

軋鋼製程及熱處理對油管用鋼氫引裂之影響

劉宏義、廖啓民、李至隆

Effects of Rolling Processes and Heat Treatments for Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking

H.Y. Liou, C.M. Liao, and J.L. Lee

摘 要

氫引裂(HIC)是油管用鋼在含酸氣環境(主要為 H_2S)中使用常發生之破壞問題,良好的管線用鋼除需具備優良之機械性質外,如何提高其抗HIC性質也是相當重要的課題。本文主要改變不同控制軋延及正常軋延參數與後熱處理,來研究軋鋼製程及熱處理對鋼材抗HIC之影響。實驗方法包括浸泡試驗、氫滲透試驗及顯微組織分析。結果發現:所有製程中,抗HIC能力之排列順序分別為高溫淬火回火>正常化>正常軋延>低溫淬火回火>控制軋延>正常軋延後水淬,造成彼此差異之主要原因與HIC之起始位置多寡有關。由氫擴散係數、氫滲透速率及氫捕集密度之數據,配合MnS介在物長寬比,將可預測氫脆發生之機率。

關鍵詞: 氫引裂、軋鋼製程、熱處理、介在物形態、氫捕集密度

ABSTRACT

In environments containing sour gas, hydrogen induced cracking (HIC) was one of the most frequent fracture problems of a linepipe. Candidate steels for linepipes must have good corrosion resistance for HIC in addition to excellent mechanical property. The effects of different rolling processes and heat treatments for linepipe steels on HIC were investigated in this study. The experimental methods were performed including immersion test, hydrogen permeation test, and microstructure analysis. Results showed that the HIC resistant ability of steel from various manufactural processes was decreased by the following sequence: high temperature temper after quench, normalization, normal rolling, low temperature temper after quench, control rolling, and quench after normal rolling. The main reason was the variation of initiation sizes for HIC. According to the data of diffusivity, permeation rate, trapping density, and MnS inclusion aspect ratio, it is possible to predict the occurrence of hydrogen embrittlement.

Key words: HIC, Rolling process, Heat treatment, Inclusion aspect ratio, Hydrogen trapping density

一、前言

在石油和天然氣之開採、輸送和儲存，以及石化廠運轉時，酸氣(Sour Gas)是鋼材經常接觸的環境。由於酸氣含有高濃度之 H_2S ，因此對鋼材極具侵蝕性，尤其容易使鋼材發生氫引裂(Hydrogen Induced Cracking, HIC)和硫化物應力腐蝕破裂(Sulfide Stress Corrosion Cracking, SSCC)等氫脆問題⁽¹⁻³⁾。因此管線用鋼除了需具備優良之機械性質外，良好的抗HIC和SSCC性質也是不可或缺的。

鋼材在軋延過程中，經過不同的加熱、變形及冷卻歷程後，自然會有不同的顯微組織產生。一般而言，軋鋼製程大致可分為正常軋延(Normal Rolling)和控制軋延(Control Rolling)兩大類，前者不作溫度及變形量管制，後者則需精密控制以提升材料強度及韌性，而正常軋延鋼材也可配合適當後熱處理來提高強度與韌性。因此，本研究主要改變不同控制軋延及正常軋延參數，以及後熱處理，來探討軋延製程及熱處理對

鋼材在含 H_2S 環境中抗HIC之影響，並了解何種製程較適合生產抗氫脆性質優良之鋼材。

二、實驗方法

(一)合金成份、軋鋼製程及熱處理

本實驗材料係250公斤真空熔煉爐熔煉，主要合金成份為0.105C-0.25Si-1.12Mn-0.008P-0.005S-0.026Al-0.23Cu-0.16Ni-0.025Nb-0.069V-0.003N-Fe，澆鑄成160x160 mm²之小鋼胚後進行軋延。

軋延製程分為控制軋延及正常軋延，控制軋延係改變不同再加熱溫度(1050、1150、1250°C)、中斷軋延(將鋼胚於920~1000°C不軋，避免混晶現象發生。)厚度(2.5t、3t、3.5t，t表完軋厚度)及完軋溫度(720、770、820°C)等參數，正常軋延則不作軋延參數改變，但改變軋延後之冷卻及熱處理條件，包括空冷、水淬、正常化及回火，詳細的軋鋼條件、熱處理方式及試片編號如表1及圖1所示。

表 1 實驗用材料之軋鋼製程及熱處理條件

Table 1 The rolling processes and heat treatment conditions of the experimental materials.

編號	製程	RT (°C)	HT (t)	FT (°C)	冷卻方式	熱處理
A1	控制軋延	1150	3	770	空冷	---
A2	控制軋延	1050	3	770	空冷	---
A3	控制軋延	1250	3	770	空冷	---
B1	控制軋延	1150	2.5	770	空冷	---
B2	控制軋延	1150	3.5	770	空冷	---
C1	控制軋延	1150	3	720	空冷	---
C2	控制軋延	1150	3	820	空冷	---
R	正常軋延	---	---	---	空冷	---
N	正常軋延	---	---	---	空冷	正常化處理
M	正常軋延	---	---	---	水淬	---
T	正常軋延	---	---	---	水淬	450°C * 1hr
T1	正常軋延	---	---	---	水淬	550°C * 1hr
T2	正常軋延	---	---	---	水淬	650°C * 1hr
T3	正常軋延	---	---	---	水淬	750°C * 1hr

註：RT = 再加熱溫度，HT = 中斷厚度，FT = 完軋溫度 ---

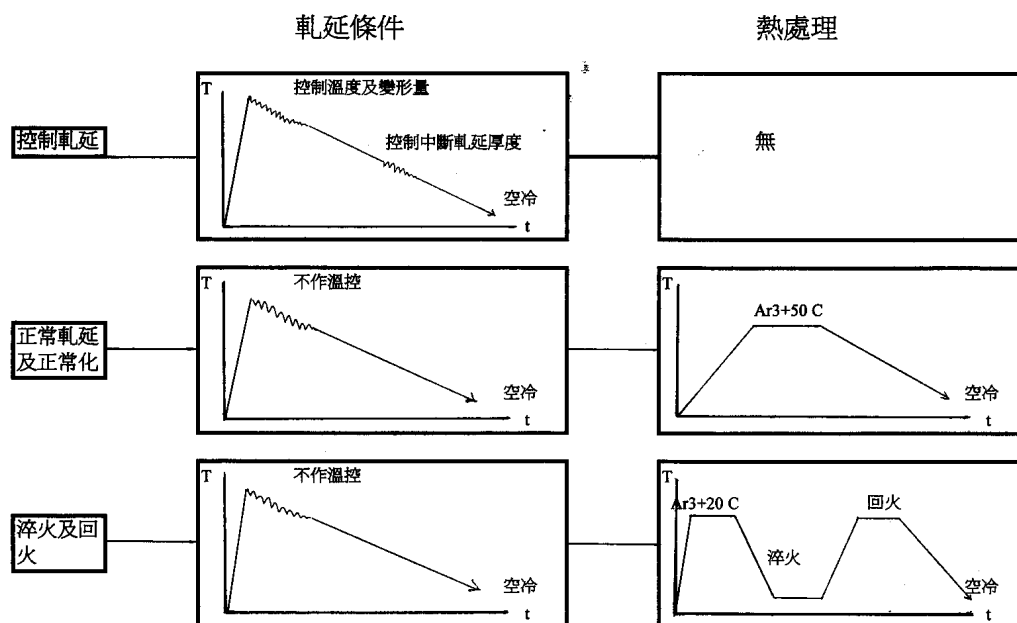


圖 1 實驗用材料之軋鋼製程及熱處理方法

Fig. 1 The rolling processes and heat treatments of the experimental material

表 2 氫引誘破裂浸泡試驗之實驗條件

Table 2 Experimental conditions of HIC immersion corrosion test.

