性。此外，針對線上固溶製程及合金成分差異對其耐蝕性質之影響及其機理進行探討。

2. 實驗方法

2.1 線上固溶製程

傳統 3XX 不銹鋼製程為將配製完成之合金成分後以電爐熔煉(Electric Arc Furnace, EAF)後，再以氬氧脫碳精煉法(Argon-Oxygen Decarburization, AOD)進行精煉，之後以連續鑄(Continuous casting, CC)澆鑄成鋼胚，再經軋延成熱軋鋼卷或鋼板，離線進行固溶熱處理+水淬、噴

砂酸洗成為 No. 1 料。之後依照所需之表面品質製成不同之成品(如 BA、2B、2D 等)。本研究於軋延製程中控制較高的完軋溫度與其冷卻速率，免去離線固溶熱處理後水淬程序，來達成線上固溶之目的(圖 1)。

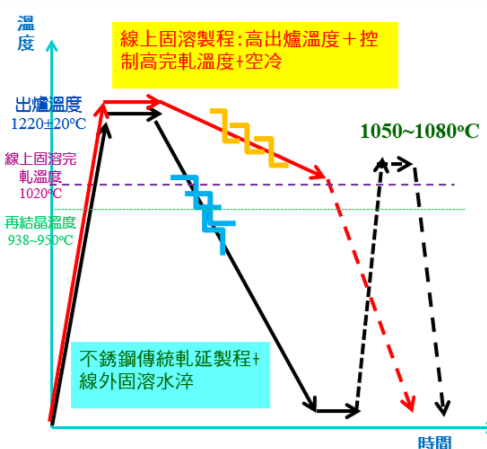


圖 1 不銹鋼線上固溶與線外固溶製程之示意圖。

Figure 1 Schematic diagram of processes of stainless steels with and without solution annealing.

2.2 材料與熱處理條件

本研究選擇 304(L)/316L 不銹鋼 探討線上不同完軋溫度對其耐蝕性之影響，並以傳統線外固溶方式處理之市售 304L(#6)及 316L(#10)不銹鋼國外材做為對照材。

熱處理條件的選擇主要包括(1)碳含量的差

異、(2)完軋溫度的高低、(3)軟化退火熱處理的影響、(4)線上固溶與線外固溶的比較。材質成分分析結果如表 1 所示，304 不銹鋼部分可分為碳含

量>0.03%之 304 不銹鋼及碳含量≤0.03%之 304L 不銹鋼；而 316 不銹鋼部分則全數屬於低碳之 316L 不銹鋼。

表 1 本研究中使用之 3XX 不銹鋼成分一覽表。

Table1 Chemical compositions of 3XX stainless steels used in this study.

編號	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
1~4	304 SS	0.044	0.46	0.86	0.027	0.002	18.02	8.12	--	0.058
5	304L SS	0.024	0.50	1.01	0.030	0.002	18.21	8.12	--	0.061
6	304L SS	0.017	0.39	1.64	0.030	0.002	18.10	8.20	--	0.06
7	304L SS	0.023	0.48	0.87	0.032	0.002	18.28	8.05	--	0.069
8	304L SS	0.018	0.45	0.88	0.032	0.002	18.17	8.12	--	0.066
9	316L SS	0.026	0.49	1.01	0.029	0.003	16.71	10.16	2.18	0.018
10	316L SS	0.018	0.50	0.86	0.028	<0.001	16.10	10.00	2.08	0.07
11	316L SS	0.023	0.47	1.51	0.033	0.003	16.72	10.21	2.10	0.012
ASTM A240 304 SS		≤0.08	≤0.75	≤2.00	≤0.045	≤0.03	17.50~19.50	8.00~10.50	--	≤0.1
ASTM A240 304L SS		≤0.03	≤0.75	≤2.00	≤0.045	≤0.03	17.50~19.50	8.00~12.00	--	≤0.1
ASTM A240 316L SS		≤0.03	≤0.75	≤2.00	≤0.045	≤0.03	16.00~18.00	10.00~14.00	2.00~3.00	≤0.1

表 2 本研究中使用之 3XX 不銹鋼成分一覽表。

Table2 Chemical compositions of 3XX stainless steels used in this study.

編號	鋼種	硬度值	熱處理條件
1	304 SS	HRB 88.7	線上固溶：完軋溫度<1020°C, 軟化退火熱處理：1080°C/13 min+WQ
2	304 SS	HRB 86.2	線上固溶：完軋溫度≥1020°C
3	304 SS	HRB 98.8	線上固溶：完軋溫度<1020°C
4	304 SS	HRB 96.1→80	線上固溶：完軋溫度<1020°C, 軟化退火熱處理：900°C/30 min+AC
5	304L SS	HRB 79.0	線外固溶：1080°C/20~30 min+WQ
6	304L SS	HRB 87.1	線外固溶：1055°C/5 min + WQ(國外材)
7	304L SS	HRB 90.0	線上固溶：完軋溫度≥1020°C
8	304L SS	HRB 92.0→82.0	線上固溶：完軋溫度<1020°C, 軟化退火熱處理：900°C/30 min+AC
9	316L SS	HRB 78.0	線外固溶：1080°C/20~30 min+WQ
10	316L SS	HRB 86.0	線外固溶：1055°C/6 min + WQ(國外材)
11	316L SS	HRB 84.0	線上固溶：完軋溫度≥1000°C

