

AISI304 不銹鋼的低溫氣體滲碳研究

Study on Low-temperature Gas Carburizing of AISI304 Stainless Steel

徐碩韓¹ 楊宗澤¹ 陳永傳^{1*}
S. H. Hsu T. T. Yong Y.C. Chen

摘要

304 不銹鋼的耐蝕性優良，是國人最愛用的鋼種之一。然而由於其硬度低、耐磨性差，故其應用範圍受到相當的限制。若能施以適當的表面硬化處理，當可大幅擴展其應用領域。

滲碳是工業上常用的一種表面硬化技術，但傳統的高溫滲碳(800°C~1100°C)會使不銹鋼析出鉻碳化物(Cr₇C₃)而大幅降低其耐蝕性。為了避免鉻碳化物的析出，本研究採用低溫長時間滲碳來提高不銹鋼的表面硬度，將滲碳溫度降至 520°C 以下。由於溫度低，置換式的 Cr 原子不容易移動，只有插入式的 C 原子可移動。因此 C 原子可以滲入不銹鋼中，但不容易析出 Cr 的碳化物，可以在不降低耐蝕性的前提下，增加不銹鋼的表面硬度及耐磨性。

實驗結果顯示，304 不銹鋼經過適當條件的低溫氣體滲碳之後，其表面硬度可高達 1000HV 左右，耐磨性提昇了數十倍，而耐蝕性不但沒有降低，反而比滲碳前更好。

關鍵詞：低溫氣體滲碳、鉻碳化物、耐蝕性、耐磨性

Abstract

Carburization is one of the surface hardening techniques commonly used in industries, but the traditional high temperature carburization (800°C~1100°C) will lead to the precipitation of chromium carbides (Cr₇C₃) onto the grain boundaries, which will significantly reduce the corrosion resistance of the stainless steel.

To prevent the precipitation of the chromium carbides, this research focuses on utilizing a carburization technique with long duration at low temperature, lower than or at 520°C, to increase the surface hardness of the stainless steel. At low temperatures, substitutive

chromium atoms are not easy to move, but interstitial carbon atoms can move more easily. Therefore, carbon atoms can dissolve into the stainless steel, which can increase its surface hardness and wear resistance. In addition, the chromium atoms within the stainless steel cannot precipitate to become carbides; therefore, preventing the decreasing of the corrosion resistance of the stainless steel

Keywords: Low-temperature gas carburizing, Chromium carbide, Corrosion resistance, Wear resistance

1. 前言

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⁽¹⁻⁴⁾。

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。

一般的活化處理方法是將不銹鋼置於 N₂ + HCl 混合氣體中加熱，最典型的例子為 Swagelok process⁽⁵⁾，其活化處理與滲碳流程如圖 1 所示，由圖可知，其活化處理時間約為 5 ~ 6 小時。本研究利用空氣與鹽酸蒸氣進行不銹鋼的預氧化處理，可在數分鐘之內去除鈍化膜，隨後將試片置於 N₂ 與木精分解氣中加熱至 500°C 左右，即可達到低溫滲碳的效果。

本研究目的在於瞭解 AISI 304 不銹鋼最佳的活化處理方法與最佳的低溫氣體滲碳條件，以及不銹鋼經低溫氣體滲碳後，對其表面硬度、耐蝕性、耐磨性及顯微組織的影響。