Solution	pH value		Stress Test	Time	Temperature	H ₂ S Concentration	H ₂ S Flow Rate
	Befote Test	After Test					
BP	8.2	4.8-5.4	None	96h	25±3°C	Saturated	10cc/min./l
NACE	3	4.0-4.5	None	96h	25±3°C	Saturated	10cc/min./l

(二)HIC浸泡試驗

HIC試驗依據美國防蝕工程師學會NACE TM-02-84⁽⁴⁾規範，分別在飽和H₂S之人工海水（BP溶液）及5%NaCl+0.5%CH₃COOH溶液（NACE溶液）中浸泡96小時，詳細之試驗條件如表2。試驗後分別四等分切開試片，測量橫截面金相裂縫傳播情形。HIC之敏感程度以裂縫長度比值(Crack Length Ratio, CLR)、裂縫寬度比值(Crack Thickness Ratio, CTR)及裂縫敏感度比值(Crack Sensitivity Ratio, CSR)為指標，其定義為 $CLR = \Sigma a/W \times 100\%$ ， $CTR = \Sigma b/T \times 100\%$ ， $CSR = \Sigma(a \times b)/W \times T \times 100\%$ 。

其中a表裂縫長度，b表裂縫寬度，W=試片寬度，T=試片厚度。本文主要比較CLR之變化，CLR值愈大，則HIC發生之嚴重性愈大。

(三)氫滲透試驗

氫滲透試驗方法係利用電化學陰極充氫法⁽⁵⁾來測量不同製程之有效氫擴散係數(Deff)，滲透速率($\psi = J_{\infty} \times L$)及捕集密度($N = J_{\infty} \times L/3 \times Deff$)，以瞭解各種氫參數受製程改變之影響。實驗設備如圖2，試片置於中央，右側實驗槽為氫原子產生槽，控制陰極電流30mA/cm²，試驗溶液為0.1N NaOH+20mg/l As₂O₃，左側實驗槽為氫原子偵測槽，控制電位為100mV(SCE)，由量測

表 3 不同製程試片在BP溶液中之HIC試驗結果

Table 3 HIC test results of different process specimens in BP solution

Specimen Number	CLR(%) (1)	CTR(%) (2)	CSR(%) (3)	Degree of Blistering (4)	Dimension of Blister (mm)	Number of Sections Cracked (5)
A1	0	0	0	N-VVL	0-0.8	0/9
A2	0	0	0	N	---	0/9
A3	0	0	0	N	---	0/9
B1	0	0	0	N-VVL	0-1.0	0/9
B2	0	0	0	N-VVL	0-1.0	0/9
C1	0	0	0	N	---	0/9
C2	0	0	0	N	---	0/9
M	31.58	13.33	2.00	VVL-L	0-1.4	9/9
N	0	0	0	N	---	0/9
R	0	0	0	N	---	0/9
T	0	0	0	N-VVL	0-0.8	0/9
T1	0	0	0	N	---	0/9
T2	0	0	0	N	---	0/9
T3	0	0	0	N	---	0/9

Note : (1) CLR = crack length ratio

(2) CTR = crack thickness ratio

(3) CSR = crack sensitivity ratio

(4) N = none, VVL = very very light and L = light

(5) X/N = X sectioned faces out of a total of N sectioned faces examined showing cracking

(6) The pH of the synthetic sea water is 8.2 before test and 5.3 after test

(7) Before exposure, each specimen is degreased and cleaned with detergent and acetone

(8) Test method as per NACE standard TM-02-84

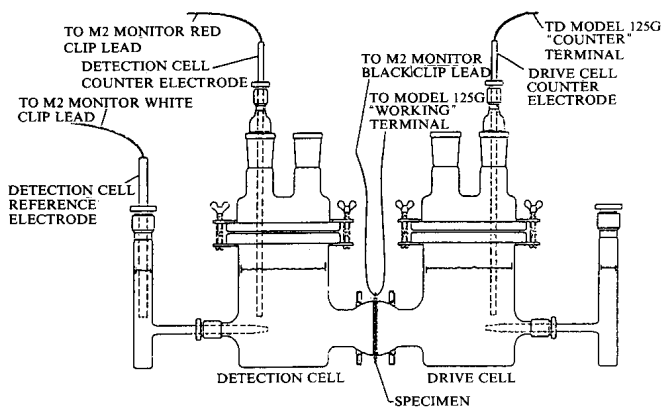


圖 2 氫滲透試驗的實驗裝置示意圖

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus for hydrogen permeation measurement

產生之電流大小，可即換算出各氫參數。

三、結果與討論

(一)HIC浸泡試驗

表 3 是所有不同製程試片在BP溶液中浸泡 96小時之HIC試驗結果，大部份試片之表面起泡現象均很輕微，甚至完全無任何泡腫發生，而內部橫截面金相觀察（除了M料外）也無裂縫生成，其裂縫長度比值(CLR)均為零。唯一例外的鋼料乃經正常軋延後水淬之M料，其CLR值高達 31.58 %。造成試片在BP溶液中具有優異抗HIC

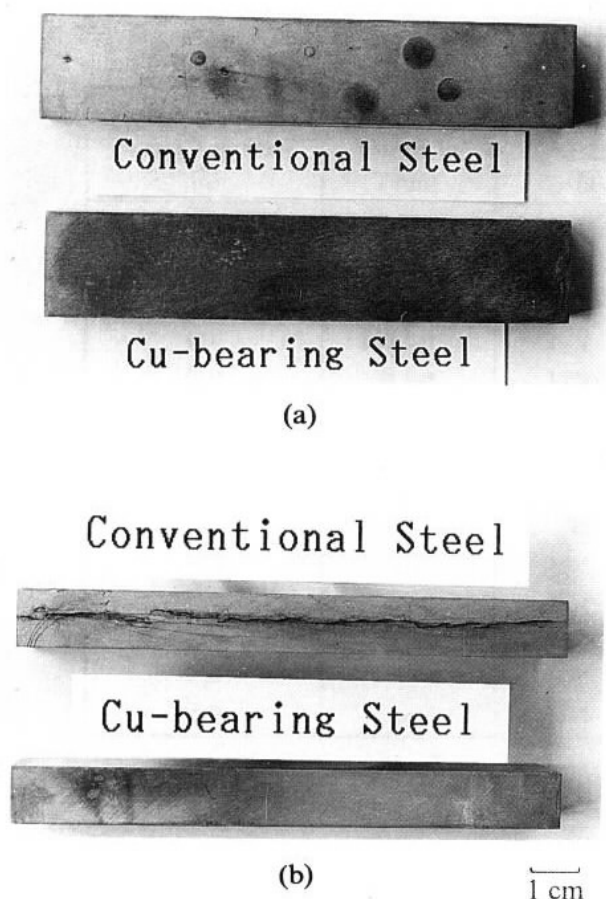


圖 3 傳統鋼材和加銅鋼經96小時BP溶液浸泡後之試片外觀，(a)表面起泡，(b)側面裂縫

Fig. 3 Appearance of conventional and Cu-bearing steels after 96 hours immersion test in BP solution, (a) surface blister, (b) side surface crack

