

氮氣氛下時效參數對高矽沃斯田鐵系不銹鋼 $\delta/\sigma/\gamma$ 相變化之研究

The Study of Aging Parameters on $\delta/\sigma/\gamma$ Phase Transformation in High Silicon Stainless Steels under Various Nitrogen Atmospheres

謝之駿* 林東毅**

Chih-Chun Hsieh Dong-Yih Lin

摘要

本實驗目的在於研究不同的氮氣氛時效條件下，高矽不銹鋼之 $\delta/\sigma/\gamma$ 相變化，氮氣氛含量的增加，會減少 δ -ferrite 與 σ -phase 的相含量，實驗結果發現時效溫度會影響 δ -ferrite 的起始型態。在低溫時效， δ -ferrite 呈現完整的樹枝狀組織，在接近固溶化溫度則呈現分散的絲帶狀與球狀組織，當時效時間為 1hr 時，呈現樹枝狀組織，當時效溫度到了 8hr 時， σ -phase 隨著 δ -ferrite 分解且固溶到 γ -phase 基地中，更發現當溫度在 800°C 時，為 δ/σ 相變化最明顯的溫度，再者，溫度為 1000°C 時，則為 δ/γ 相變化較明顯的溫度。

關鍵詞: $\delta/\sigma/\gamma$ 相變化、 δ -肥粒鐵、 σ 相。

Abstract

This study is to discuss the $\delta/\sigma/\gamma$ phase transformations in high silicon stainless steels after aging under various N_2 /Air ratio. Contents of the δ -ferrite and σ -phase decreased with increase of the N_2 /Air ratio. It changed initial state of δ -ferrite for aging temperature. δ -ferrite showed complete dendritic structure at lower temperature and it indicated dispersive lacy and spherical structures near the solid solution temperature. δ -ferrite displayed dendritic structures when temperature was 1hr. When aging temperature was 8hr, the δ -ferrite will decompose to the γ -phase. The δ/σ phase transformation was the most evident at 800°C. Furthermore, the δ/γ phase transformation was obvious at 1000°C.

Keywords: $\delta/\sigma/\gamma$ phase transformation, δ -ferrite, σ -phase.

1. 前言

沃斯田鐵系不銹鋼經過不同的熱處理後，會發生相變化，常常會分解成許多的第二相，例如： σ -phase、chi phase(χ)、Laves phase(η)，這些第二相的產生與合金元素息息相關^[1]，如 Cr、Mo、Si、W、Mn 等，可以促進二次相的析出，而當含有 Ni、Al、N、C 等元素，則有抑制二次相的效果。

對於不同的時效熱處理條件會直接影響到 δ -ferrite 轉變成 σ -phase 的型態變化及 σ -phase 析出的位置，Na et al.^[2]提出隨著時效溫度的增加， σ -phase 形成速率會加速，進而減低 σ -phase 成核的孕育時間(incubation time)，意指在高溫的起始狀態， δ/σ 相變化幾乎已經完成，故此時 σ -phase 再次析出機會降低，如 Fig.-1 所示，(a)(b)是在中低溫度下， σ -phase 會析出於 δ/γ 與 δ/δ 相界面，而發生 σ/γ 相變化，需要在較高的時效溫度及 γ -phase 內有相當程度的 Mo 含量，才會有 σ/γ 相變化的情形出現，Boppert et al.^[3]則發現 δ/γ 相界面為一個高鉻含量的區域，且晶界能最高，正是 σ -phase 異質成核的有利環境。

Kokawa^[4]提出在 700°C 時， σ -phase 較易析出於蠕蟲狀(Vermicular ferrite)肥粒鐵勝於析出在絲帶狀肥粒鐵(lacy ferrite)中，而在溫度高於 800°C 時，會由樹枝狀肥粒鐵直接分解成網狀 σ -phase，而在更高溫環境之下，經歷較長的持溫時間，網狀的 δ -ferrite 樹枝狀結構會逐漸被破壞並分解，意指在高溫下， σ -phase 會伴隨 δ -ferrite 往基地相產生型態分解的情形發現。

* 國立中興大學材料工程研究所博士班學生

** 義守大學材料科學與工程研究所教授

Tsuge^[5]提出氮的添加，會促進 δ/γ 的相變化速率，因為隨著氮含量增加，會呈現沃斯田鐵化的現象，進而加強 δ -ferrite 相轉變成 γ -phase 的速度。