由熱機模擬試驗結果^[1]得知，不銹鋼之再結晶溫度約為 938~950°C，越高之完軋溫度，則再結晶效果越完全，線上固溶製程之完軋溫度目標值設定為 1020°C±20°C，並以是否達到此溫度區分。而線外之固溶熱處理溫度為 1055°C 以上。詳細條件及對應之鋼材編號如表 2 所示，並以微硬度計量測其硬度值，確認滿足 ASTM A240 中針對 304(L) 及 316L 不銹鋼之硬度值要求分別為 HRB≤90 及 HRB≤95。部分線上完軋溫度較低之材料，會有硬度值過高、不合乎規範的情況發生，故會再施加 900°C/30 min 後空冷之軟化退火熱處理以滿足規範要求。

2.3 水溶液腐蝕試驗

2.3.1 草酸電解試驗

為了評估材料是否發生敏化，依據 ASTM A262 Practice A 規範^[2]，將試片置於 10 wt% 草酸溶液中，以 1 A/cm² 定電流下，蝕刻 90 秒後，以光學顯微鏡觀察試片之金相組織，並依據規範中之金相組織分類圖進行敏化結果之判定。

2.3.2 耐氯鹽腐蝕

將試片裁切成適當大小，並以膠帶將切邊處封邊，置於鹽水噴霧試驗機中，依據 ASTM B117 規範^[3]進行 300 天鹽水噴霧試驗，試驗後取出觀察試片表面之腐蝕程度差異，藉以評估其耐氯離子腐蝕之差異性。

2.3.3 耐還原性酸試驗

將試片裁切成適當大小，依據 CNS 4762 規範^[5]將試片浸置於 5 % 沸騰硫酸溶液中進行 6 小時浸泡試驗，試驗後取出進行試驗前後之重量損失量測，並換算腐蝕速率，藉以評估其耐還原性酸之差異性。

2.3.4 電化學耐蝕特性評估

將試片裁切成約長 1 cm × 寬 1 cm × 高 0.5 cm，利用銅導線與試片連接，並以樹脂進行鑲埋，僅露出欲進行試驗之表面。使用 SiC 砂紙研磨，並以 Al₂O₃ 進行拋光後，分別置於 3.5 wt% NaCl 溶液及 5% 硫酸溶液中進行動電位極化曲線掃描，藉以評估其電化學特性及差異。

2.4 高溫潛變試驗

於 650°C/200 MPa 條件下進行高溫潛變試驗，記錄潛變率對時間之變化及斷裂時間，並與 310S 不銹鋼、Incoloy 800H 進行比較，藉以評估碳含量及不同固溶製程不銹鋼高溫潛變性質之影響差異。

3. 結果與討論

3.1 水溶液腐蝕試驗結果

3.1.1 草酸電解試驗

圖 2 為 3XX 不銹鋼經 ASTM A262-A 草酸電解試驗後之金相組織觀察結果，由圖中得知不同 3XX 不銹鋼於施加不同熱處理製程及後續熱處理後，其金相組織有明顯的差異。以下分別對其晶粒尺寸及敏化程度之差異進行比較。

(a) 晶粒尺寸

對 304(L) 不銹鋼而言：若施以較高熱處理溫度之線外固溶製程，其晶粒呈現等軸晶，具有較其他熱處理條件較大之晶粒尺寸(#1、#5)，且溫度越高晶粒尺寸越大(#1、#5>#6)。若以線上固溶方式，但完軋溫度較高(≥1020°C)之製程，晶粒仍為等軸晶，但其晶粒尺寸明顯較線上固溶製程為小(#2、#7)。而當完軋溫度明顯低於 1020°C、甚至低於發生再結晶之 950°C 時，則呈現明顯的拉長晶粒，此乃為未發生再結晶之晶粒於軋延後所產生之長條狀變形晶粒殘留痕跡(#3)，對照表 2 得知，該試片具有最高的硬度值(HRB 98.8)，研判乃因加工硬化導致硬度提高。而低完軋溫度後、若

再施以 900°C/30min 之軟化回火熱處理，則可促進晶粒之再結晶而生成等軸晶，且其硬度值亦可由原本高於 HRB 90 之超標值，降低至約 HRB 80 左右，而符合規範要求(#4、#8)。

