

## 2205 雙相不銹鋼之 475°C 時效脆性與相變態研究

### The 475°C embrittlement and corresponding phase transformation of a 2205 duplex stainless steel

計劃編號：NSC 92-2216-E-002-031

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、脆性、衝擊韌性、硬度、離相分解)

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 2205 雙相不銹鋼在低溫時效的脆性及相變態。實驗結果顯示：雙相不銹鋼在 475 °C 時效對於脆性有最大的效應；此時效脆性機構與肥粒鐵系不銹鋼之低溫時效脆性類似；高溫肥粒鐵相於 475 °C 時效，產生離相分解相變態，分解成微細的富鐵相 ( $\alpha$ ) 及富鉻相 ( $\alpha'$ )，形成不規則形狀且內部互相連接的網狀結構，差排於此結構中互相交錯不易移動，導致材料嚴重的脆性。

英文摘要 (Keywords: Duplex stainless steel; Embrittlement; Impact toughness; Hardness; Spinodal decomposition)

The effect of isothermal treatment (at temperatures ranging between 400 and 500°C) on the embrittlement of a 2205 duplex stainless steel (with 45 ferrite - 55 austenite, vol%) has been investigated. The impact toughness and hardness of the aged specimens were measured, while the corresponding fractography was studied. The results show that the steel is

susceptible to severe embrittlement when exposed at 475 °C; this aging embrittlement is analogous with that of the ferritic stainless steels, which is ascribed to the degenerated susceptible to severe embrittlement when exposed at 475 °C; this aging embrittlement is analogous with that of the ferritic stainless steels, which is ascribed to the degenerated ferrite phase. High-resolution transmission electron microscopy reveals that an isotropic spinodal decomposition occurred during aging at 475 °C in the steel studied; the original  $\delta$ -ferrite decomposed into a nanometer-scaled modulated structure with a complex interconnected network, which contained an iron-rich BCC phase ( $\alpha$ ) and a chromium-enriched BCC phase ( $\alpha'$ ). It is suggested that the locking of dislocations in the modulated structure leads to the severe embrittlement.

二、計劃緣由與目的

雙相不銹鋼因具有較高強度、可銲接性、耐應力腐蝕及孔蝕之特性，近年來已逐漸被廣泛應用於石油、化工及核能等工業，尤其工業管路與容器設備對於高降伏強度及含氯環境中抗腐蝕性的需求，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，其

優異性質來自於肥粒鐵相與沃斯田鐵相經高溫固溶處理後水淬，形成不含其他有害析出物（介金屬化合物、碳化物及氮化物）的雙相結構[1]。過去已知鐵鉻合金及肥粒鐵系不銹鋼在低溫(400-540 °C)時效後會導致肥粒鐵相產生相變態，分解成微細(3-10nm)的富鐵相( $\alpha$ )及富鉻相( $\alpha'$ )，造成材料脆化，並稱此現象為 475°C脆化[2]，由於雙相不銹鋼中肥粒鐵相的鉻含量較肥粒鐵系不銹鋼高，可預見將影響其低溫時效行為以及富鐵相( $\alpha$ )與富鉻相( $\alpha'$ )的體積分率。

至今為止已有許多關於雙相不銹鋼低溫時效行為之研究[3]，肥粒鐵相的時效硬化是造成雙相不銹鋼低溫時效脆化的主要原因[4]。但是為何肥粒鐵相的相變態，分解成微細的 $\alpha$ 相及 $\alpha'$ 相，會造成材料如此大的時效硬化及脆化效應，目前尚未有更深入的探討。

雙相不銹鋼低溫時效，肥粒鐵相的相變態機構已被提出有二種可能形式：成核與成長(Nucleation and Growth)以及離相分解(Spinodal Decomposition)，其變態機構取決於時效溫度及肥粒鐵相的合金元素含量。由相關研究指出，對於離相分解相變態，除了鐵、鉻元素的偏析外，鉬元素在 $\alpha'$ 相中有較高的元素分佈比值(partitioning ratio)，而鎳元素在 $\alpha$ 相中元素分佈比值較高[5]，另外肥粒鐵相中的鉻、鉬合金含量除了會促進離相分解反應外，亦會影響 $\alpha$ 相與 $\alpha'$ 相的體積分率及 $\alpha$ 相與 $\alpha'$ 相的組成[6]。由於 $\alpha$ 相與 $\alpha'$ 相析出物僅約幾個nm大小，無法用傳統穿透式電子顯微鏡(TEM)直接觀察顯微結構[7]，更無法使用傳統TEM附屬EDX作成份分析，所以有關 $\alpha$ 相與 $\alpha'$ 相的相變態詳細研究，均使用原子束場離子顯微鏡(APFIM)來觀察 $\alpha$ 相與 $\alpha'$ 相析出物的形態、大小及組成合金元素的濃度分佈(concentration profile)[8,9]。然而對於 $\alpha$