Sietsma et al.^[6]則提出氮含量的添加，會抑制 γ/δ 相變化的進行，故 γ -phase 轉變成 δ -ferrite 就顯得較困難，文獻中提及加入適量的氮^[7]及增加熱處理的溫度和時間^[8]對於 δ -ferrite 的型態變化有重要的影響， δ -ferrite 型態起初為樹枝狀結構，基地相為沃斯田鐵相，隨著時效時間或氮含量的增加， δ -ferrite 會不斷的向沃斯田鐵基地相分解， δ -ferrite 會不斷的分解，因為擴散的過程，而後趨向於濃度平衡，因此 δ -ferrite 型態會因細小部位的消失而逐漸斷裂，型態變化由網狀的樹枝狀變成最終的分散球狀結構^{[7][8]}，因為 δ -ferrite 的分解使得晶粒分散，造成的晶界面積的減少，因此 σ -phase 成核在 δ/γ 界面的機會大減，而達到抑制 σ -phase 析出的效果。

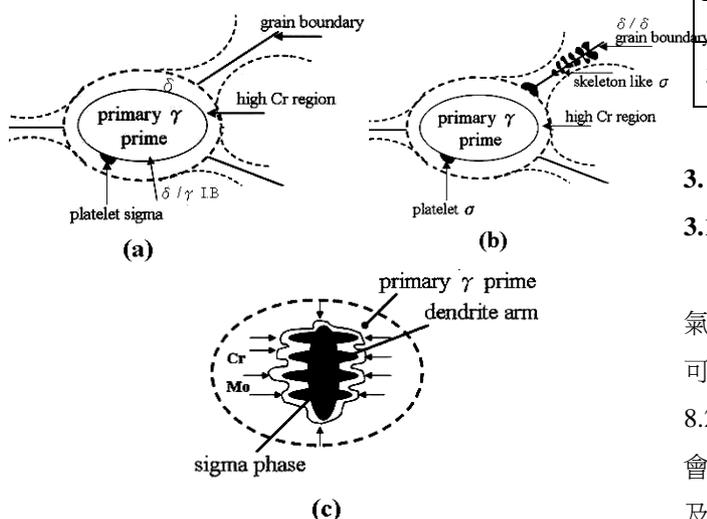


Fig.-1 Schematic diagram illustrating the formation mechanism of σ -phase^[2]

2. 實驗方法

本實驗所使用之材料為 309LSi 高矽不銹鋼胚，化學成份如 Table-1 所示；分別自鋼胚之外圍處取下約 1cm×1cm 面積大小的試片，於 1700°C 高溫管狀爐中進行熱處理，並通入與空氣之相對體積百分比之氮氣 (20Vol%N、40Vol%N、80Vol%N)，熱處理溫度為

600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C，時效處理時間分別為 1、2、4、8 小時，之後進行水淬，經過時效處理後之試片，以樹脂+硬化劑作冷鑲埋，並用砂紙研磨至 1500 號後，以 0.3 μ m 之氧化鋁粉拋光成鏡面，以 LB1(20gNH₄HF₂+0.5g Potassium+100mlH₂O)彩色浸蝕液於 80°C 進行浸蝕，觀察不同氮含量氣氛下熱處理，對 309LSi 沃斯田鐵系不銹鋼中 δ -肥粒鐵型態之影響，並以肥粒鐵量測儀(Fischer Ferritscope MP30)以導磁之原理測量肥粒鐵含量，對於 σ 相金相觀察方面，以 Groesbeck 彩色浸蝕液 (4g KMnO₄+4g NaOH+100ml)，加熱至於 90°C，浸蝕時間為 1 分鐘，觀察氮氣氛對於 σ 相析出行為之影響，並使用光學顯微鏡與影像分析儀(Media Cybernetics)分析 σ 相之含量。

Table-1 Compositions of high silicon stainless steel

Element (wt.%)	C	Si	Mn	P	S	Fe
309LSi	0.03	0.72	1.75	0.018	0.012	bal.
Element (wt.%)	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Cr _{eq} /Ni _{eq}
309LSi	23.37	13.12	0.13	0.19	0.06	1.615

3. 結果與討論

3.1 氮氣氛下時效時間與溫度對 δ -ferrite 含量的影響

Fig.-2 為 309LSi 不銹鋼，在 800°C，20Vol% 的氮氣氛下， δ -肥粒鐵相對於 γ -phase 的相分率變化情形，可以明顯地看出當時效時間在 1hr， δ -肥粒鐵相分率為 8.2%，但隨著時效時間慢慢地增加， δ -肥粒鐵含量則會慢慢減少，到了 8hr 下降到 4.1%，不管是時效時間及時效溫度的增加，均會使得 δ -肥粒鐵含量降低的現象，由 Fig.-2(a)~(d)，可以清楚地看出在一定的氮氣氛下，隨著時效時間的增加， δ -肥粒鐵型態由原來的樹枝狀組織逐漸地轉變成絲帶狀或分散的絲帶狀組織，最後分解成散佈的圓球狀結構。