性質之原因，係因本次鋼料均添加0.23%銅，加銅鋼已被證實會在pH值4.5以上之溶液中，形成富銅之保護膜⁽⁶⁾，此膜也經先前研究分析，外層為富銅之 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，內層為 FeS ⁽⁷⁾。當鋼材生成此黑膜，即具有阻擋氫原子擴散進入材料內部或降低 FeS 對氫分子毒化之能力，因而加銅鋼具有良好之抗HIC性質。圖3為傳統鋼材與加銅鋼經96小時BP溶液浸泡後之試片外觀，可發現加銅鋼之黑膜確有上述之優點。

加銅鋼雖有抵抗高pH環境下氫脆化之特性，但當顯微組織為完全麻田散鐵（M料）時，

其對於鋼材之保護性則有不足，此趨勢可從M料在BP溶液中具有高氫脆敏感性看出。上述現象可能原因與富銅保護膜無法百分之百阻礙氫原子擴散，造成少數氫原子擴散進入材料內部，又因麻田散鐵組織為氫脆發生之高敏感組織，故極易發生嚴重氫脆現象。

表4是所有不同製程試片在NACE溶液中浸泡96小時之結果，因NACE溶液的pH值較低，對於材料的破壞能力較強，所有試片之CLR值皆大幅增加，加銅鋼在BP溶液中具保護能力之特性不再勝任。圖4是加銅鋼在BP及NACE溶液中浸泡96小時後之表面外觀，可發現在BP溶液中存在之黑色保護膜卻無法在NACE溶液中生成，且試片表面之起泡現象及裂縫傳播情形皆極為嚴重，此結果印證文獻說明加銅鋼之保護特性無法適用於pH值小於4.5環境⁽⁶⁾。

圖5是不同再加熱溫度（A1-A3料）對材料抗HIC性質的影響，發現隨著再加熱溫度增加，其CLR值有增加之趨勢；圖6是不同中斷軋延厚度（Holding Thickness）對鋼材抗HIC性質之影響；可看到3t holding具有最低之CLR值，顯示其抗HIC性質最佳，圖7是不同完軋溫度對材料HIC性質的影響，顯示770°C完軋有最佳的抗HIC性質。從上面三個圖的數據，發現各軋延參數對於鋼材抗HIC性質並無明顯之規則性，而將三種不同變數對鋼材CLR、CTR及CSR作圖（圖8），可看到中斷軋延厚度之影響較重要，3.5t holding之試片CLR值高達86.4%，且其大小變異性也最大。

圖9是經不同回火溫度熱處理鋼材在NACE溶液中浸泡48小時的HIC試驗結果，隨著回火溫度之提高，鋼材之CLR值從83.4%大幅降至幾乎為零，同時當回火溫度高於550°C，此種製程已可將CLR值壓低至5%以下。這種優異之抗HIC性質，已遠滿足Sumitomo賣至北海油田APIX65鋼板CLR<10%（在NACE中）之規格要求⁽⁸⁾。

表 4 不同製程試片在NACE溶液中之HIC試驗結果

Table 3 HIC test results of different process specimens in NACE solution.

Specimen Number	CLR(%) (1)	CTR(%) (2)	CSR(%) (3)	Degree of Blistering (4)	Dimension of Blister (mm)	Number of Sections Cracked (5)
A1	26.65	6.71	2.17	VL-L	0-2.2	6/9
A2	26.32	9.92	3.15	VL-L	0-6.8	6/9
A3	35.47	11.67	2.62	VVL-VL	0-2.0	7/9
B1	44.67	13.65	4.41	VVL-VL	0-3.0	8/9
B2	86.4	18.56	8.77	VVL-VL	0-2.0	9/9
C1	63.25	14.29	4.82	VVL-VL	0-1.7	9/9
C2	46.13	11.03	4.37	VVL-VL	0-1.7	8/9
M	83.89	28.07	6.71	H	0-4.1	9/9
N	7.41	3	0.77	L	0-1.8	1/9
R	14.28	3.58	0.73	N-VVL	0-1.4	4/9
T	17.9	3.18	0.51	L	0-6.3	6/9
T1	0	0	0	N-VVL	0-3.2	0/9
T2	4.66	0.82	0.13	VVL	0-2.2	1/9
T3	1.86	0.37	0.06	N-VVL	0-0.9	1/9

Note : (1) CLR = crack length ratio

(2) CTR = crack thickness ratio

(3) CSR = crack sensitivity ratio

(4) N = none, VVL = very very light, L = light and H = heavy

(5) X/N = X sectioned faces out of a total of N sectioned faces examined showing cracking

(6) The pH of the NACE solution (5% NaCl + 0.5% CH₃COOH) is 3.0 before test and 4.3 after test

(7) Before exposure, each specimen is degreased and cleaned with detergent and acetone

(8) Test method as per NACE standard TM-02-84

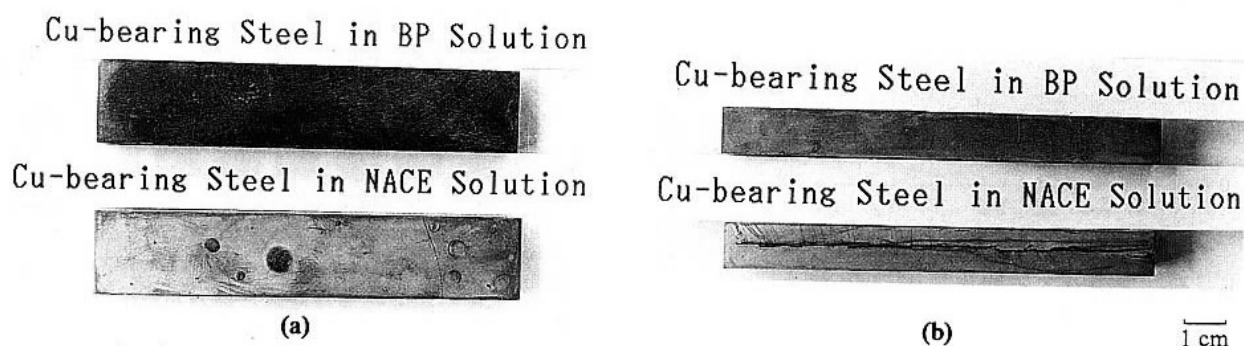


圖 4 加銅鋼在BP及NACE溶液中浸泡96小時之試片外觀，(a)表面起泡，(b)側面裂縫

Fig. 4 Appearance of Cu-bearing steel after 96 hours immersion test in BP and NACE solutions, (a) surface blister, (b) side surface crack