對 316L 不銹鋼而言：均為低碳含量、且不論線外或線上固溶製程，其溫度均高於 1020°C，其金相組織均呈現等軸晶形貌、且晶粒尺寸並無明顯之差異。

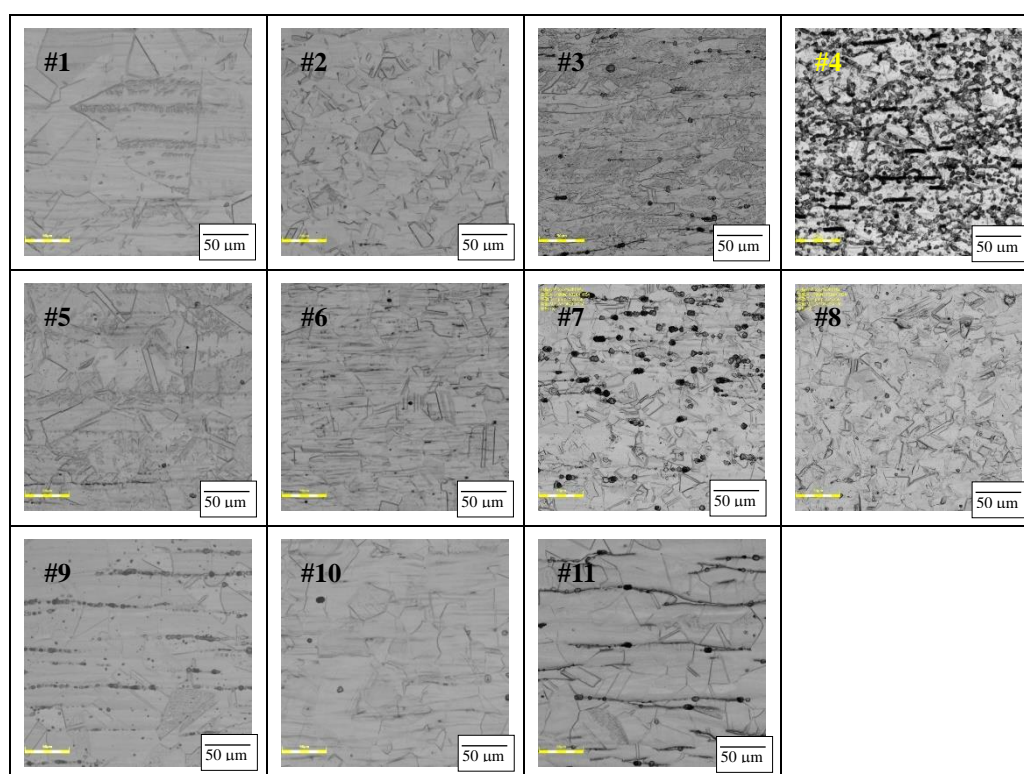


圖 2 表 2 中不同編號 3XX 不銹鋼經 ASTM A262-A 草酸電解試驗後之金相組織觀察。除#4 呈現溝渠狀之敏化形貌，其餘呈現階梯狀或孔蝕 I 型之無敏化形貌。

Figure 2 OM micrographs of 3XX stainless steels with different designations (listed in Table 2) following ASTM A262-A test. #4 is classified to “Ditch Structure” as sensitization, and the others are “Step Structure” or “End Grain Pitting I” as no sensitization.

(b)敏化判定結果

將圖 2 之金相結果，對照 ASTM A262-A 之金相組織分類圖進行敏化之判定，結果如表 3 所示。由表中得知八種 304/304L 不銹鋼試片，除#4 呈現溝渠狀 ditch structure、而判定為有敏化發生外，其餘均呈現 step structure 或 end grain pitting I 無敏化發生之腐蝕型態。其中，#4 試片為碳含量 0.044 wt% 之 304 不銹鋼，其完軋溫度低於 850°C，再經 900°C/30 min 軟化回火熱處理。對照圖 3 之 18Cr-10Ni 不銹鋼碳固溶線與溫度關係圖^[6]得知，

於 0.044 wt% 碳含量時，溫度需達約 1000°C 以上碳化物可完成回溶於基材中，而在約 927°C 以下則有明顯之碳化物析出，而晶界又為碳化物析出之優先位置，故會於晶界附近導致鉻缺乏區(Cr-depletion zone)之生成，進而造成敏化之發生。然對於經相同回火軟化熱處理之 304L 不銹鋼而言(#8)，其碳含量低於 0.03 wt%，對照圖 3 得知經回火軟化熱處理後，其碳化物僅在輕微析出或接近無析出之範圍內，故於晶界處並無明顯之連續碳化物析出而導致鉻缺乏區生成的現象。

此外，對於碳含量較高、完軋溫度低、但無施以軟化熱處理之 304 不銹鋼(#3)，雖無敏化現象發生，然於金相照片中可見晶粒內部有較明顯之碳化物析出現象，研判應為完軋溫度雖落於析出物生成之範圍內，然因低溫所處之時間較短，原子擴散時間不足以於晶粒處析出大量之碳化物，但仍有部分生成於晶粒內部所致 歸納上述 304(L) 之敏化試驗結果 對於含碳量高於 0.03 wt% 之 304 不銹鋼，不建議施加軟化回火熱處理程序。

三種 316L 不銹鋼經 ASTM A262-A 草酸電解試驗後之金相組織經比對後均為 step structure，判定均無敏化發生(表 3)。研判因 316L 不銹鋼含有約 2~3 wt% 的 Mo，其軋延時因變形阻抗較高，軋延程序導致之鋼板復熱情況較 304 不銹鋼明顯，故並無完軋溫度過低的情況發生，其硬度值均符合規範之要求(表 2)，亦無須施加後續之回火軟化熱處理程序。

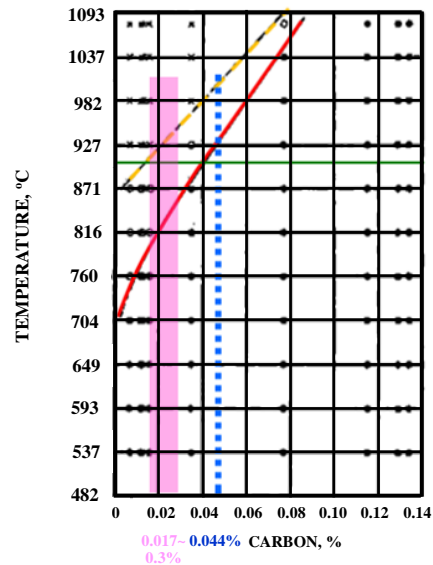


圖 3 18Cr-10Ni 不銹鋼碳固溶線與溫度之關係圖，紅色線以下為碳化物生成、橘色虛線以上為無碳化物生成、兩線間區域為輕微碳化物生成^[6]。

Figure 3 Solvus diagram of 18Cr-10Ni stainless steel. Carbide obviously precipitated below the red-line conditions, solutionized above orange-line, and just slightly precipitated between these two lines^[6].