在熱處理的過程中必會發生顯微組織的變化及元素的擴散現象，這是因為熱活化的作用使得材料內部發生重新排列的現象，就沃斯田鐵系不銹鋼而言，Cr、Ni 元素的擴散情形就顯得格外重要， δ -肥粒鐵是一種高鉻低鎳含量的相，而沃斯田鐵卻是一個高鎳貧鉻的

組織，分別以 Cr_{eq} 、 Ni_{eq} 來代表兩種相發生熱擴散時預測顯微組織改變的一個重要指標，故加熱到固定的溫度後，隨著時效時間增加，富鉻相的 δ -肥粒鐵中的穩定 Cr 當量之元素會開始往外擴散，同時富鎳相的沃斯田鐵也會有穩定 Ni 之元素擴散到 δ -肥粒鐵的 particle 中，由於 Cr、Ni 擴散速率不同，最後 δ -肥粒鐵因為有許多的 Cr 元素擴散，使原本完整的樹枝狀組織從枝臂端最先擴散，使得一次枝臂與二次枝臂慢慢拉斷，乃至在樹枝狀組織中心也產生分解作用，使得最終的組織成為分散圓球狀結構組織，可是在一個固定氮氣氛及時效時間情況下，時效溫度的改變卻無法像時效時間對於 δ -肥粒鐵顯微組織由樹枝狀轉變成球狀的規律變化。

但是當溫度增加到 $900^{\circ}C$ 時，氮氣氛為 20Vol%，如 Fig.-3 所示，整體的 δ -肥粒鐵相分率都會比 $800^{\circ}C$ 來得多，可是隨著時效時間的增加， δ -肥粒鐵相分率含量在 1hr 為 9.5%，最後到了 8hr 則下降至 5.5% 左右，溫度的提高，使得各元素間的擴散現象更明顯，在 $900^{\circ}C$ 以上的溫度， δ -肥粒鐵完整的樹枝狀型態已經不容易觀察到，如 Fig.-4 所示，因為完整的樹枝狀晶早已因為一開始加熱至高溫而促使分解現象出現，因為 309LSi 沃斯田鐵不銹鋼基材部分為 γ -phase，因此加熱所產生的 Cr、Ni 元素擴散現象，造成了 δ -肥粒鐵與沃斯田鐵彼此交互擴散，即發生所謂的 δ/γ 或 γ/δ 的相變化關係產生，在相變化的過程中有部分的 δ -ferrite 會溶入沃斯田鐵相，相對的也會有沃斯田鐵相溶入 δ -ferrite 之中， $900^{\circ}C$ 時效溫度，由於樹枝狀的肥粒鐵組織幾乎轉變成分散的球狀組織，亦即當許多樹枝狀組織向外分解成球狀時，增加了很多 δ -肥粒鐵重合的機會，也就是說觀察到的分散球狀結構可能已經是許多的肥粒鐵相重合的結果，許多 Cr 含量不同的肥粒鐵由於熱擴散作用，相互吸引重疊，造成在大於 $800^{\circ}C$ 以上的溫度整體的肥粒鐵含量都有偏高的趨勢產生。

為了解更加了解在 $900^{\circ}C$ 下 δ -肥粒鐵含量之上升趨勢，使用 Thermo-Calc Version 3.1 軟體模擬在 $400^{\circ}C \sim 1600^{\circ}C$ 的溫度區間， δ -ferrite、 σ -phase 之相分率變化情形，如 Fig.-5 所示，發現溫度在 $900^{\circ}C$ 時的

確有 δ -ferrite 含量增加的趨勢，此時 σ -phase 含量有下降的情形發生，溫度超過 $1200^{\circ}C$ 時， δ -ferrite 含量漸漸下降，此時幾乎無 σ -phase 存在。

在溫度處於 $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 之間， δ -肥粒鐵分解現象不明顯，保有一個較完整的樹枝狀組織， δ/γ 或 γ/δ 相變化發生較不明顯，但溫度在 $900^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 溫度區間， δ -肥粒鐵分解現象加速， δ/γ 或 γ/δ 相變化的現象很容易被觀察到，以 $800^{\circ}C$ 最為明顯， $800^{\circ}C$ 以上因為 δ -肥粒鐵幾乎已溶入沃斯田鐵相(austenite)，即 δ/γ 或 γ/δ 相變化現象幾乎已經完成，故 δ -肥粒鐵型態多數程穩定的圓球狀組織，分解示意圖如 Fig.-6 所示。