¹ 國立台灣大學機械工程學研究所

*聯絡作者 e-mail: chen735@ntu.edu.tw

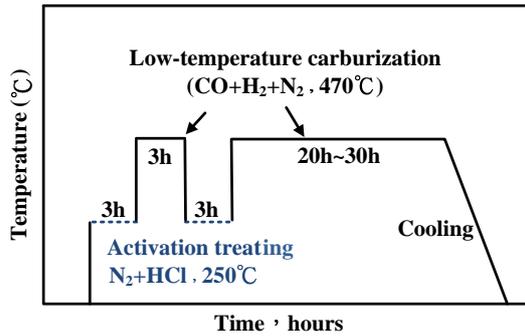


Fig 1. The diagram of activation and carburizing for Swagelok process

2. 實驗原理

2.1 預氧化處理製程

不銹鋼之預氧化處理主要目的是在於改變最外層之 Cr_2O_3 鈍化膜，此鈍化膜的結構非常緻密，就氧化而言，它能夠阻擋外在的氧化性氣體更進一步與基材反應生成氧化層⁽⁶⁾；就滲碳的而言，它能阻擋所有的滲碳性氣體滲入基材，使碳原子沈積在不銹鋼表面⁽⁷⁾，而內部基材的含碳量卻毫無提升。因此，本研究以空氣和鹽酸蒸氣實施不銹鋼的預氧化處理，利用 O_2 、 H_2O 、 HCl 等氣體在高溫下與不銹鋼反應，改變鈍化膜結構。在預氧化處理後，再施以極短時間的酸浸漬處理(Acid dip)⁽⁸⁾，利用鹽酸對高溫預氧化後所生成的氧化層有較好的溶解性以達到鈍化層完全移除之效果。

2.2 低溫滲碳法

低溫滲碳的硬化機制主要是利用過飽和固溶強化⁽⁹⁾，與傳統高溫滲碳淬火的硬化機制有所不同。傳統的高溫滲碳之所以會降低不銹鋼的耐蝕性，主要是滲入的 C 原子會與不銹鋼中的 Cr 原子化合成 Cr_7C_3 碳化物而析出來，降低了固溶在不銹鋼基地中的 Cr 含量，因而耐蝕性變差。

若滲碳時，適當降低溫度，使體積較小的 C 原子仍可擴散滲入鋼料中，而固溶在鋼料中體積較大的 Cr 原子因能量不足而無法移動，則自然不會有 Cr_7C_3 碳化物的析出，也不會導致耐腐蝕性的降低。至於滲入鋼料表層的碳原子因其體積遠小於 Fe 原子，會以插入型原子，插在 Fe 原子的間隙中，而使結晶格子發生畸變(Distortion)，表面產生極大的壓應力，故可提高硬度而達到表面硬化的效果⁽¹⁰⁾。

3. 實驗方法

將 AISI 304 不銹鋼加工成適當尺寸，作為低溫滲碳用試片，其化學組成如表 1 所示。試片表面經研磨、拋光、清洗、乾燥後，置於管

Table 1. Chemical composition of AISI 304 steel

Elem.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
wt %	0.087	0.109	1.809	8.010	18.922	0.200	Bal.

形爐中加熱至 600°C 持溫約 10 分鐘，並通入由鹽酸液所揮發出來的 HCl 氣體，實施預氧化處理。預氧化處理後的試片，利用鹽酸液實施短時間的酸浸漬處理，酸浸漬完之試片將其置於水中稍做涮洗，再將試片乾燥。

預氧化處理、酸浸漬處理後的不銹鋼試片隨即置於溫度控制為 470°C 或 520°C 的管形爐中加熱，並通入 N_2 與木精分解氣的混合氣體，實施低溫滲碳，待其達到預定滲碳時間後爐冷。滲碳完成後，以砂輪切割機將試片切開，經鑲埋、研磨、拋光後，以金相顯微鏡觀察表層的顯微組織，以維克氏微硬度試驗機量測滲碳層的厚度及硬度，並以電子微探儀分析表層的含碳量等。

為了瞭解 304 不銹鋼經低溫滲碳後的耐蝕性，將滲碳的試片與未經滲碳的試片，浸泡於預定溫度及濃度的鹽酸、硫酸中，實施腐蝕試驗，由試片的表面狀況及重量變化，比較其耐腐蝕性的好壞。

為了瞭解低溫滲碳對耐磨性的影響，利用 NC 車床將 AISI 304 不銹鋼加工成端面為球面的圓銷磨耗試片，經低溫滲碳後，與對磨圓盤摩擦滑動，進行圓銷對圓盤 (Pin on disk) 的磨耗試驗，依據圓銷試片磨耗體積的多寡來評估其耐磨能力。