表 3 3XX 不銹鋼經草酸電解試驗後之金相組織分類及敏化判定結果。

Table3 Classification of Etch Structures and sensitization identification of 3XX stainless steels in this study.

編號	鋼種	金相組織分類	敏化判定結果
1	304 SS	Step structure	無敏化
2	304 SS	Step structure	無敏化
3	304 SS	Step structure	無敏化
4	304 SS	Ditch structure	敏化
5	304L SS	Step structure	無敏化
6	304L SS	Step structure	無敏化
7	304L SS	End Grain Pitting I	無敏化
8	304L SS	Step structure	無敏化
9	316L SS	Step structure	無敏化
10	316L SS	Step structure	無敏化
11	316L SS	Step structure	無敏化

3.1.2 氯鹽腐蝕評估結果

3.1.2.1 3.5 wt% NaCl 溶液之動電位極化測試結果

圖 4 為 304(L)不銹鋼於 3.5 wt% NaCl 溶液中 之動電位極化曲線圖，各試片均存在明顯且寬廣

的鈍化區 電流密度約為 10^{-5} A/cm² 於此區域內，電流值並不隨著電位的上升而明顯之增加。此外，試驗後之試片表面均可見明顯之孔蝕現象，故可定義極化曲線中之電流急遽升高之轉折點為孔蝕起始電位(E_{np})。上述鈍化區電位範圍的大小($E_{np} - E_{corr}$)，可做為評估材料抗氯離子腐蝕的評估指標之一。擷取圖中之腐蝕電位、孔蝕電位及兩者之差值結果列於表 4 中，並與各合金之抗孔蝕當量值(pitting resistant equivalent number, PREN)進行比對， $PREN = Cr(\%) + 3.3Mo(\%) + 16N(\%)$ 。結果發現 PREN 最低之#1~#4 試片，其鈍化區電位範圍最小(0.425~0.608 V)，PREN 值最大之#7 則具有最寬廣之鈍化區(0.673 V)，其餘試片亦大致符合 PREN 值與鈍化區電位之正比關係。

此外，具相同合金成分、但經不同熱處理程序 304 不銹鋼(#1~4)之耐氯離子腐蝕程度，亦可利用此試驗法進行評估。由先前敏化評估試驗中得知，#3 存在晶粒內部之碳化物、#4 則發生晶界上之連續碳化物析出而導致敏化發生。此兩者相較於線外固溶及高完軋溫度、碳化物可完全固溶之試片 (#1、2) 而言，亦具有較低的鈍化區範圍。碳化物之析出位置相較於基材而言，兩者於成分上存在明顯差異，具高 Cr 之碳化物與周圍之基材

形成加凡尼腐蝕(galvanic corrosion)效應，並由析出物周圍發生腐蝕、導致碳化物掉落並造成孔蝕的發生。

由上述之試驗結果得知，除不銹鋼中合金之 PREN 值可決定其耐氯離子腐蝕之性質外，因不同含碳量施以不同熱處理所造成之敏化及碳化物之析出，亦是影響其耐氯離子腐蝕的重要因素。若欲在規範值內提升線上固溶 304 不銹鋼之耐氯離子腐蝕性，在不添加合金含量的前提下，應降低其碳含量或提高其完軋溫度。

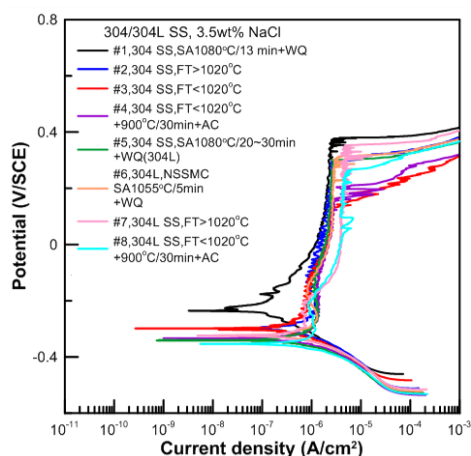


圖 4 304(L)不銹鋼於 3.5 wt% NaCl 溶液中自動電位極化曲線圖。

Figure 4 Polarization curves of 304(L) stainless steels in 3.5 wt% NaCl solution.

表 4 304(L)不銹鋼於 3.5 wt% NaCl 溶液中自動電位極化曲線圖之電位值。

Table4 Potential values obtained from polarization curves of 304(L) in 3.5wt% NaCl solution.

