

軋延製程及合金元素添加對鋼材及其銲件在含 氫環境下機械性質之影響

林岳正 * 王星豪 * 陳立業 **

The Influence of Rolling Process and alloy Addition on Mechanical Properties of Steel and Weldments in Hydrogen Environment

Y. J. Lin, S. H. Wang*, S. L. I. Chan***

摘 要

本研究針對相同成分不同軋延製程鋼材（傳統軋延製程 SM490C 與熱機軋延加速冷卻 (TMCP)製程 EH36）及銲件，探索微觀組織型態改變對鋼材在氫環境下的機械性能影響。另外對以相同 TMCP 製程而有無微合金添加之鋼材（TMCP EH36 與 TMCP API 5L X65）及銲件，探索微合金對鋼材在氫環境下機械性能之作用。結果發現控制軋延加速冷卻製程的細化等軸晶粒，除提高材料延性外，在不同充氫濃度下，API 5L X65 平行軋延方向除外，三種材料母材的強度不受充氫所影響，而且強度大小依次為 API 5L X65 最優、EH36 次之、SM490C 為後。三種材料銲件其強度亦依次為 API 5L X65 最優、EH36 次之、SM490C 為後。氫環境對延性的影響極為明顯，母材及銲件均隨著充氫電流密度增加，伸長量和斷面縮率都相對降低。在未充氫前，EH36 與 SM490C 母材及銲件的延性優於 API 5L X65，但充氫後 API 5L X65 母材及銲件反而表現出較優異的抗氫脆能力，EH36 次之，SM490C 較差。在相同成分不同軋延製程下，微觀組織型態不同，導致帶狀組織之傳統控制軋延 SM490C 鋼沿厚度方向的氫擴散速率小於隨機均勻分佈微觀組織之 TMCP 製程 EH36 鋼。然而在相同 TMCP 製程，有無添加微合金的條件下，含有 Nb、V、Cu、Al、Ni 等微合金之 API 5L X65 鋼，其氫擴散速率與滲透速率都比未添加合金之 EH36 鋼小。其原因可能是 API 5L X65 中含有 Cu 合金，易在鋼鐵表面生成氧化銅，有遲緩氫滲透的效果。

關鍵詞：TMCP、氫脆、電化學充氫、微觀組織、氫滲透。

ABSTRACT

The purpose of this study focuses on two aspects of hydrogen embrittlement of steels: (1) the effect of microstructural morphology on the hydrogen embrittlement susceptibility of steels produced by different processes; (2) the effect of microalloying addition on the tensile property of steels in the hydrogen environment under the same thermo-mechanical control rolling pro-

* 國立台灣海洋大學機械與輪機工程研究所

National Taiwan Ocean University Department of Mechanical and Marine Engineering

** 國立台灣大學材料科學與工程學研究所

National Taiwan University Institute of Materials Science and Engineering

cessing (TMCP) with accelerated cooling. The results show that the ultimate tensile strength and yield strength of the base metals and weldments of all three steels (TMCP API 5L X65, TMCP EH36, and SM490C) are independent of increasing hydrogen-charging current density. The superior strength and ductility of TMCP API 5L X65 after hydrogen charging can be attributed to the solid solution strengthening and fine precipitates superimposed on the equiaxed refined grains. The relative hard band structures in SM490C steel and weldment are the major cause that renders the lower ultimate tensile strength and elongation inevitable. Under the same composition, the hydrogen diffusivity along the through-surface direction in a banded structure of SM490C steel shows a lower value than that in the equiaxed grain EH36 steel. Whereas, the hydrogen diffusivity and hydrogen permeability of microalloyed (Nb, V, Cu, Al, Ni) API 5L X65 steel are lower than that of EH36 steel with no alloying. The reason could be that the API 5L X65 steel formed a protective film enriched Cu arrests hydrogen diffusion.

Key words: TMCP, hydrogen embrittlement, electrolytic hydrogen charging, microstructure, hydrogen permeation.

一、前言

氫對工程材料所造成的破壞，每年都在工業上引起巨大損失，諸如船運、石化、電鍍、核能發電、航空及鋼鐵工業等，都有氫損傷的問題。一般在石油及天然氣中，均含有不同濃度的硫化氫 (H_2S)，當其與 H_2O 、 CO_2 、或 SO_2 等混合後，形成酸氣(Sour Gas)，會與鋼鐵表面反應生成硫化物，造成嚴重的腐蝕⁽¹⁾；另外與鋼鐵反應所生成的氫原子進入材料內部後，亦會造成材料的破壞。在室溫下，氫的侵入會造成材料的延性降低，甚至產生泡腫(Blistering)及氫致裂紋(Hydrogen Induced Cracking, HIC)等永久破壞，這些現象稱為氫脆(Hydrogen Embrittlement, HE)⁽²⁾。

石化工業儲存槽、壓力容器及輸油管等結構，都是經由銲接結合而成，在石油或天然氣的運輸過程中，管壁會受到圓周方向的應力，另外在銲接的部份也會有殘留應力。加上由酸氣造成表面形成硫化鐵，反應過程所產生的氫原子擴散進入材料內部後，造成銲件的應力腐蝕破壞。而引起破裂的型態常見的有兩種：硫化物應力腐蝕裂紋(Sulfide Stress Corrosion Cracking, SSCC)與氫誘發

裂紋(Hydrogen Induced Cracking, HIC)^(2,3)。

本研究係針對(1)成分相同，但不同軋延製程鋼種（例如：SM490C vs. TMCP EH36）與(2)相同軋延製程，有無微合金添加之鋼種（例如：TMCP EH36 vs. TMCP API 5L X65）兩大方向，探討個別母材與銲件在氫環境下之機械行為。

二、實驗方法

2.1 材料之選用與銲接方式

本實驗採用之三種鋼料分別為傳統控制熱軋製程之 SM490C 與控制軋延加速冷卻處理(Thermo-Mechanical Control Rolling Processing, TMCP)之 TMCP EH36 及 TMCP API 5L X65 作為銲接基材，其化學成分列於表 1。低氫系列 E7018 銲條個別用於不含微合金添加之 SM490C、TMCP EH36 鋼板接合用填充金屬；纖維系 E7010-A1 銲條則用於 TMCP API 5L X65 鋼板接合用填充料。表 2(a)為銲條之規格成分，表 2(b)為其銲道金屬之規格機械性質。銲接前銲條須經一小時、200°C 烘烤。銲接開槽係採單邊 25° 之斜槽，根部間隙 10mm（圖 1），並以 SMAW 手工電銲進行十四道次的對接銲。銲

表 1 實驗鋼材之化學成分分析表(wt %)

Table 1. The chemical composition of experimental steels (wt %)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Nb	V	Cr	Al	Ceq	Pcm
SM490C	Bal.	0.13	0.51	1.68	0.02	0.01	-0.03	-	-0.03	-0.418	0.230		
EH36	Bal.	0.13	0.51	1.72	0.02	0.01	-0.03	-	-0.03	-0.425	0.235		
X65	Bal.	0.1	0.25	1.49	0.014	0.001	0.25	0.14	0.024	0.05	-0.042	0.380	0.200

$$Ceq = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Ni + Cu}{15} + \frac{Cr + Mo + V}{5}$$

$$Pcm = C + \frac{Si}{30} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + \frac{Mn + Cu + Cr}{20} + 5B$$

表 2 (a)銲接填充金屬之化學成分分析表(wt %)，(b)銲接填充金屬之機械性質
Table 2. (a) Chemical composition (wt%), and (b) mechanical properties of the filler metal

	C	Mn	Si	P	S	Mo
E7018	0.080	0.78	0.54	0.012	0.013	0.56
E7010	0.090	0.57	0.20	0.014	0.011	0.52

(a)

	Yield Strength (N/mm ²)	U. T. S. (N/mm ²)	Elongation %
E7018	490	573	31.0
E7010	480	568	27.8

(b)

