

微合金元素對鋼材抗氫引誘破裂的效應[†]

劉宏義·謝榮淵·魏豐義 論著

Effects of Microalloying Elements on HIC Resistant Property of HSLA Steels

Horng-Yih Liou, Rong-Iuan Shieh, and Feng-I Wei

摘 要

本文主要研究鈮、銅、鉻、鉬及鈦等五種常添加於高強度低合金鋼 (HSLA) 的合金元素與鋼材抗氫引裂 (HIC) 的關係, 以作為開發耐蝕 HSLA 的參考。實驗依 NACE TM-02-84 規定進行 HIC 試驗, 浸泡溶液為 BP 及 NACE 溶液, 試驗後並分別利用 OM、SEM、EPMA、AES 及影像解析儀來進行分析。結果發現: (1) 提高鈮含量會增加介在物的長寬比, 不利於 HIC 的抵抗。(2) 含銅鋼於 BP 溶液中, 會生成避免 HIC 發生的保護膜, 其外側為 γ -Fe₂O₃ 且富含銅, 內側為 FeS。(3) 鉻、鉬共同添加, 具有加成作用, 易生成低溫相, 增加 HIC 的敏感性, 且鉬的效應約為鉻的 3 倍。(4) 粗大 TiN 與 MnS 相似, 均扮演 HIC 的起始源, 且會彼此結合而導致 HIC 的發生。

ABSTRACT

The effects of alloying elements (including: niobium, copper, chromium, molybdenum, and titanium) in high strength low alloy (HSLA) steels on hydrogen induced cracking (HIC) have been investigated. The HIC test method is performed by NACE TM-02-84 in BP and NACE solution. After test, OM, SEM, EPMA, AES, and image analyzer were chosen to analyze the data. The results show that addition of niobium increases the aspect ratio of inclusion and results in decrease of HIC resistance. In BP solution,

[†] 本文榮獲中華民國防蝕學會第一屆優良防蝕工程論文獎



劉宏義：中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處鋼鐵產品發展組工程師。民國74畢業於成功大學冶金及材料工程學系，76年畢業於同校之礦冶及材料科學研究所。目前主要從事於鋼材之一般性腐蝕及氫脆之研究工作。



謝榮淵：中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處金屬研究與應用組工程師。民國74年畢業於台灣工業技術學院纖維系，76年畢業於同校之機械工程研究所。目前主要從事鋼材之銲接性研究。

copper-bearing steel can form a protective film whose outside is $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enriched Cu and inside is FeS. Alloying chromium and molybdenum has synthetic effect on formation of low temperature transformation phase and increase of the sensitivity of HIC. This detrimental effect of molybdenum is three times that of chromium. Additionally coarse TiN precipitates, as well as elongated MnS inclusions, are the initiation sites of HIC, and both can cooperate to result in occurrence of HIC.

一、前言

石油探勘及輸送中的石油與天然氣和壓力容器貯存的原料及產品，常含有硫化氫（ H_2S ），在此種環境下，鋼材極易發生氫引誘破裂（HIC）。例如：1945年美國 Philips 石油公司報導其石油精煉設備發生起泡（Blistering）破壞⁽¹⁾、1984年美國伊利諾州馬歇爾消防公司的單乙醇胺吸收塔發生破裂，導致17人死亡和一億美金以上的財物損失，其塔內部即含有大量 H_2S ⁽²⁾、同年墨西哥城亦發生石油儲存槽庫爆炸事件，有將近500人喪生，也懷疑與 H_2S 存在有關⁽³⁾。因此，為了避免造成公共環境的破壞及減少生命財產的損失，影響鋼材抗 HIC 性質之研究極受重視。

HIC 的發生，無需應力存在，裂縫產生於鋼材內部，平行於軋延方向傳遞。主要由於鐵與 H_2S 反應，使氫原子在鋼材表面生成

，由於 FeS 的催化作用（Poison），使得氫原子易經擴散而滲透進入材料內部，而優先聚集於氫捕集（Trap）處，如：介在物與母材界面、空孔、雜質、差排、晶界及微裂縫等⁽⁴⁾，重新結合成氫分子，產生內部壓力，當氫分壓大於 $10^4 \sim 10^5$ atm 時，破裂即會發生⁽⁵⁾。裂紋的生長方向分為直線破裂及階梯狀破裂兩種，發生的原因與塑性變形及應力場交互作用有關⁽⁶⁾，而材料表面的起泡現象更是因次表面的階梯狀破裂所造成⁽⁷⁾。實際經驗中，HIC 的裂縫最常起始於長條狀之 Type II 的 MnS 介在物上，而朝著 Mn 及 P 的高度偏析區域亦即波來鐵帶或變韌鐵、麻田散鐵等低溫變態組織區域方向生長⁽⁸⁾。

合金元素 Nb、Cu、Cr、Mo 及 Ti 是高強度低合金鋼（HSLA）中常添加的成份，其中 Nb 有析出強化⁽⁹⁾及晶粒細化⁽¹⁰⁾的效果，Ti 主要有晶粒細化⁽¹¹⁾的作用，Cu、



魏豐義：中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處鋼鐵產品發展組組長。民國65年畢業於成功大學冶金及材料工程學系，67年畢業於同校之礦冶及材料科學研究所，69年進入中鋼服務，75年（1986）於英國曼徹斯特大學腐蝕和防治中心獲得博士學位。目前仍從事腐蝕和防治，鋼鋁材特性和製程之相關研究。

Cr、Mo則常因耐蝕性質的考量而添加。這些合金元素的添加對HSLA抗HIC性質的影響如何，已見諸數文獻，但許多合金的效應仍未有定論，甚至有相互矛盾的報導，很值得繼續加以探討及重視。例如：鉬會形成塊狀Nb(CN)，易導致HIC的發生⁽⁵⁾，但鉬與硼合併添加，又有提高鋼材抗HIC的效果⁽¹²⁾；銅的添加能形成黑色保護膜，阻止氫的擴散⁽¹³⁾，但其扮演的角色仍不明確；鉻的添加有利於鋼材HIC的抵抗⁽¹⁴⁾，鉬的添加不利於抵抗氫的吸收⁽⁵⁾，但兩者複合添加的交互效應，則未見有文獻探討；鈦的添加，視TiN和Ti(CN)顆粒大小的不同，對HIC之影響也有差異⁽¹⁵⁾，至於其與MnS間的關係如何，則亦未曾被討論過。因此本文即研究添加上述五種不同合金元素與HIC的關連性，以作為開發耐蝕HSLA的參考。

