

含氮 2205 雙相不銹鋼之銲接性及高溫時效研究

Weldability and high-temperature aging behavior of a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel

計劃編號：NSC 91-2216-E-002-026

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、高溫熱影響區、二次析出相、衝擊韌性、硬度）

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。本研究係探討含氮 2205 雙相不銹鋼在高溫區粗大的 δ 肥粒鐵經銲接熱模擬（5 KJ/cm）其高溫熱影響區之相變態行為，及經由固溶處理所得的 $\gamma + \delta$ 雙相組織，在 650-975°C 區間之一系列不同時間間隔之時效行為。實驗結果顯示：經銲接熱模擬，在粗化 δ 肥粒鐵基地內新形成三種不同型態的沃斯田鐵，allotriomorphic 沃斯田鐵，Widmanstätten 沃斯田鐵和 intragranular nucleated 沃斯田鐵，再加熱至 700°C，intragranular nucleated 沃斯田鐵逐漸粗化且與 δ 肥粒鐵有 K-S 方位關係，而 Widmanstätten austenite 逐漸增長。桿狀 Cr_2N 則選擇性的在晶界及晶粒內析出，且與 δ 肥粒鐵有 P-S 方位關係。經高溫時效處理，2205 雙相不銹鋼之常溫衝擊韌性對二次相的析出非常敏感，整體的硬度隨析出量的增加而逐漸提高。由金相及顯微組織觀察得知：在 875 - 900°C 的高溫時效期間內，有兩種富 Cr, Mo 之介金屬二次相， σ 相及 χ 相快速地自雙相介面處析出。其中， σ 相隨時效時間的增加持續析出，發展成粗大的二次相顆粒。伴隨著二次

相於介面析出，臨近的 γ 相逐漸往 Cr, Mo 匱乏的 δ 相區域擴展。經過長時間的高溫時效處理，原雙相組織中不穩定的 δ 相將完全分解成 σ 相與 γ 相。

英文摘要 (Keywords: Duplex stainless steel, Second-phase precipitation, High-temperature heat affected zone, Impact toughness, Hardness)

Duplex stainless steels (with 45 ferrite - 55 austenite, vol%) with excellent combinations of mechanical strength and stress corrosion resistance have been increasingly used for the marine construction, petrochemical and power industries. These advantages of application are associated with the duplex structure which consists of approximately equivalent amounts of γ and δ -ferrite without other undesirable precipitates. In order to investigate the microstructural evolution in a nitrogen-bearing 2205 duplex stainless steel during welding, a simulated weld thermal cycle with 5 kJ/cm heat input followed by exposure at 700 °C for different time intervals was performed. Additionally, the effect of isothermal treatment (at the temperatures ranging between 650 and 975 °C) on the microstructure of a 2205 duplex stainless steel has been investigated. The microstructure of high-temperature heat affected zone (HTHAZ) developed with the thermal experience was characterized via optical metallography and transmission electron microscopy. The duplex

structure with equivalent phase components was drastically destroyed by the rapid thermal cycle. In the simulated HTHAZ structure, three different morphologies of newly formed austenite were observed in the coarse-grained δ -ferrite matrix; i.e., allotriomorphic austenite, Widmanstätten austenite and intragranularly nucleated austenite. During the exposure at 700 °C, the intragranularly nucleated austenite got coarse and the Widmanstätten austenite grew progressively. Transmission electron microscopy revealed that several variants of rod-like Cr_2N were precipitated selectively at intragranular and intergranular sites. From the analyses of diffraction patterns of TEM, Kurdjumov-Sachs orientation relationship was found to describe the interface between intragranularly nucleated austenite and δ -ferrite, while Pitch-Schrader orientation relationship to describe the disposition between hexagonal Cr_2N precipitates and δ -ferrite matrix. A series of aging treatments at the temperature range of 650 ~ 975 °C for different time intervals in a solution-treated 2205 duplex stainless steel were carried out. The corresponding microstructure of aged specimens was observed and the impact toughness was measured. The results indicated that the impact toughness of duplex stainless steel was sensitive to the precipitation of σ phase even at the initial stage of high temperature aging. Two kinds of Cr-, Mo-enriched intermetallic phases, σ and χ , were found to precipitate preferentially at δ/γ interface boundary and within δ -ferrite grain after 5 min of aging at the temperature range of 875 ~ 900 °C. The volume fraction of σ phase was continuously increased with the time of aging and σ phase developed into a coarse particles due to the high diffusibility of solute atoms at high temperatures.

