

本研究室為利用數種不同手法（例如：電漿熔煉、電渣重熔）探討研製高氮無鎳不銹鋼與製程參數之關係，變換熔煉時間、添加金屬、改變熔煉氣體種類與壓力等實驗參數，得到不同條件對氮含量及鋼鐵成分之影響。實驗發現隨著添加物質種類不同與含量的增加，氮含量會隨之提升。在3.5 bar 氮氣壓力熔煉合金成份為15Cr-22Mn-3Mo 之高氮無鎳不銹鋼中，氮含量可達6000 ppm，且為完全無磁性的沃斯田鐵相結構。在熔煉時間方面，發現在5 分鐘時氮含量最大值可達6654ppm，而後隨著熔池金屬的揮發而有所下降。另外使用熱力學計算軟體 Thermo-Calc 進行相圖繪製，並和實驗結果互相比較驗證，以定立適當的高氮無鎳不銹鋼之合金成份範圍。目前臨床廣泛使用的醫用植入不鏽鋼材料主要為鉻鎳沃斯田鐵不銹鋼如316L 和317L，其含之鎳元素，當釋放出鎳離子在植入體附近時，會誘發毒性效應，造成過敏反應導致發炎、濕疹、刺痛等問題[1]，所以鎳對人體的不良作用已愈來愈受到材料研究者和醫學界的重視，目前在醫學應用上的人工植入物已有使用無鎳不銹鋼的例子[2]。此外，近年由於鎳價居高不下，若能將不銹鋼中之鎳去除，將避免此過敏原發生，且降低原料的成本。氮在鋼中的溶解度主要受到其合金成分組成、氮氣分壓及溫度等參數影響，而其吸收及反吸收速率則視表面活性元素如氧、硫之多寡、氮氣分壓、熔池溫度、熔池攪動及坩鍋材料等條件而定[3]

由 Langmuir 吸收理論延伸出下列方程式

$$(1-\theta) = \frac{1}{1+k_o a_o+k_s a_s}$$

K_o 與 K_s = 氧及硫的平衡常數，在 1600°C 時分別為 160 及 140。 a_o 與 a_s = 熔池中氧及硫的活性，在低濃度時與重量百分比相當。其中 θ 為由表面張力計算熔池表面被表面活性元素覆蓋所佔的比例，而 $(1-\theta)$ 為扣除表面活性元素的自由表面所佔比例。比較吸收速率常數與 $(1-\theta)$ 作圖，可看出吸收速率常數隨 $(1-\theta)$ 增加而上升，顯示若自由表面比例越大，則吸收速率越大。本研究將使用氮氣作為電漿熔煉的工作氣體，針對電漿熔煉製程中，調整不同高氮無鎳不銹鋼合金成分組成，和熔煉時間對於氮含量的關係，利用將氮離子化產生較大的活性及電漿的高溫以期得到較高的溶解度。另外，由於電漿熔煉為一複雜度高之製程，對於熔煉高氮無鎳不銹鋼的電漿製程中，表面活性元素對氮含量及熔煉時間中成分變化間相互的影響，此方面的文獻不多，故須加以探討。

本實驗之合金組成分別改變鉻與錳之含量，鉻成分由 15wt%、17 wt%、19 wt%，錳成分由 12 wt%、17 wt%、22 wt%，交互搭配 3 wt% 的鉬所組成。原料總重 350 克，在工作氣體氮氣，流量 3 L/min，錶壓 2.5 Kg/cm² (實際壓力 3.465 bar)，電源機功率 50 KVA，熔煉時間 7 分鐘。

本實驗所用的電漿熔煉設備為本實驗室自行設計製作，為傳輸型直流電漿爐，最大功率為 90kw。實驗使用工作氣體為氮氣，出口直徑為 10mm 的銅製 nozzle 增加工作氣體流速。坩鍋為銅製水冷卻銅模。由於水冷銅坩鍋與金屬熔體之間存在