二、實驗方法

本研究所使用的材料係實驗室250公斤真空熔煉爐熔煉的高強度低合金鋼，化學成份如表1所示，熔煉後鋼料以控制軋延軋至15~20mm板厚。各種材料的HIC浸泡試驗遵照NACETM-02-84的中規定，切取沿軋延方向100mm×20mm×全厚試片三支，利用砂紙研磨至320號後，浸泡於飽和H₂S之人工海水(BP溶液)或5%NaCl+0.5%CH₃COOH溶液(NACE溶液)中96小時。試驗後除了觀察試片表面的起泡程度外，並四等分切開，量測試片橫截面裂縫生長情形。HIC的主要評估指標採用CLR值(圖1)，其定義如下：

$$\text{CLR (Crack Length Ratio)} = \frac{\sum a}{W} \times 100\%$$

a：每一裂縫長度，W：試片寬度。

表1 實驗鋼材的化學成份(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Cr	Mo	Cu
0.08	0.25	1.15	0.01	0.008	0	0	0	0	0
}	}	}	}	}	}	}	}	}	}
0.10	0.40	1.40	0.02	0.011	0.037	0.03	1.14	0.51	0.4

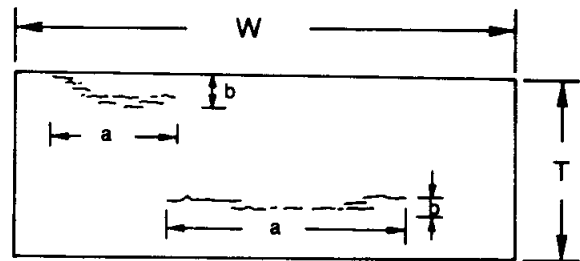


圖1 鋼材內部裂縫生長示意圖

在量測截面金相裂縫後，並將試片上、下對鉚其它金屬，同時於試片側面開槽，然後浸置於液態氮中，待試片達液態氮溫度後，取出擊斷之，藉以觀察試片厚度方向之破斷金相，試片的準備方法如圖2所示。另外，介在物形態評估係使用完軋鋼板，經無水研磨、拋光後利用光學顯微鏡(OM)與Quantimet 970影像解析儀觀察及統計介在物球化率(Aspect Ratio)，並利用SEM+EADX作進一步分析。而含銅鋼的表面保護膜，則分別以EPMA及AES來觀察銹層組成及保護情形。

三、結果與討論

本節將依不同合金元素對鋼材抗HIC的影響，一一加以說明並討論。

1. 鉬的效應

隨著Nb的添加，從0變化至0.037%，經BP溶液浸泡後其CLR值與Nb含量的關係，如圖3所示。圖中CLR值隨著鉬含量的增加而呈規律性的增加，顯示鉬含量的改變，有降低材料抗HIC性質的趨勢。

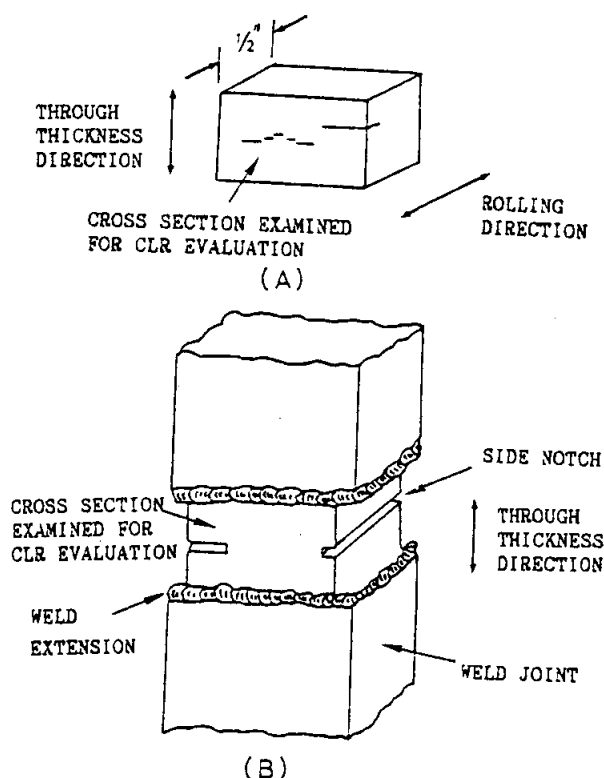


圖 2 厚度方向破斷金相試片準備示意圖

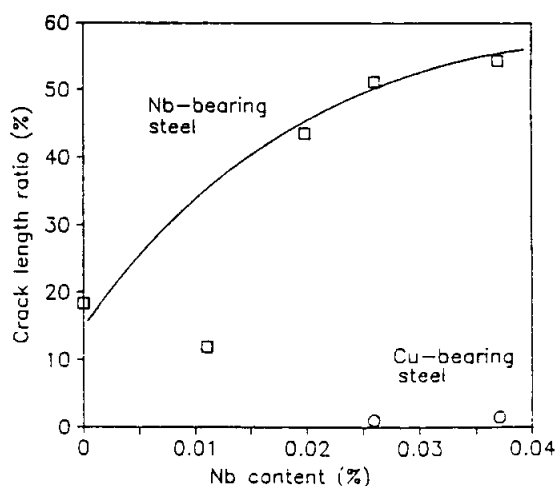


圖 3 加鈮鋼和加銅鋼的 CLR 值與鈮含量關係圖

其可能原因如下，鈮能阻止沃斯田鐵的再結晶，使得肥粒鐵變態時之成核位置及成核速率均提高^(16,17)，此雖然有細化晶粒的功效

，但卻會增加 γ 相的變形阻抗^(18,19)。而高溫軋延時介在物（尤其是 MnS）的變形量取決於高溫 γ 相與介在物的相對強度，若 γ 相的變形阻抗愈高，則介在物被拉長的機會愈多。圖 4 乃介在物球化率與鋼材中鈮含量的關係，由圖可知隨著鈮含量的提高，球化率從 4.4 變化至 4.8，此表示介在物的形狀趨向長條狀。而介在物球化程度愈差，其發生氫脆的敏感性也就增加⁽²⁰⁾，故鈮含量的增加將不利於鋼材抗 HIC 的性質。