4. 結果與討論

4.1 表層顯微組織

AISI 304 不銹鋼經預氧化處理及酸浸漬處理後，置於 470°C 的爐中滲碳，分別持溫 5hr、20hr、40hr、60hr、80hr、100hr，所得到的表層顯微組織如圖 2 所示。照片中白色的帶狀區為滲碳層，各持溫時間所生成的滲碳層厚度依序為 $6\mu\text{m}$ 、 $21\mu\text{m}$ 、 $29\mu\text{m}$ 、 $33\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 。在金相試片的製作過程中，滲碳層與基材都同樣經過王水腐蝕，然而兩者受腐蝕的程度截然不同，基材已受腐蝕而呈現沃斯田鐵的組織，但滲碳層仍未受腐蝕而呈現光亮的白色。由此可知，滲碳層的耐蝕性優於基材。圖 3 表示 304 不銹鋼於 520°C 滲碳分別持溫 5hr、20hr、40hr、60hr、80hr、100hr 後表層的顯微組織，所生成的滲碳層厚度依序為 $18\mu\text{m}$ 、 $42\mu\text{m}$ 、 $57\mu\text{m}$ 、 $63\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 、 $78\mu\text{m}$ ，滲碳深度均大於在 470°C 滲碳相同時間的深度。

圖 4 表示 304 不銹鋼經 470°C 及 520°C 滲碳後，滲碳層厚度與滲碳時間的關係。由圖可知，滲碳層厚度隨滲碳時間的增長而增厚，且滲碳溫度較高時，滲碳層的生長速率較快。

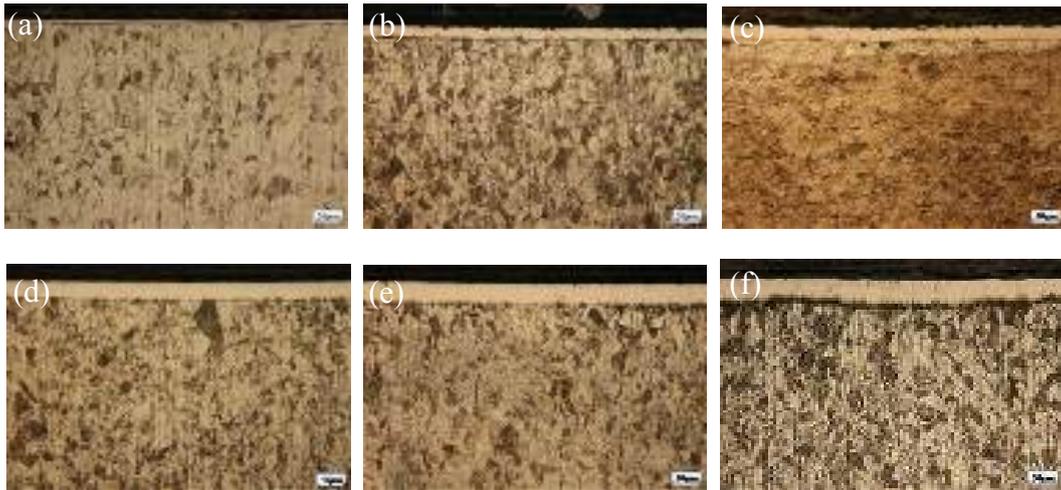


Fig 2. The microstructure of AISI 304 specimens carburized at 470°C for various time: (a) 5hr, (b) 20hr, (c) 40hr, (d) 60hr, (e) 80hr, (f) 100hr.