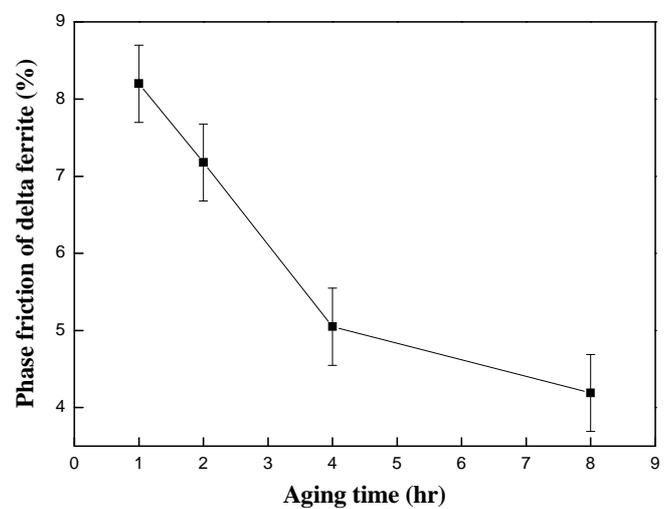


Fig.-5.1 Correlation between δ -ferrite content and aging time of high silicon stainless steel at $800^{\circ}C$ under 20Vol% nitrogen atmosphere

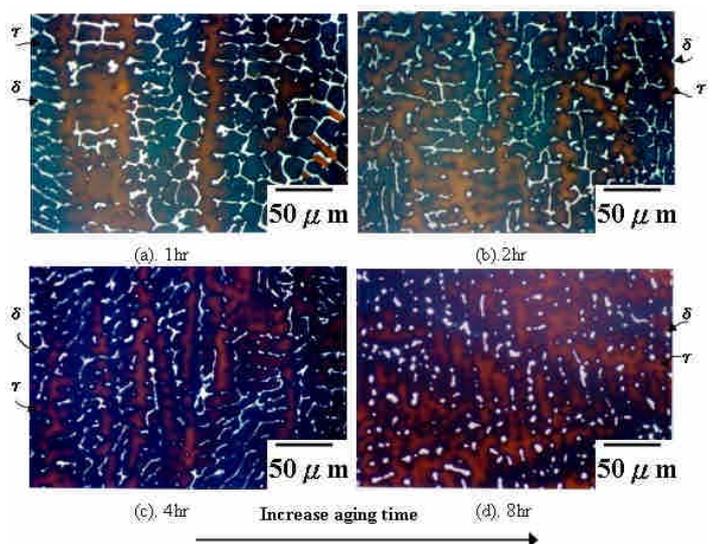


Fig.-2 Morphology of δ -ferrite in high silicon stainless steel at different aging times at $800^{\circ}C$ (20Vol%N)

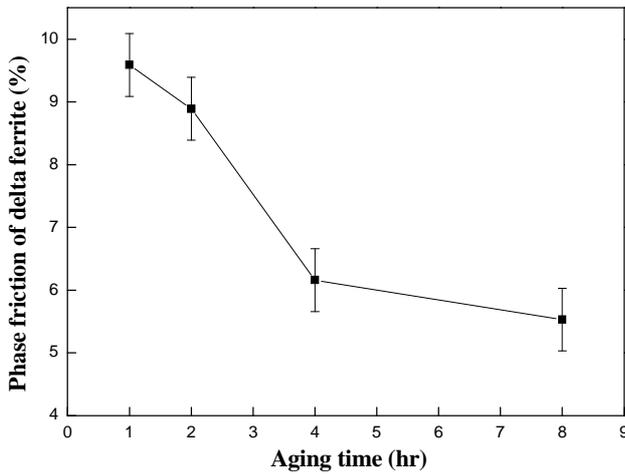


Fig.-3 Correlation between δ -ferrite content and aging time of high silicon stainless steel at 900°C under 20Vol% nitrogen atmosphere

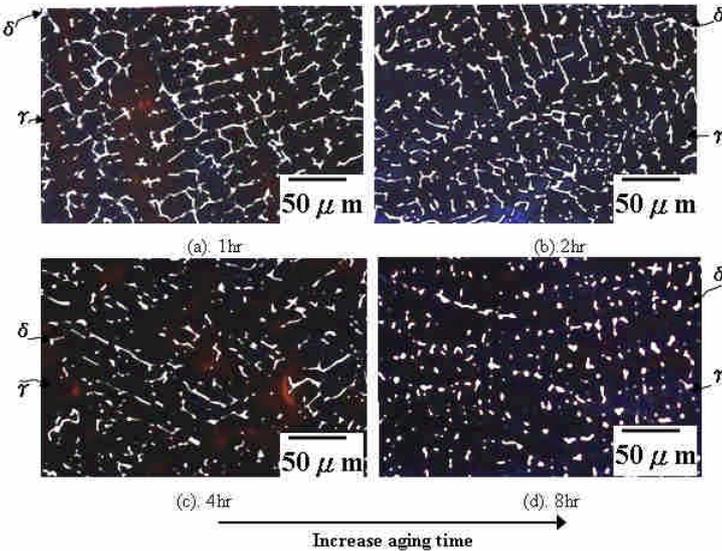


Fig.-4 Morphology of δ -ferrite in high silicon stainless steel at different aging times at 900°C (20Vol%N)