接條件為電流 120 A、電壓 25 V，銲接速度 130mm/min，所得之平均單道入熱量為 1.4kJ/mm，銲接後置於室溫中空冷。

2.2 試片取樣與外觀

母材及銲件之拉伸圓棒試片規格採 ASTM-E8 規範，標距為 25.4mm 及平行部直徑為 6.3mm。母材試件取樣位置，分別取自平行及垂直軋延方向製作（如圖 1），銲件試片則取自橫跨銲道，為防止加工缺陷，所有試棒標距內均研磨拋光至 #1200 Grid（圖 1）。

2.3 充氫拉伸試驗

充氫設備如圖 2 所示，陰極為待充氫試片，陽極為 Ti 金屬網。充氫前先將試片研磨至 #1200

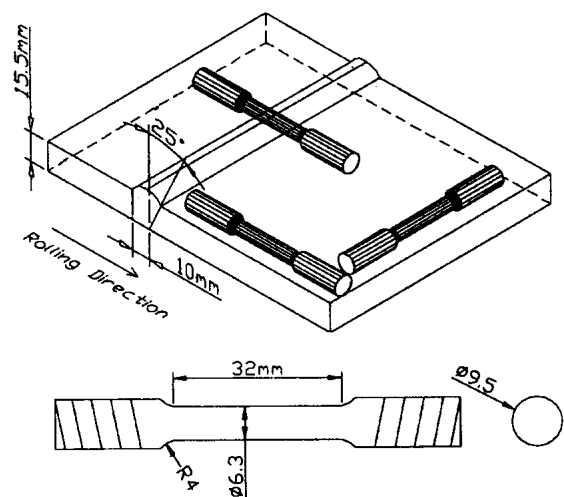


圖 1 拉伸試片之取樣位置與外型。

Fig. 1 Sampling method of the test specimens and specification.

Grid，並利用超音波洗淨器以丙酮洗淨，在中央 25.4mm 之平行部（標距）以外的部份以防酸膠帶

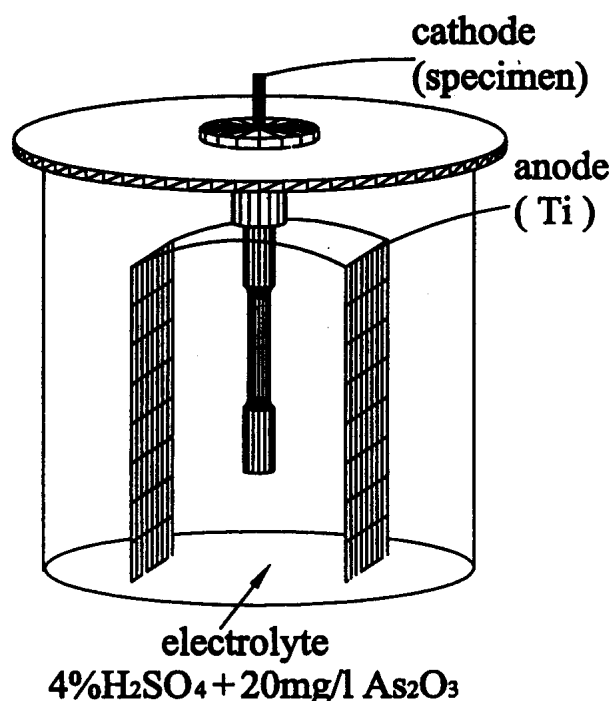


圖 2 電化學充氫設備裝置圖。

Fig. 2 Schematic diagram of electrochemical hydrogen charging equipment.

密包後，進行電化學陰極靜態充氫。充氫電解液為 4% H_2SO_4 和 20mg/l As_2O_3 混合而成，利用電源供應器控制充氫電流密度分別為 20、40、60 mA/cm^2 ，充氫時間為 2 小時。充氫後立即浸以飽和 CuSO_4 溶液進行無電鍍銅 25sec，確保氫不致於逸出。低溫拉伸設備採用高鐵公司之拉伸試驗機，以 1mm/min（應變速率 6.56×10^{-4} 1/sec）的拉伸速率進行定速率拉伸試驗。試片斷面以 SEM 觀察其破斷面，分析韌窩與脆斷面之比例及斷面內之析出物。

2.4 氫原子滲透實驗

將材料加工至長 15mm、寬 40mm、厚度為 1.0mm 之試片。試片取樣位置如圖 3 所示，分別取 L、T、SS 表面、MS 厚度中央。將試片兩面利用 SiC 水磨砂紙研磨至 #800 號後，放入丙酮中以超音波振盪五分鐘，取出試片以去離子水沖洗乾

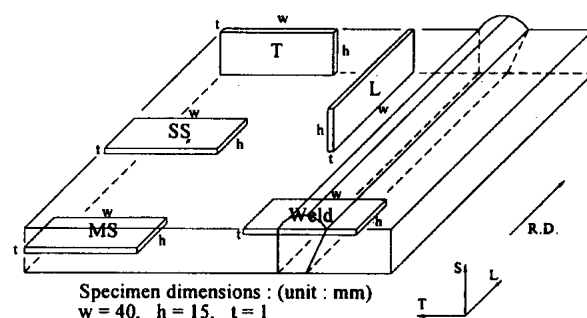


圖 3 氫滲透試片取樣位置圖。

Fig. 3 Sampling method of hydrogen permeation test specimens and specification.

淨後，利用暖風機將試片烘乾，使試片完全乾燥。緊接著，在試片其中一面鍍上厚 2000Å 鎳，作為氫滲透實驗中的陽極，其目的在降低實驗時，陽極的基礎電流(Background Current)，並防止試片表面氧化。試片另一面（陰極面）則為裸露的材料表面。

本實驗所採用的電化學氫滲透法是根據 McCright 所發展之實驗技術而來。實驗裝置是由兩個電解槽、參考電極（飽和甘汞電極）、輔助電極(Pt)、恒電位電流儀及介於兩電解槽間之試片所構成。如圖 4 所示。試片的陽極面為鍍鎳面，陰極面則為裸露的金屬表面。使用 3M 公司之防酸鹼膠帶將試片完全包覆，僅在試片的陰、陽極面的相對位置上各暴露 1cm^2 ，作為控制面積之用。將試片置於兩電解槽間，以矽膠、橡膠 O 環(O ring)及夾子將之密合固定。試片陰極側電解槽內之電解液剛開始為 0.1N NaOH 溶液，將它與恒電流儀連接，並施予 10mA 的恒定電流充氫，使得試片的左側表面產生氫氣，同時成為氫之進入面(Entry Side)，亦即試片的陰極面(Cathodic Side)。當記錄器上之電流達穩定狀態後，在試片陰極側之電解槽中再加入 1g/l 之 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，作為陰極促進劑，其目的在模擬試片在含硫之水溶液環境下，受氫滲透的影響。試片陽極側(Anodic Side)電解槽內之電解液則保持 0.1N NaOH 溶液，外接恒電位