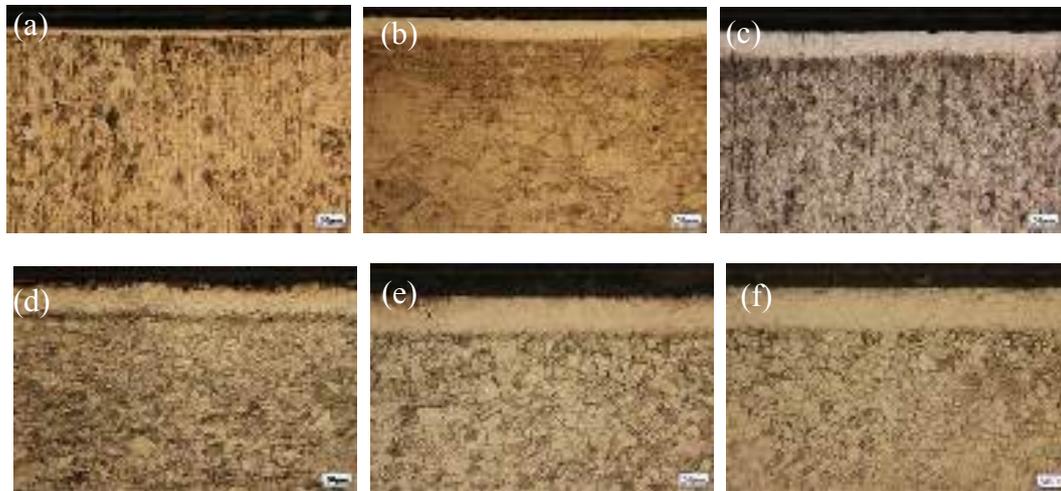


Fig 3. The microstructure of AISI 304 specimens carburized at 520°C for various time: (a) 5hr, (b) 20hr, (c) 40hr, (d) 60hr, (e) 80hr, (f) 100hr.

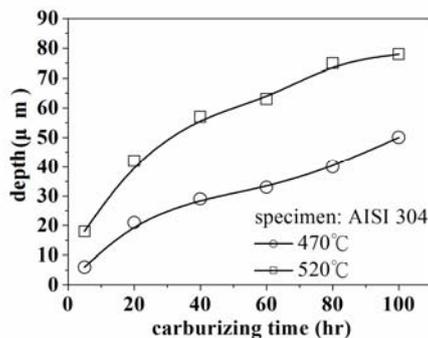


Fig4. The relationship between carburized depth and carburizing time.

4.2 表層硬度分佈

圖 5 表示 304 不銹鋼經低溫滲碳後表層的硬度分佈。其中圖 5(a)的滲碳溫度為 470°C，滲碳 20hr 後，表層最高硬度可達 650 HV_{0.01}，

滲碳 60hr 後表層最高硬度可達 880 HV_{0.01}，而滲碳 100hr 後表層最高硬度可達 906 HV_{0.01}。由此可知隨著滲碳時間的增長，其滲碳層的硬度值也隨之提升。

而圖 5(b)為 304 不銹鋼在 520°C 滲碳後的表層硬度分佈，由於滲碳溫度較高，滲碳層之生長速率較快，因此生成之滲碳層較厚，硬度上亦高於在 470°C 經相同時間滲碳後的硬度。例如：在 520°C 滲碳 20hr 後表層的最高硬度可達 867 HV_{0.01}，滲碳 60hr 可達 915HV_{0.01}，而滲碳 100h 後表層的硬度更高達 1021HV_{0.01}。

4.3 表層含碳量分析

為了瞭解低溫滲碳層的碳濃度分佈及微結構，利用電子微探儀對碳濃度做定量分析、線掃描(Linescan)，並利用背向電子影像拍攝顯微組織。圖 6 表示 AISI 304 不銹鋼經 520°C ×80hr 滲碳處理後表層碳濃度的分佈情形。由

圖可知，離表面 5 μm 處碳濃度高達 1.3wt%，隨著深度的增加碳濃度逐漸下降，到距表面 80 μm 處僅剩 0.1wt% 左右。圖 6 的含碳量分佈曲線與圖 5 的硬度分佈曲線之走勢相同，含碳量越高，硬度也越高。由此可知，低溫滲碳的硬化原理為含碳過飽和固溶強化，與傳統高溫滲碳淬火的硬化原理截然不同。

圖 7 為試片經 520 $^{\circ}\text{C}$ ×100hr 滲碳處理後的 Linescan 線掃描分析，由於滲碳時間較長，滲碳層也較厚，碳含量由表面往內部逐漸下降。就低溫滲碳而言，520 $^{\circ}\text{C}$ 屬於較高的溫度，滲入的碳量較多，碳化物也較容易生成，故在晶界處的含碳量有突升的現象，判斷在晶界上可能有碳化物生成。

由圖 7 的電子顯微鏡照片亦可看出，滲碳層與基材的組織是連續的，都是沃斯田鐵，只是含碳量不同而已，在組織上並沒有突然的變化。因此可以推斷滲碳層與基材的結合強度相當良好，優於一般的硬質膜被覆。