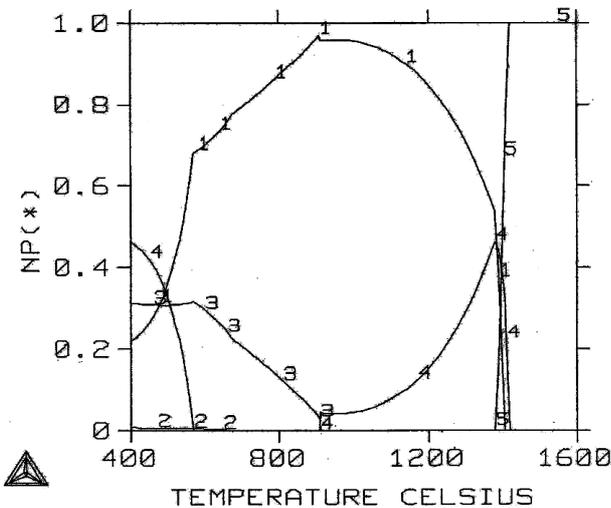
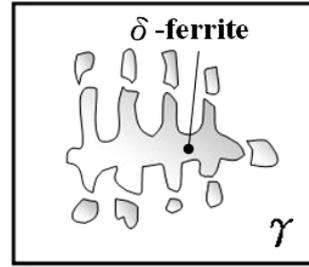


Fig.-5 Phase fractions of δ -ferrite and σ -phase were measured using Thermo-Calc software at various temperatures in stainless steel. (1) δ -ferrite (2) α -ferrite (3) σ -phase (4) γ -phase (5) liquidus phase

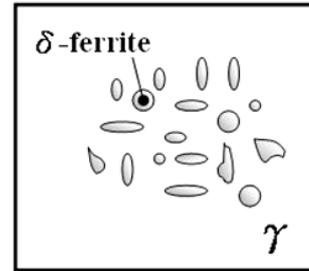
600 °C 、700 °C 、800 °C



Unstable state

(a). Initial decomposition

900 °C 、1000 °C ~



Stable state

(b). Final decomposition

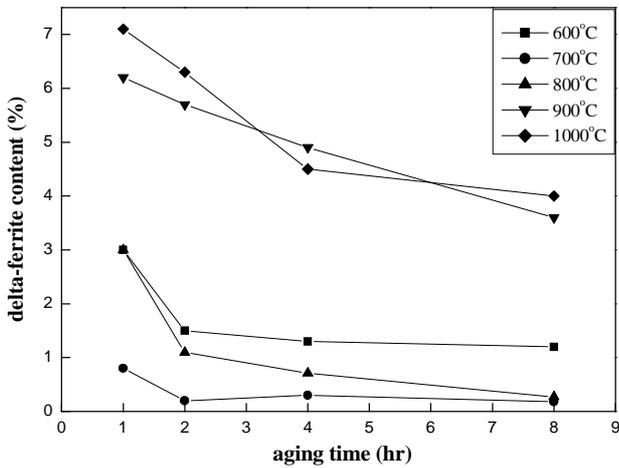
Fig.-6 Decomposition of δ -ferrite during the δ/γ transformation at various aging temperatures

在時效溫度 600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C，時效時間 1hr、2hr、4hr、8hr，分別在 20Vol%N、40Vol%N、80Vol%N 的氮氣氛下， δ -肥粒鐵含量的變化情形，如 Fig.-7(a)~(c)所示，在 Fig.-7(a)中可以發現，就整體而言，600°C~1000°C 肥粒鐵含量都有隨著時效時間增加而下降，這是因為一方面氮氣氛的添加抑制了 δ -肥粒鐵相的析出，一方面則是因為時效時間的增加使得 Cr、Ni 元素交互擴散，產生相的分解，使得 δ -肥粒鐵含量因為時間跟氮含量兩個變數的增加下降的趨勢出現。

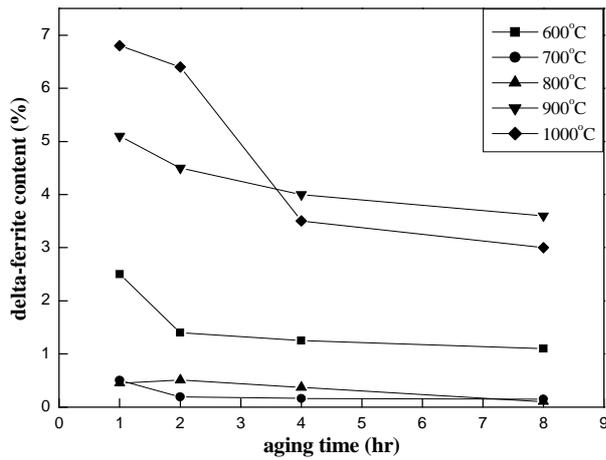
但是在 1000°C 的 δ -肥粒鐵含量在 4hr 與 8hr 是相同的，這是因為在 1000°C 時， δ -肥粒鐵相早已發生分解的現象，已經快接近 δ/γ 相變化完成的穩定狀態，所以隨著時效時間增加， δ -肥粒鐵含量變化不大，也有發現隨著時效時間的增加，在 8hr 後 δ -肥粒鐵含量下降的趨勢，如 Fig.-7(b)(c)所示。

