

固溶處理對 SAF2205 雙相不銹鋼顯微組織及析出反應之影響

Effect of Solution Treatment on the Microstructure and Second-phase Precipitation in a 2205 Duplex stainless steel

計劃編號：NSC 89-2216-E-002-047

主持人：楊哲人 台灣大學材料所 教授

一、中文摘要 (關鍵詞：雙相不銹鋼、顯微組織、二次析出相、固溶處理、成分分布)

雙相不銹鋼兼具沃斯田鐵系不銹鋼之耐蝕性與韌性及肥粒鐵系不銹鋼之強度與耐應力腐蝕性，廣泛應用於化學、石油、能源等工業。本研究主要以可程式化控溫之熱膨脹儀，對於 2205 雙相不銹鋼進行固溶處理。藉由金相及掃描與穿透式電鏡顯微組織之觀察、成分分析，探討雙相不銹鋼於固溶處理製程中的相變態及析出反應特性。實驗結果顯示：雙相不銹鋼自固溶溫度連續冷卻至室溫，當冷卻速率低於 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{Sec}$ 時，有介金屬相(以 σ phase 為主)於雙相介面處析出。提高固溶溫度可有效抑制該析出反應的發生。微觀組織觀察顯示，先前析出之碳化物顆粒有利於 σ phase 之異質成核。

英文摘要 (Keywords: Duplex stainless steel, Second-phase precipitation, Solution treatment, Element partitioning)

A commercial 2205 duplex stainless steel with three different solution treatments (at 1080 and 1200°C for 3min) followed by continuous cooling at four respective cooling rates (1, 0.5, 0.25 and $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$) has been investigated by means of optical metallography, transmission electron microscopy. It is found that the lower

solution treatment temperature with the lower cooling rate significantly enhanced the σ phase transformation. The σ precipitate could be detected when the specimens were solution-treated at 1080°C and cooled at the rate of $0.25^{\circ}\text{C}/\text{s}$; substantial amounts of σ phase formed when the specimens were cooled at $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$. The precipitation of σ phase was considerably retarded as the solution temperature increased from 1080 to 1200°C . The results of TEM observation indicated that the Cr- and Mo-rich σ phase preferentially nucleated at the pre-formed M_{23}C_6 carbide particles, which were located at δ/γ interface or within δ ferrite grain.

二、計劃緣由與目的

雙相不銹鋼具有高強度、高韌性、可焊性以及優良的耐蝕性等性質組合。在安全條件、使用壽限與經濟因素等綜合考量下，雙相不銹鋼已逐漸取代沃斯田鐵系不銹鋼，普遍應用於石油及化學工業以抵抗嚴苛的機械及腐蝕性作業環境。然而，上述優良的性質組合與雙相不銹鋼中細微的肥粒鐵與沃斯田鐵雙相組織之間的關係相當密切，因此研究相關製程因素對於雙相不銹鋼顯微組織的影響顯得格外重要。

除了肥粒鐵與沃斯田鐵所構成的雙相組

織之外，高含量的合金元素使得雙相不銹鋼具有多樣化的析出相，其中在實際製程及使用當中較常見者為碳化鉻、氮化鉻、 σ 、 γ_2 及 α' 等⁽¹⁾。至今已有許多實驗針對這些析出相的形成條件以及析出相對於雙相不銹鋼之機械與腐蝕性質影響進行廣泛的研究。在上述的析出相當中以 σ 相最受到關注，這是因為 σ 相特別容易自雙相不銹鋼中析出且對鋼材性質的危害也最大。 σ 相的析出將嚴重降低雙相不銹鋼的韌性⁽²⁾、熱延展性及室溫延展性⁽³⁾，並可能導致雙相不銹鋼在製造過程中發生脆性破壞⁽⁴⁾。

σ 相在雙相不銹鋼中的析出傾向比在單相不銹鋼中更為強烈，這對於雙相不銹鋼應用於結構用或抗蝕性材料上頗為不利。相對於肥粒鐵系或沃斯田鐵系不銹鋼，本實驗所使用之 SAF 2205 雙相不銹鋼合金元素之鉻、鉬含量較高而鎳含量較低，由於鉻與鉬均有促進 σ 相形成的作用，包括：縮短 σ 相之恆溫析出潛伏期、擴展 σ 相之析出溫度區間、提高 σ 相的析出速率並增加 σ 相之析出量。因此有必要對於雙相不銹鋼中的 σ 相析出行為作進一步的瞭解。