造成抵抗氫脆性質改變之原因與高溫回火具有球化碳化物、降低晶格缺陷、減少氫捕集密度，導致氫脆之起始位置大幅減少有關⁽⁹⁾。

圖10是不同軋延製程對鋼材抗HIC性質之影響，可發現彼此間之抗氫脆能力好壞分別為 QHT(550°C以上高溫回火) > N(正常化) > R(正

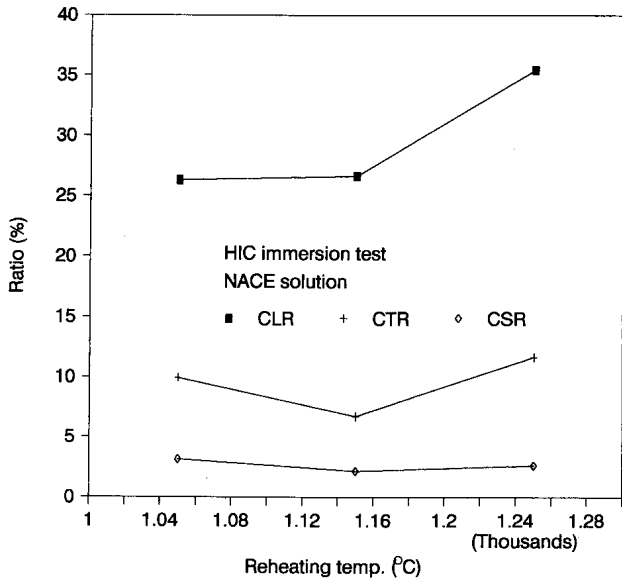


圖 5 不同再加熱溫度對鋼材抗HIC性質之影響
Fig. 5 Effect of reheating temperature on HIC resistance of a steel in NACE solution

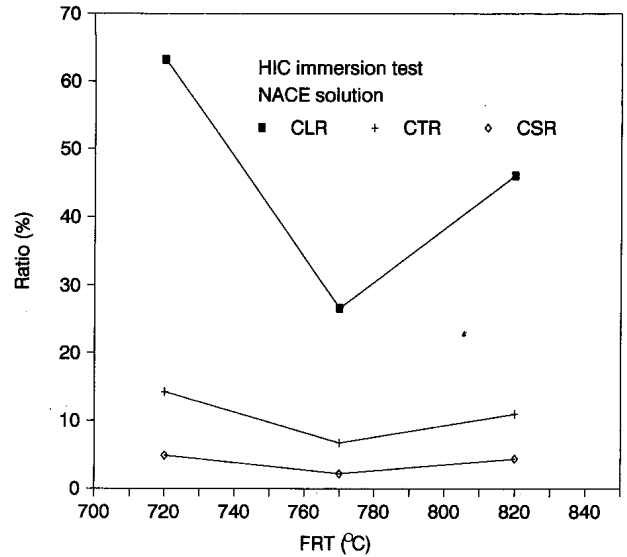


圖 7 不同完軋溫度對鋼材抗HIC性質之影響
Fig. 7 Effect of finishing rolling temperature on HIC resistance of a steel in NACE solution

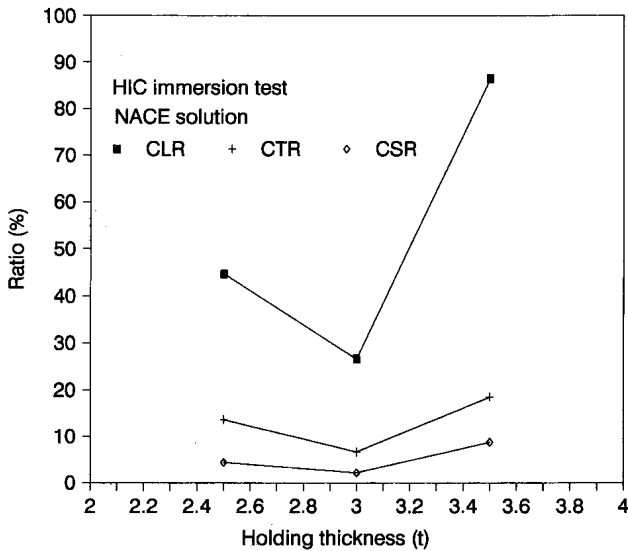


圖 6 不同中斷厚度軋延對鋼材抗HIC性質之影響
Fig. 6 Effect of holding thickness on HIC resistance of a steel in NACE solution

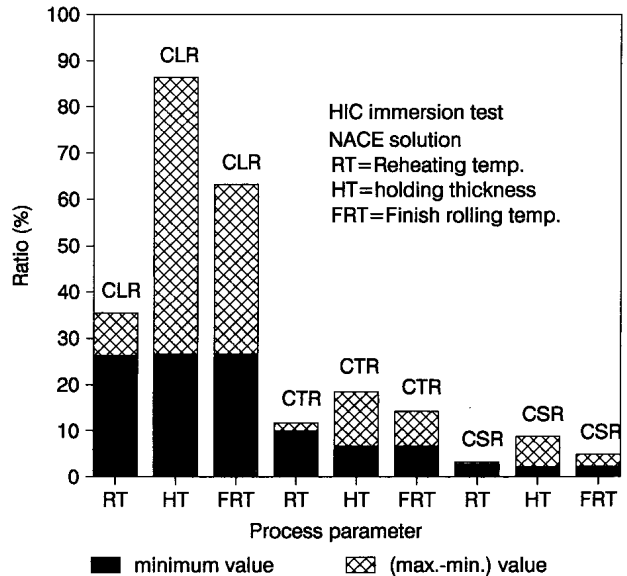


圖 8 三種控制軋延製程參數對鋼材抗HIC性質之影響
Fig. 8 Effect of control rolling process on HIC resistance of a steel in NACE solution

常軋延)>QLT(450°C以下低溫回火)>TCR(控制軋延)>M(正常軋延後水淬)，而性質之變異性也以TCR較大。圖11為各種軋程試片經HIC試驗後之橫截面金相，TCR、R及N料之裂縫傳播情形以階梯狀破裂為主，此與三種製程均保留帶

狀波來鐵組織有關。帶狀波來鐵已被證實是HIC裂縫傳播之良好路徑⁽¹⁰⁾，故大部份之裂縫會平行軋延方向傳遞，僅裂縫尖端因應力場之作用而導致階梯狀外觀。M料及T料試片之裂縫傳播則與