一層因強烈水冷而產生的固體凝殼，避免坩鍋對金屬熔體的污染。

氧氮分析使用 LECO 公司型號 TC136 之氧氮分析儀，及碳硫分析儀 HORIBA EMIA-220V CARBON/SULFUR ANALYZER 進行。X-ray 繞射分析使用 Philips 1710，以銅靶 X-ray 光源進行繞射分析，銅靶特徵波長 1.5418\AA 。相圖模擬部分先蒐集相關合金次系統(subsystems)的熱力學資料，藉由不同溶液模型建立多元合金成分的合金溶液熱力學性質。透過商用 Thermo-Calc. 軟體，利用得到的二元或三元成分數據作迴歸及最佳化處理，進行相圖模擬，並與實驗數據比對作必要的修正，獲得可信賴的相圖。

合金成分對合金結構與氮含量之影響

圖 1 顯示鉻含量在 15 wt%、17 wt%、19 wt% 下，錳含量與氮含量的關係圖。在一定鉻含量下，隨著錳的成分增加，鋼中固溶的氮含量也隨之上升。當錳由 12 wt% 增加至 22 wt% 的狀況下，氮含量可提升約 1200 ppm，其中以 15Cr-22Mn-3Mo 之氮含量增加幅度最高，其原因乃由於合金結構由肥粒鐵相轉變成為沃斯田鐵相，使得此合金的溶氮能力相對提高。圖 2~圖 4 分別為 15Cr-3Mo-12Mn、17Mn、22Mn 以光學顯微鏡觀察之金相組織，隨錳含量的改變，發現結構有明顯變化；其合金以 FerritScope 量測分別為 4.5、3.4 及 0。隨著錳含量的增加，可增加合金中氮的溶解度，不銹鋼組織成為以沃斯田鐵相為主，含少量肥粒鐵相。而隨著氮含量的增加，穩定沃斯田鐵相的能力得到提升，將不銹鋼中肥粒鐵含量明顯降低。

至 15Cr-22Mn-3Mo (圖 4) 氮含量提升至 0.6 wt% 以上，其組織成為完全沃斯田鐵結構。其 X-ray 繞射分析列於圖 5 之光學顯微照片示於圖 6~圖 8，由其金相照片可明顯看出至 15Cr-22Mn-3Mo-0.6N 已成為單一 FCC 相之繞射峰。17Cr-3Mo-12Mn、17Mn、22Mn 之高氮無鎳不銹鋼著錳含量增加，氮含量也隨之上升，FerritScope 量測值由 13 下降至 11；但不同於上一組的是，當此組成份在錳含量上升至 22wt%，由於氮含量增加幅度的不足，無法由含有肥粒鐵相之沃斯田鐵相組織轉變成單一的沃斯田鐵相；在此條件下，FerritScope 量測值反而由上升至 14。

根據公式 $N_{\text{eq}} = \%Ni + \%Co + 0.1\%Mn - 0.01(Mn)^2 + 18\%N + 30\%C$ [5]，可知在高氮無鎳不銹鋼中，錳含量大於 10 wt% 以上時會由原本的沃斯田鐵穩定劑轉為反向效果。由此推論，當氮含量增加效果已不足以抵消錳的不穩定效應時，可用來解釋肥粒鐵相增加之原因，由其 X-ray 繞射分析、圖 9 亦可觀察出相同現象。圖 10~12 為 19Cr-3Mo-12Mn、17Mn、22Mn 之高氮無鎳不銹鋼之金相照片，其金相組織相近於前述之觀察，在低錳含量時，含有肥粒鐵相於沃斯田鐵基地中。隨錳含量與氮含量的增加，肥粒鐵含量逐漸減少，FerritScope 測量值下降至 2(19Cr-17Mn-3Mo)；至錳含量增加至 22 wt%，FerritScope 上升至 8。由圖 13 之 X-ray 繞射分析可觀察出，19Cr-17Mn-3Mo 之 BCC 相繞射峰值為此系列成分中