有鑑於雙相不銹鋼在一般熱加工或固溶處理製程當中均是以連續冷卻的方式自高溫狀態冷卻，又固溶溫度及後續的連續冷卻速率為固溶處理中最基本的兩項製程條件。因此，本實驗的主要目的即在於研究不同的固溶處理條件對於雙相不銹鋼中 σ 相析出反應之影響，且藉由顯微組織之觀察探討 σ 相在連續冷卻過程中的析出行為。

三、研究方法

本研究所使用的鋼材為鉻含量 22 wt% 標準等級的 SAF 2205 雙相不銹鋼，其成分如表一所示。原料為 160×160mm 之方形棒材，

分別在 1200°C 及 1180°C 之溫度下經兩道熱鍛程序製成直徑 53mm 之圓形棒材，成品經使用 XRF、C/S 分析儀及 N/O 分析儀檢測，各合金元素的含量均符合 UNS S31803 雙相不銹鋼成分規範。為避免鋼棒因熱鍛造成中心與表面部分的成份不均影響實驗結果，故僅於鋼棒直徑 1/4 處取樣再經機械加工製成直徑 3mm，長度 6mm 之膨脹儀標準試棒。為研究固溶溫度對於 σ 相析出反應之影響，本實驗之固溶化溫度分別定於 1080°C 及 1200°C。首先使用熱膨脹儀將試棒於 10^{-5} torr 環境下加熱至上述固溶化溫度，停留 5 分鐘使得析出相完全固溶回雙相基地，隨後分別以 1、0.5、0.25、0.1°C/s 等不同的冷卻速度連續冷卻至室溫(見圖一)。本實驗使用 Theta 公司生產之可附加壓縮變形的 Dilatronic III RDP 熱膨脹儀，外接 PDP 11/55 工作站電腦，熱處理程序及資料接收均由電腦程式精確控制執行，在加熱及持溫過程中試棒室內的真空度維持在 2×10^{-5} torr 以避免試棒氧化，冷卻時則以氮氣對試棒四周噴吹降溫。連續冷卻後之試棒經金相研磨拋光後，以 56gNaOH+100mlH₂O 溶液在 9V 之直流電壓下電解腐蝕，以光學顯微鏡及 SEM 觀察其顯微組織。另對於雙相組成及析出相之細部組織及晶體結構則以 TEM 對薄膜試片觀察分析。薄膜試片之製作乃將經熱膨脹儀連續冷卻處理後之試棒，以切割機切下 0.2mm 厚的試片，經砂紙研磨到 0.05mm 後，以 double-jet polisher 進行電解拋光，其腐蝕液為 5% 過氯酸 + 20% 甘油 + 75% 藥用酒精，電解拋光條件為電壓 45V，電流 18mA。完成電解拋光之薄膜試片以 JEOL-2000EX 之 STEM 以 200KV 觀察之。

四、結果與討論

雙相不銹鋼試棒之原材組織乃由 50~60% 之肥粒鐵基地與 40~50% 之島狀沃斯田鐵所組成 (圖二)，茲將經由不同固溶溫度、冷卻速率所形成的顯微組織觀察結果與所涉及的相變態反應討論如下：

根據雙相不銹鋼的標準製程規範，SAF 2205 之固溶溫度範圍為 1020°C~1080°C。為了解固溶溫度的提高是否對於後續冷卻過程中 σ 相之析出有所影響，因此本實驗首先將固溶處理溫度分別設定為 1080°C 及 1200°C。圖三顯示 SAF 2205 雙相不銹鋼經 1080°C 持溫 5 分鐘固溶處理後分別以 1、0.5、0.25、0.1 °C/s 等四種不同的冷卻速率連續冷卻至室溫。由冷卻後試片之金相組織顯示，經 0.25 及 0.1°C/s 緩慢冷卻之試片中含有明顯的 σ 相 (黑色) 存在於 δ/γ 相界上 (圖三 (c) 及 (d))，而在冷卻速率高於 0.5°C/s 之試片中則未發現 σ 相 (圖三 (a) 及 (b))，表示 SAF 2205 雙相不銹鋼經 1080°C 持溫 5 分鐘固溶處理後欲避免 σ 相於冷卻時析出所須之臨界冷卻速率應高於 0.25°C/s。此實驗結果與 Maehara 等人⁽⁵⁾之連續冷卻研究結果相當接近，該研究指出 Fe-25Cr-7Ni-3Mo 雙相不銹鋼自 1050°C 固溶溫度連續冷卻時，欲避免 σ 相析出所需之臨界連續冷卻速率約為 0.25°C/s。復將固溶溫度升高至 1200°C 並以上述四種不同的冷卻速率連續冷卻至室溫，結果顯示在所有的冷卻試片中均未發現 σ 相析出 (圖四)，證實 σ 相的析出的確受到固溶溫度昇高的抑制。