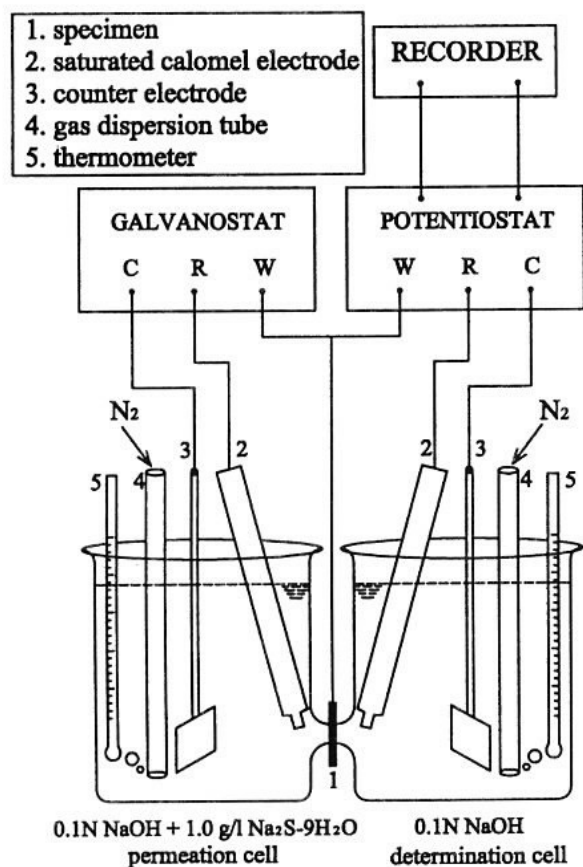


圖4 電化學氫滲透實驗裝置圖。

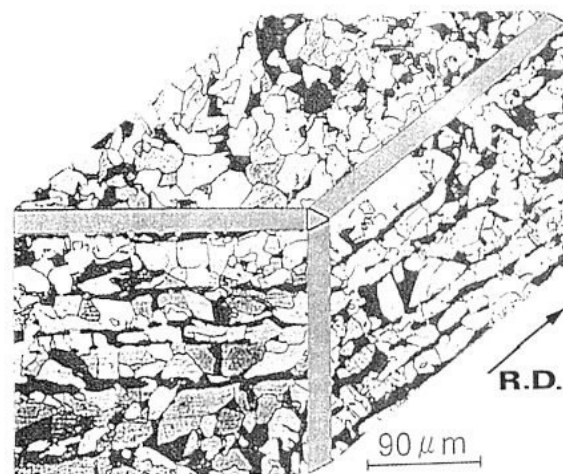
Fig. 4 Schematic diagram of electrochemical hydrogen permeation equipment.

儀(Potentiostat)並施加 250mV 的恒電位。試片之陽極側這一面為氫之釋出面，當氫一離開試片表面即瞬間極化，經由紀錄器將陽極極化電流的變化紀錄下來，以便求得其擴散速率及滲透速率之值。兩電解槽內皆充氮氣以除溶氧，待陽極基礎電流降至 $0.1\mu A$ 以下方可開始進行此實驗。

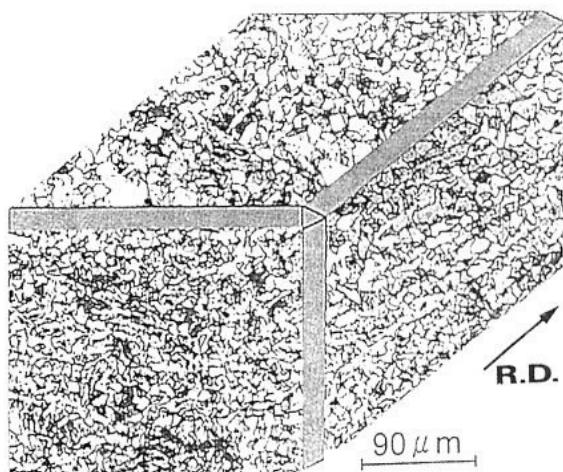
三、結果與討論

3.1 成分及微觀組織分析

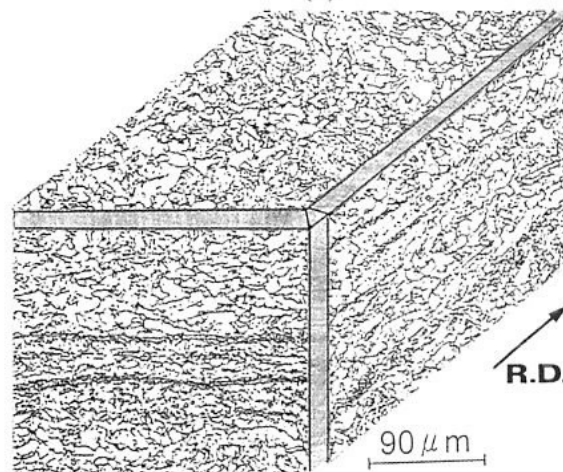
圖 5 (a)、5 (b) 和 5 (c) 分別代表傳統熱軋 SM490C 及 TMCP 製程 EH36、API 5L X65 之金相微觀組織圖。由圖可知 SM490C 具有控制軋延帶狀組織，EH36 則不具帶狀組織，而 API 5L X65



(a)



(b)



(c)

圖 5 (a) SM490C，(b)EH36，(c) API 5L X65 之母材金相微觀組織圖。

Fig. 5. The optical metallographs of (a) SM490C, (b) EH36, (c) API 5L X65.

也僅在鋼板厚度中央留有帶狀組織，也就是說經過加速冷卻處理的鋼板其帶狀組織大部份會被打散。由圖亦顯示 SM490C 在垂直及平行軋延方向的晶粒大小差異比 TMCP 製程者大；TMCP 製程鋼材在平行軋延和垂直軋延方向的肥粒鐵晶粒大小約為 15~20 μm ；而 SM490C 在垂直軋延方向約為 35~40 μm ，而平行軋延方向則比垂直方向略大些，其長細比(Aspect Ratio)約為 3。因此可預期傳統軋延製程 SM490C 具有方向性，故在垂直與平行軋延方向的機械性能差異要比控制軋延加速冷卻製程 (TMCP EH36 及 API 5L X65) 具有等向性之鋼材來得大。

含有微合金的 API 5L X65 鋼，Nb、V 添加在加速冷卻過程中可產生較高的析出強化和晶粒細化作用^(4,6)，對於提高鋼材的強度與韌度有極大的貢獻；而 Cu 的添加對於鋼材的耐候性、抗氫引裂(HIC)性、耐蝕性有極大的功效⁽⁷⁾，使 API 5L X65 鋼能適用於特殊的環境中。Cu 元素在鋼鐵中主要扮演析出強化(Precipitation Strengthening)的角色，雖然在沃斯田鐵化溫度時，Cu 最多可以固溶於在鋼鐵中 3%，但是在室溫下 Cu 固溶於在鋼鐵中的量則非常有限⁽⁸⁾。這些細小的 Cu 析出物通常以 ϵ -copper 的形式⁽⁹⁾，與肥粒鐵基地作整合析出(Coherent Precipitation)，這些析出物會阻擾差排的移動而使鋼鐵降伏強度提高⁽⁸⁾。其實 Nb、V 在鋼鐵中也扮演著跟 Cu 相似的角色，只是 Nb、V 係以碳氮化合物 (Nb(CN)、V₄C₃) 的形式析出於晶界上，可以有效的抑制沃斯田鐵晶粒的成長，即使添加的量不多，仍然可以達到晶粒細化的效果⁽⁸⁾。但為了避免加 Cu 造成鋼材於軋延時的熱脆性，在合金的設計上通常會加入適量的 Ni 來改善⁽¹⁰⁾，因為 Cu 會提高鋼鐵的衝擊轉換溫度(Impact-transition Temperature, ITT)，而相反的 Ni 卻有使衝擊轉換溫度下降的特性，因此添加相當數量的 Ni 來抵銷 Cu 所造成的脆性影響，並且也可以固溶

強化與晶粒細化的效果提高鋼鐵強度⁽⁸⁾。Al 具有除氧的作用⁽¹⁰⁾，但若添加過量會使除氧過度，導致 S 在鋼材中的溶解量提高，造成長條狀的 MnS 介在物增多且變得更狹長，對鋼材不利。由此可知這些微合金都有其貢獻，也因為鋼材 C 含量的減少，提高了這些微合金的添加裕度⁽¹¹⁾，不僅提高強度、韌度、耐蝕性，也無害其可銲接性。