相對強度最低者，符合肥粒鐵測量計之量測。

表面活性元素與熔煉時間對氮含量的影響

本實驗使用原料為鉻 19 wt%，錳 25 wt%，鉬 3 wt%，其餘為鐵之成分。由圖 14 中各合金含量隨熔煉時間之變化可看出，錳含量隨著熔煉時間的增長有明顯的下降，乃由於錳易與氧形成化合物以及電漿高溫使金屬揮發所導致。隨著錳含量的下降，導致溶氮能力下降，而由上述之觀察，使得經長時間熔煉之鑄錠氮含量降低。圖 15 為表面活性元素與氮含量之關係，根據圖中顯示，當表面活性元素含量愈多，氮溶解量則越少。可證明在以電漿熔煉時自由表面的比率越高，即熔煉中的氧、硫等元素越少，吸收效率越大，則氮溶解度越高。

3-3 計算相圖模擬結果圖 16~圖 24 為實驗之所有成分使用 Thermo-Calc 軟體所繪製之相圖，與實驗的結果相驗證，可作為高氮無鎳不銹鋼發展之依據。

當成分於相同鉻含量下，隨著錳含量的增加，FCC_A1 之區域也會隨之向右方移動，除此之外，相圖中 BCC_A2+FCC_A1 的區域中含有 sigma 相的區域亦會逐漸增大，顯示若錳含量高時，則容易有硬脆之 σ 相的產生，會影響鋼材的機械性能。且因它為富含鉻、鉬之相，因此會降低附近的鉻與鉬含量。另外，在相同錳含量下，由於鉻為肥粒鐵穩定元素，隨著鉻含量的上升，相圖中 BCC_A2+FCC_A1 之兩相區面積隨之增加，使得 FCC_A1 區域向右方縮，表示如需到達完全之沃斯田鐵相，需提高其氮含量。故鉻含量較高時，含有 σ 相的區域較大，且 γ 區域向右方移動，代表鉻的增加會導致 σ 相的發生率提高以及肥粒鐵相的增加。由實驗與相圖得知要形成完全的沃斯田鐵相結構，且要避免 σ 相的發生，綜合計算相圖結果顯示，當 15Cr-3Mo-Mn-N 系統中，錳含量應控制在 22 wt% 以下，氮含量在 0.5 wt% 以上；17Cr-3Mo-Mn-N 系統中，錳含量應控制在 18.5 wt% 以下，氮含量在 0.5 wt% 以上；當 19Cr-3Mo-Mn-N 系統中，錳含量應控制在 17 wt% 以下，氮含量在 0.65wt% 以上，依此合金設計即可達到較佳機械性質之沃斯田鐵系高氮不銹鋼。

本計劃利用自行設計之傳送式電漿設備針對高氮無鎳不銹鋼的電漿之熔煉參數進行研究實驗，並完成計畫預期之研究項目。研究發現隨著錳含量的增加，可增加合金中氮的溶解度，穩定沃斯田鐵相的能力得到提升，將不銹鋼中肥粒鐵相的含量明顯降低。至 15Cr-22Mn-3Mo 氮含量提升至 0.6 wt% 以上，其組織成為完全沃斯田鐵結構。當熔煉開始時，氮含量隨著時間增加，在熔煉時間 5 分鐘時達到最大值 6654 ppm；而後漸漸下降，顯示電漿熔煉過程中有一飽和時間。錳含量隨著熔煉時間的增加有明顯的下降，乃由於錳易與氧形成化合物以及電漿高溫使金屬揮發所導致。隨著錳含量的下降，導致溶氮能力下降，使得經長時間熔煉之鑄錠氮含量降低。表面活性元素即氧、硫等含量愈低，則自由表面比率越高，氮溶解量越高。

此外，綜合計算相圖結果顯示，當 15Cr-3Mo-Mn-N 系統中，錳含量應控制在 22 wt% 以下，氮含量在 0.4 wt% 以上；17Cr-3Mo-Mn-N 系統中，錳含量應控制