相與 $\alpha'$ 相析出物高解析電子顯微結構及原子週期影像觀察與成份分析，則尚未有相關的研究報導。

基於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，本計劃擬研究雙相不銹鋼在低溫時效，特別是在475 °C時效的脆性及相變態。在脆性的研究方面，擬探討雙相不銹鋼在特定低溫經不同時間間隔時效後，對於脆性的效應。經由衝擊韌性與Vickers微硬度的測定，由掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察衝擊破斷面的破壞型態，並由TEM觀察顯微結構及差排(dislocation)的變化，以初步了解雙相不銹鋼在低溫時效，肥粒鐵相的相變態，分解成微細的 $\alpha$ 相及 $\alpha'$ 相，造成材料時效硬化及脆化原因。在詳細的相變態研究方面，擬探討雙相不銹鋼在475 °C時效的相變態，經由場發射穿透式電子顯微鏡(FEG-TEM)觀察高解析顯微結構及原子週期影像，由nano-probe EDX分析 $\alpha$ 相與 $\alpha'$ 相的成份，以釐清雙相不銹鋼在低溫時效，肥粒鐵相分解成 $\alpha$ 相與 $\alpha'$ 相的相變態機構及成份。

### 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；表二是 $\delta$ 與 $\gamma$ 之主要合金元素成份。將鋼材固溶處理於1050 °C保溫30 min，隨即淬火，獲得大約相同體積分率的 $\gamma$ 與 $\delta$ 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，將衝擊試棒置入氬氣的電爐中，各別於400, 450, 475, 500°C作恆溫時效處理，時效時間分別為2h, 4h, 8h, 16h, 32h, 64h。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，先於端部作HRc硬度測試後，再測定其衝擊韌性值。由

測定過的衝擊試棒，切取衝擊破斷面的部分，作 SEM 破斷面觀察。由測定過的衝擊試棒，遠離斷面的部分，切取金相試片，由金相分別對  $\gamma$  相與  $\delta$  相作 Vickers 微硬度值測定。由測定過的衝擊試棒，遠離破斷面的部分，切取 TEM 薄膜試片，經研磨及電解拋光，作 TEM 顯微結構觀察。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，評估雙相不銹鋼在低溫時效，肥粒鐵相的相變態，分解成微細的富鐵相 ( $\alpha$ ) 及富鉻相 ( $\alpha'$ )，為何會造成材料如此大的時效硬化及造成脆化的機構。用電解拋光法完成的 TEM 薄膜試片，於 FEG-TEM 作 HRTEM 及 Nano-Probe EDX 分析，探討雙相不銹鋼在低溫，特別是在 475 °C 時效的相變態，俾了解雙相不銹鋼在 475 °C 時效，肥粒鐵相分解成  $\alpha$  相與  $\alpha'$  相的相變態機構及  $\alpha$  相與  $\alpha'$  成份之差異。

#### 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(圖一)，茲將 2205 雙相不銹鋼在低溫時效的脆性及相變態實驗結果討論如下：

在 400 °C, 450 °C, 475 °C 及 500 °C 經不同長時間時效後之 Charpy 衝擊韌性曲線，如圖二所示，顯示雙相不銹鋼在 475 °C 時效對於脆性有最大的效應；在 400 °C, 450 °C, 475 °C 及 500 °C 經不同長時間時效後之 HRc 硬度曲線，如圖三所示，顯示脆性與硬度增加有直接的關聯性。圖四是 475°C 時效不同長時間肥粒鐵相及沃斯田鐵相 Vickers 微硬度壓痕，圖五是 475°C 及 500°C 時效不同長時間，肥粒鐵相及沃斯田鐵相之 Vickers 微硬度曲線，顯示脆性係因為肥粒鐵相之時效硬化。圖六是 475°C 時效不同長時間之衝擊破斷面型態，顯示時效 16 小時後其破壞型態已由延性破壞轉變成脆性破壞。圖七是原