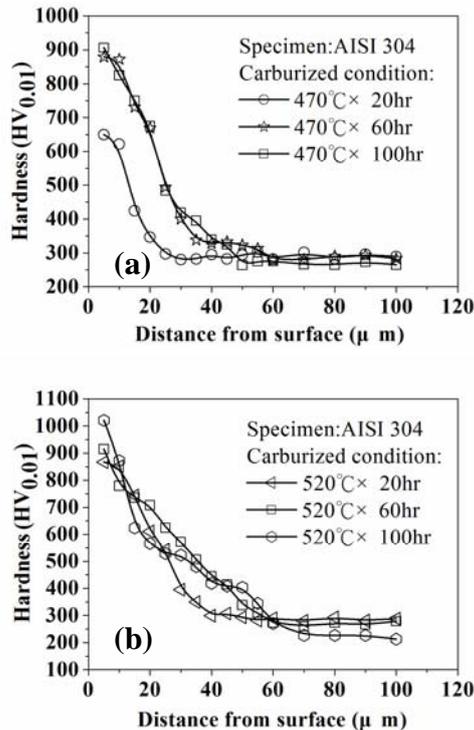


Fig5. The microhardness profile of AISI 304 specimens carburized at (a) 470 $^{\circ}\text{C}$, and (b) 520 $^{\circ}\text{C}$.

4.4 X-ray 繞射試驗

由 X-ray 繞射分析得知，在 520 $^{\circ}\text{C}$ 滲碳溫度下，主要有含碳過飽和之固溶體 S_c 生成。由於 S_c 的含碳量極高，結晶格子產生畸變，與原材的 γ -Fe 相較之下，滲碳材的 S_c 繞射峰的角度產生偏移，如圖 8 所示。其中(a)為不銹鋼原材的繞射圖，(b)、(c)分別為不銹鋼在 520

$^{\circ}\text{C}$ 滲碳 20hr 及 40hr 後的繞射圖。由圖 8 亦可發現在 520 $^{\circ}\text{C}$ 滲碳時，除了會產生含碳過飽和固溶體之外，也有碳化物 M_7C_3 生成。比較(b)與(c)可發現，(c)的鉻碳化物之繞射峰較明顯，推測是較長滲碳時間下，碳化物之生成量較多，因而在 X-ray 之繞射分析上有較明顯的波峰。

4.5 耐腐蝕試驗

為了鑑別 AISI 304 沃斯田鐵系不銹鋼經低溫滲碳後的耐腐蝕能力，分別以 AISI 304 原材及經 470 $^{\circ}\text{C}$ ×20hr、520 $^{\circ}\text{C}$ ×20hr 低溫滲碳後的滲碳材浸泡於 40 $^{\circ}\text{C}$ 市售的 36% 鹽酸、98% 硫酸等酸液中實施腐蝕試驗，而以單位面積的腐蝕量來評估其耐蝕性的好壞。

以長條圖比較前述 3 種試片在鹽酸中的腐蝕量，如圖 9(a)所示，原材的腐蝕量高達 77.47 mg/cm^2 ，而滲碳材腐蝕量則均為 4.8 mg/cm^2 左右，可看出低溫滲碳對鹽酸的耐蝕性不但沒有降低，反而有提升的效果，滲碳材的抗蝕性約為原材的 15 倍左右。由圖 9(b)硫酸的腐蝕量得知，儘管原材對硫酸已呈現良好之抗腐蝕能力，在硫酸中浸泡 120hr 後，原材的腐蝕量只有 0.65 mg/cm^2 ，但滲碳材對硫酸的耐腐蝕能力更佳，滲碳材的腐蝕量僅有 0.11 mg/cm^2 及 0.20 mg/cm^2 ，其耐腐蝕能力為原材的 3 倍以上。

由上可知，304 不銹鋼經低溫滲碳後，不僅僅是在硬度上取得提升，在對鹽酸、硫酸之耐腐蝕能力上，並沒有因為碳的滲入而導致耐腐蝕能力下降，其耐蝕性反而比滲碳前更好。

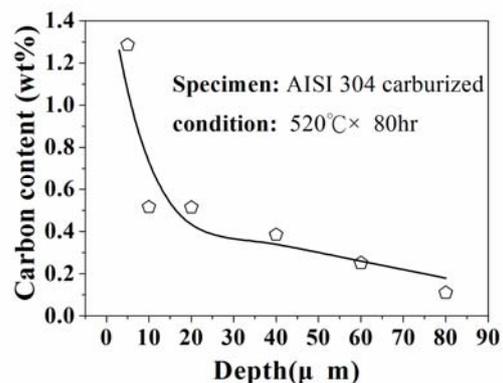


Fig 6. The carbon concentration profile of the carburized specimen .