在18.5 wt%以下，氮含量在0.5 wt%以上；當19Cr-3Mo-Mn- N 系統中，錳含量應控制在17 wt%以下，氮含量在0.65wt%以上，則可形成一完全沃斯田鐵相結構，且避免 σ 相的發生。

[1] P. J. Uggowitzer, R. Magdowski and M. O. Speidel ; Proc. on HNS/95, ISIJ, Tokyo, (1995), pp. 26

[2] A. Pyzalla ; " Experimental report: Microstructureinvestigation of stainless steel P2000" , Technische Universitaet Berlin Metal Physik 09-11-2002.

[3] F. L. Kemeny ; A. McLean and I. D. Sommerville:Electric Furnace Conference Proc., Vol. 45, ISS-AIME, Chicago, USA, (1987), 285.

[4] C.H. Hua and N.A.D. Parlee ; Metall. Trans B, 13B(1982),pp. 357

[5] P. J. Uggowitzer, R. Magdowski and M. O. Speidel ; ISIJ International, Vol. 36 (1996). No. 7, pp. 901-908

表 1.高氮不鏽鋼實驗之合金組成成分

編號	合金組成	C (wt%)	S (wt%)	O (wt%)	N (wt%)
1	15Cr-12Mn-3Mo	0.01093	0.00552	0.04678	0.3459
2	15Cr-17Mn-3Mo	0.01149	0.00585	0.04371	0.4048
3	15Cr-22Mn-3Mo	0.01123	0.00616	0.02682	0.6007
4	17Cr-12Mn-3Mo	0.01017	0.00561	0.04359	0.3948
5	17Cr-17Mn-3Mo	0.00957	0.00575	0.03727	0.4451
6	17Cr-22Mn-3Mo	0.00985	0.00556	0.03860	0.5143
7	19Cr-12Mn-3Mo	0.01079	0.00583	0.04062	0.4366
8	19Cr-17Mn-3Mo	0.00960	0.00569	0.04061	0.4992
9	19Cr-22Mn-3Mo	0.01015	0.00578	0.03012	0.5391

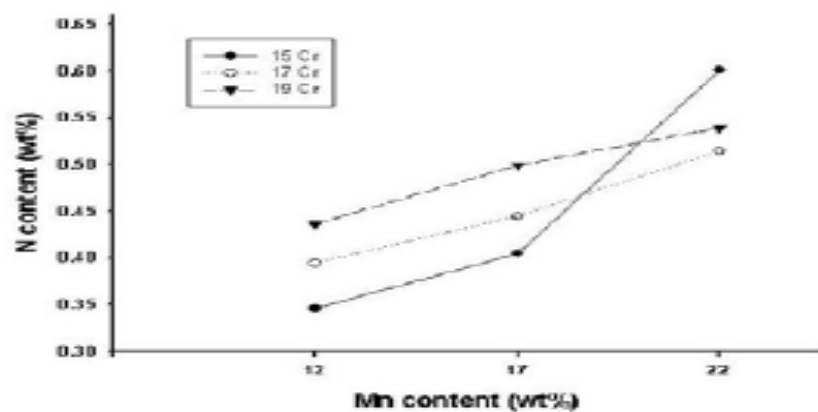


圖1. 不同鉻含量下錳含量與氮含量的關係圖

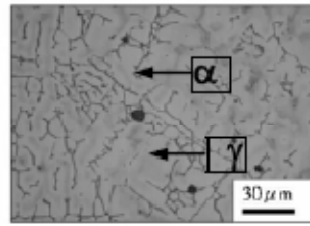


圖 2. 15Cr-12Mn-3Mo (N 3459 ppm · FN=4.5)

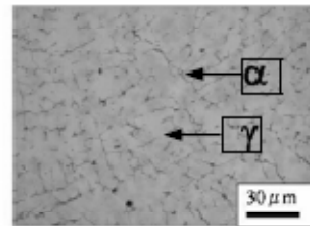


圖 3. 15Cr-17Mn-3Mo (N 4048 ppm · FN=3.4)