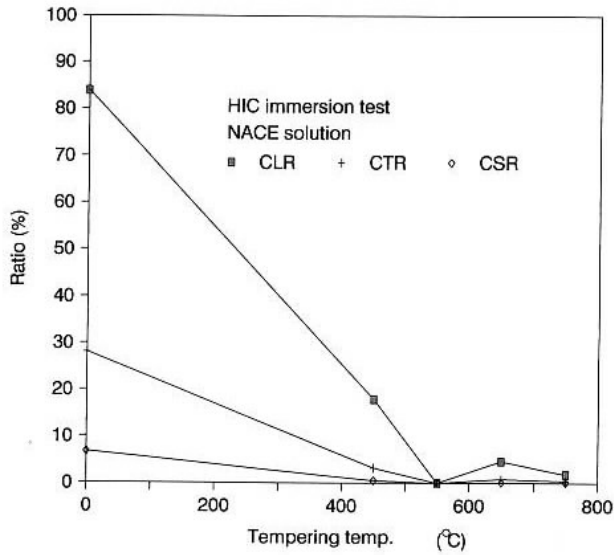


圖 9 不同回火溫度熱處理對鋼材抗HIC性質之影響
Fig. 9 Effect of temper temperature on HIC resistance of a steel in NACE solution

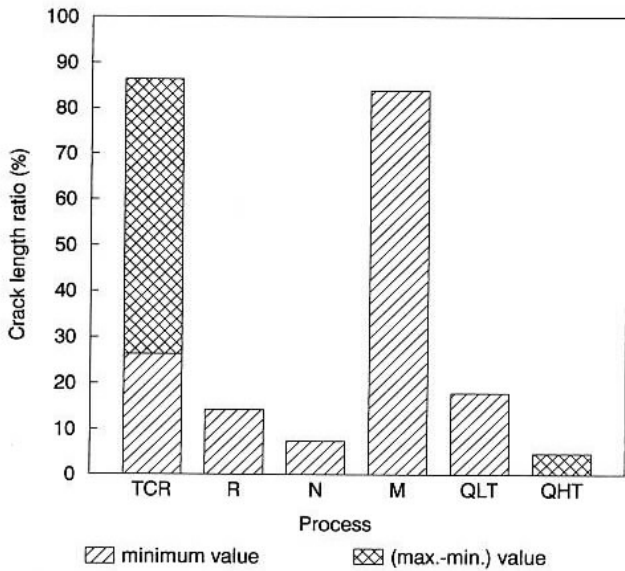


圖10 不同軋延製程對鋼材抗HIC性質之影響
Fig. 10 Effect of different rolling processes on HIC resistance of a steel in NACE solution

上述有所不同，顯微組織以低溫變態組織為主，裂縫傳播方向改沿先前沃斯田鐵晶界或穿晶，且會沿著或穿過麻田散鐵Lath生長^(11,12)。

爲了進一步瞭解各製程與HIC發生之相關性，可從三方面來考量，其一避免氫原子進入材

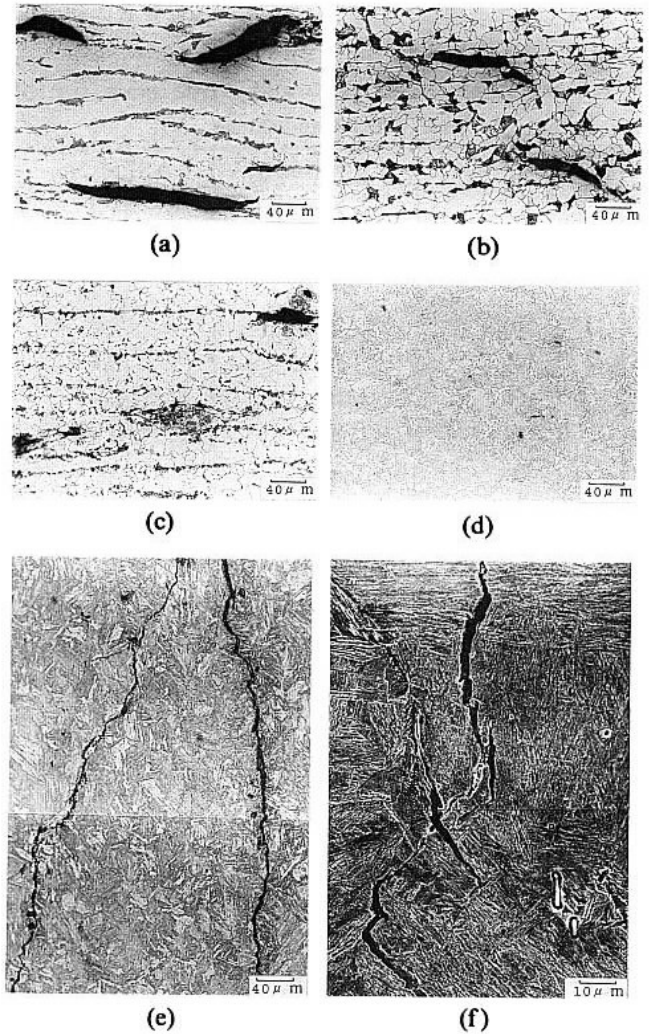


圖11 (a)TCR、(b)R、(c)N、(d)T、(e,f)M製程試片之HIC裂縫傳播情形

Fig. 11 The propagation paths for HIC of (a) TCR, (b) R, (c) N, (d) T and (e,f) M processes specimens

料內部（如加Cu），其二爲減少裂縫起始位置（如介在物形狀控制），最後爲降低裂縫傳播機會（如減少偏析帶）。由於控制軋延試片HIC裂縫屬於階梯狀破裂，其裂縫之發展呈多樣化，故起始位置扮演最重要之角色。從金相觀察，受軋延製程及熱處理影響會改變HIC起始位置的參數，包括MnS介在物長寬比、肥粒鐵晶粒大小、空位、碳化物及差排數目。介在物與母材界面、肥粒鐵晶界、碳化物及差排爲氫原子捕集區⁽¹³⁾，長條狀MnS介在物愈多，其誘發HIC之機會愈

表 5 不同製程試片之硫化錳介在物長寬比及肥粒鐵晶粒ASTM編號

Table 5 MnS aspect ratio and ferrite grain size of different process specimens.

試片	長寬比	ASTM No.
A1	17.11	11.1
A2	29.43	11
A3	17.22	10.3
B1	22.04	10.5
B2	30.81	10.6
C1	23.06	10.7
C2	25.2	10.3
M	26.41	---
N	14.91	9.5
R	22.15	9.4
T	14.31	---
T1	12.95	---
T2	14.71	---
T3	12.39	---

大；肥粒鐵之晶粒愈大，相對其晶界位置較少，氫在晶界附近堆積造成內部孔洞破裂之機會也就隨之增加，HIC發生愈嚴重；空位、碳化物及差排數目愈多，氫捕集位置也相對愈多，故需預測起始位置與製程變化及熱處理關係。

表 5 是不同製程試片之MnS介在物長寬比值及肥粒鐵晶粒大小，其中介在物長寬比係1000倍SEM所測量之平均值，觀察介在物個數超過20個；而肥粒鐵晶粒大小以平均線性交叉法(Mean Linear Intercept Method)計算，並以ASTM號數表示⁽¹⁴⁾。依MnS介在物量測結果，M料及控制軋延料(A1-C2)之MnS最長，R料居中，而N料及T-T3料最短。主要原因為控制軋延採較低溫完軋，其MnS介在物被拉長之機會較多，反之正常軋延之完軋溫度較高，其MnS長寬比較小。另外，軋延後不論採正常化或回火熱處理，均有助於介在物尖端應力場釋放，導致介在物較近於球形，而降低MnS介在物之長寬比，此對於HIC之