二、計劃緣由與目的

雙相不銹鋼兼具高強度與優異的耐應力腐蝕性[1]，以及合理的原料與製造成本，近年來已逐漸被廣泛應用於船的建構、石化及能源等工業，此優異性質來自於幾乎等量的

γ 與 δ 雙相結構時避免其他有害的析出相形成，例如：介金屬化合物、碳化物及氮化物等。基於工業管路與容器設備對於高降伏強度及含氯環境中耐蝕性的需求，常採用鉻含量 22 wt% 之雙相不銹鋼取代傳統沃斯田鐵系不銹鋼，作為反應器及熱交換器之材料。由於雙相不銹鋼之合金含量較沃系不銹鋼高，且雙相組織中存在著 γ/δ 異相界面，因此容易於高溫製程中析出各式的二次相 (secondary phases)。至今已有許多關於時效條件影響二次相析出，以及析出相對於雙相不銹鋼機械與耐蝕性質之研究[2, 3]。

在影響雙相不銹鋼性質的二次相當中，以 σ 相最受矚目。 σ 相為一硬且脆的介金屬相 (intermetallic phase)，較基體 (γ 與 δ 相) 更富含鉻、鉬等肥粒鐵相安定化元素且具有複雜的晶體結構 Pearson symbol $\text{P}30$ (meaning tetragonal, primitive, 30 atoms per unit cell), space group $\text{P}4_2/\text{mmm}$ ， σ 相形成溫度介於 650 °C ~ 1000 °C，對於雙相不銹鋼的衝擊性、延展性及耐蝕性均有不良的影響。相關的研究報告指出：少量的 σ 相析出 (<1 vol%) 即可使得雙相不銹鋼的衝擊韌性降低 50%。另有研究指出，約 5 vol% 的 σ 相析出將導致鋼材的脆性破壞。雙相不銹鋼中另一種常見的二次介金屬析出相為 χ 相，屬於複雜的立方晶系晶體結構 (Cubic: $\text{I}\bar{4}3\text{m}$, 58 atoms/unit cell)，常與 σ 相相伴而生。在一般雙相不銹鋼合金成分範圍內， χ 相之形成溫度 (700 °C ~ 900 °C) 稍低於 σ 相、形成時間較晚，析出規模亦較小。由於 χ 相的性質與成分特徵與 σ 相類似，因此一般難以個別評估 χ 與 σ 相析出對雙相不銹鋼性質的影響。雖然有關此種鋼材之時效條件對二次相析出之影響已被廣泛研究，但有關高溫時效對顯微組織、衝擊性與硬度之影響，以及顯微組織與衝擊性、硬度之關聯性，則尚未有更深入的探討。

2205 雙相不銹鋼於結構組合的熔融銲接過程所造成之熱影響區，由於受到高溫急冷的銲接熱循環作用，使熱影響區之 $\gamma + \delta$ 雙相平衡結構改變及 δ 相體積分率增加，造成銲接部位鋼材衝擊性及抗蝕性衰減。由雙相不銹鋼之 Fe-Cr-Ni 系平衡相圖可知，銲道

周圍高達 1400°C 之尖峰溫度將使雙相不銹鋼發生沃斯田鐵(γ) → 肥粒鐵(δ)變態反應，在此高溫下沃斯田鐵完全固溶於肥粒鐵中；另一方面，鐸後的快速冷卻亦使得反向肥粒鐵(δ) → 沃斯田鐵(γ)變態反應未能充份進行，導致鐸接熱影響區內的肥粒鐵體積分率偏高[4, 5]。

氮元素在雙相不銹鋼之合金設計扮演一重要角色，其對肥粒鐵相及沃斯田鐵相之插入型式固溶強化均有很大幫助。碳元素雖然也有相同型式的固溶強化作用，但是碳元素之添加有敏化(sensitization)問題，而氮元素則無此問題，因此氮元素的添加對不銹鋼強度於合金設計而言極其有利[6]。許多研究報告亦指出含氮的雙相不銹鋼具有優異的抗蝕性，同時對介金屬化合物二次相，如 σ 及 χ 的析出亦有抑制的趨勢。另一方面，氮元素為沃斯田鐵相極有效的穩定元素，因此在鐸接雙相不銹鋼之熱影響區，有穩定沃斯田鐵相存在的作用，亦有促進沃斯田鐵相由粗大的肥粒鐵相重新生成的效用。