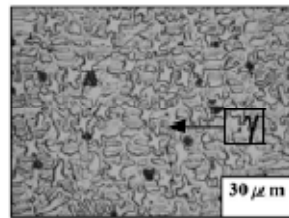


圖 4. 15Cr-22Mn-3Mo (N=6007 ppm · FN=0)

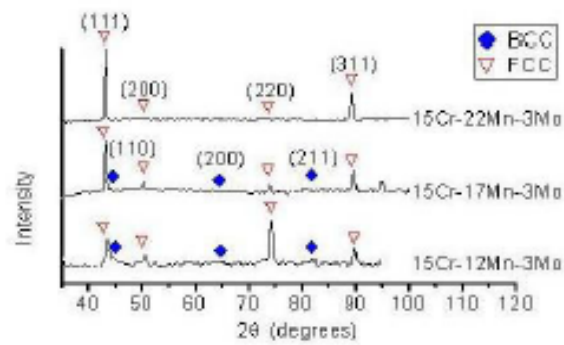


圖 5 15Cr-XMn-3Mo 之 X-ray 繞射分析

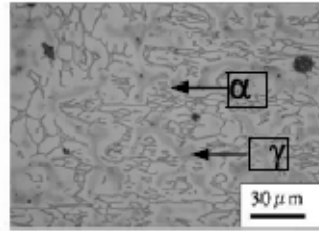


圖 6. 17Cr-12Mn-3Mo (N 3948 ppm · FN=13)

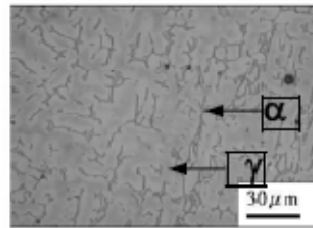


圖 7. 17Cr-17Mn-3Mo (N 4451 ppm · FN=11)

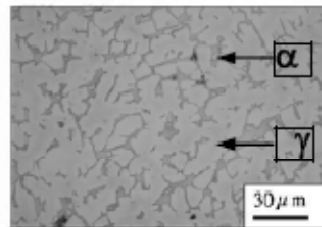


圖 8. 17Cr-22Mn-3Mo (N 5143 ppm · FN=14)

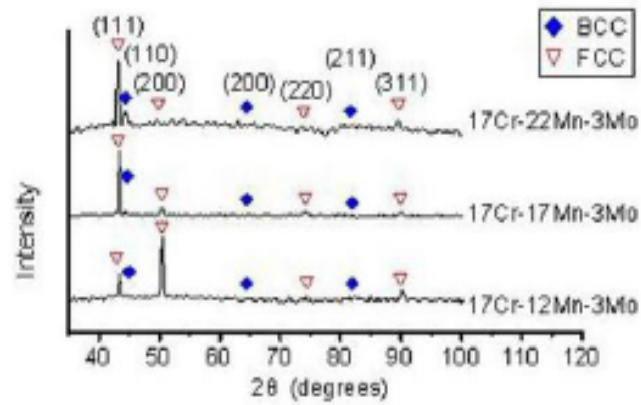


圖 9 17Cr-Mn-3Mo 之 X-ray 繞射分析

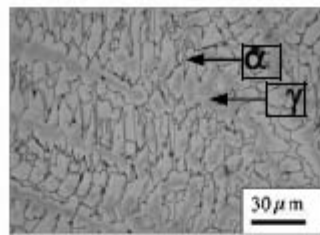


圖10 19Cr-12Mn-3Mo (N 4366 ppm · FN=16)

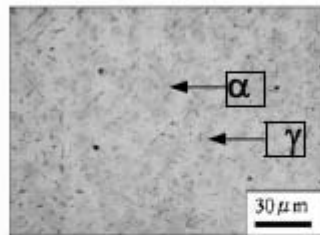


圖11. 19Cr-17Mn-3Mo (N 4992 ppm · FN=2)