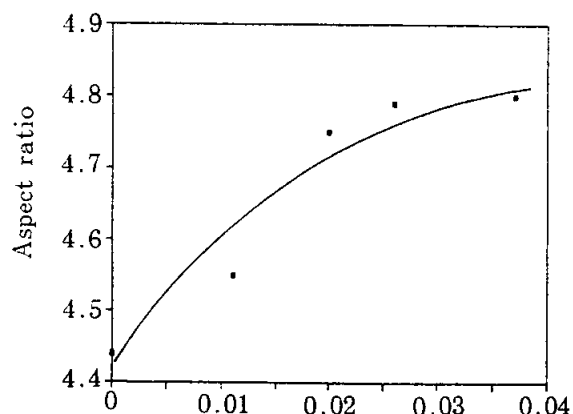
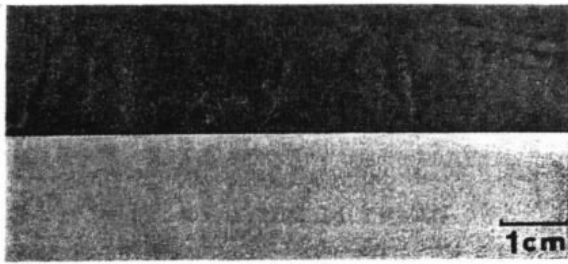


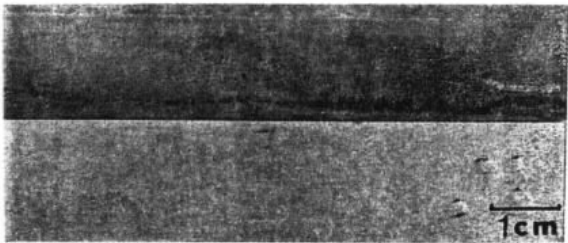
圖 4 加鈮鋼中介在物球化率與鈮含量關係

2. 銅的效應

含銅鋼（Cu：0.29 wt%）與未含銅鋼經 96 小時 BP 溶液浸泡後的試片外觀如圖 5 所示，圖 5 (a) 發現含銅鋼經過浸泡試驗後試片表面生成黑色薄膜，將試片以 50 Vol% HCl + 1 g/l (CH₂)₆N₄ 酸洗液酸洗後，試片表面沒有起泡現象，顯示含銅鋼有抵抗氫進入的特性。圖 5 (b) 為未含銅鋼的試片外觀，經過 96 小時浸泡後，試片表面未生成有效保護膜，且酸洗後可發現表面有起泡現象。將試片切開研磨，發現添加了 0.29% 左右的銅，其 CLR 值大幅降至 1% 以下（圖 3），表示含銅鋼的抗 HIC 性質非常優越。關於銅合金的效應，一般認為在 BP 溶液中，若



(a)含銅鋼

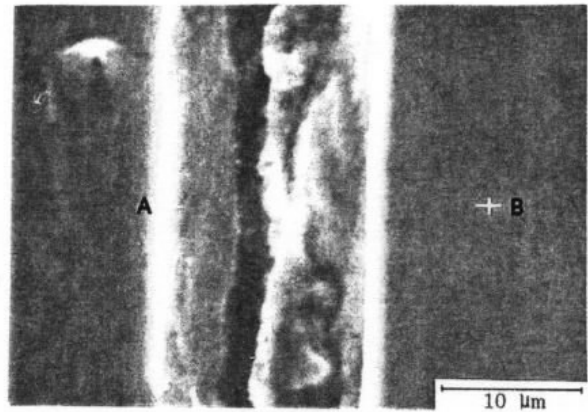


(b)傳統鋼

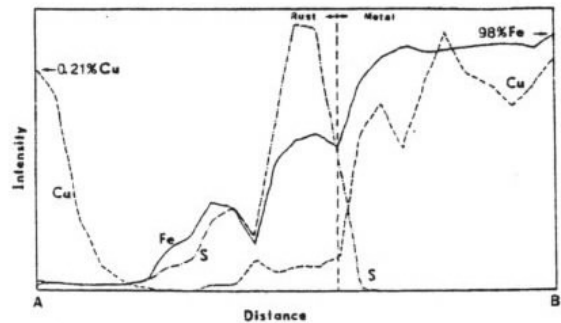
圖 5 鋼材經 BP 溶液浸泡 96 小時，清洗前、後試片外觀

鋼材含有 0.2% 以上的銅，會生成黑色且具保護作用的薄膜，此層經分析為 FeS_{1-x} (Mackinawite) 且富含銅^(13,21)，因此腐蝕速率及氫吸收速率均下降，HIC 同時被抑制。為了徹底了解此黑色生成物的成份，茲分別以 X-ray (Debye-Scherrer 法)、EPMA 及 AES 分析此保護膜。X-ray 的光譜顯示出其腐蝕生成物主要有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 FeS 。EPMA 的 Line-scanning 分析發現，有的試片其保護膜外側含有銅，內側有大量硫

(圖 6)，另外有的試片其保護膜僅發現硫的存在，而銅的 Peak 不明顯。含銅鋼經 AES 的縱深分佈分析如圖 7，Sputter 時間共計 220 分鐘，試片並未發現 Cu，由 O、Fe 及 S 的 Depth Profile 變化情形，確定