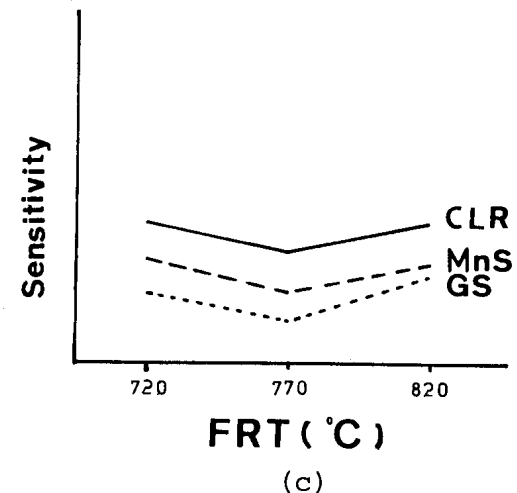
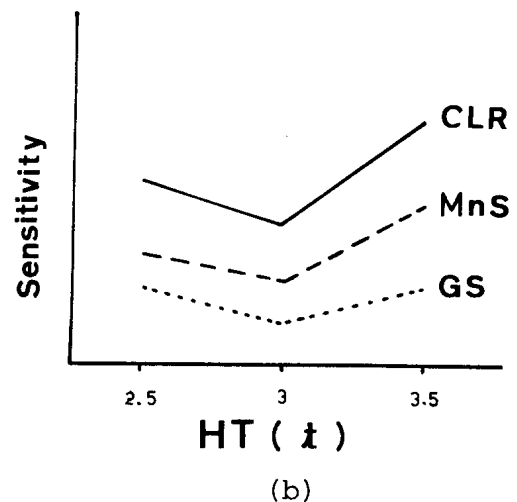
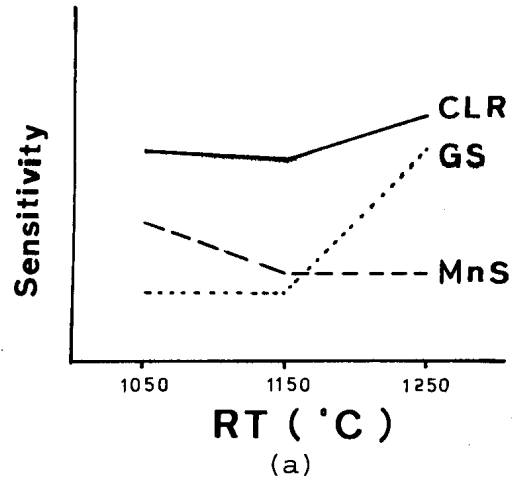


圖 12 (a)再加熱溫度，(b)中斷厚度，(c)完軋溫度對鋼材HIC敏感度影響示意圖

Fig. 12 Schematic diagrams of effects of (a) reheating temperature, (b) holding thickness and (c) finishing rolling temperature on HIC sensitivity of a steel

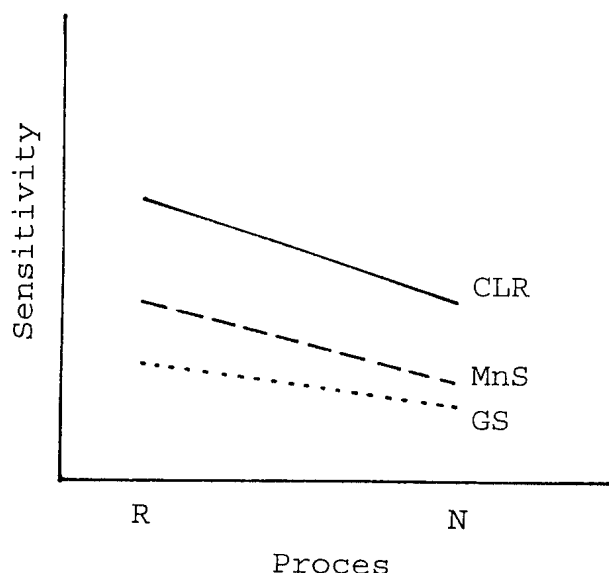


圖13 正常軋延及正常化熱處理對鋼材HIC敏感度影響示意圖

Fig. 13 Schematic diagrams of effects of normal rolling and normalization on HIC sensitivity of a steel

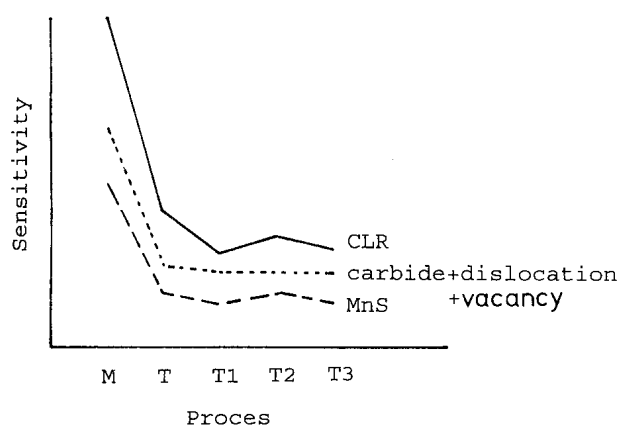


圖14 正常軋延後水淬及不同回火溫度對鋼材HIC敏感度影響示意圖

Fig. 14 Schematic diagrams of effects of water quench after normal rolling and that followed by different temper temperatures on HIC sensitivity of a steel

抵抗能力有促進之功效。對於肥粒鐵晶粒大小之變化，控制軋延之晶粒較細，正常軋延及經正常化熱處理之晶粒較粗，此與控制軋延能避免沃斯田鐵在高溫發生再結晶，使得肥粒鐵變態時之成核位置及成核速率均提高有關^(15,16)。

在獲得軋延製程與介在物長寬比及晶粒大小之結果後，即利用此變化來解釋HIC敏感度機構。圖12是再加熱溫度、中斷厚度及完軋溫度對鋼材HIC敏感度之影響，當引進上述兩種參數恰可解釋CLR值之變化，故可知控制軋延參數之改變，會影響鋼材抗HIC性質，其原因與介在物形狀及晶粒大小變化有密切關連性。

正常軋延之R試片的CLR值為14.28%，經正常化熱處理後降為7.41%，若同樣以MnS介在物長寬比及晶粒大小兩參數來考慮，可得兩製程對鋼材CLR值影響示意圖如圖13。正常化熱處理可降低MnS介在物長寬比，並細化肥粒鐵晶粒，使得HIC起始位置減少，有利於鋼材抗氫脆性質。文獻中也證實正常化確有促進鋼材抗HIC之能力，但其主要推論為改善偏析帶，降低局部硬度，有助於減少HIC傳播路徑⁽¹⁷⁾。而此處之結果，則發現正常化熱處理也具有降低HIC起始源之效果。