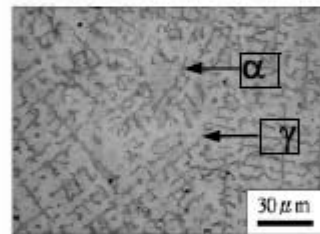


圖12 19Cr-22Mn-3Mo (N 5391 ppm · FN=8)

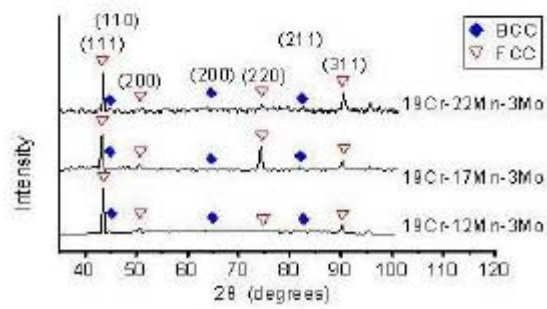


圖 13 19Cr-XMn-3Mo 之X-ray繞射分析

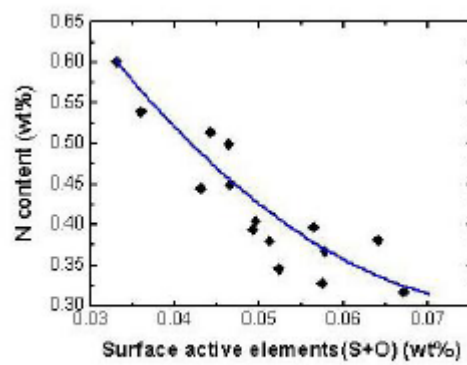


圖14 表面活性元素與氮含量之關係

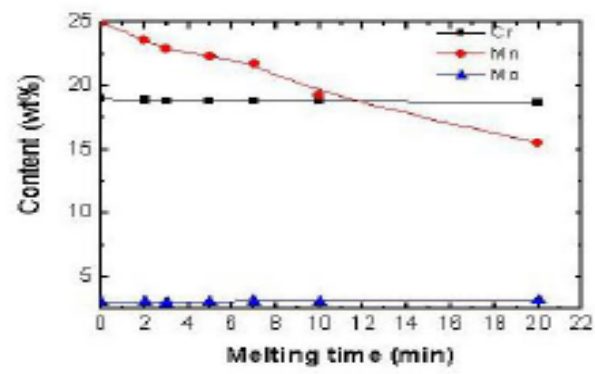


圖15 各合金含量隨熔煉時間之變化

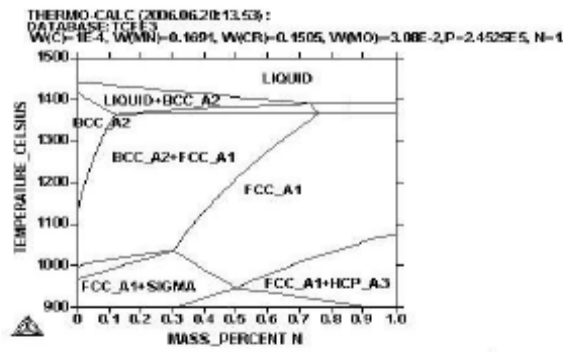


圖 17. 15Cr-17Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

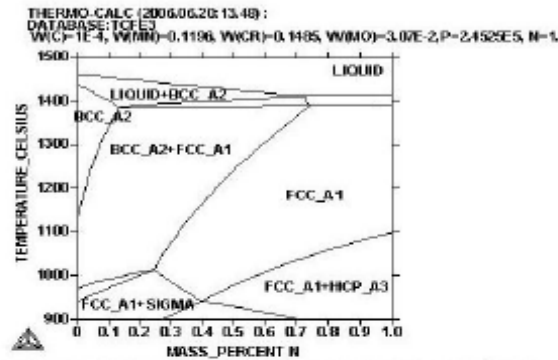


圖 16. 15Cr-12Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

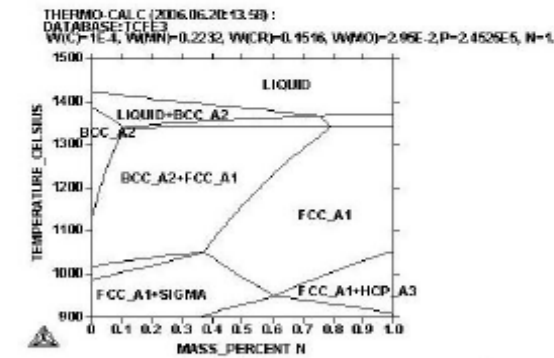


圖 18. 15Cr-22Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