(a)含銅鋼保護膜



(b)Line-scanning 分析

圖 6 含銅鋼保護膜觀察與 EPMA 分析

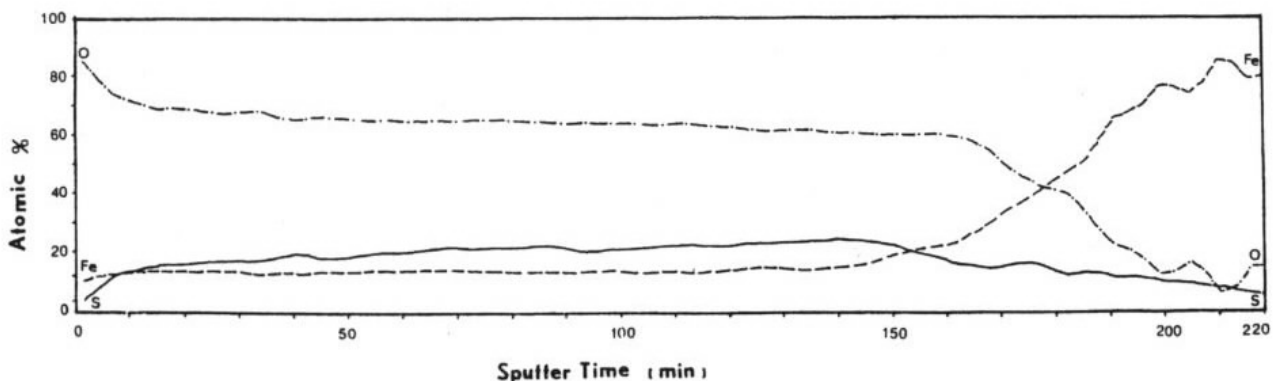


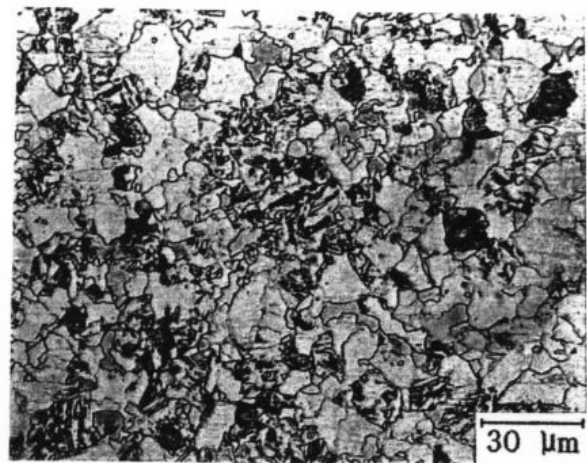
圖 7 含銅鋼保護膜的 AES 縱深分佈分析

保護膜外層屬於 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，內層為 FeS 。綜合上述觀察，添加0.2%以上的銅，有助於黑色保護膜生成，對於抗 HIC 有益。此膜外層為 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，內層為 FeS ，而 Cu 聚集於外層，此與 Inagaki⁽¹³⁾ 及 Smith⁽²¹⁾ 等人認為 Cu 存在內側 FeS 處有所不同。

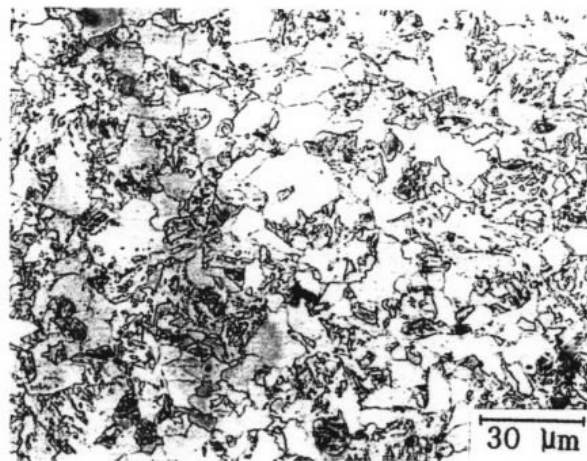
3. 鉻及鉬的效應

Cr 及 Mo 元素由於具有優良之抗蝕性質，因而常被添加於鋼材中，但兩者的添加對於組織之影響很大。基本上此二種元素與 Al、Si、V、W 相同，具有提昇 A_3 溫度之效果，且會降低 B_s 及 M_s 溫度⁽²²⁾，延長肥粒鐵及波來鐵之變態時間，因而增加鋼材之硬化能，促進低溫變態組織的生成⁽²³⁾。圖 8 為 Cr 元素對鋼材顯微組織之效應，由圖顯示隨著 Cr 含量的增加，組織由波來鐵、肥粒鐵及少量變韌鐵轉變為肥粒鐵及變韌鐵之型態，當 Cr 含量高達0.77%時，組織已成為粒狀變韌鐵（Granular Bainite）。圖 9 所示為 Mo 含量對鋼材組織之效應，顯示隨著 Mo 含量的增加，組織之變態趨勢與圖 8 相類似，且當 Mo 含量高達0.5%時，組織中除了變韌鐵外尚有黑色塊狀之退化波來鐵。由圖 8 及圖 9 顯示 Cr、Mo 元素之硬化能相當高，過量的添加易生成低溫變態組織。另於圖 8 及圖 9 中，變韌肥粒鐵間所夾雜之微量相（Microphases）經 TEM 觀察結果如圖10所示，係屬雙晶麻田散鐵之型態。此高碳微量相之數量會隨著 Cr、Mo 元素之增加而增加，係來自於 Cr、Mo 高硬化能所致，由於此種微量相屬硬脆組織，其對鋼材的抗 HIC 性質有不利的影響。

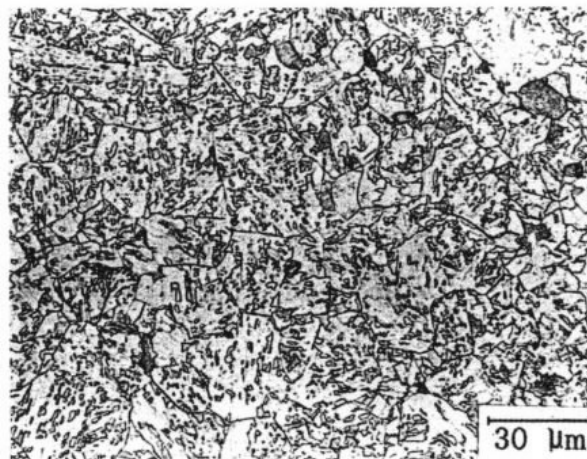
在 NACE 溶液之實際 HIC 浸泡試驗發現，隨著 Cr、Mo 的增加，鋼材抗 HIC 性質有劣化的趨勢，但卻沒有絕對的規律性，其 CLR 值最低僅3.3%，最高達42%。文獻