材 TEM 的明視野像，肥粒鐵相顯示低差排密度結構。475°C 時效 64 小時後肥粒鐵相的差排結構如圖八所示，推測差排互相交錯不易移動，最後導致材料的脆性。圖九是 475°C 時效 2 小時之  $\gamma / \delta$  相界 FEG-TEM 影像，由肥粒鐵相之相變態係於肥粒鐵晶粒內全面展開及擴展至相界之特徵，說明其相變態機構為離相分解。

#### 五、結論

本實驗以光學金相、SEM、TEM、FEG-TEM 等觀察 2205 雙相不銹鋼在 400-500 °C 時效的脆性及相變態，所得結論如下：

1. 在 475 °C 時效對於脆性有最大的效應；肥粒鐵相的脆性破壞特徵隨時效時間之增加，越趨明顯；而沃斯田鐵相的破壞型態由 dimple 破壞轉變成 tearing 破壞。
2. 肥粒鐵相在 475 °C 時效，形成  $\alpha$  相及  $\alpha'$  相的調變結構；由 FEG-TEM 顯示此結構為不規則形狀且內部互相連結的均向性離相結構。
3. 差排在離相結構中互相交錯不易移動，最後導致材料嚴重的脆性。

六、參考文獻

[1] O. A. Hilders, L. Saenz, M. Ramos, and N. D. Pena, JMEPEG., 1999, Vol. 8(1)February, pp. 87-90.

[2] M. K. Miller, J. M. Hyde, A. Cerezo, and G. D. W. Smith, Applied Surface Science., 1995, Vol. 87/88, pp. 323-328.

[3] P. J. Grobner, Metallurgical Transactions, 1973, Vol. 4, January, pp. 251-260.

[4] D. Chandra and L. H. Schwartz, Metallurgical Transactions., 1971, Vol. 2, February, pp. 511-519.

[5] T. R. Leax, S. S. Brenner, and J. A. Spitznagel, Metallurgical Transactions A, 1992, Vol. 23A, PP2725-2736. [6] H. M. Chung, and T. R. Leax, Materials Science and Technology., 1990, Vol. 6, March, pp249-262.

[6] M. K. Miller and J. Bentley, Materials Science and Technology., 1990, Vol. 6, March, pp285-292.

[7] H. M. Chung, and T. R. Leax, Materials Science and Technology., 1990, Vol. 6, March, pp249-262.

[8] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoin, and M. Guttman, Materials Science and Technology., 1990, Vol. 6, March, pp301-313.

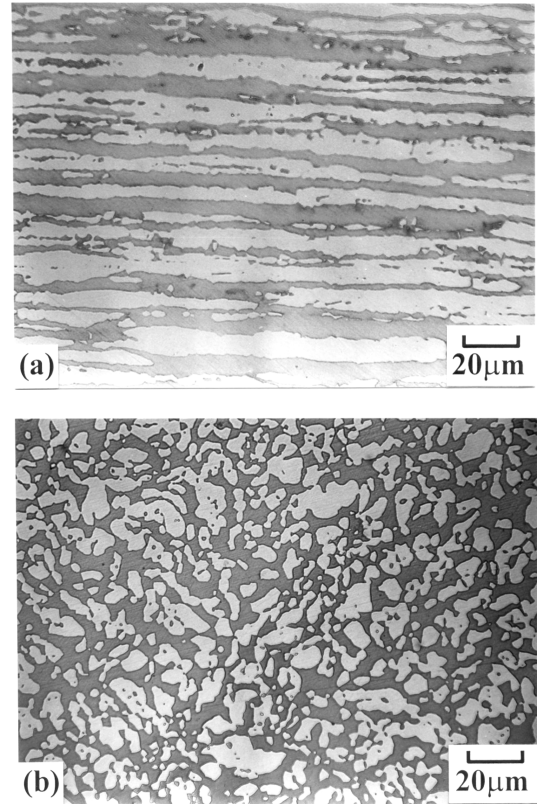
[9] S. Bonnet, J. Bourgoin, J. Champredonde, D. Guttman, and M. Guttman, Materials Science and Technology., 1990, Vol. 6, March, pp221-229.