將 0.1°C/s 緩慢冷卻之試片以掃描式電子顯微鏡觀察，由二次及背向散射電子所取得之原子數對比影像 (圖五) 可知， σ 相比肥粒鐵及沃斯田鐵含有較多的重元素⁽⁶⁾。經 SEM-EDX 分別對 σ 析出相、 δ 肥粒鐵及 γ 沃斯田鐵等三相進行成分分析，可知 (圖六)，三相當中以 σ 相的鉻、鉬含量最高，其次為 δ 肥粒鐵，而 γ 沃斯田鐵則具有較高的鎳含

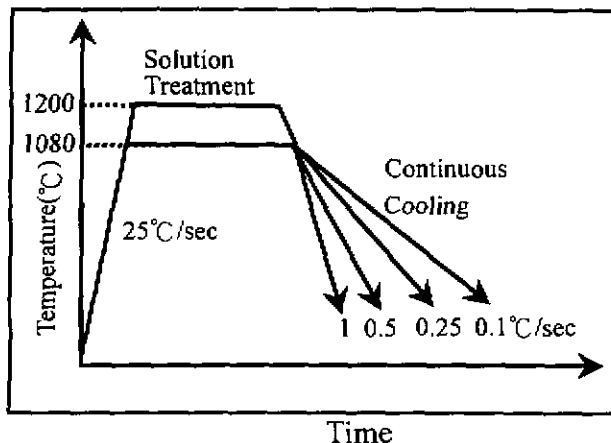
量。基於上述之分析結果，吾人將固溶溫度對 σ 相析出的抑制效果主要歸咎於以下兩項成分因素：由 70 wt% Fe-Cr-Ni 之準平衡相圖可知，當固溶溫度高於 1100°C 時，開始有沃斯田鐵固溶回肥粒鐵基地，使得肥粒鐵相的體積分率提高。其次，各置換型溶質元素於雙相間的分布隨著固溶溫度的升高而趨於均衡，使得鉻、鉬等 σ 相形成元素於肥粒鐵內之濃度大為降低，控制 σ 相的析出。

由穿透式電子顯微鏡觀察結果顯示， σ 相大多緊鄰 δ/γ 相界，並往肥粒鐵內擴張 (圖七)。隨著 σ 相成長，島狀沃斯田鐵之間的肥粒鐵逐漸為 σ 晶粒所取代。有研究指出由於 σ 相析出將吸收附近肥粒鐵內的鉻、鉬元素，將使得在 σ 相周圍的肥粒鐵不穩定，而易於長出新的沃斯田鐵 (γ_3)^(7,8)。在本實驗經緩慢冷卻後所得之試片中，則尚未發現在 σ 相晶粒周圍有新成核的 γ_3 。有關於自肥粒鐵次晶界析出 σ 相的成核機構至今仍有爭論^(9,11)，其中爭論的重點在於， σ 相在高能量的肥粒鐵次晶界上析出時是否必須以之前所析出之碳化鉻顆粒作為成核處。本實驗觀察 σ 相組織時發現，在 σ 相內部存在碳化鉻析出顆粒 (圖八)，顯示於冷卻初期在肥粒鐵晶粒內或晶界上所析出之碳化鉻亦可能為 σ 相的成核位置。圖九顯示 σ 相自 δ/γ 相界上的碳化鉻位置成核以及沃斯田鐵藉由移動 δ/γ 相界的方式析出成長。從碳化鉻與 δ/γ 相界的相對位置顯示在 $\delta \rightarrow \gamma$ 變態開始前即有碳化鉻在 δ/γ 相界上析出。

五、結論

本實驗以光學金相、SEM-EDX、TEM 等觀察具有雙相組織之 Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0.17N 雙相不銹鋼中 σ 相之析出行為，所得結論如下：