(a) 0.019% Cr, 0.32% Mo

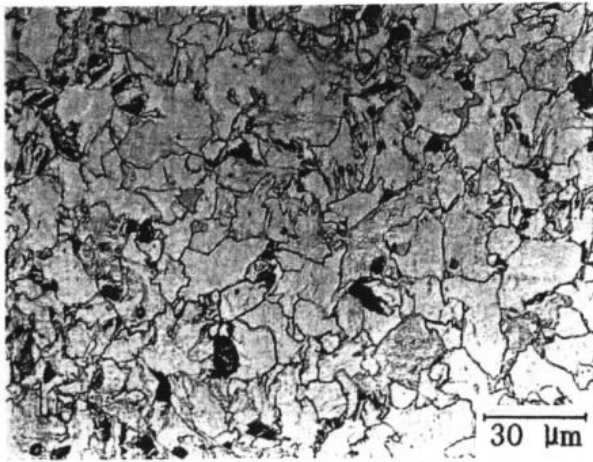


(b) 0.38% Cr, 0.32% Mo

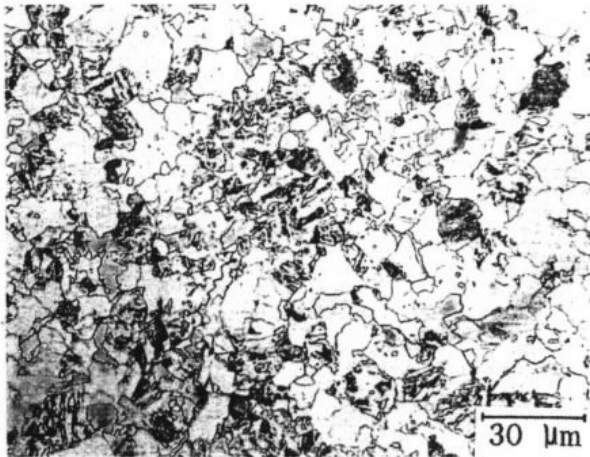


(c) 0.77% Cr, 0.32% Mo

圖 8 鉻含量對鋼材顯微組織變化之金相



(a) 0.022% Cr, 0.17% Mo

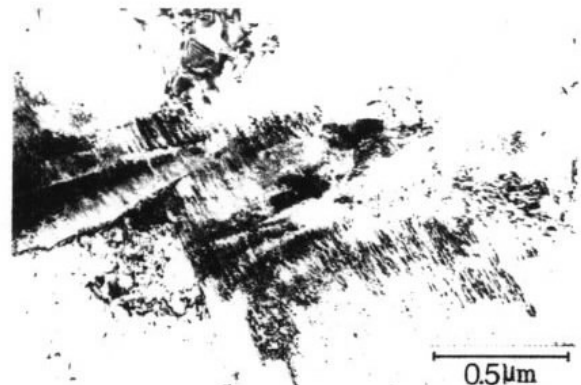


(b) 0.019% Cr, 0.32% Mo

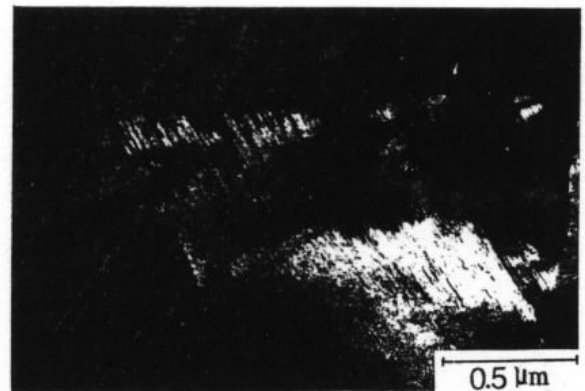


(c) 0.018% Cr, 0.51% Mo

圖 9 鉬含量對鋼材顯微組織變化之金相



(a) 明視野



(b) 暗視野

圖 10 微量相之 TEM 觀察

中，Parrini⁽¹⁴⁾發現於 BP 溶液中，0.3% Cr 添加有益於 HIC 的抵抗；Iino⁽²⁴⁾認為 0.6% Cr 有降低氫吸收量的效果，而添加 0.4% 以上的 Mo，不利於抵抗氫的吸收。但兩者的討論皆為 Cr、Mo 個別存在之情況，本實驗是 Cr、Mo 同時添加，所以需考慮其加成效應。首先需決定 Cr、Mo 兩者的係數，由於銲接時的冷裂敏感性與氫脆有關，故首先參考 IIW 的碳當量公式 (Ceq.) 及 Ito-Bessyo⁽²⁵⁾ 的 Pcm 公式，分別如下：

$$Ceq = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15} \quad \dots(1)$$

$$P_{cm} = C + \frac{V}{10} + \frac{Mo}{15} + \frac{Mn+Cr+Cu}{20} + \frac{Si}{30} + \frac{Ni}{60} + 5B \quad \dots\dots\dots(2)$$

得到 Cr、Mo 係數分別為 $\frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{5}$ 及 $\frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15}$ 兩種。再分別以 CLR 值對 $\frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{5}$ 及 $\frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15}$ 作圖得圖11和12，由圖中發現實驗的數據較散亂，仍無法區分出其影響。若分別更動 Cr、Mo 的係數，得到最恰當之參數值為 $\frac{Cr}{15} + \frac{Mo}{5}$ 。以 CLR 值對此參數作圖得圖13，圖中 CLR 值的變化分為兩區域，