表一、SAF 2205 雙相不銹鋼合金成分

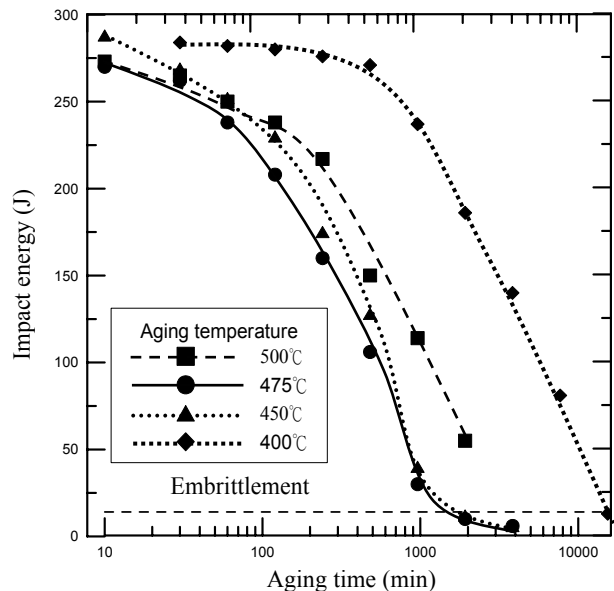
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
Bal.	0.02	0.38	1.47	0.022	0.001	22.62	5.12	3.24	0.196

表二、SAF 2205 雙相不銹鋼  $\delta$  與  $\gamma$  主要合金之成分

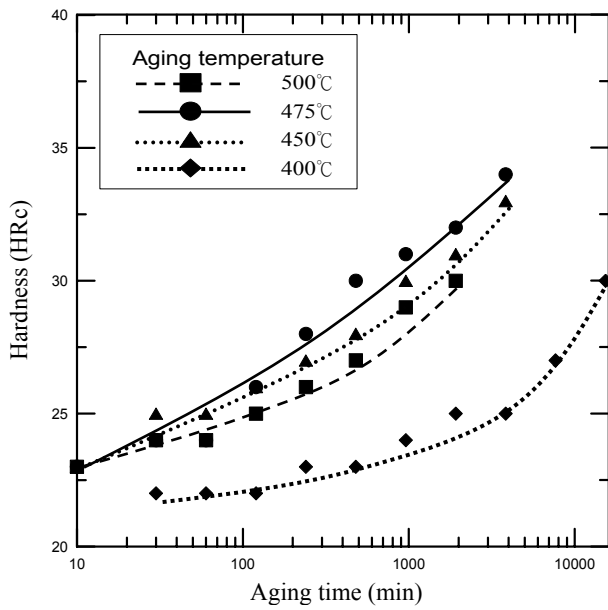
	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
$\delta$	66.6	23.8	3.86	3.92	1.35	0.44
$\gamma$	68.1	21.2	6.21	2.56	1.63	0.33