4.6 耐磨耗試驗

為了瞭解 304 不銹鋼經低溫滲碳後的耐磨耗性，本研究利用圓銷對圓盤(Pin on disc)之方式進行磨耗試驗，圓銷試片有 AISI 304 原材、470 $^{\circ}\text{C}$ ×20hr 及 520 $^{\circ}\text{C}$ ×20hr 滲碳材，於不同荷重(400g、600g)下滑動距離 0.5km 後，根據其磨耗體積來判斷耐磨耗性之優劣。在 400g 荷重下滑動距離 0.5km 的實驗結果如圖

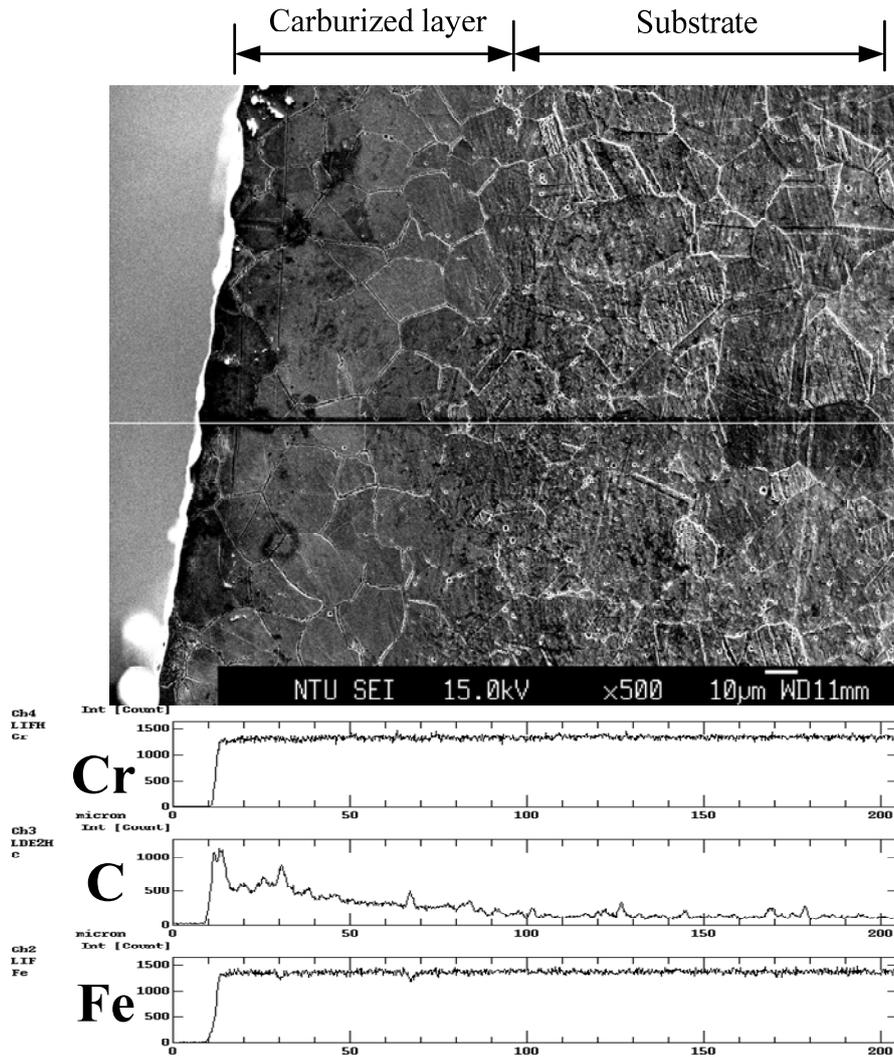


Fig7. Microstructure and EPMA linescan results of carburized layer near the surface of the AISI 304 specimen carburized at 520°C for 80hr