編號	鋼種	孔蝕起始電位(V/SCE)	鈍化區電位範圍(V)	PREN值
1	304 SS	0.370	0.608	19.3
2	304 SS	0.293	0.594	19.3
3	304 SS	0.126	0.425	19.3
4	304 SS	0.160	0.496	19.3
5	304L SS	0.297	0.640	19.6
6	304L SS	0.306	0.631	19.7
7	304L SS	0.349	0.673	19.9
8	304L SS	0.257	0.612	19.7

3.1.2.2 鹽水噴霧試驗結果

利用使用一般業界最常使用之鹽水噴霧試驗，建立上述 304(L)及 316L 不銹鋼耐氯鹽腐蝕的資料庫，並用以確認上述鋼材於一般使用環境下耐氯離子腐蝕的耐用性。圖 5 為 304(L)及 316L 不銹鋼經 300 天鹽水噴霧試驗後之試片外觀。300 天試驗後，僅於試片邊緣盲封處發生輕微紅銹及銹水垂流之現象，而在試片中央區域，上述試片均無明顯之紅銹生成。

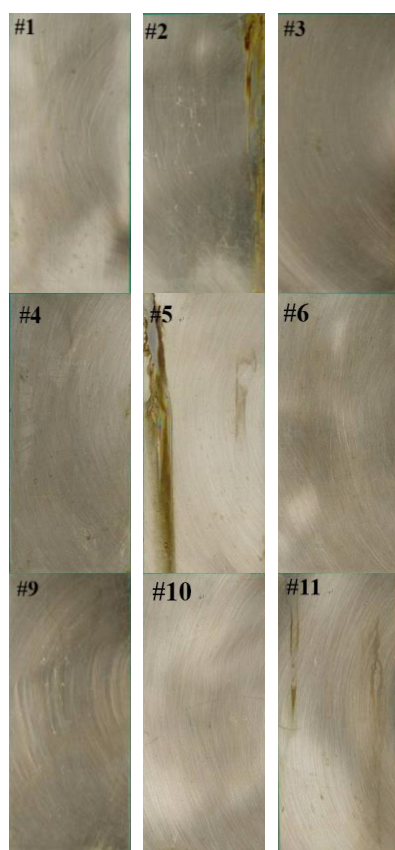


圖 5 304(L)及 316L 不銹鋼經 300 天鹽水噴霧試驗後之外觀。

Figure 5 Appearances of 304 and 316L stainless steels after the 300-day salt spray tests.

若以業界中、1000 小時鹽霧試驗不生成紅銹相當於 10 年使用壽命之不成文規範進行計算，上述經不同線上固溶熱處理製程之 3XX 不銹鋼，於長時間之一般大氣環境下使用，其耐氯鹽腐蝕性應與經線外固溶鋼材無明顯之差異。由此可驗證

經線上固溶熱處理製程之 3XX 不銹鋼於一般大氣使用環境下之可用性。

3.1.3 耐還原性酸腐蝕評估結果

由先前針對 Fe-Cr-Ni 合金之研究^[7]中得知，影響合金之耐還原性酸性質之合金主要為 Cr、Mo 及 Cu，在一定之範圍內含量越高，其耐蝕性越佳。故 304 不銹鋼除用於一般大氣腐蝕環境中外，因其具有 18 wt% 之高鉻含量，316 不銹鋼另含有 2~3 wt% 之 Mo，故兩種不銹鋼於還原性酸環境中亦具有優異之耐蝕性質。以下利用沸騰 5% H₂SO₄ 溶液 6 小時之浸置試驗，以及利用於 5% H₂SO₄ 溶液中動電位極化量測方式，進行其耐還原酸能力之評估。

3.1.3.1 沸騰 5% H₂SO₄ 溶液 6 小時浸置結果

表 5 為 3XX 不銹鋼於沸騰 5% H₂SO₄ 溶液中浸置 6 小時後，量測試驗前後之試片重量損失，並計算其腐蝕速率之結果。另外，將各合金成分中之 Cr-Mo-Cu 之含量，亦一併列於表中進行比較。由表中可得知具有較高 Cr-Mo-Cu 含量之不銹鋼，亦具有較低之腐蝕速率，亦即於還原性酸環境中，耐蝕性主要取決於合金成分中之 Cr、Mo 及 Cu 的含量，其含量越高，耐蝕性越佳。對 304(L) 不銹鋼而言，由表中亦可發現碳含量較高、低完軋溫度後再經軟化退火熱處理之編號#4 304 不銹鋼(9576 mpy)，其腐蝕速率遠高於其他七種 304/304L 不銹鋼(1349~3317 mpy)，此亦為唯一發生敏化之 304 不銹鋼。而碳含量較低、但同為低完軋溫度後再經軟化退火熱處理之編號#8 304L 不銹鋼(3317 pmy)，其腐蝕速率亦較其他 304L 不銹鋼為高(1349~2755 mpy)，意謂低完軋溫度、再施以 900°C 之回火軟化熱處理程序，會大幅降低其耐還原性酸的能力。

由於 316L 不銹鋼並無完軋溫度過低的現象，

故無須進行後續之回火熱處理，由表中可明顯看出腐蝕速率高低與合金中之 Cr-Mo-Cu 含量高低呈負相關，亦即腐蝕速率主要取決於合金中之 Cr-

Mo-Cu 含量。若以 316L 不銹鋼與不含 Mo 之 304(L) 比較，可發現前者之腐蝕速率值明顯低於後者。

表 5 3XX 不銹鋼於沸騰、5% H₂SO₄ 溶液中浸置 6 小時後之腐蝕速率，以及於常溫電化學試驗後之最大活化陽極電流密度值。

Table5 Corrosion rate calculated from the weight loss after immersed in boiling 5wt% H₂SO₄ solution for 6 hours, and maximum anodic current density obtained from polarization curves in above solution with room temperature.