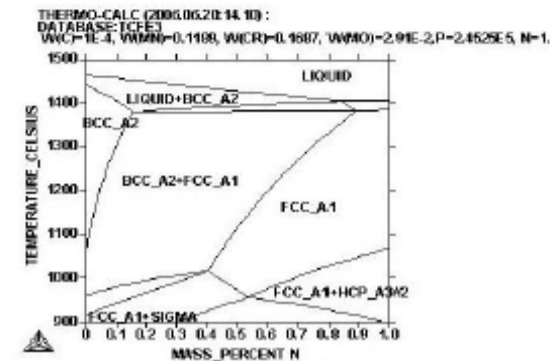


圖 19. 17Cr-12Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

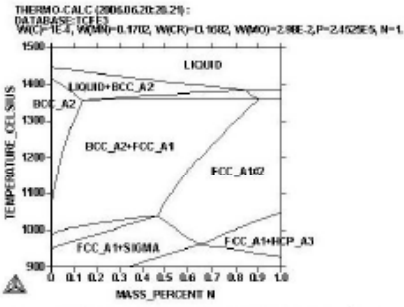


圖20. 17Cr-17Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

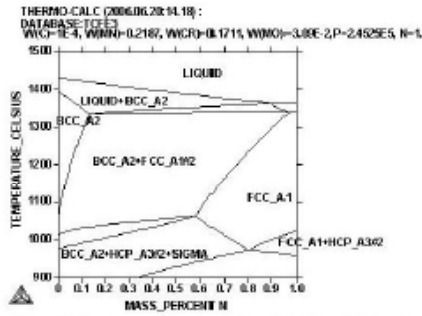


圖21. 17Cr-22Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

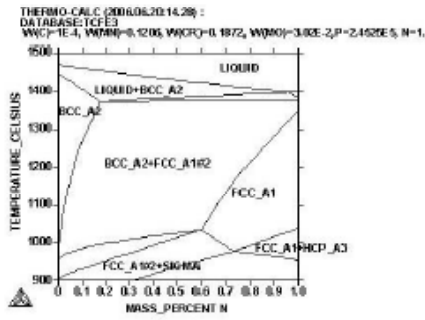


圖22 19Cr-12Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

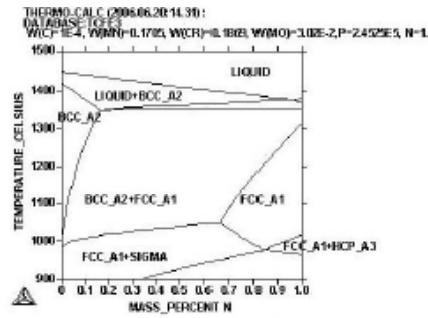


圖23 19Cr-17Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖

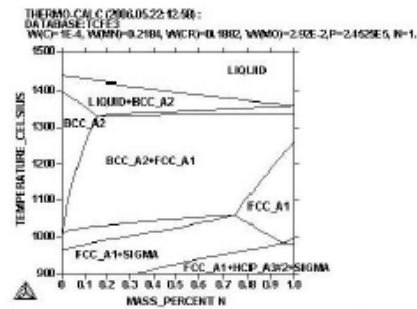


圖24. 19Cr-22Mn-3Mo 氮含量與溫度關係之計算相圖