δ -肥粒鐵含量變化不可能是持續下降的，在時效時間為 2hr 突然有增加及下降的趨勢，因為在不同時效時間元素擴散程度不同，600°C~1000°C 的溫度也有

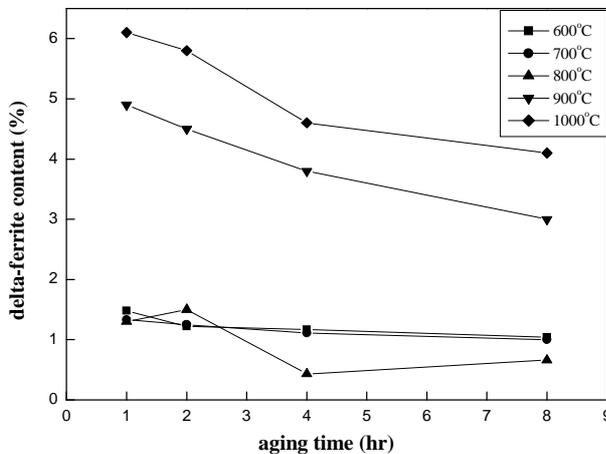
不同程度的分解情形，不過仔細觀察還是可以發現 Fig.-7(c)氮添加量至 80Vol%N 抑制 δ -肥粒鐵析出的效果比 Fig.-7(b)(c)在氮添加量為 20Vol%N、40Vol%N 要來得好，所以可以瞭解隨著氮氣氛的增加了確可以加速沃斯田鐵化的效果，且可以有效地阻礙 δ -肥粒鐵的析出量。



(a).Nitrogen/Air: 20Vol%



(b).Nitrogen/Air: 40Vol%



(c). Nitrogen/Air: 80Vol%

Fig.-7 Correlation between δ -ferrite content and aging time under different Nitrogen/Air ratios

3.2 氮氣氛下時效時間與溫度對 σ -phase 含量的影響

如 Fig.-8(a)所示，20Vol%N 的氮氣氛時效下，時效溫度分別為 600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C，時效時間為 1hr、2hr、4hr、8hr，觀察 σ -phase 的相分率變化情形，此 σ -phase 的相含量為 δ 相對於 σ 百分比的含量，可以發現在 800°C 時有一個較高的 σ -phase 含量。

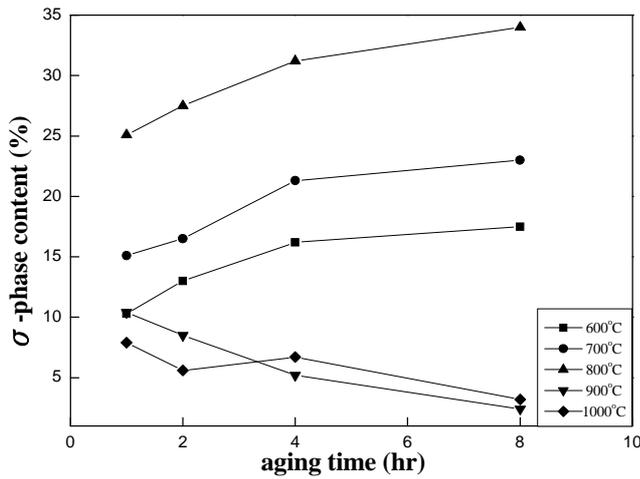
而在 600°C 與 700°C 下， σ -phase 含量隨著時效時間的增加而增加，但是在 900°C 及 1000°C 下， σ -phase 含量在 1hr 時，就呈現逐漸下降的趨勢，但是由於 900°C、1000°C 接近固溶化溫度，這時候 σ -phase 析出的現象已較不明顯。

40Vol%N 的氮氣氛時效下，時效溫度分別為 600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C，時效時間為 1hr、2hr、4hr、8hr，如 Fig.-8(b)所示，同樣地發現在 800°C 下，有較高的 σ -phase 含量，而在 900°C、1000°C 下也是呈現 σ -phase 含量下降的情形。