編號	鋼種	平均腐蝕速率(mpy)	最大活化陽極電流密度(A/cm ²)	Cr/Mo/Cu (wt%)
1	304 SS	1855	6.46E-5	18.02/0.1/0.168
2	304 SS	3277	4.93E-5	18.02/0.1/0.168
3	304 SS	2673	1.53E-4	18.02/0.1/0.168
4	304 SS	9576	4.03E-4	18.02/0.1/0.168
5	304L SS	1349	1.14E-4	18.21/0.134/0.22
6	304L SS	2755	2.58E-5	18.1/0.2/0.32
7	304L SS	1398	4.47E-5	18.28/0.156/0.26
8	304L SS	3317	5.55E-5	18.17/0.165/0.25
9	316L SS	295		16.71/2.18/0.31
10	316L SS	638		16.10/2.08/0.26
11	316L SS	285		16.72/2.10/0.32

3.1.3.2 5% H₂SO₄ 溶液之動電位極化曲線結果

為了進一步瞭解熱處理程序之差異如何影響 304/304L 不銹鋼之耐還原性酸能力，使用常溫之 5% H₂SO₄ 溶液，進行不同含碳量 304 不銹鋼之動電位極化曲線掃描，其結果如圖 6 所示。由圖中得知 304 不銹鋼於陽極極化曲線中均出現明顯之活性轉鈍態陽極區。

對 Fe-Cr 合金而言，活性轉鈍態陽極峰之電流來源乃因鉻元素於酸性環境中溶解後，逐漸生成具保護性之氧化鉻，當氧化鉻形成一緻密層後，即具有優異之保護性，此時即發生鈍化現象。其中，隨著鉻含量越低，所需生成穩定鈍態氧化鉻之電流量越大，其活性轉鈍態陽極峰中最大陽極

電流密度隨之升高 (圖 7)^[8]。對於已發生敏化之不銹鋼而言，由於晶界附近已生成鉻缺乏區，此處之鉻含量較基材為低，故隨著敏化程度之增加，活性轉鈍態區之最大電流密度值亦隨之增加，如圖 8 之示意圖^[8]，因此，亦可利用此原理，做為評估不銹鋼敏化程度之測試法，如 single loop EPR 及 double loop EPR 等。

進一步將圖 6 中陽極峰之最大電流密度值，記錄於表 5 中，並與浸置試驗、敏化試驗(表 3)結果之進行比對。其結果顯示陽極峰最大電流密度值與沸騰硫酸浸置試驗之腐蝕速率趨勢一致，而文獻^[8]結果說明越大之再活化電流密度值對應合金中越小鉻含量，然相同合金成分中之電流值差異，主要來自敏化造成之鉻缺乏區之 Cr 含量差異

[8], 其值越大, 代表敏化程度越嚴重, 結果亦與先前之敏化試驗結果一致。

綜合上述兩種於還原性酸溶液中之試驗結果, 可得知於還原性酸環境中, 耐蝕性主要取決於合金成分中之 Cr、Mo 及 Cu 的含量, 含量越高, 耐蝕性越佳。另外, 熱處理程序之差異亦為影響不銹鋼耐還原性酸能力之影響因素之一。降低完軋溫度並施加後續軟化退火熱處理, 會大幅降低其耐蝕能力, 其原因主要與材質因敏化造成鉻缺乏區中之 Cr 降低量有關, 晶界敏化程度越嚴重, 耐硫酸還原性酸能力越差。以目前低碳 304L 不銹鋼可能施加之軟化熱處理程序而言, 因碳含量已降低, 連續之晶界碳化物無法生成, 雖耐蝕性較高完軋溫度及線外固溶熱處理之鋼板略高, 但仍在可接受之範圍內。

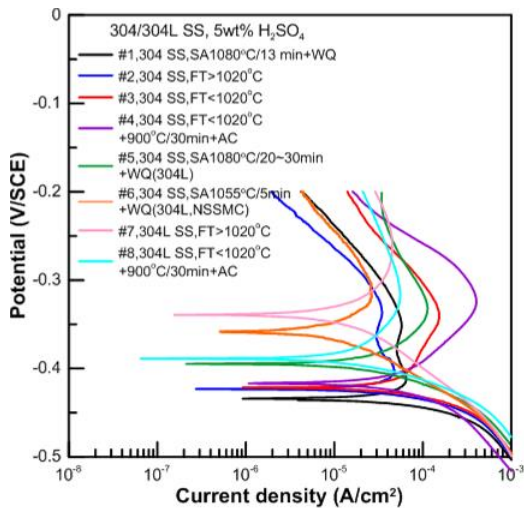


圖 6 304(L)不銹鋼於 5 wt% H₂SO₄ 溶液中之動電位極化曲線圖。

Figure 6 Polarization curves of 304(L) stainless steels in 5 wt% H₂SO₄ solution.