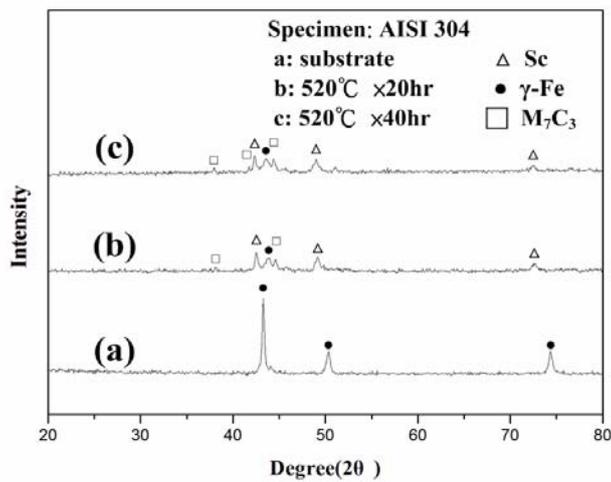


Fig 8. The X-ray diffraction patterns of the AISI 304 with the carburized conditions of (a) substrate, (b) 520°C x20hr and (c) 520°C x40hr

10(a)所示。原材的磨耗體積為 $153.10 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ ，而 470°C 、 520°C 低溫滲碳材的磨耗體積分別為 $4.37 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ 及 $4.19 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ ，兩者的磨耗體積都不到原材的 30 分之 1。圖 10(b)表示在 600g 荷重下經滑動距離 0.5km 後的磨耗試驗結果。荷重的增加會使磨耗體積增加，原材磨耗體積增為 $339.73 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ ，而 470°C 、

520°C 滲碳材的磨耗體積分別為 $5.74 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ 及 $4.33 \times 10^{-3} \text{mm}^3$ ，原材的磨耗量約為滲碳材的 60~70 倍。

由上可知，304 不銹鋼經低溫滲碳後，不僅表面擁有高硬度，其抵抗磨耗的能力也獲得大幅改善，與原材相比，提升了數十倍之多。

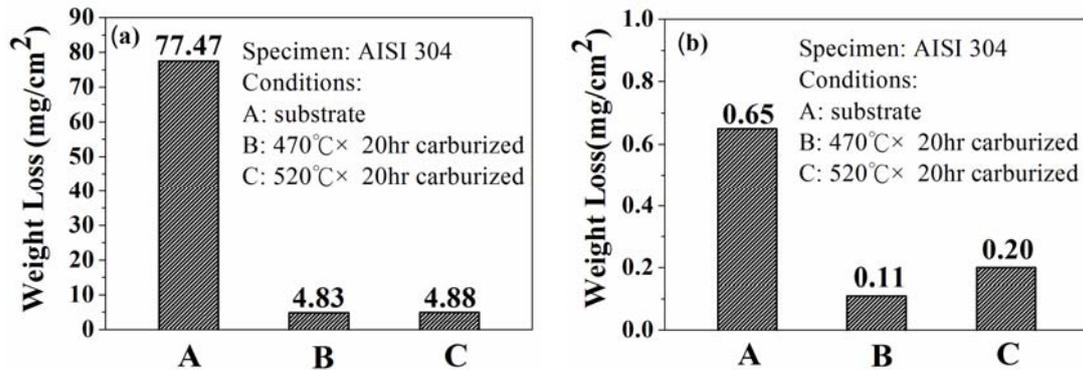


Fig 9. The result of corrosion test for the specimens under different conditions: (a) in 40°C hydrochloric acid for 40min, (b) in 40°C sulfuric acid for 120hr.