1. 對於 SAF 2205 雙相不銹鋼而言，自 1080 °C 固溶溫度連續冷卻時，欲避免 σ 相析出之冷卻速率須高於 0.25 °C/s。
2. 提高固溶溫度至 1200 °C 將影響合金元素於雙相間的分布，進而抑制 σ 相的析出。
3. 富含鉻、鉬之 σ 相的析出位置以 δ/γ 相界為主。此外，肥粒鐵基地內先前析出之碳化鉻顆粒亦為 σ 相主要的成核位置之一。



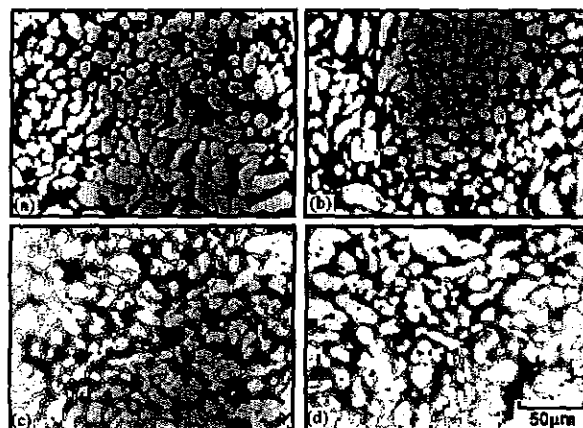
圖一、固溶處理及連續冷卻示意圖



圖二、原材試片顯微組織

六、參考文獻

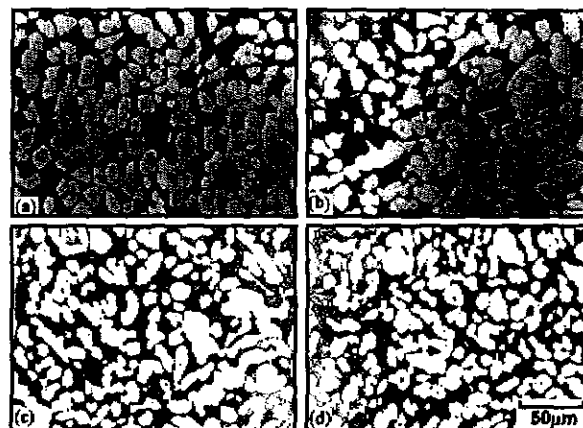
1. X. G. Wang, D. Dumortier, Y. Riquier : Conf. Proc. *Duplex Stainless Steels '91*, Beaune, Vol. 1,127-134.
2. K. Kumada: J. Japan Inst. Metals, 2(1963),261.
3. Y. Maehara, Y. Ohmori, T. Kunitake, Metals Techn.,10, 1983, 296.
4. H.D. Solomon, L.M. Levinson : *Acta Metallurgica* 26, 1978, 429-442.
5. Y. Maehara, N. Fujino, T. Kunitake: Trans I.S.I.J. 23, 1983, 240-255.
6. A. Redjaimia, G. Metauer, M. Gantois: Conf. Proc. *Duplex Stainless Steels '91*, Beaune, Vol. 1,119-126.
7. C.V. Roscoe, K. J. Gradwell, G. W. Lorimer : Conf. Proc. *Stainless Steels '84*, Gothenburg, 563-577.
8. J. Chance, W. Coop, K. J. Gradwell, C. V. Roscoe: Proc Conf. "*Duplex Stainless Steels '82*", St Louis , USA, 371-398.
9. L. K. Singhal, J. W. Martin, J.I.S.I., 207, 1977, 1382.
10. H. J. Goldsmith: *Interstitial Alloys*, Plenum Press, New York, 1967, 167.
11. P. A. Blenkinsop, J. Nutting, J.I.S.I., 205, 1967, 953.



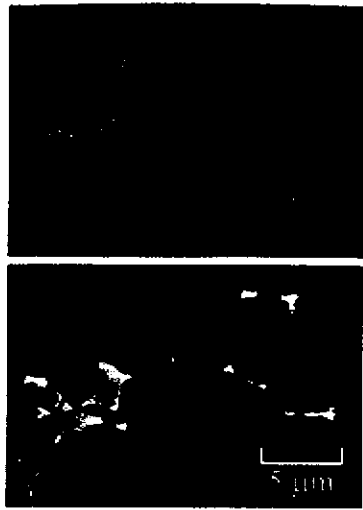
圖三、(a)1,(b)0.5,(c)0.25,(d)0.1°C/s 連續冷卻試片顯微組織(固溶溫度:1080°C)