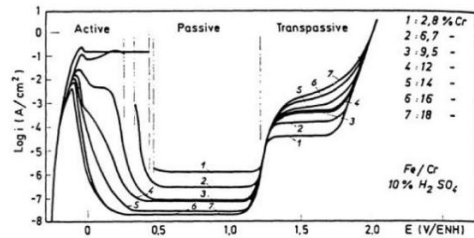


圖 7 不同 Cr 含量之 Fe-Cr 合金於 10% H₂SO₄ 溶液中極化曲線圖 [8]。

Figure 7 Polarization curves of Fe-Cr alloys with various Cr content in 10% H₂SO₄ solution [8].

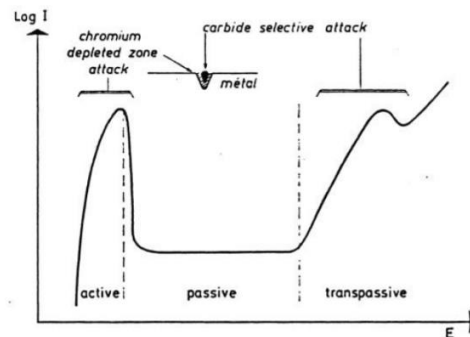


圖 8 Fe-Cr 合金之動電位極化曲線圖中之活性轉鈍態陽極峰與晶界鉻缺乏區關連性之示意圖 [8]。

Figure 8 Schematic diagram of the relationships between active-to-passive region in the polarization curve and its Cr-depletion zone of Ni-Cr alloys [8].

3.2 高溫潛變試驗結果

本研究之選擇 304 不銹鋼常使用之 650°C 做為高溫潛變之試驗溫度, 並選擇先前於 310S 不銹鋼及 Incoloy 800H 中使用之 200 MPa 做為拉伸應力值, 並嘗試將試驗結果與此二合金進行比較。

圖 9 為 304(L) 不銹鋼經 650°C/200 MPa 條件下之高溫潛變試驗後所得之潛變率與時間之關係圖, 並以斷裂時間的長短做為評估抗高溫潛變性質之優劣依據, 其中, 經高溫線外固溶之低碳 304L 不銹鋼之斷裂時間最短, 而完軋溫度低於 1020°C、且碳含量較高之 304 不銹鋼, 則具有最長之斷裂時間, 亦即抗高溫潛變性最佳。由文獻中 [9] 針對 20Cr-25Ni 合金之時間-溫度-析出物圖

(time-temperature-precipitation, TTP)中得知，於短時間之軋延製程，亦或是後續軟化退火之溫度及加熱時間下，對 304 不銹鋼而言，主要之析出物 $M_{23}C_6$ 碳化物(圖 10) 晶粒內及晶界上之析出物對差排之滑移產生阻擋作用，故有提升材料抗高溫潛變性質之作用。對經高溫線外固溶之低碳 304L 不銹鋼而言，晶粒內部幾無碳化物之生成，差排滑移時之阻礙最小，故其潛變斷裂時間最短。而完軋溫度低於 $1020^{\circ}C$ 之 304 不銹鋼，因具有較高之碳含量，加上晶粒內仍殘存許多故完全固溶之碳化物，故具有最長之潛變斷裂時間。

由上述結果可推論 $Cr_{23}C_6$ 析出物為影響 304(L) SS 高溫潛變之主要因素。低完軋溫度 304 SS 無法完全固溶碳化物，晶粒內殘存碳化物，故具有最長之潛變斷裂時間；低完軋溫度 304L SS 經正常化熱處理後，晶粒內部析出少量碳化物，其斷裂時間次之 304L 高完軋溫度以及 304 SS 經高溫固溶熱處理之鋼材，碳化物析出量更少，其斷裂時間更短；而經高溫完全固溶之 304L SS，因碳化物最少，其斷裂時間最短。

將先前針對 310S 不銹鋼及 Incoloy 800H 於相同測試條件下之潛變曲線與 304(L)之結果進行比較，如圖 11 所示，其斷裂發生時間長短排序為 Incoloy 800H>>310S 不銹鋼>304 不銹鋼。文獻^[10]曾針對影響不銹鋼高溫潛變之析出物種類進行探討，而隨著所添加的合金成分差異，而有不同的析出物，例如為了避免敏化發生所添加之 Nb、Ti，或為了提升其高溫強度所添加之 Al、V 等，其生成之不同種類型態析出物或析出相，包括 MX、 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 、 Ni_3Ti 等析出物，Z phase、 σ phase、Laves phase、 χ phase、G phase 等析出相，均對其高溫潛變性質有不同程度的提升效果，其機構主要為上述之析出物可阻擋差排的位移，而達到抗高溫潛變的目的。其中，析出物種類對高溫潛變的影響排序為：Al、Ti 析出物及 $\gamma' > C, V$ 析出強

化 $>M_{23}C_6$ 析出物， γ' 相的形成，常為鎳基合金中添加 Al 與 Ti 元素來進行強化的主要目的。

雖上述析出相對提升材料之高溫潛變性質有正面之效果，然通常會伴隨其他材料性質之負面作用，如 $M_{23}C_6$ 會造成材料敏化現象的發生，而導致耐氯離子腐蝕及耐還原性酸能力降低。然對於需具備較佳抗高溫潛變特性、而可忽略其他負面影響之特定用途使用者而言，若可提供此較優異抗高溫潛變性質、且具低成本優勢之材料時，亦可做為開發客製化產品之契機。

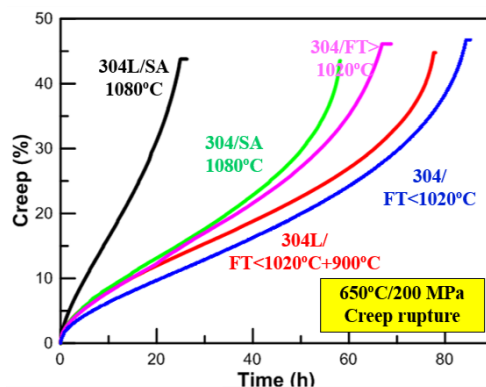


圖 9 304(L)不銹鋼經 $650^{\circ}C/200$ MPa 條件下之高溫潛變試驗後所得之潛變率與時間之關係圖。

Figure 9 Creep rate vs. time curves of 304(L) stainless steels after creep tests at $650^{\circ}C/200$ MPa.