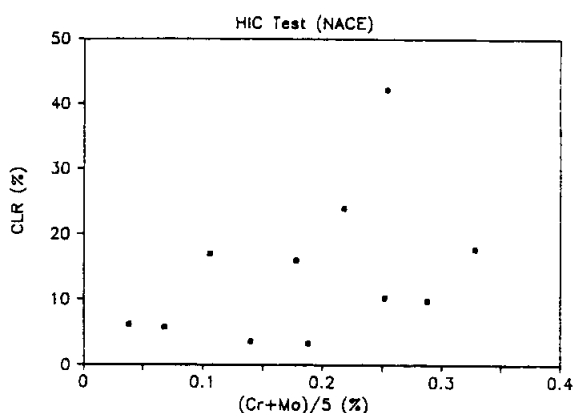


圖11 鋼材中 CLR 值與 $\frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{5}$ 關係圖

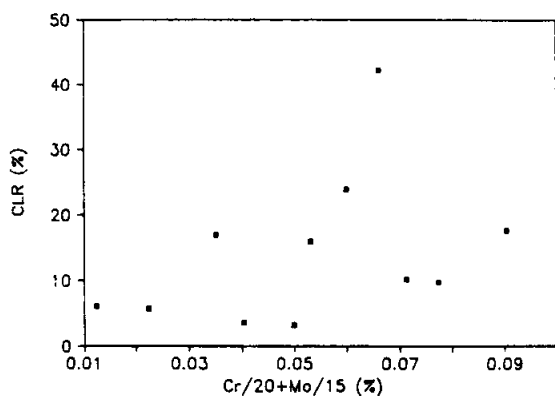


圖12 鋼材中 CLR 值與 $\frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15}$ 關係圖

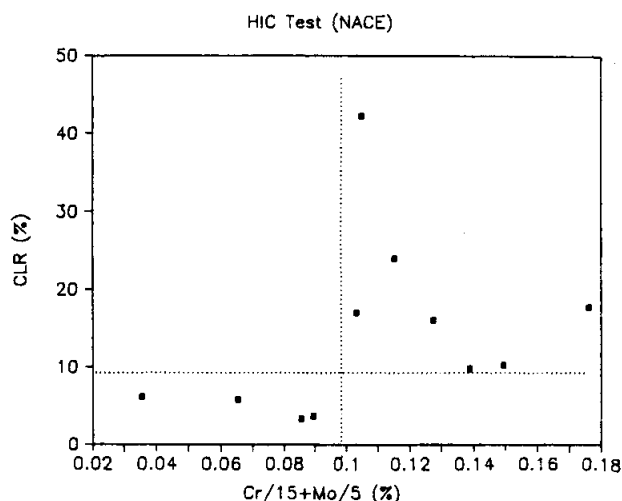


圖13 鋼材中 CLR 值與 $\frac{Cr}{15} + \frac{Mo}{5}$ 關係圖

當 $\frac{Cr}{15} + \frac{Mo}{5} < 0.1\%$ 時，其 CLR 值可控制於 7 % 以下；反之，則其 CLR 值皆高於 9 %。由此可知 Cr、Mo 共同添加，會改變鋼材金相組織，使得變韌鐵及麻田散鐵大量生成，降低 HIC 的抵抗能力，而且 Mo 的效應約為 Cr 的 3 倍。

4. 鈦的效應

鋼材中，HIC 的發生常起始於長條狀的 MnS 介在物，如圖14所示。但若添加了鈦，則其鈦化合物與 MnS 間扮演的角色如何，很值得探討。圖15(a)、(c)是 HIC 裂紋在菱形 TiN 尖端生成的情形，裂縫除了沿著 TiN 與母材界面生長外，也發現有穿過整個 TiN 介在物的情形（圖15(b)）。另外，文獻中提及 Ti 和 MnS 具有微弱的結合傾向⁽²⁶⁾，會形成 TiS 而球化介在物，但本研究發現 Ti 會以 TiN 形態和 MnS 同時存在，共同導致 HIC 的破裂，此情形可在試片厚度方向破斷面金相中觀察到（圖16）。關於鈦的添加，除了有助於細化晶粒，提高強度外，其對於 HIC 的影響討論如下：Wilde⁽⁵⁾ 等人認為 HIC 的裂縫主要起始於長條狀之 Type