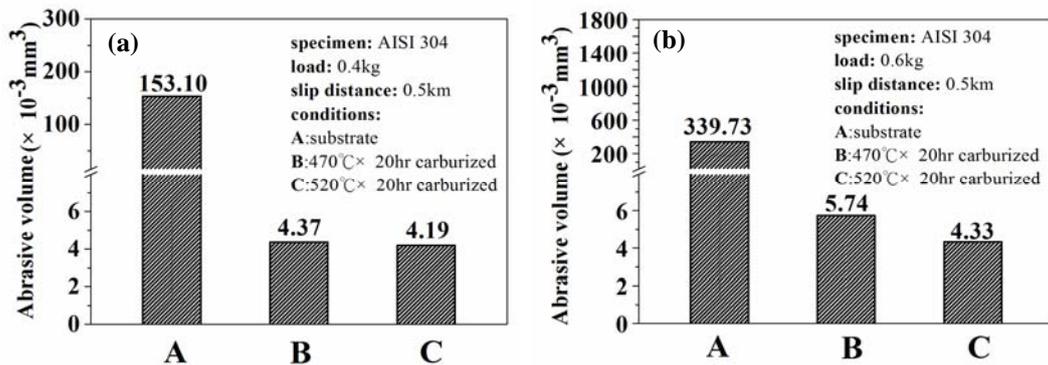


Fig 10. Compare of wear resistance for carburized AISI 304 with different load: (a) 0.4kgf, (b) 0.6kgf

4. 結論

- (1) 本研究利用鹽酸蒸氣實施不銹鋼的預氧化，並配合酸浸漬處理，可在數分鐘內去除鈍化膜，使表面達到活化的狀態，相較於一般活化處理可顯著節省時間。
- (2) 304 不銹鋼經低溫氣體滲碳之後，其表層會生成含碳過飽和的固溶體 S_c ，不但硬度顯著提升，對鹽酸及硫酸的抗蝕性也獲得改善。
- (3) 304 不銹鋼經低溫滲碳後的滲碳層與基材都是沃斯田鐵，只是含碳量不同而已，含碳量由表面往內部逐漸降低，而硬度值亦由表層到基材逐漸下降，在組織上沒有不連續的變化，故硬化層與基材的結合極為良好，遠優於一般的硬質膜被覆。

- (4) 由 X-ray 繞射分析可知，304 不銹鋼在 520°C 滲碳溫度下，除了會生成含碳過飽和的固溶體 S_c 之外，也有少量 M_7C_3 碳化物生成。
- (5) 304 不銹鋼經適當條件的低溫氣體滲碳之後，其表面硬度可高達 1000HV 左右，耐磨耗能力提升了數十倍，而耐蝕性不但沒有降低，反而比未滲碳前更好。

參考文獻

1. M. Tsujikaw, S. Noguchi, et al., "Effect of Molybdenum on Hardness of Low Temperature Plasma Carburized Austenitic Stainless Steel", Surface and Coating Technology, Vol.201, 2007, pp.5102-5107.

2. B. S. Suh, W. J. Lee, "Surface Hardening of AISI316L Stainless Steel Using Plasma Carburizing", *Thin Solid Films*, Vol.295, 1997, pp.185-192.
3. W. Liang, X. Xiaolei, et al, "Low Temperature Nitriding and Carburizing of AISI304 Stainless Steel by a Low Pressure Plasma Arc Source", *Surface and Coating Technology*, Vol.131, 2000, pp.563-567.
4. M. Egawa, N. Ueda, et al. "Effect of Additive Alloying Element on Plasma Nitriding and Carburizing Behavior for Austenitic Stainless Steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol.205, 2010, pp. s246-s251.
5. S. Collins, P. Williams, Swagelok Company, "Low Temperature Colossal Supersaturation", *Advanced Materials & Processes*, September, 2006, pp.32-33.
6. 劉國雄，鄭晃忠，李勝隆，林樹均，葉均蔚，*工程材料科學*，全華科技圖書股份有限公司，新版，2006，pp.380-381.
7. M. Tahara, H. Senbokuya, K. Kitano, and T. Hayashida, "Method of Carburizing Austenitic Stainless Steel and Austenitic Stainless Steel Products Obtained Thereby", U.S.Patent 5, 792,282, 1998.
8. 余煥騰，*鋼鐵之熱處理技術*，六合出版社印行，p.364.
9. Y. Cao, F. Ernst, G. M. Michal, "Colossal Carbon Supersaturation in Austenitic Stainless Steels Carburized at Low Temperature", *Acta Materialia*, 51(2003), pp.4171-4181.
10. G. M. Michal, F. Ernst, et al., "Carbon Supersaturation due to Paraequilibrium Carburization", *Acta Materialia*, Vol.54, 2006, pp.1597-1606.