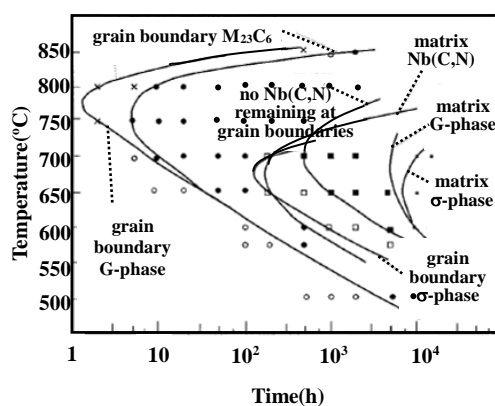


圖 10 20Cr-25Ni 不銹鋼之時間、溫度析出物圖(TTP)^[9]。

Figure 10 Time-temperature-precipitation (TTP) diagram of 20Cr-25Ni stainless steel^[9].

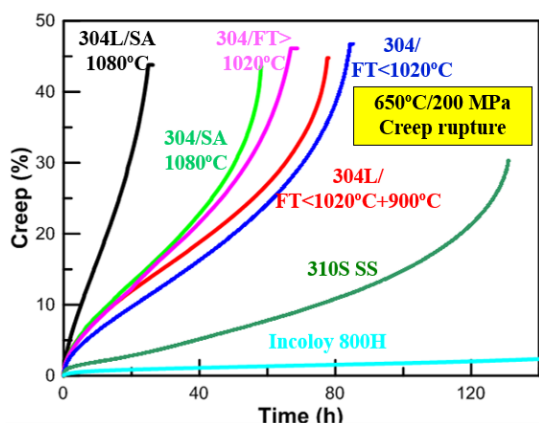


圖 11 650°C/200 MPa 條件下、304(L)不銹鋼與 310S 不銹鋼及 Incoloy 800H 之潛變率-時間曲線比較圖。

Figure 11 Creep rate vs. time curves of 304(L), 310S stainless steels, and Incoloy 800H after creep tests at 650°C/200 MPa.

4. 結論

1. 確認 304(L) SS 創新線上固溶製程生產可行性，並建立最佳製程及成分參數。316L SS 亦同樣適用。
2. 304 不銹鋼之抗硫酸腐蝕性與成分之 Cr、Mo、Cu 及 N 含量有關；軟化退火熱處理及低完軋溫度會導致敏化現象，降低耐蝕性。
3. 低含碳量、高完軋溫度具較佳耐氯離子腐蝕性。高含碳量導致之碳化物析出處為孔蝕成核點。
4. Cr₂₃C₆ 析出為影響 304(L) SS 高溫潛變之主要因素。析出量多、雖耐水溶液腐蝕能力差，但抗高溫潛變性佳。

效益

1. 建立線上免固溶創新製程最佳參數，並提供提供客制化產品(如：抗高溫潛變)選項。
2. 免去二階段線外固溶、縮短製程、節省能耗成本。
3. 協助中鋼年產 304 不銹鋼 1,000 噸，創造一年 7000 萬產值。
4. 此製程每千噸約可省生產成本 500 萬元，推展至台灣 JIS 熱軋不銹鋼，以年產約 30 萬噸計

算，潛在外溢價值約 15 億元/年。

參考文獻

- [1] 蔡明諺，「免固溶化沃斯田鐵系不銹鋼開發」，中鋼研究報告PJ-105068，2017。
- [2] ASTM A216: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, 2015.
- [3] ASTM B117: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2019.
- [4] ASTM G48: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, 2020.
- [5] 中華民國國家標準 CNS 4762：不銹鋼之5%硫酸腐蝕試驗法，Method of 5 Percent Sulfuric Acid Test for Stainless Steels，1986。
- [6] A. Wahid, D.L. Olson, D.K. Matlock and C.E. Cross, in "Corrosion of Weldments", Metals Handbook, Vol 6, 1st. ed., ASM International, 1993.
- [7] 吳宗峯，「高性價比鎳基800H合金耐蝕性質評估研究」，中鋼研究報告PJ-105044，2017。
- [8] "An electrochemical study of intergranular corrosion related to the chromium depletion mechanism in the case of 18-10 austenitic stainless steels", J. C. Charbonnier and T. Jossic, Corrosion Science, 23 (1983) pp. 1191-1206.
- [9] "The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni Nb stabilised stainless steel", D. J. Powell, R. Pilkington and D. A. Miller, Acta Metallurgica, 36 (1988) pp. 713-724.
- [10] "Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels", T. Sourmail, Journal Materials Science and Technology, 17 (2001) pp. 1-14.