由顯微觀察可以看出傳統軋延空冷的 SM490C 鋼板組織中，其第二相波來鐵組織沿著軋延方向呈帶狀分佈，且肥粒鐵晶粒較大；然而完軋之後經加速冷卻處理的 TMCP 鋼板，波來鐵帶狀組織被打散而均勻分佈，且肥粒鐵晶粒較小，如此可改善材料性質方向性的差異。利用電子顯微鏡觀察，可發現經加速冷卻處理，第二相組織的型態亦由傳統的波來鐵變成退化型波來鐵，此對材料抗拉強度的提昇有明顯的作用。因此利用線上加速冷卻系統來提高鋼板的冷卻速率，使其只需添加較低的碳當量及合金含量，便可得到強度等級高的優異鋼料。其中加速冷卻之效果使得 γ - α 的 A_{r3} 變態溫度下降，加速肥粒鐵孕核速率、而降低成長速率，達到晶粒細化的效果，此舉不僅提高強度，也提高了韌度。在第二相組織強化上，加速冷卻處理，可生成波來鐵、變韌鐵和麻田散鐵的第二相組織，提高抗拉強度。而且在軋延完成後經線上加速冷卻處理，亦可打散因軋延而產生的帶狀析出物，可改善材料的方向性差異。在固溶強化方面，由於微量的碳可以固溶於肥粒鐵，但是從 Fe-C 平衡圖中可知，隨著溫度的下降，肥粒鐵中固溶的碳會因固溶限的減少慢慢排出，形成雪明碳鐵(Fe₃C)而減少。然而在加速冷卻製程下，碳將沒有的充分時間從肥粒鐵中擴散出來，而可以含有更多的碳固溶其中，達到固溶強化的效果。在析出強化機構上，由於微合金元素在肥粒鐵中的固溶度比在沃斯田鐵中低很多⁽¹²⁾，所以在 γ - α 的變態中，會以碳氮化合物析出而強化基

地，並且利用加速冷卻製程，降低肥粒鐵的變態溫度，同樣有使析出物細化的效果，由析出強化理論得知愈細的析出物，強化效果愈佳。

3.2 氫環境拉伸結果分析

由於 As_2O_3 有迫使分子斷鍵的特性，加入酸液中可抑制氫還原成氫氣(H_2)數量，使其增加氫質子或氫離子，在試片表面較易進入試片之中。氫在金屬中可以分子、原子、 H^+ 離子、 H^- 離子等多種型態存在和遷移⁽¹³⁾。文獻⁽¹⁴⁾指出，由於應力的驅動，氫原子擴散到加載的裂紋尖端聚集，與裂紋尖端的 Fe 原子鍵結，降低 Fe-Fe 間的鍵結力，使其由延性轉成脆性，造成裂縫成長。而擴散進入鋼鐵內的氫原子，則會進入及聚集於微觀組織缺陷處如空洞、差排等，稱為氫陷阱或補集位置，這些補集位置有可分為可逆補集位置(Reversible Trapping Sites)和不可逆補集位置(Irreversible Trapping Sites)⁽¹⁵⁾，前者因氫進入該位置的束縛能小而可以輕易離開，如低角度的晶界、差排等；後者因該位置束縛能大，使得氫不易離開而造成脆性破壞，此為裂縫產生之高敏感處，這些位置如高角度晶界、夾雜物等。在 API 5L X65 鋼中，主要為厚度中央富含 C、Mn 之帶狀析出物，這些析出物之長細比和數目，都會影響 HIC 的程度，如果長細比太大，則裂縫敏感度也會升高，容易產生階梯狀(Stepwise)的連鎖破裂。

3.2.1 比較成分相似而不同軋延製程之 SM490C 與 TMCP EH36

前述提到傳統熱軋 SM490C 呈現帶狀組織，控制軋延加速冷卻之 TMCP EH36 則呈現等軸晶組織。圖 6 分別為各母材及銲件在各種充氫條件下進行拉伸試驗之抗拉強度與降伏強度結果。在抗拉強度方面兩種鋼板母材皆不受充氫條件的影響(圖 6(a))，隨著電流密度的增加，EH36 與

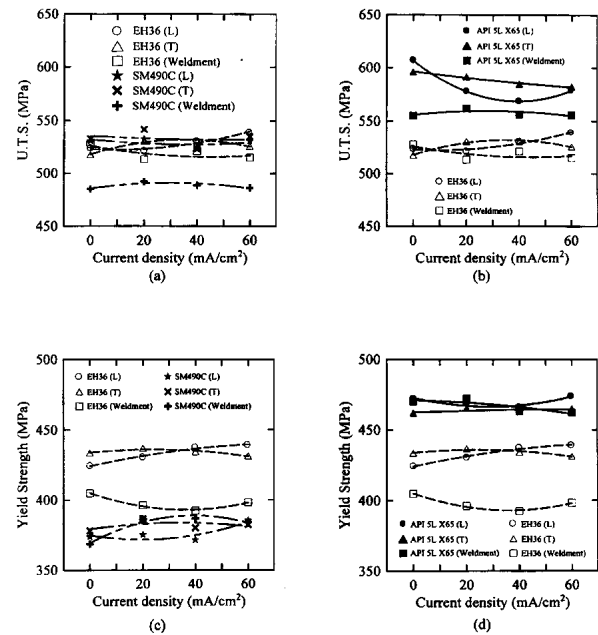


圖 6 SM490C 與 EH36 鋼板及銲件之(a)抗拉強度比較，(c)降伏強度比較；API 5L X65 與 EH36 鋼板及銲件之(b)抗拉強度比較，(d)降伏強度比較。

Fig. 6 The comparisons of (a) ultimate tensile strength and (c) yield strength between SM490C and EH36 steels and weldments; the comparisons of (b) Ultimate tensile strength and (d) yield strength between API 5L X65 and EH36 steels and weldments.

SM490C 母材的最大抗拉強度仍約略成一定值，兩者雖然微觀組織不同，但大約皆為 525MPa 上下，充氫前與充氫後強度差異不大且方向性二者都不明顯，此結果與一般文獻報導相同，即充氫後對抗拉強度影響不大，但對延性有較明顯的影響。充氫後延性降低之原因推測可能是頸縮(Necking)時誘發之三軸拉伸應力，發生氫脆現象，促使斷裂提前發生。銲接後 EH36 與 SM490C 銲件之最大抗拉強度亦不隨充氫電流密度的增加而變化，此外 EH36 銲件比母材之抗拉強度略遜，但相差無幾；而 SM490C 鋼板在銲接後的最大抗拉強度卻遠低於母材，相差約 40MPa。比較表 2(b)與圖 6 (a)、(c)結果可知，EH36 與 SM490C 銲道金屬之最大抗拉強度與降伏強度皆比母材高，可以推測試片破斷位置應在母材或熱影響區(HAZ)。經觀察證

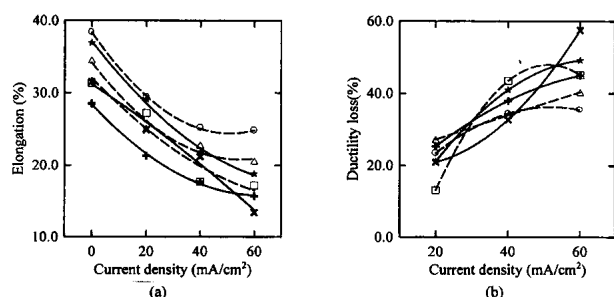


圖 7 EH36與SM490C母材及鉚件 (a)伸長量, (b)延性損失率之比較。

Fig. 7 The comparisons of (a) elongation and (b) ductility loss between EH36 and SM490C steels and weldments.