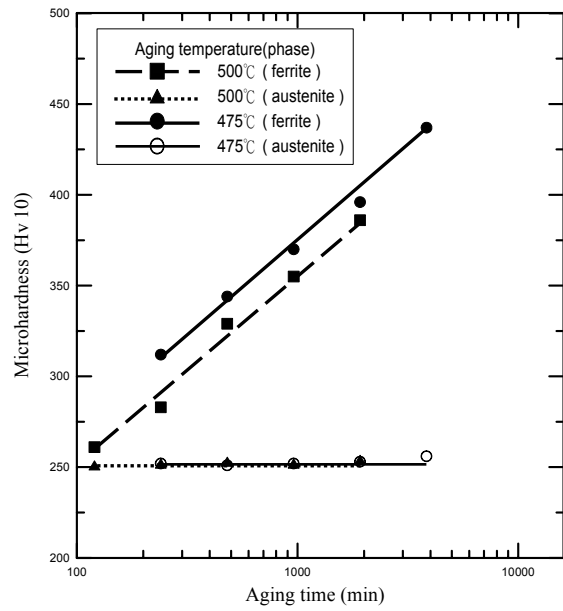
圖一、原材金相組織(a)縱剖面(b)橫剖面



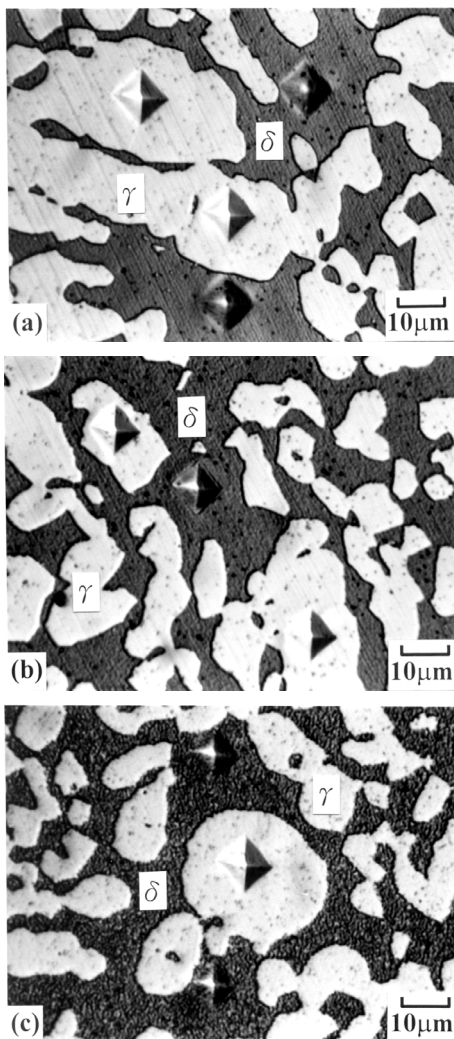
圖二、Charpy 衝擊韌性曲線



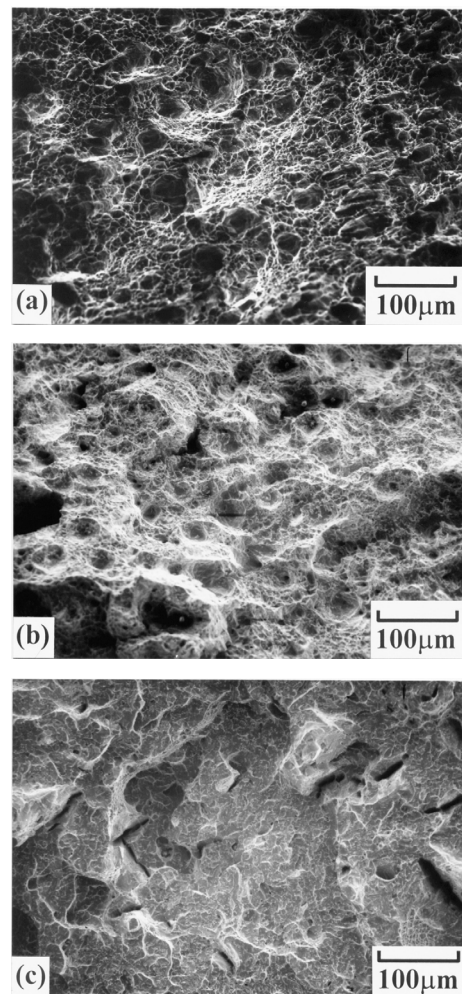
圖三、HRC 硬度曲線

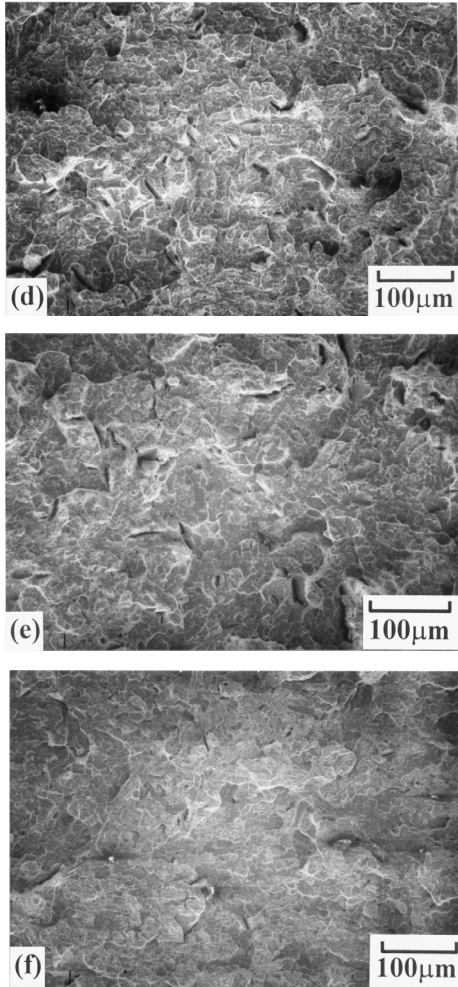


圖五、475°C 及 500°C 時效不同長時間，肥粒鐵相及沃斯田鐵相之 Vickers 微硬度曲線

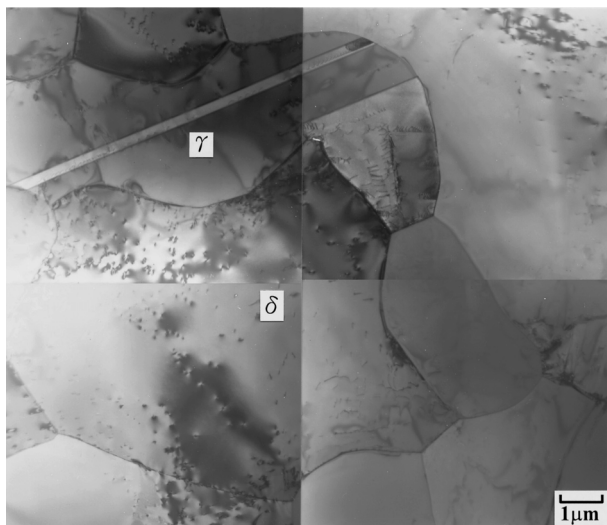