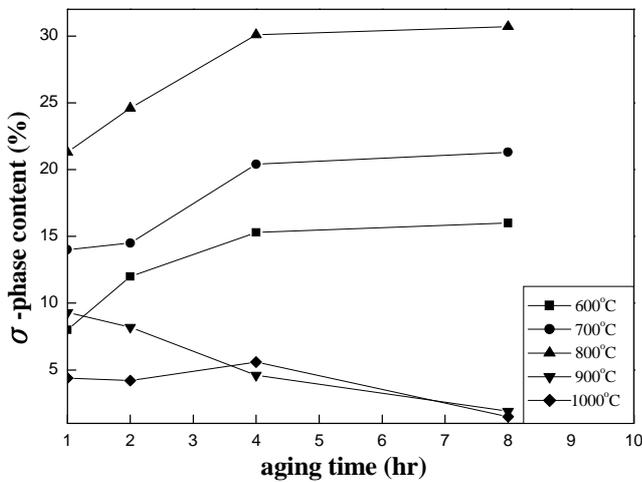
於 20Vol%N 的氮氣氛時效作整體的比較，發現在 40Vol%N 的氮氣氛時效下，在 600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C 時， σ -phase 含量都比在 20Vol% 來得低，表示說隨著氮氣氛的增加可以有效地抑制 σ -phase 的析出，進而減少 σ -phase 含量。

80Vol%N 的氮氣氛時效下，時效溫度分別為 600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C，時效時間為 1hr、2hr、4hr、8hr，如 Fig.-8(c)所示，更明確地觀察在 800°C 可以有較明顯的 δ/σ 相變化的出現，而 600°C 與 700°C 時的 σ -phase 含量也是呈現逐漸增加的趨勢，因為氮含量的增加可以有助於沃斯田鐵化。

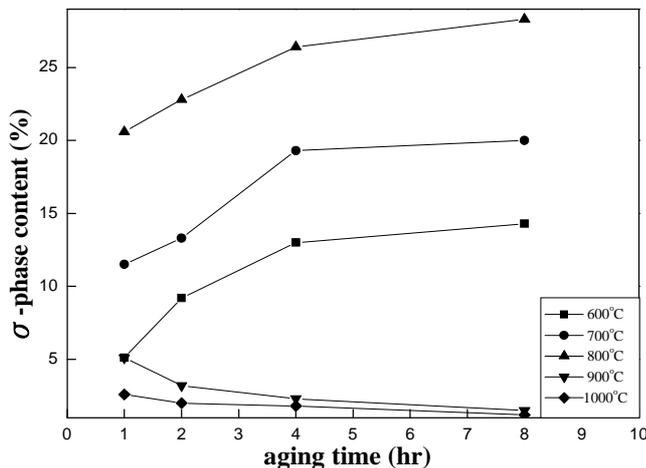
所以仔細比較在 80Vol%N 的氮氣氛時效下，比 20Vol%N 與 40Vol%N 的氮氣氛時效條件，有較好的抑制 σ -phase 析出的效果，由此可印證氮的確為沃斯田鐵化的穩定元素，且對於阻礙二次相的生成有著良好的效果存在，而對於 800°C 下之 σ -phase 析出量均是最明顯的。



(a).Nitrogen/Air : 20Vol%N



(b).Nitrogen/Air : 40Vol%N



(c).Nitrogen/Air : 80Vol%N

Fig.-8 σ -phase content versus isothermal aging time in high silicon stainless steel

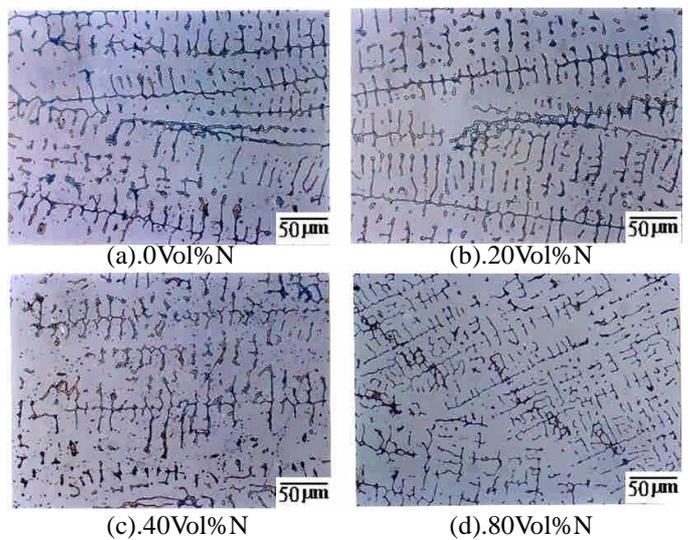
如 Fig.-9(a)~(d) 在溫度為 800°C，時效時間為 1h，隨著不同的氮氣含量的增加的 δ -ferrite 與 σ -phase 的顯微組織變化情形，可以明顯看出，在 0Vol%N 的氮氣含量下，如 Fig.-9(a) 所示， δ -ferrite 有較多的樹枝狀組織，