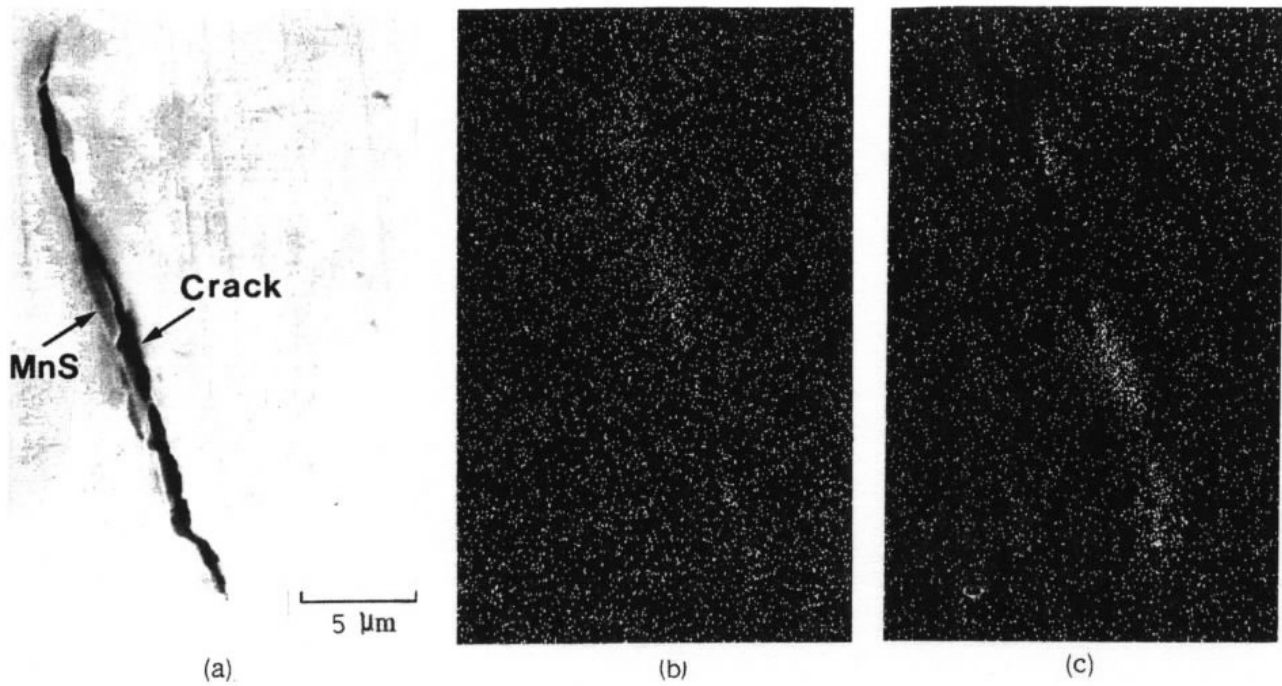


圖14 (a)HIC 起始於 MnS 介在物尖端，(b)Mn mapping，(c)S mapping

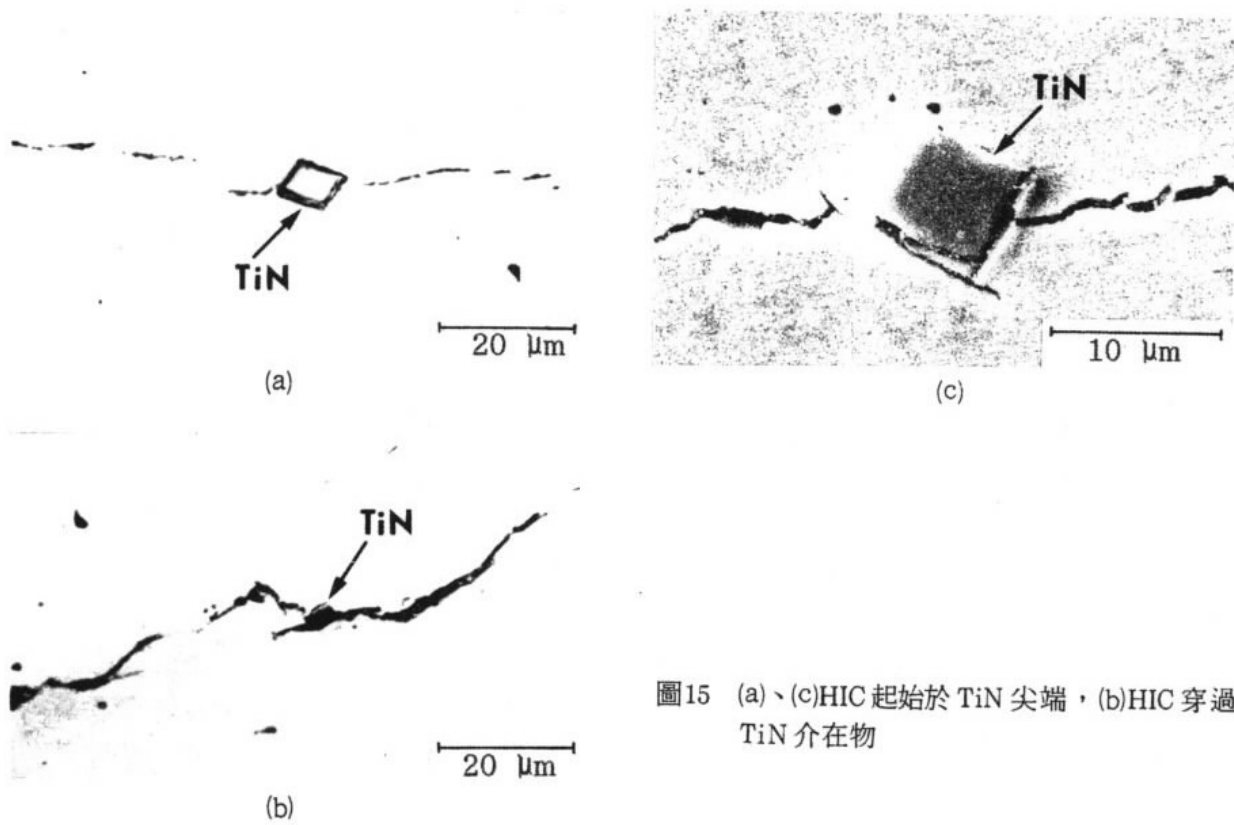


圖15 (a)、(c)HIC 起始於 TiN 尖端，(b)HIC 穿過 TiN 介在物

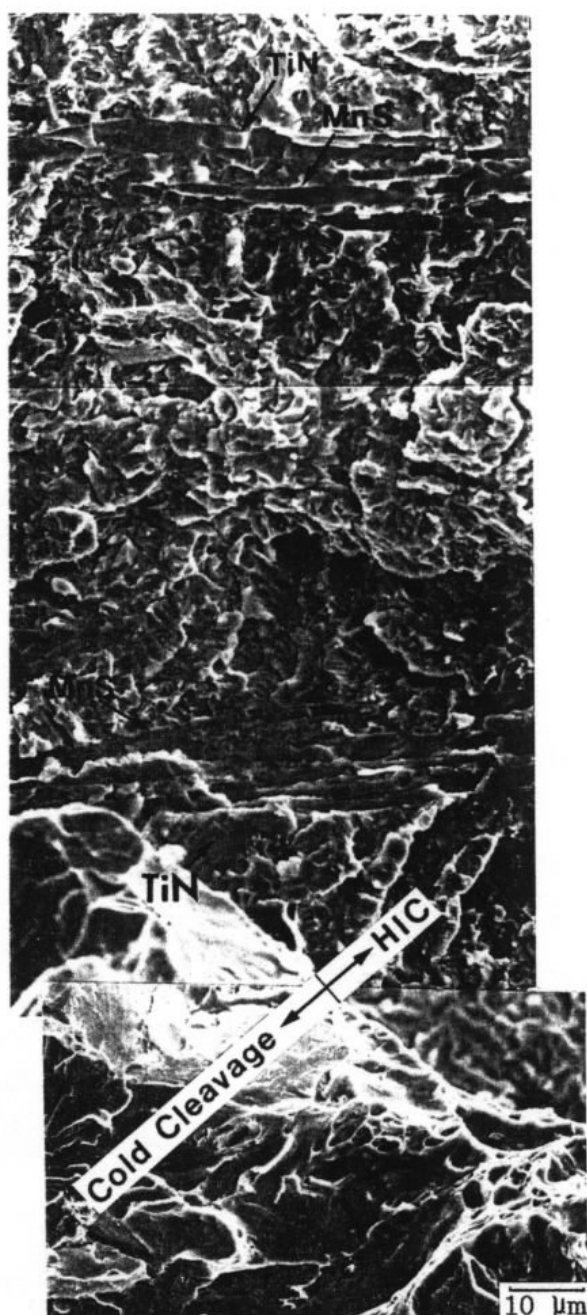


圖16 鋼材發生 HIC 之厚度方向破斷金相

II MnS 介在物上，僅少數玻璃狀的矽化物 (Glassy Silicate Inclusion) 及塊狀的碳氮化鈮 (Massive Niobium Carbonitride) 也可能為起始源，但並未提到鈦或其他化合物；Shimogori⁽¹⁵⁾ 等人發現微細且分散的 Ti

(CN) ($<0.1 \mu\text{m}$) 會降低氫的擴散常數，有益於 HIC 的抵抗；Shimizu⁽²⁷⁾ 則發現微細且分散的 Ti(CN) 可抑制氫在介在物與母材之界面的聚集，間接降低 HIC 發生的機會；可是，粗大的 Ti(CN) 或 TiN 也曾被報導為 HIC 的起始源，不利於抗 HIC^(15,28)。綜合上面所述，粗大的 TiN 或 Ti(CN) ($>1 \mu\text{m}$)，其與 MnS 介在物相似，均扮演 HIC 起始源的角色，且顆粒愈大，誘導裂縫發生的機會愈多。同時，本文亦顯示 TiN 也可與 MnS 結合，加速 HIC 的發生。

四、結 論

1. 鈮含量的增加會提高介在物的長寬比，使得鋼材抗 HIC 的能力降低。
2. 含銅鋼保護膜經分析外層為 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，內層為 FeS，而銅存在於 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。
3. 鉻、鉬共同添加具有加成作用，會改變鋼材顯微組織，生成低溫相，增加 HIC 的敏感性，且鉬的效應約為鉻的 3 倍。
4. 粗大的鈦化物 ($>1 \mu\text{m}$) 與 MnS 相似，均扮演 HIC 的起始源，且 TiN 和 MnS 也會彼此結合而共同導致 HIC 的發生。

五、誌 謝

本文作者感謝吳進福、許瑞民先生協助實驗的進行，另外王錫欽先生提供部份鋼料及有用的討論，謝立恆博士對於影像解析儀分析的程式設計及指導，在此也一併致謝。

參考文獻

- (1) M. H. Bartz and C. E. Rawlins; Corrosion, 4(1948) 189.
- (2) 郭龍宗；石油通訊—技術篇，第二卷，第四期，(1990) 10。
- (3) 馮克林；材料與社會，第48期，(1990) 37。
- (4) D. Warrew; Materials Performance, 26 (1987) 38.

- (5) B. E. Wilde, C. D. Kim, and E. H. Phelps; Corrosion, 11, 36(1980) 625.
- (6) A. Ikeda, Y. Morita, F. Terasaki, and M. Tekeyama; 2nd Int. Conf. Hydrogen in Metals, (1977), Paper No. 4A7.
- (7) K. N. Akhurst and P. H. Pumphery; *ibid.*, (1977), Paper No. 3B1.
- (8) Y. Nakai, H. Kurahashi, T. EMI and O. Haida; Transactions ISIJ., 19(1979) 401.