圖14是正常軋延後水淬及不同回火溫度對鋼材HIC敏感度示意圖，發現水淬試片經回火後其CLR值大幅下降，可能之影響因素除了MnS介在物外，差排、空位、板條界面及碳化物之變化，均為重要參數。前置研究已證實上述參數均為HIC之起始源⁽⁹⁾，隨著回火熱處理溫度提高，其數量會逐漸減少或球化，故HIC性質會改善。

(二) 氫滲透試驗

圖15是A1(TCR)試片的氫滲透曲線，在第一次爬升曲線可看到電流密度會先經充氫一段時間後才有可讀值，此時間稱為突破障礙時間(Breakthrough time)。造成試片具有潛伏期之原因，是一開始擴散進入材料內部的氫原子，會被可逆或不可逆的捕集位置抓住，直到氫原子填滿大部份捕集區域後，才有機會離開材料內部而被偵測出訊號。因此，由突破障礙時間之長短，可初估材料內部捕集密度及氫擴散係數。接著電流

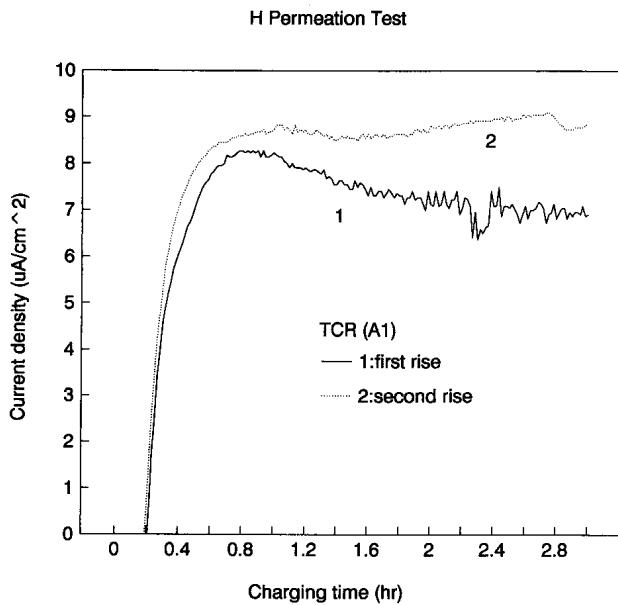


圖15 控制軋延製程試片之氫滲透曲線
Fig. 15 Hydrogen permeation curves of control rolling process of a steel

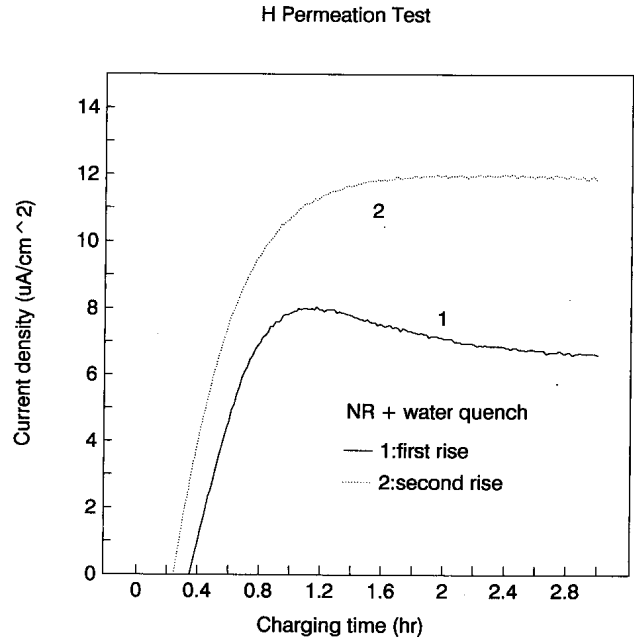


圖16 正常軋延後水淬製程試片之氫滲透曲線
Fig. 16 Hydrogen permeation curves of water quench after normal rolling process of a steel

密度會隨著充氫時間之增加而增加，其會達一最大電流密度($i_{\max}$)後再下降，直到穩定電流(i_{∞})為止。電流密度下降的原因係因充氫時間增加，材料內部會誘發不可逆氫捕集位置（如crack），減緩氫滲透速率，同時初始的試片表面也會受到溶液或操作條件污染，產生金屬表面阻擋效應，造成電流密度之下降^(18,19)。圖中第2次爬升曲線相較於第1次曲線，可發現潛伏期時間稍短，而 i_{∞} 值略大。究其原因，氫滲透試驗的第一次爬升曲線代表氫原子通過一個未曾充氫之試片，試片內部含有大量之可逆及不可逆氫捕集位置，陰極之氫原子要通過試片而到達陽極面必須克服捕集區之捕集消耗，所以潛伏時間較長，第2次以後之爬升曲線，僅含有少數不可逆及原先可逆之氫捕集位置，因而突破障礙之時間縮短，氫在材料內部之擴散係數增大，達到穩定電流所需之時間也減少^(20,21)。同時由第一次及第二次氫滲透曲線所夾面積之大小，也可估算不可逆氫捕集濃度之多寡⁽²²⁾。

圖16是正常軋延後水淬（M料）試片的氫滲透曲線，突破障礙時間明顯較TCR製程試片長，表示具有麻田散鐵等低溫相顯微組織之M料，擁有較多之不可逆氫捕集位置，此現象也可由第一次與第二次爬升曲線所夾面積較A1料大看出端倪。

針對四種典型製程（A1，R，M及T2料）試片所得之氫滲透曲線，求得各氫參數如表6。主要之計算方法如下：

以時間延遲(Time lag)法⁽³⁾計算有效氫擴散係數(Deff)， $Deff = L^2 / 6t_{lag}(\text{cm}^2/\text{sec})$ ，其中L = 試片厚度， t_{lag} 係電流密度達 $0.63i_{\infty}$ 之時間。飽和氫通量(J_{∞})、氫滲透速率(ψ)及氫捕集密度(N)則分別以 $J_{\infty} = i_{\infty} / nF$ (mole/cm²sec)、 $\psi = J_{\infty} \times L$ (mole/cmsec)及 $N = J_{\infty} \times L / 3Deff$ (mole/cm³)獲得計算值。

表6中，4種試片之Deff值約在 $1.32 \times 10^{-6} \sim 6.42 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 間，相較於文獻報導值 $4 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 間，略偏上限⁽²³⁾。造成

表 6 不同製程試片的各種氫參數與氫脆關係

Table 6 Relationship between hydrogen parameter and hydrogen embrittlement of different process specimens.