實 EH36 與 SM490C 試片破斷位置皆在熱影響區，導致兩者鉚件有較低之抗拉強度。

在降伏強度方面（圖 6(c)），兩種鋼板母材亦不受充氫條件的影響，隨著充氫電流密度的增加，EH36 與 SM490C 母材的降伏強度仍也略成一定值，軋延方向性之影響不很明顯。但 EH36 之降伏強度卻比 SM490C 高約 50MPa，應可歸因於前者具有晶粒細化且均勻的微觀組織對降伏強度的改善較有幫助。但 EH36 在經過鉚接後之鉚件其降伏強度卻比母材降低大約 30~40MPa，仍比 SM490C 佳，此降伏強度應代表其熱影響區之性質，隨著充氫量增加降伏強度成略微下降趨勢。同樣地 SM490C 鉚件之降伏強度僅略遜於母材。

在延性方面，氫環境的影響極為明顯，從圖 7 (a)可看出 EH36 與 SM490C 鋼板之母材和鉚件均隨著充氫電流密度的增加，伸長量相對的減少許多。而 EH36 不論母材或鉚件之伸長率都優於同方位之 SM490C。若將各充氫電流密度下伸長率與未充氫下伸長率之差對未充氫伸長率之比率稱為延性損失率(Percentage of Ductility Loss)。由（圖 7(b)）上可以看出 EH36 母材之延性損失率在電流密度 20 mA/cm² 時比 SM490C 大；但在電流密度 40 mA/cm² 以上時，EH36 逐漸表現出較優異的抗氫脆能力（圖 7(a)），延性損失在 60 mA/cm² 也遠低於 SM490C，尤其 SM490C 橫向延性損失率更高達約

60%。反觀 EH36 鉚件在電流密度 20 mA/cm² 時，其抗氫脆能力比母材優越（即延性損失率較低），但在更高電流密度時便又失去了優勢（圖 7(b)）。而 SM490C 鉚件表現則與 EH36 者相反，在高充氫電流密度時，表現則明顯優於母材，可能由於多次鉚接使次鉚道鉚接熱將前道次熱處理，使結晶粒度變細。綜合以上結果，就氫環境下之使用安全性而言，微觀組織型態不同，在氫環境下對降伏強度及延性伸長率有較明顯之影響，即 TMCP EH36 等軸細化晶粒比 SM490C 帶狀組織晶粒有較佳之滲氫後降伏強度及延性。滲氫後抗拉強度似乎與微觀組織型態無關。至於鉚件則受鉚接輸入熱影響，改變局部微觀組織，則情況較為複雜。

3.2.2 相同 TMCP 製程，比較有無微合金添加之 EH36 與 API 5L X65

由上述得知，不含 Cu、Nb、V、Al 等微合金成分之 EH36 鋼板母材抗拉強度不受充氫條件的影響，隨著電流密度的增加，最大抗拉強度約略為一定值(525MPa)；而含有銅、鎳、鉬、釩、鋁添加之 API 5L X65 鋼，由於微合金的析出強化、固溶強化等效果，抗拉強度比 EH36 高出 75MPa，其母材垂直軋延方向之抗拉強度亦不受充氫條件影響，當充氫電流密度增加時，最大抗拉強度仍約為 590MPa（圖 6(b)）。例外的是平行軋延方向母材之抗拉強度卻隨電流密度的增加而略呈下降趨勢，在電流密度 40mA/cm² 時約損失了 35MPa，即試片在未達頸縮強度時就受到氫脆的作用而提早斷裂，真正原因目前上不明瞭，有待探討。EH36 鉚件與 API 5L X65 鉚件之最大抗拉強度則與充氫電流密度的變化無關，兩者鉚件比均母材之抗拉強度遜色。比較表 2(b)與圖 6(b)、(d)結果可知，API 5L X65 所用之 E7010 鉚條鉚道金屬之最大抗拉強度與降伏強度皆比 API 5L X65 板材低，因此可以預測試片破斷位置應在鉚道。而

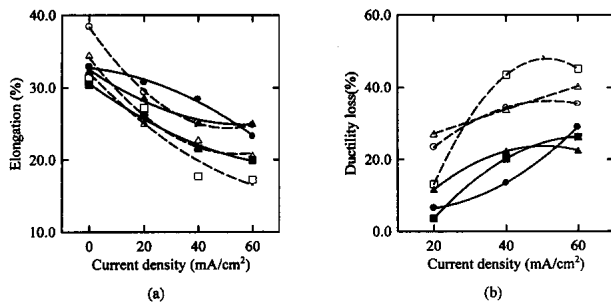


圖 8 API 5L X65 與 EH36 母材及銲件(a)伸長量, (b)延性損失率之比較。

Fig. 8 The comparisons of (a) elongation and (b) ductility loss between API 5L X65 and EH36 steels and weldments.

經觀察證實 API 5L X65 試片破斷位置確實是皆在銲道，其銲件最大抗拉強度 560MPa 約略等於銲道金屬之規格抗拉強度（表 2(b)為 568MPa）。

在降伏強度方面（圖 6(d)），兩種鋼板母材皆不受充氫條件的影響，隨著電流密度的增加，EH36 與 API 5L X65 母材的降伏強度也各略呈一定值。基於全方位之等軸晶粒，故方向性影響不明顯，但 API 5L X65 比 EH36 降伏强度高約 25MPa。EH36 銲件與 API 5L X65 銲件的降伏強度，對充氫條件的改變並不敏感。此外 API 5L X65 銲件降伏強度幾乎與母材相同，銲件與母材降伏強度的差異性比 EH36 小。從以上可看出 API 5L X65 其不同在充氫條件下之強度皆比未添加微合金之 EH36 佳，這應歸功於適當的微合金添加對抗拉及降伏強度提昇都有宏大的幫助。

在延性方面，圖 8(a)顯示 EH36 與 API 5L X65 鋼板之母材和銲件隨著充氫電流密度的增加，伸長量也相對的減少。在未充氫時 API 5L X65 母材或銲件之伸長量均不及 EH36 母材或銲件，但在經過電化學充氫之後，不論母材或銲件，API 5L X65 之伸長率都優於 EH36。圖 8(b)為 EH36 與 API 5L X65 之延性損失率比較，圖亦顯示 API 5L X65 之母材和銲件延性損失率遠遠低於 EH36，銲件延性損失率與充氫電流密度之趨勢（圖 8(b)）與

EH36 銲件相似，在電流密度 20 mA/cm² 時，兩者之銲件抗氫脆能力比母材優越（即延性損失率較低），但在更高電流密度時便又失去了優勢。雖然二者具有相似的等軸晶微觀組織，但添加微量 Nb、V 合金之 API 5L X65 由於析出物阻礙晶粒成長而具有比 EH36 較小之晶粒，而且適當 Cu 合金之 API 5L X65 鋼，由於富 Cu 氧化層可有效阻絕氫原子的滲透，其抗氫脆能力明顯優於不含 Cu 合金之 EH36 鋼，即使銲件也是如此。因此就氫環境使用安全性比較下，API 5L X65 之母材及銲件不論強度或抗氫脆性能均優於 EH36。

3.3 破斷面觀察分析

隨著充氫電流密度的增加，各鋼材試棒之破斷面收縮率皆變小，即頸縮現象愈不明顯，而且破斷面中準劈裂(Quasi-cleavage)面積也愈趨擴大。就抗氫脆最優異之 API 5L X65 母材破斷面觀察而言。未充氫時鋼材之破斷面斷口呈橢圓形，發生原因可能由於厚度中央局部存在帶狀組織，其平行或垂直帶狀組織之收縮差異所致，以 SEM 觀察斷裂面全是韌斷特徵之穴窩(Dimple)(圖 9(a))。X65 在充氫電流密度為 20mA/cm² 時已有劈裂現象，斷口也稍成橢圓形，中央並出現數道裂縫，且皆平行橢圓形長軸（圖 9(b)），裂縫周圍則包圍著脆性的準劈裂特徵。當充氫電流密度為 60mA/cm²，頸縮現象已不再存在，呈現大區域的準劈裂現象（圖 9(d)）。而銲件皆在銲道斷裂，其斷面並不似母材之橢圓形斷口，而呈現正圓形（圖 9(e)）。在頸縮區和斷面上都可明顯看到中心線上的脫層(Delaminations)裂縫，裂縫成長沿著被拉長的晶粒，平行於拉力負載方向。但這種裂縫被證實⁽¹⁶⁾，產生於頸縮期間，因此對於抗拉機械性質並無顯著的影響。中心線上脫層，起因於鋼板化學成分的微偏析(Micro-segregation)或析出，通常出現在連續鑄造鋼板(Continuous Cast Steel)和熱處