也有些微的分解情形產生，但是由圖中可以看出在 δ -ferrite 中有許多 σ -phase 析出在其中，在未添加氮氣含量的情形下，使得 δ -ferrite 分解現象較不明顯，因而 σ -phase 多數成核在 δ -ferrite 中。

但是氮氣含量添加量為 20Vol%N 的氮氣含量下，如 Fig.-9(b) 所示，此時可以看出較完整的 δ -ferrite 樹枝狀之組織，可以發生 Cr、Ni 元素擴散的現象，Cr 元素擴散到 γ -phase 為 δ/γ 的相變化反應，所以穩定肥粒鐵相的溶質元素會擴散至沃斯田鐵相，而造成肥粒鐵相的減少，相對地 Ni 元素也會發生擴散現象，Ni 元素擴散到 δ -ferrite 為 γ/δ 的相變化反應，所以穩定沃斯田鐵相的溶質原子也會擴散到 δ -ferrite 中，而造成分解。

當氮氣含量添加量為 40Vol%N 的氮氣含量下，這種交互擴散的分解行為更加明顯，如 Fig.-9(c) 所示，這時後同時也會發生 δ/σ 的相變化現象，而且此現象隨著氮氣含量的增加也會有加速相變化的情形發生。

最後當氮氣含量添加量為 80Vol%N 時， δ/γ 、 γ/δ 、 δ/σ 三種相變關係將告一段落，最後可以發現 δ -ferrite 的型態變為細小的絲帶狀及分散的球狀組織，而氮氣含量的增加卻加速了 δ -肥粒鐵的分解現象，使得 δ/γ 、 γ/δ 的相變發生更加激烈，如圖 Fig.-9(d) 所示，可以清楚地看出隨著氮氣含量的增加，有抑制 δ -肥粒鐵析出的情形，進而減少 δ/σ 相變化機率減少，同時也會減少 σ 的析出量及相變化速率。



Increase nitrogen content

Fig.-9 Morphology of σ -phase in high silicon stainless steel by different nitrogen contents at 800°C (1hr)

4. 結論

1. 隨著氮氣氛含量的增加，會呈現沃斯田鐵化，且會加速 δ -ferrite 共析分解的現象，型態變化會由絲帶狀變為分散的球狀組織。
2. 時效時間在 1hr 時， δ -ferrite 型態呈現完整且不穩定的樹枝狀組織，當時效溫度到了 8hr 時，會呈現穩定且分散的球狀組織。
3. 600°C、700°C、800°C 的時效溫度之 δ -ferrite 型態呈現不穩定的樹枝狀組織，而 900°C、1000°C 的時效溫度下，則呈現穩定分散的球狀組織。
4. 在時效溫度為 700°C、800°C 下有較高的 δ -ferrite 含量，而時效溫度在 900°C、1000°C 下則呈現較低的 δ -ferrite 含量。
5. 氮氣氛時效條件為 80Vol%N 比 20Vol%N、40Vol%N 有較少的 δ -ferrite 含量。
6. 氮氣氛時效條件為 80Vol%N 比 20Vol%N、40Vol%N 有較好的抑制 σ -phase 析出的效果。
7. 時效溫度為 800°C 下，有明顯的 $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ 共析分解現象，即 σ -phase 析出量是最明顯的，而 900°C、1000°C 接近固溶化溫度共析分解現象較不明顯。

5. 參考文獻

1. A. F. Padilha, P. R. Rios, "Decomposition of austenitic stainless steels", ISIJ International, Vol. 42, No. 4, 2002, pp. 325-337.
2. Y. S. Na, N. K. Park, and R. C. Reed, "Sigma morphology and precipitation mechanism in Udimet 720 Li", Scripta Materialia, Vol. 43, 2000, pp. 585-590.
3. C. Boppert, A. Schram, Conference of duplex stainless steel, Glasgow, Scotland, November, 1994.
4. H. Kokama, T. Kuwana, and A. Yamamoto, Welding Journal., Vol. 68, 1989, pp.92s-101s
5. H. Tsuge, Y. Tarutani, T. Kudo, Corrosion, Vol. 44, 1988, pp. 305.
6. T. A. Kop, J. Sietsma, The influence of nitrogen on the γ / δ interface mobility in Fe-1at%Si, Materials science and engineering A, Vol. 323, 2002, pp. 403-408.

7. D. Y. Lin, G. L. Liu, T.-C. Chang, and H.-C. Hsieh, "Microstructure development in 24Cr-14Ni-2Mn stainless steel after aging under various nitrogen/air ratios", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 377, pp. 150-154, 2004.
8. 楊勝閔, "鉻鎳當量比對沃斯田鐵系不銹鋼高溫機械性質影響之研究", 義守大學材料科學與工程學系碩士論文, 2002 年七月。