基於含氮雙相不銹鋼在歐洲先進國家廣受使用，而國內也逐漸採用本鋼材，本研究計劃擬探討含氮雙相不銹鋼之(一)鐸接性以及(二)其高溫時效行為。第一部份有關鐸接性的研究，乃擬經由熱膨脹儀執行鐸接熱模擬實驗，模擬 5 KJ/cm 入熱量之高溫熱影響區顯微組織，藉著金相、掃描式及穿透式電子顯微鏡觀察分析重新生成的沃斯田鐵相的外形大小及分佈狀況。並且評估高溫熱影響區，是否因沃斯田鐵相體積分率(volume ratio)變少而容易有 Cr_2N 在肥粒鐵相裏面析出。本計畫第二部分乃探討含氮雙相不銹鋼在 650-975°C 溫區內，不同時間間隔，一系列恆溫時效反應。經由金相及電子顯微鏡組織分析，以及衝擊韌性與硬度的測定，評估延性轉脆性斷裂(transition of ductile-to-brittle fracture)與二次相(σ 及 χ)析出之關聯性。

三、研究方法

(一)含氮雙相不銹鋼之鐸接性研究

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。將鋼材固溶處理於 1050°C 保溫 30min，隨即淬火，獲得大約相同體積分率的 γ 與 δ 雙相組織。將鋼材車製成 6mm 長 3mm 直徑的膨脹儀試棒，以便進行鐸接熱模擬實驗。由膨脹儀之電腦工作站，輸入鐸接入熱量 5 KJ/cm 所對應的熱循環曲線，尖峰溫度設定為 1300°C 及 1350°C。而獲得不同尖峰溫度的高溫熱影響區組織。以電解方式製作金相(腐蝕條件：32N KOH 水溶液，9V 電壓)。電鏡薄膜製作：試片以高速精密切割並以砂紙研磨成厚度 0.05mm 薄片。以 5%過氯酸+20%甘油+75%酒精之電解拋光溶液，在 -5~-10°C、45V 及 18mA 之條件下製作薄膜試片。分析金相與電鏡顯微組織，評估不同尖峰溫度條件下重新生成的沃斯田鐵相的外型大小及分佈狀況，並探討其與基地之晶體方位關係。觀察二種不同條件下所獲得組織，是否因沃斯田鐵相體積分率減少，而易於導致 Cr_2N 之析出。

(二)含氮雙相不銹鋼之高溫時效行為

將鋼材固溶於 1050°C 持溫 30min，隨即淬火，獲得大約相同體積分率的 γ 與 δ 雙相組織。將固溶的鋼材延扎延方向，車製 11mm x 11mm x 56mm 之衝擊試棒。將衝擊試棒置入氫氣的電爐中，各別施以恆溫時效處理，溫度分別為 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 及 975°C，時效時間由 5 min 至 4 h (時間間隔為 10 min 或 30 min)。恆溫時效完畢的試棒去除氧化層，磨為 10mm x 10mm x 55mm 標準尺寸的衝擊試棒，測定其衝擊韌性值。由測定過的衝擊試棒，遠離斷面的部分，切取金相及 TEM 薄膜試片。以光學顯微鏡及穿透式電子顯微鏡觀察其顯微組織的變化。由金相及電子顯微鏡組織分析，以及衝擊韌性及硬度之測定，評估本鋼材於高溫時效的延性轉脆性斷裂(transition of ductile-to-brittle fracture)與二次相(σ 及 χ)析出之關聯性。並由 TEM 對二次相作電子擇區繞射分析，進一步探討其與基地之晶體方位關係。

四、結果與討論

雙相不銹鋼試棒之原材組織乃由 45%之肥粒鐵基地與 55%之島狀沃斯田鐵所組成(圖二),茲將經由鐸接熱模擬所形成的顯微組織觀察結果與高溫時效的相變態反應討論如下:

(一)含氮雙相不銹鋼之鐸接性研究

經鐸接熱模擬 5 kJ/cm 入熱量,尖溫度分別為 1300°C 及 1350°C 之金相組織如圖三所示,圖三(a)顯示在尖溫度 1300°C 及快速鐸接熱循環,因尖溫度高於 δ 及 γ 相的平衡溫度,嚴重破壞雙相平衡結構,造成大部份的 γ 相變態為 δ 相,圖三(b)顯示在尖溫度為 1350°C 時,高溫熱影響區完全肥粒鐵化且粗化。從 1350°C 尖溫度冷卻,於粗化的肥粒鐵內可觀察到三種不同型態的新生沃斯田鐵, allotriomorphic 沃斯田鐵, Widmanstätten 沃斯田鐵和 intragranular nucleated 沃斯田鐵。allotriomorphic 沃斯田鐵呈現不規則突起的多面體型態,長約 2 μ m 且朝向肥粒鐵基地成長,Atamert 和 King 等人[7]在 1000°C 的雙相不銹鋼鐸接金屬亦觀察到相似的組織,並指出此新生沃斯田鐵相與肥粒鐵基地沒有合理化的方位關係。Widmanstätten 沃斯田鐵則在 allotriomorphic 沃斯田鐵與肥粒鐵晶界處成核且成長為互相平行的板狀沃斯田鐵(圖四)。圖五顯示 intragranular nucleated 沃斯田鐵先在肥粒鐵基地成核,然後沿著 δ 及 γ 相界成長,此新生沃斯田鐵相與肥粒鐵基地存在 K-S 的方位關係(圖六)。經鐸接熱模擬的試片再加熱至 700°C,其顯微結構隨著不同的放置時間,金相組織的變化如圖七所示,值得注意的是互相平行的 Widmanstätten 沃斯田鐵成長,且大量的 intragranular nucleated 沃斯田鐵逐漸粗化。圖八顯示鐸接熱模擬的試片再加熱至 700°C 經 10 分後 Cr_2N 在肥粒鐵基地的分佈情形,大部份的桿狀 Cr_2N 位在肥粒鐵基地的次晶界附近,這是因為由差排有序排列而成的

低角度晶界提供 N 原子優先擴散之路徑,此結果將造成 Cr_2N 附近產生 Cr 空乏區,使得對於 pitting 腐蝕更加敏感,由穿透式電子顯微鏡的擇區繞射分析顯示 Cr_2N 與肥粒鐵基地存在著 P-S 方位關係,如圖九所示。

(二)含氮雙相不銹鋼之高溫時效行為

經高溫時效處理,2205 雙相不銹鋼之常溫衝擊韌性對二次相的析出非常敏感(圖十),整體的硬度隨析出量的增加而逐漸提高(圖十一)。圖十二顯示 Charpy 衝擊值為時效時間的函數,Ahn 和 Kang 等人[8]指出雙相不銹鋼含有 2-5 vol% 的 σ 相時,其衝擊值為 32 J,在 900 °C 時效 5 分鐘後試片的衝擊破斷面如圖十三所示,顯示準劈裂的脆性破壞特徵。不同時效溫度及時間的金相顯微組織變化如圖十四、圖十五及圖十六所示,在 875-900 °C 的高溫時效期間內,有兩種富 Cr, Mo 之介金屬二次相, σ 相及 χ 相快速地自雙相介面處析出。其中, σ 相隨時效時間的增加持續析出,發展成粗大的二次相顆粒。 σ 相及 χ 相的化學組成如圖十七所示。由穿透式電子顯微鏡觀察結果顯示,伴隨著二次相於介面析出,臨近的 γ 相逐漸往 Cr, Mo 匱乏的 δ 相區域擴展(圖十八),Nillsson 等人[9]指出 χ 相在時效析出初期與肥粒鐵基地介面有非常好的整合性。經過長時間的高溫時效處理,原雙相組織中不穩定的 δ 相將完全分解成 σ 相與 γ 相(圖十九)。

五、結論

本實驗以光學金相、SEM-EDX、TEM 等觀察含氮 2205 雙相不銹鋼在高溫區粗大的 δ 肥粒鐵經鐸接熱模擬 (5 KJ/cm) 其高溫熱影響區之相變態行為,及經由固溶處理所得的 $\gamma + \delta$ 雙相組織,在 650-975°C 區間之一系列不同時間間隔之時效行為,所得結論如下:

1. 經鐸接熱模擬,在粗化 δ 肥粒鐵基地內新

形成三種不同型態的沃斯田鐵，
allotriomorphic 沃斯田鐵，
Widmanstätten 沃斯田鐵和
intragranular nucleated 沃斯田鐵，再
加熱至 700°C，intragranular nucleated
沃斯田鐵逐漸粗化且與 δ 肥粒鐵有 K-S
方位關係，Widmanstätten austenite 逐
漸增長。