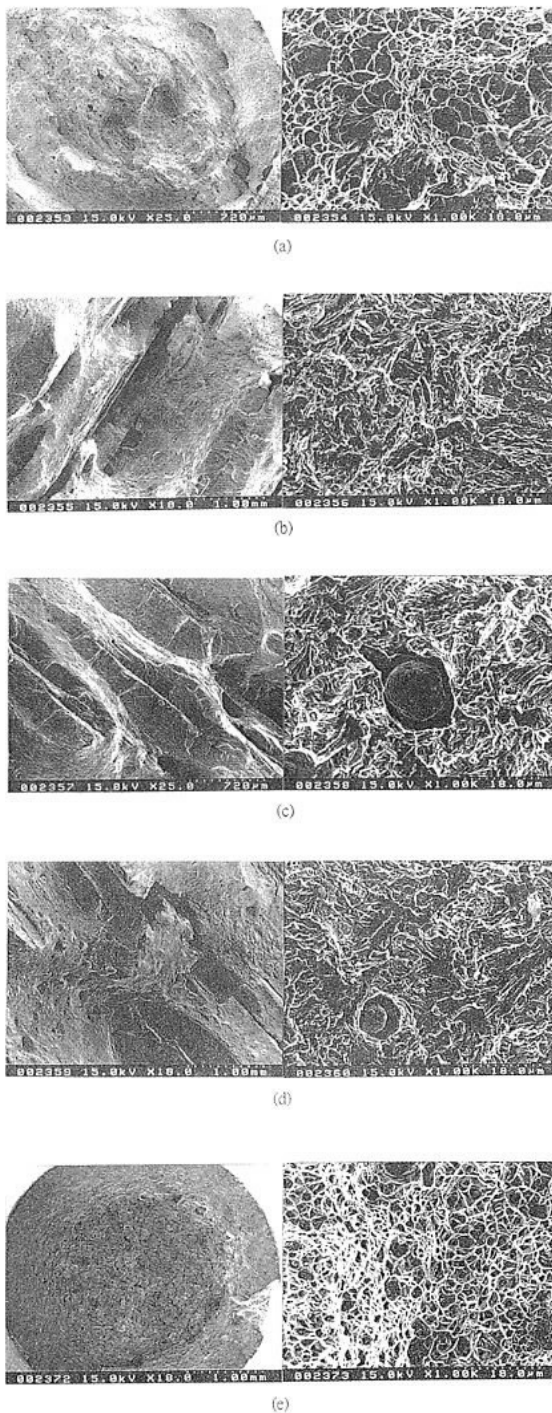


圖 9 API 5L X65 之斷裂面 (L 方向) SEM 觀察。(a) 未充氫，(b) 充氫電流密度：20mA/cm²，(c) 充氫電流密度：40mA/cm²，(d) 充氫電流密度：60mA/cm²，(e) 未充氫（銲件）。

Fig. 9 SEM fractographs for API 5L X65 (L). (a) Without hydrogen charging, (b) hydrogen charging current density: 20 mA/cm², (c) hydrogen charging current density: 40 mA/cm², (d) hydrogen charging current density: 60 mA/cm², (e) without hydrogen charging (weldment).

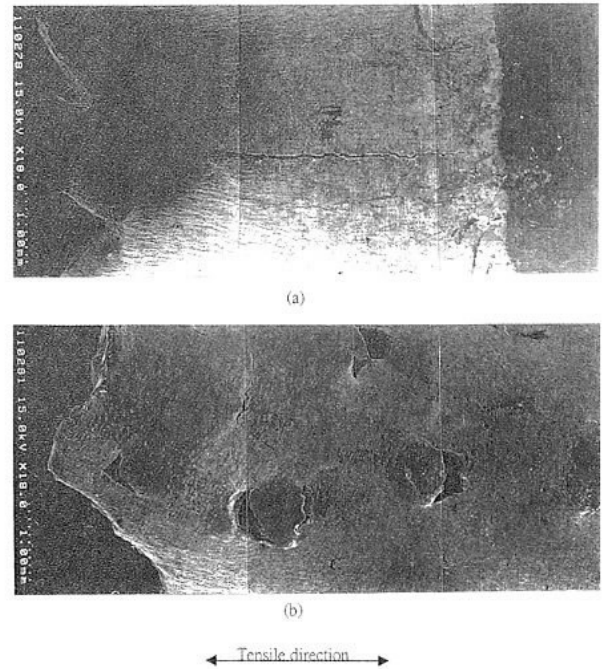


圖 10 API 5L X65 鋼在充氫電流密度 40mA/cm² 時，(a) 斷口附近呈現嚴重之階梯狀裂縫，(b) 垂直拉力方向之二次裂縫。

Fig. 10 Hydrogen charging current density 40mA/cm² for API 5L X65 steel, (a) stepwise cracking near the primary fracture surface was observed, (b) the secondary cracks perpendicular to tensile direction were observed on the side surface of specimen.

理鋼板中⁽¹⁷⁾。而這些析出的組織，便成了氫的補集位置(Trapping Sites)，使得鋼材內局部位置所提取(Trap)的氫，其濃度超過臨界濃度，使裂縫成長。周圍也伴隨著出現了上述的準劈裂特徵。

觀察 API 5L X65 鋼試棒側面，在電流密度 40 mA/cm² 以上時，斷口附近出現階梯狀裂縫 (Stepwise Cracking) (圖 10(a))。此為鋼板厚度中央高 C、Mn 帶狀析出物存在所造成之現象。在試片標距內，除了斷口外尚出現多道垂直拉力方向之二次裂縫 (圖 10(b))，顯示材料已相當脆化。

3.4 拉伸試驗結果綜合討論

綜合以上結果，氫環境下的拉伸強度方面，三種材料並不受充氫所影響，而 API 5L X65 平行軋延方向除外。TMCP 製程之鋼板，除不添加微合

金之 TMCP EH36 與傳統熱軋含帶狀組織之 SM490C 之抗拉強度較無區別外，不論在垂直或平行軋延方向的強度值都比 SM490C 來得高，其中又以 API 5L X65 強度最強。關於延性方面，氫環境的影響比較明顯，母材都隨著電流密度增加，伸長量相對減低，延性損失率增加。TMCP 製程鋼板在相同條件下不論在垂直或平行軋延方向，因為控制軋延加速冷卻的影響，鋼板晶粒不但等軸且較細緻原因所致，其延性都比 SM490C 來得高，大體上三種鋼板在平行方向上的性質都較垂直方向佳。有微合金添加之 API 5L X65 鋼經過線上加速冷卻系統，形成對微觀組織機構之晶粒細化、固溶強化、析出強化、差排強化和第二相組織強化等均有助益^(1,6)，促使其在銲接性及氫環境中使用之安全性都最為優異。不含微合金之 EH36 因缺乏 Nb、V、Cu、Ni 等合金固溶及析出強化等因素，雖經過 TMCP 製程，其微觀組織為細小等軸之肥粒鐵組織，波來鐵等析出物平均分佈在基體中，使其降伏強度與抗氫脆能力略優於 SM490C，但是仍比 API 5L X65 遜色。傳統熱軋延製程之 SM490C 微觀組織為大肥粒鐵晶粒和帶狀組織之混合，而這些相對於較基材硬度高的帶狀組織，且容易補集氫原子聚集，正是氫脆毒化的源頭。