表一、SAF 2205 雙相不銹鋼合金成分

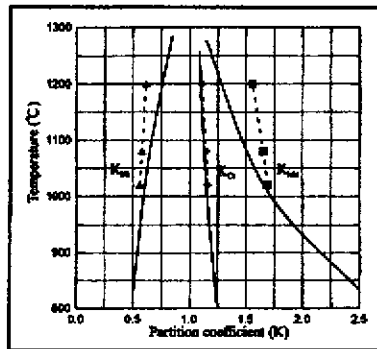
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
Bal.	0.02	0.38	1.47	0.022	0.001	22.62	5.12	3.24	0.196



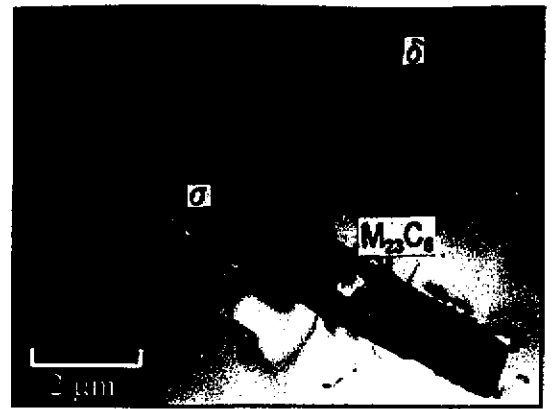
圖四、(a)1,(b)0.5,(c)0.25,(d)0.1°C/s 連續冷卻試片顯微組織(固溶溫度:1200°C)



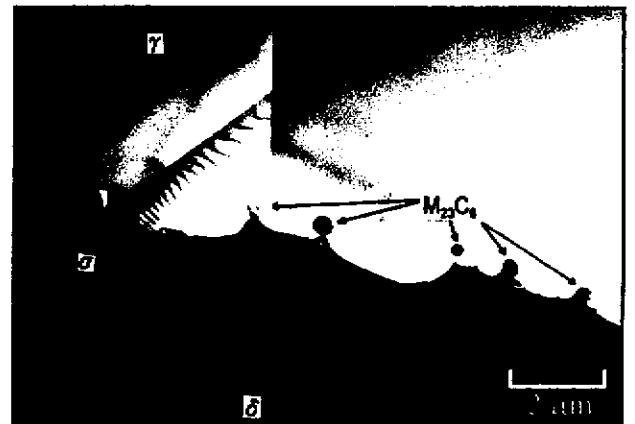
圖五、 σ 相之SEM顯微組織(a)二次電子像(b)背向散射電子像(1080°C固溶+0.1°C/s冷卻)



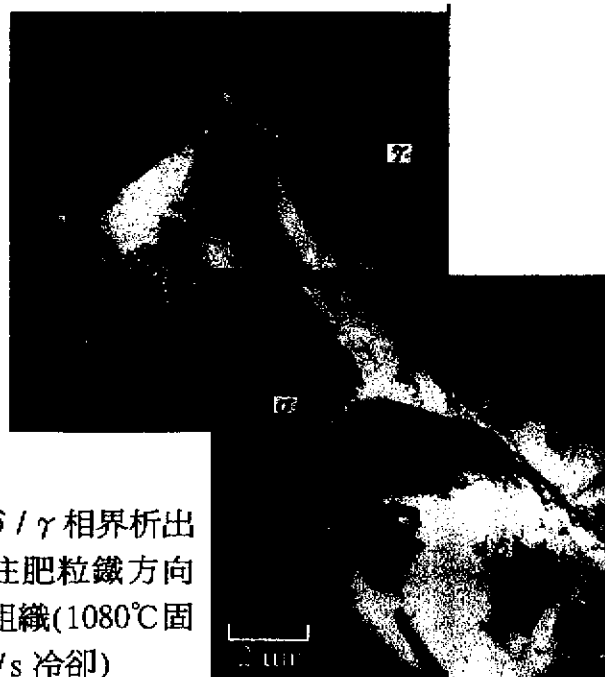
圖六、主要合金元素之分布係數隨固溶處理溫度變化的情形



圖八、於肥粒鐵基地內之碳化鉻顆粒析出之 σ 相TEM組織(1080°C固溶+0.1°C/s冷卻)



圖九、自 δ/γ 相界上析出之碳化鉻與 σ 相TEM組織(1080°C固溶+0.1°C/s冷卻)



圖七、自 δ/γ 相界析出之 σ 相並往肥粒鐵方向擴張TEM組織(1080°C固溶+0.25°C/s冷卻)