2. 桿狀 Cr_2N 則選擇性的在晶界及晶粒內析出，且與 δ 肥粒鐵有 P-S 方位關係。
3. 在 875 - 900 °C 的高溫時效期間內，有兩種富 Cr, Mo 之介金屬二次相， σ 相及 χ 相快速地自雙相介面處析出。其中， σ 相隨時效時間的增加持續析出，並發展成粗大的二次相顆粒。
4. 伴隨著二次相於介面析出，臨近的 γ 相逐漸往 Cr, Mo 匱乏的 δ 相區域擴展。經過長時間的高溫時效處理，原雙相組織中不穩定的 δ 相將完全分解成 σ 相與 γ 相。

六、參考文獻

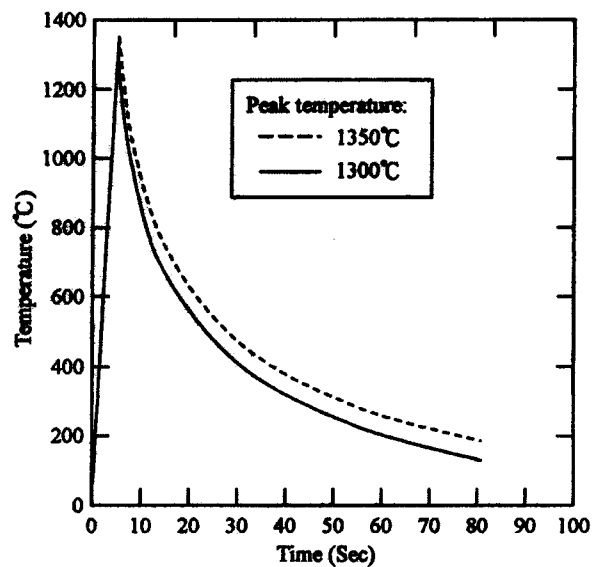
- [1] J. Charles: Conf proc *Duplex Stainless steels '91*, Beaune, Les éditions de physique, 1991, Vol. 1, p. 3-48.
- [2] S. B. Kim, K. W. Paik, Y. G. Kim, Mater. Sci. Eng., 1998, Vol. A247, pp. 67-74.
- [3] L. Duprez, B. D. Cooman, N. Akdut, Mater. Tech., Steel Research, 2000, No. 10, pp. 417-422.
- [4] J. Honeycombe, T. G. Gooch : Proc. Conf. 'Trends in steels and Consumables', The welding Institute, London, 1978.
- [5] T. G. Gooch : Proc. *Duplex Stainless steels '82*, St Louis, ASM, 1983, 573.
- [6] J. Charles, in: J. Charles, S. Bernhardsson(ed.), Proc. *Duplex Stainless steels '91*, Beaune, Les éditions de physique, 1991, 3-48.
- [7] S. Atamert, J. E. King, Acta metall. mater., Vol. 39, No. 3, 1991, pp. 273-285.

[8] Y. S. Ahn, J. P. Kang, Mater. Sci. Tech., 2000, Vol. 16, pp. 382-387.

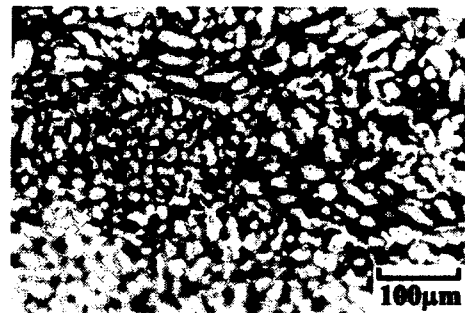
[9] J.-O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson, A. Wilson, Metall. Mater. Trans. A, 1996, vol. 27A, pp.2169-2208.