參 數	控制軋延	正常軋延	水淬	淬火後回火
$D_{eff} \times 10^6$ (I) (cm^2/sec)	6.34	1.81	1.37	4.4
$D_{eff} \times 10^6$ (II) (cm^2/sec)	6.01	6.42	1.32	3.83
$J \times L \times 10^{12}$ (I) ($mole/cm \times sec$)	14.32	16.14	8.88	11.57
$J \times L \times 10^{12}$ (II) ($mole/cm \times sec$)	18.36	14.82	15.98	17.17
$N \times 10^7$ (I) ($mole/cm^3$)	7.53	29.72	21.61	8.77
$N \times 10^7$ (II) ($mole/cm^3$)	10.18	7.69	40.35	14.94
HIC (BP, CLR)	0	0	31.58	0
HIC (NACE, CLR)	26.65	14.28	83.89	4.66
MnS aspect ratio	17.11	22.15	26.41	14.71

各種文獻數據變異甚大之原因包括：晶格內缺陷捕集量不同、表面反應控制、是否形成固定之格隙原子、形成分子於孔洞或空孔、計算方法不同、氫來源及含量不同與試片前處理方式不同等^(23,24)。若比較各別 D_{eff} 值差異，最小值為M料，經650°C回火之T2料居中，而A1及R試片之 D_{eff} 最大，究其主要原因，可能因低溫變態組織生成，不易氫在鋼材內部擴散，使得M料之 D_{eff} 大幅減少，此趨勢在第2次爬升曲線所計算之數據可明顯看出。

ψ 值之大小，在第一次爬升曲線所計算之數據中，以M料最小，此結果和Riecke研究相同⁽²⁵⁾，而第二次爬升曲線所計算之 ψ 值，則4種試片差異不大，造成此種變化，相信與氫捕集位置增減有關。

綜合 ψ 值及 D_{eff} 可計算出N值，氫捕集密度以M料較大，T2、A1及R料較小，此證實麻田散鐵組織具有較多的氫捕集位置。值得注意的是R料及M料經第一次及第二次試驗，所得之N值變化有所不同，R料第一次試驗之N值為 29.72×10^{-7} ($mole/cm^3$)，第二次試驗N值即降為 7.69×10^{-7} ($mole/cm^3$)；反之，M料第一次試驗之N值為 21.61×10^{-7} ($mole/cm^3$)，第二次試驗卻

增加至 40.35×10^{-7} ($mole/cm^3$)。造成兩者差異之原因，R料試片一開始存在許多可逆及不可逆氫捕集位置，經第一次試驗後，許多不可逆捕集位置已遭氫填滿，且因不再大幅產生新的捕集區，使得 D_{eff} 增加，而N值下降。另一方面，M料隨著充氫次數增加，非但不會減少N值，反而因氫原子存在而誘發更多之捕集位置（例如Crack），使得N值持續增加，此也導致氫脆發生之嚴重性。

(三)軋鋼製程及熱處理與HIC相關性

從浸泡試驗結果知道，CLR值大小之排列順序為QHT（550°C以上回火）<N（正常化）<R（正常軋延）<QLT（450°C以下回火）<TCR（控制軋延）<M（正常軋延後水淬），若將此數據配合介在物形態及各種氫參數，可對製程與氫脆關係更進一步瞭解（表6）。從表中可知M試片之CLR值最高（83.89%），相對其氫捕集密度及MnS介在物長寬比也最大。若要提高鋼材抗HIC能力，則可由降低N值及MnS長寬比著手，才能有效減少HIC之起始位置，例如加鈣處理，即可同時達到此種功效。

四、結 論

1. 在BP溶液中，所有試片以正常軋延後水淬之M料具有最高CLR值（31.58%），其餘試片CLR值皆為零，顯示加銅鋼在BP溶液中有極佳之抗HIC性質，但當材料顯微組織均為麻田散鐵時，仍有發生HIC之機會。
2. 在NACE溶液中，隨著再加熱溫度升高，CLR值有增加之趨勢；中斷軋延厚度，以3t holding之CLR值最低；而完軋溫度之影響，以770°C完軋能得到最低之CLR值。且三個製程參數中，以中斷軋延厚度之影響最大，變異性也最嚴重。解釋機構可以MnS介在物長寬比及肥粒鐵晶粒大小之變化，導致HIC起始位置的增減來說明。
3. 淬火試片經回火後，可大幅降低其CLR值，可能之原因與MnS介在物長寬比減小、差排及空孔密度降低、碳化物球化等變化有關。
4. 在所有製程中，抗HIC能力之排列順序為QHT（550°C以上回火）>N（正常化）>R（正常軋延）>QLT（450°C以下回火）>TCR（控制軋延）>M（正常軋延後水淬），造成彼此差異之主要原因與HIC之起始位置多寡有關。
5. 由氫擴散係數、氫滲透速率及氫捕集密度之大小可初判鋼材對HIC之敏感程度，配合MnS介在物長寬比，可預測氫脆發生之機會。

誌 謝

作者感謝吳進福及許瑞民君在氫脆試驗之執行，另外，李繼淵君於SEM操作上之協助，也一併致謝。

參考文獻

1. Y. Nakai, H. Kurahashi, T. EMI, and O. Haida, Transactions ISIJ, 19(1979)401.
2. A. Ikeda and M. Kowka, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production---A Complication of Classic Papers, NACE, 1981.
3. A. Ikeda, Sumitomo Search, 48(1992)10.
4. NACE standard, NACE TM-02-84.
5. M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc., A270(1962)90.
6. H. Inagaki, M. Tanimura, I. Matsushima, T. Nishimura, Transactions ISIJ, 18(1978)149.
7. H.Y. Liou, R.I. Shieh, F.I. Wei, and S.C. Wang, Corrosion, 49, 5(1993)389.
8. S. Okaguchi, T. Kushida, Y. Fufada, and S. Tawaka, The Sumitomo Search, 43(1990)25.
9. 劉宏義、王錫欽、謝榮淵，中鋼研究報告，PJ-82-001，1994。
10. H.Y. Liou, C.M. Liao, and S.C. Wang, China Steel Technical Report, 6(1992)30.
11. H.Y. Liou, S.C. Wang, and R.I. Shieh, Corrosion '94, Paper No.224.
12. T. Alp, B. Dogan, and T.J. Davis, Journal of Materials Science, (1987)2105.
13. T. Asaoka, "Metal-Hydrogen System", ed. by T. N. Veeiroglo, Pergamon Press, (1982)197.
14. ASTM standard, ASTM E562-83.
15. A. Sandberg and W. Roberts, "Thermomechanical Process of Microalloyed Austenite", Pittsburgh, (1982)405.
16. R.K. Amine and F.B. Pickering, *ibid*, (1982)377.
17. T. Taira, Y. Kobayashi, K. Matsumoto, and K. Tsukada, Corrosion, 40, 9(1984)478.
18. S.P. Hsu, S.Y. Tsai, and J.C. Oung, MRL Bull. Res. Dev., 4, 2(1990)67.
19. P. Bruzzoni and R. Garavaglia, Corrosion Science, 33, 11(1992)1797.
20. G.M. Pressouyre, Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1977.
21. S.L.I. Chan, H.L. Lee, and J.R. Yang, Metallurgical Transactions A, 22A, November(1991)2579.
22. A.J. Kumnick and H.H. Johnson, *ibid*, 5(1974)1199.
23. J. Volkl and G. Alefeld, "Diffusion in Solids, Recent Developments", ed. by R.S. Nowich and J.J. Burton, Academic Press, 1975.
24. M. Surkein and R. Heidershach, "Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals", ed. by N.F. Fiore and B.J. Berkowitz,

AIME,(1981)119.

25. E. Riecke, F. Schambil, and Bonneukamp,

“Hydrogen Effects in Metals”, Conference Proceeding, AIME, (1981)97.