- (9) S. S. Hansen, J. B. Vander Sande and M. Cohen; Metall. Trans., 11(1980) 387.
- (10) M. J. Luton, R. Dorvel, and R. A. Pe-tkovic; Metall. Trans., 11(1980) 411.
- (11) W. Roberts; "HSLA Steels Technology & Applications", (1983) 715.
- (12) H. Tamehiro, N. Yamada, and H. Matsuda; Transactions ISIJ, 25(1985) 54.
- (13) H. Inagaki, M. Tanimura, I. Matsushima; and T. Nishimura; Transaction ISIJ., 18(1978) 149.
- (14) G. J. Biefer; Materials Performance, June, (1982) 19.
- (15) K. Shimogori, Y. Torii, and K. Kitahata; Kobe Steel Engineering Reports, 2, 34(1984) 20.
- (16) A. Sandberg and W. Roberts; "Thermomechanical Process of Microalloyed Austenite", Pittsburgh, (1982) 405.
- (17) R. K. Amine and F. B. Pickering, *ibid.*, (1982) 377.
- (18) B. L. Phillipo and F.A.A. Crane; Journal of Iron and Steel Institute, September, (1979) 653.
- (19) B. Dutta and C. M. Sellars; Materials Science and Technology, 2(1986) 146.
- (20) S. R. Chen, F. I. Wei, H. Y. Liou, and C.L. Chou; Mining & Metallurgy, 1, 34(1990) 41.
- (21) J. S. Smith and J. D. Millar; British Corrosion Journal, 10(1975) 136.
- (22) T. Kasugai, M. Inagaki; Journal of Japan Welding Society, 3, 8(1975) 220.
- (23) R. V. Fostin, M. Semchyshen; Transaction of the ASM, 57(1964) 632.
- (24) M. Iino, N. Nomura, H. Takezawa, and H. Gondoh; Revue de Metallurgie, 76(1979) 591.
- (25) Y. Ito, and K. Bessyo; IIW Document No. IX-631-69, (1969)
- (26) 成田貴一, 富田昭津, 牧野武久, 松本洋, 八木直臣, 鐵と鋼, 79-A25(1979) 25。
- (27) M. Shimizu and M. Ikeda; *ibid.*, 4, 37(1987) 105.
- (28) H. Tamehiro, T. Takeda, S. Matsuda, K. Yamamoto and N. OKumura; Transaction ISIJ, 25(1985) 982.