圖四、475°C 時效不同長時間肥粒鐵相及沃斯田鐵相 Vickers 微硬度壓痕

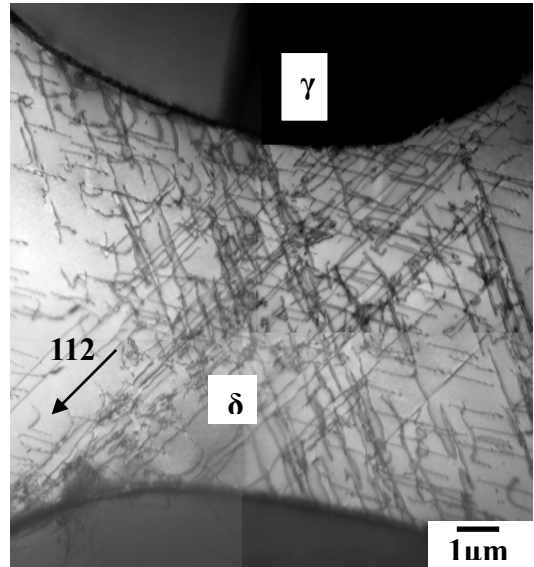




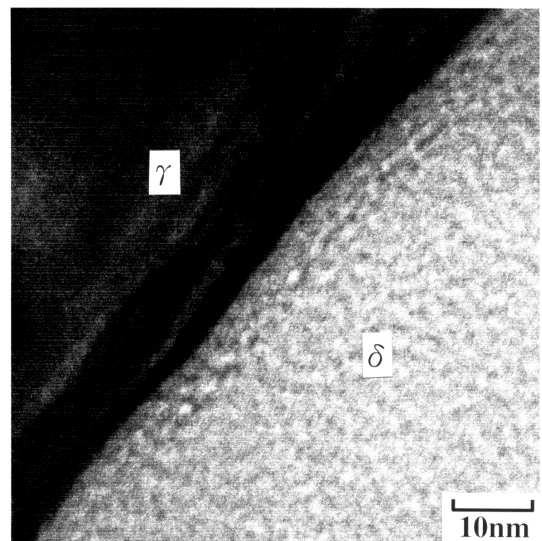
圖六、475°C 時效不同長時間之衝擊破斷面型態(a)2 h; (b)4 h; (c)8 h; (d)16 h; (e)32 h; (f)64 h



圖七、原材 TEM 的明視野像



圖八、475°C 時效 64 小時後肥粒鐵相的差排結構



圖九、475°C 時效 2 小時之  $\gamma / \delta$  相界 FEG-TEM 影像