文獻⁽¹⁾指出，HIC 的起始位置常發生在鋼板中心線位置上，歸因於 P、Mn 之類的偏析形成，這些硬度相對較高的鋼板中央帶狀組織係由對氫誘發裂紋(HIC)具有極高敏感度的狹長 MnS 和沈澱析出物(Nb(C,N))等組成。吾人在破斷面可以看到平行軋延方向的裂縫，這些裂縫係中間偏析的帶狀組織遭 H 污染後受力所造成。也有研究⁽¹⁸⁾提到，添加適量 Cu 之鋼材，在鋼鐵表面形成富銅的保護膜，具有阻擋氫原子擴散進鋼鐵內部或降低 FeS 對氫分子毒化之能力。本實驗充氫電解液中 pH 值約為 0，酸性極高。但含有 Cu 合金之 API 5L X65，

於充氫電流密度 20mA/cm² 以上的情況下，仍然展現較佳的抗氫脆能力，比相同製程和類似微觀組織的 EH36 優異。低碳含量對抗 HIC 能力也有助益⁽¹¹⁾。為降低 HAZ 之氫引裂敏感度，最典型的方式是降低 Ceq 和 Pcm 值^(1,11,19)，本實驗所用之鋼材均具有極低之 Ceq、Pcm 值，因此本實驗之鋼材即使不施以預熱和銲後熱處理(PWHT)，也無 HAZ 冷裂之虞。而且低的 Ceq 對於預防 HAZ 韌性惡化也有幫助。

3.5 氫原子滲透實驗結果

電化學氫滲透實驗中，在陰極側電解液先行採用 0.1N NaOH 溶液，待陽極側之氫滲透電流密度穩定之後，再加入 Na₂S · 9H₂O 為陰極促進劑(Promoter)。陰極促進劑的作用是使氫原子結合成氫分子的時間延長，及延遲(Delay)氫分子之形成，使得氫以原子狀態存在鋼鐵表面的時間變長，這有利於氫原子進入鋼材內部，用以模擬鋼材在濕式硫化氫環境中的氫滲透。實驗結果發現：在陰極側電解槽中加入 1.0 g/l 之陰極促進劑 Na₂S · 9H₂O 將提高鋼材之氫滲透量達數倍之多。其實除了硫化物以外，具有氫滲透促進劑的元素尚有週期表中包括：磷、砷、銻、鈦等 V-A 族及硫、硒、鉍等 VI-A 族與其化合物。以下即針對不同微觀組織(SM490C 與 API 5L X65)及相同 TMCP 製程不同微合金元素條件(EH36 與 API 5L X65)之氫滲透實驗結果做一探討。

圖 11 分別為 SM490C、EH36、API 5L X65 鋼板沿厚度方向上之氫滲透圖。由圖上發現，在加入陰極促進劑後，氫滲透電流密度在極短的時間內竄升數倍並趨於穩定。依此數據可分別計算得到不同鋼材及不同區域之有效氫擴散速率(D_{eff})、滲透速率(J_{∞L})及氫在鋼鐵中的視固溶量(C_{app})，整理於表 3 中。其中 API 5L X65 鋼所得到之結果與 M. A. Zampronio⁽²⁰⁻²²⁾等人實驗得到的結

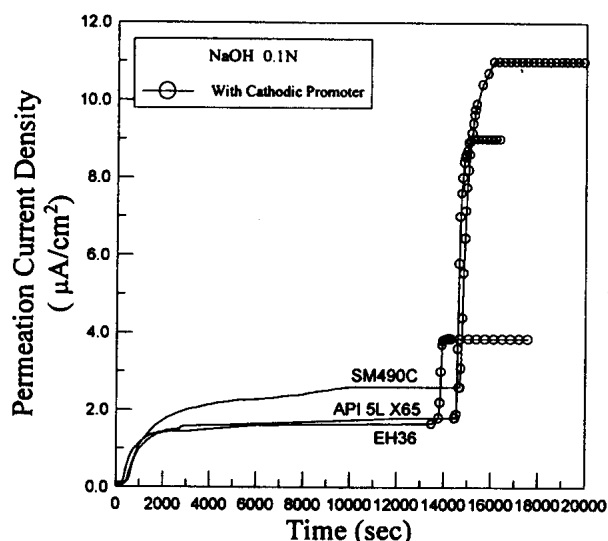


圖 11 分別為 SM490C、EH36、API 5L X65 鋼板沿厚度方向之氫滲透圖。

Fig. 11. The diagram of hydrogen permeation current density against permeation time along thickness direction for the SM490C, EH36 and API 5L X65 steels.

果相似（本實驗結果： $D_{\text{eff}}=1.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $J_{\infty}L=1.78 \times 10^{-10} \text{ mol H m}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $C_{\text{app}}=1.23 \text{ mol H m}^{-3}$ ；M. A. Zampronio 等人結果： $D_{\text{eff}}=1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $J_{\infty}L=1.9 \times 10^{-10} \text{ mol H m}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $C_{\text{app}}=1.3 \text{ mol H m}^{-3}$ ）。

結果顯示，在不同微觀組織中，傳統熱軋延 SM490C 鋼板 S 方向鋼片之有效擴散速率($0.84 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)，小於 API 5L X65 之 S 方向（SS、

SM）鋼片之有效擴散速率($1.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)。這是因為 SM490C 微觀組織呈肥粒鐵/波來鐵帶狀(Banded)分佈，而 TMCP 製程之 API 5L X65 微觀組織則呈現隨機均勻分佈之肥粒鐵與少量波來鐵組織。由 S.L.I. Chan^(23, 24)等人研究結果顯示：肥粒鐵/波來鐵隨機分佈之鋼材不論 S 方向或 L、T 方向之有效擴散速率皆高於肥粒鐵/波來鐵帶狀組織之鋼材 S 方向有效氫擴散速率，因為氫在滲透過程中受到層層的阻擾及氫原子被補集於碳化物析出位置（氫補集位置，Trapping Site）而降低氫的擴散速率。也因此 SM490C 鋼之視固溶量比 API 5L X65 鋼多一倍以上。

由表 3 比較相同 TMCP 製程不同微合金成分之 EH36 與 API 5L X65 有效擴散係數發現，EH36 之氫擴散速率與滲透速率皆比 API 5L X65 高出約一倍，究其可能 (一)API 5L X65 鋼添加了 Nb、V 等析出強化型微合金元素，這些元素與 C、N 等元素之親和力極強，容易生成碳氮化合物，常以 V_4C_3 、Nb(CN)等型態析出。此類碳化物在鋼材內部氫原子的擴散過程中扮演著阻擋或障礙物的角色⁽¹⁵⁾。(二)文獻^(25,26)亦報導，V、Ti、Nb、Ta、Zr、Y 等元素對氫有明顯的陷阱作用，導致表觀擴散係數(Apparent Diffusion Coefficient)降低。(三)若合金中含有銅(Cu)添加的高強度低合金鋼，會在

表 3 不同鋼材及不同區域之鋼片有效氫擴散速率(D_{eff})、滲透速率($J_{\infty}L$)及氫在鋼材中的視固溶量(C_{app})

Table 3. Measured hydrogen permeation parameters (D_{eff} , $J_{\infty}L$, C_{app}) for the different steels (X65, EH36, SM490C) and different regions

充氫材料	區域	$D_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{sec})$	$J_{\infty}L(\text{mol H m}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	$C_{\text{app}}(\text{mol H m}^{-3})$
API 5LX65	母材表面(SS)	1.45×10^{-10}	1.78×10^{-10}	1.23
API 5LX65	母材中央(SM)	1.46×10^{-10}	1.75×10^{-10}	1.23
API 5LX65	母材(L)	0.97×10^{-10}	1.30×10^{-10}	1.42
API 5LX65	母材(T)	1.10×10^{-10}	1.53×10^{-10}	1.39
EH36	母材(S)	2.15×10^{-10}	4.99×10^{-10}	2.32
EH36	鐸道	2.27×10^{-10}	9.46×10^{-10}	4.17
SM490C	母材(S)	0.84×10^{-10}	2.39×10^{-10}	2.84