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

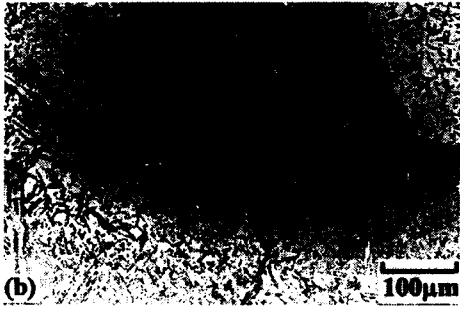


圖一、模擬 5 KJ/cm 入熱量之熱循環曲線

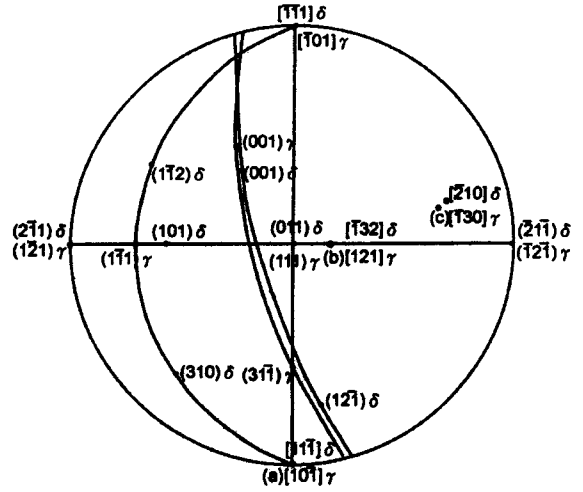


圖二、原材金相組織

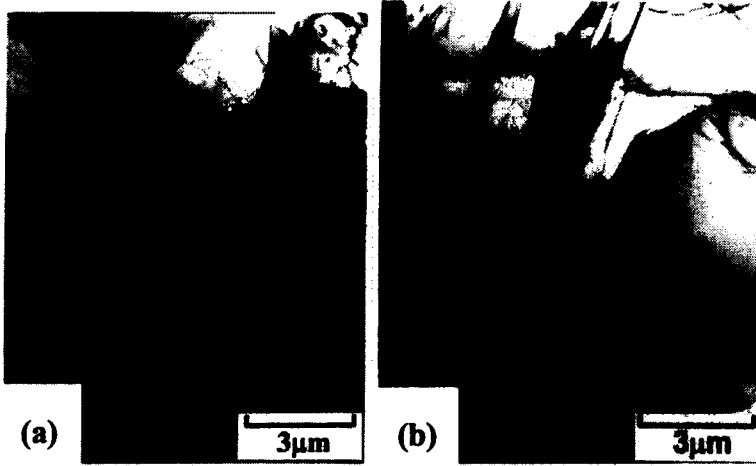




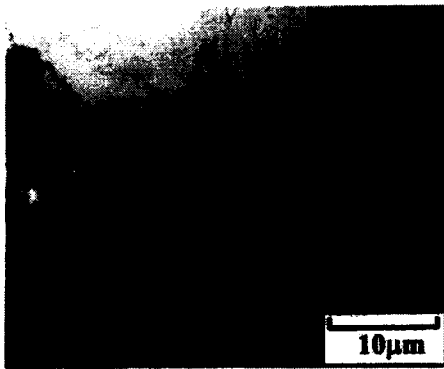
圖三、5 KJ/cm 入熱量，不同尖 溫度之金相組織(a)1300°C (b)1350°C



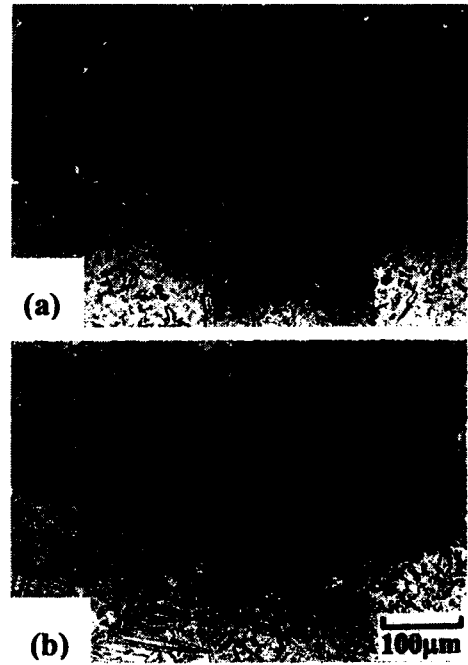
圖六、intragranular nucleated 沃斯田鐵與肥粒鐵基地有 K-S 的方位關係



圖四、穿透式電子顯微鏡明視野像 (a) allotropic 沃斯田鐵 (b) Widmanstätten 沃斯田鐵



圖五、穿透式電子顯微鏡明視野像，intragranular nucleated 沃斯田鐵先在肥粒鐵基地成核，並沿著 δ 及 γ 相界成長



圖七、經銲接熱模擬的試片再加熱至 700°C，不同時間間隔金相組織的變化 (a)1 分鐘 (b)10 分鐘