鋼鐵表面生成氧化銅，對於氫滲透有遲緩的效果^(7,10)，因此爲了提昇 API 5L X65 油管鋼之抗氫脆性質而添加 0.25wt% 的 Cu 元素，EH36 鋼則否。比較 API 5L X65 鋼與 EH36 鋼之視固溶量 C_{app} 發現，添加 Cu、Nb、V 等合金雖然析出物較多，而導致較高氫陷阱密度之 API 5L X65 鋼，其視固溶量並沒有比 EH36 鋼高。由此可以推斷 Nb、V 等微合金在 API 5L X65 鋼鐵中僅僅扮演析出強化或在軋鋼過程中釘住晶界使晶粒細化等效果，而真正使 API 5L X65 鋼有效擴散速率較 EH36 低的原因應該是產生富銅氧化膜之 Cu 元素。因此添加 Cu 元素之 API 5L X65 鋼不僅具有低氫擴散速率、低氫視固溶量的極佳抗氫脆特性，且具有析出強化效果使抗拉強度、降伏強度提高等特性。

API 5L X65 在各個不同方位上，不論是有效擴散速率、滲透速率或視固溶量之數值皆極爲相近，這是因爲 API 5L X65 在經過 TMCP 加速冷卻製程後使材料微觀組織具等向性及質地均勻。

四、結論

1. 經過 TMCP 製程之 API 5L X65 與 EH36 鋼板肥粒鐵晶粒大小皆約爲 15~20 μm ，而傳統熱軋延之 SM490C 鋼板肥粒鐵晶粒長軸約 35~45 μm ，短軸約 15 μm ，其長細比爲 3，可見控制軋延加速冷卻製程的確能使晶粒細化。此舉提高鋼板強度，也改善了韌性與方向性。
2. 在充氫拉伸實驗時，三種材料的強度並不會受到充氫所影響，而且強度大小依次爲 API 5L X65>EH36>SM490C。銲件強度仍依次爲 API 5L X65>EH36>SM490C。氫環境對延性的影響比較顯著，母材及銲件隨著電流密度增加，伸長量和斷面縮率都相對的降低。
3. 就成份相似不同製程而言，控制軋延加速冷卻製程(TMCP)之等軸晶 EH36 比傳統控制軋延製程之帶狀組織 SM490C，具有較高之降伏強度；且

在延性方面，EH36 亦優於 SM490C。即使在不同氫濃度下，EH36 不論銲件或母材其抗氫脆能力仍優於 SM490C。

4. 就製程相同有無微合金添加而言，無論銲件或母材，添加多種微合金(Cu, Nb, V, Al, Ni)之控制軋延加速冷卻製程 API 5L X65 比未添加微合金之 EH36，具有極高之抗拉及降伏強度；雖然在未充氫前延性 EH36 優於 API 5L X65，但在充氫後 API 5L X65 之延性下降較緩，不同於 EH36 延性急速下降，故微合金添加有助於提昇鋼材之抗氫脆能力。
5. 微觀組織呈肥粒鐵 / 波來鐵帶狀(Banded)分佈之 SM490C，因爲氫在滲透過程中受到層帶的阻擾而降低氫的擴散速率。反觀，TMCP 製程之 API 5L X65 微觀組織呈現隨機均勻分佈之肥粒鐵與少量波來鐵等軸晶組織則無此氫滲透干擾。SM490C 鋼板 S 方向鋼片之有效擴散速率小於 API 5L X65 者，也因此 SM490C 鋼之視固溶量比 API 5L X65 鋼多一倍以上。
6. 相同 TMCP 製程不同微合金成分的條件下，EH36 之氫擴散速率與滲透速率皆比 API 5L X65 高，乃因 API 5L X65 鋼添加了 Nb、V 等析出強化型微合金元素，這些微合金常以碳氮化合物(V_4C_3 、Nb(CN))的型態析出。這些碳化物或元素不僅爲氫的陷阱，同時在鋼材內部氫原子的擴散過程中扮演著阻擋或障礙物的角色。而且添加銅(Cu)的 API 5L X65 鋼，易在鋼鐵表面生成氧化銅，對於氫滲透有遲緩的效果。

五、致謝

感謝國科會的經費資助(NSC87-2216-E-019-007)及中國鋼鐵公司提供鋼板，特此誌謝。感謝張碩哲先生提供部份結果，及海洋大學魯萬鈞學長於氫滲透實驗的協助，使得本工作得以完成，亦表謝忱。

六、參考文獻

1. S. Yoshimura, K. Amano, T. Uemura, H. Nishizaki, Y. Saito and M. Sekizawa, Kawasaki Steel Technical Report, 17 (1987) p. 48.
2. I.R. Harvey and J.G. Byrne, Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, 8B (1989) p. 1179.
3. A. Ikeda and M. Kowaka, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production -A Complication of Classic Papers, eds. R. N. Tuttle and R.D. Kane, NACE 1981.
4. S.S. Hansen, J.B.V. Sande and M. Cohen, Metallurgical Transactions A, 11(1980) p.387.
5. M.J. Luton, R. Dorvel, and R.A. Petkovic, Metallurgical Transactions A, 11 (1980) p. 411.
6. N.K. Ballinger & R.W.K. Honeycombe, Metallurgical Transactions A, 11 (1980) p. 421.
7. 劉宏義, 謝榮淵, 魏義豐, 防蝕工程, 第五卷第三期(1991) p. 14。
8. S.K. Sen, A. Ray, R. Avtar, S.K. Dhua, M.S. Prasad, P. Jha, P.P. Sengupta, and S. Jha, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 7, No.4 (1998) p. 504.
9. J.Y. Yoo, W.Y. Choo, T.W. Park, and Y.M. Kim, Transactions ISIJ, Vol. 35, No. 8 (1995) p. 1034
10. 劉宏義, 廖啓民, Chinese Journal of Materials Science, Vol. 23, No. 2 (1991) p. 124。
11. Fukuyama Works, Technical Research Center, Nippon Kokan Technical Report Overseas 46 (1986) p. 106.
12. S. Zajac, T. Siwecki, B. Hutchinson and M. Attlegard, Metallurgical Transactions A, 22(1991) 2681.
13. 劉倫、鄭永平、張統一、褚武揚、蕭紀美, 防蝕工程, 第九卷第四期(1995) p. 245。
14. G. M. Pressouyre, Metallurgical Transactions A, 10 (1979) p. 1571.
15. G. M. Pressouyre, Metallurgical Transactions A, 14 (1983) p. 2189.
16. D. S. Dabkowski, Metals Engineering Quarterly, Vol. 16 No. 1 (1976) p. 22.
17. D. Dobi, Mustafa Kocak, Blagoj I. Petrovski, and F. Hanus, Proceeding of the 13th International Conference on offshore Mechanics and Arctic Engineering, Volume III, ASME (1994) p. 315.
18. H. Inagaki, M. Tanimura, I. Matsushima, T. Nishimura, Transactions ISIJ 18 (1978) p. 149.
19. S. Okaguchi, T. Kushida, Y. Fukada and S. Tanaka, The Sumitomo Search 43 (1990) p. 25.
20. F.D. Fassini, M.A. Zampronio and P. E.V. de Miranda, Corrosion Science, Vol. 35, (1993) p. 549.
21. M.A. Zampronio, F.D. Fassini, and P.E.V. de Miranda, Surface and Coatings Technology, Vol. 70 (1995) p. 203.
22. M.A. Zampronio, A. Filevich and P.E.V. de Miranda, Journal of Materials Science Letters, Vol. 15 (1996) p. 810.
23. H.L. Lee and S.L.I. Chan, Materials Science and Engineering, A142 (1991) p. 193.
24. L. Tau, S.L.I. Chan and C.S. Shin, Hydrogen Effects on Materials, edited by A.W. Thompson and N.R. Moody, The Minerals, Metals & Materials Society, (1996) p. 475.
25. R. Kirchheim, Acta Metallurgica, Vol. 35 (1987) p. 271.
26. R.C. Brouwer and R. Griessen, Physical Review, B40 (1988) p. 1481.