

σ 相對 2205 雙相不銹鋼抗應力腐蝕破裂性質影響之研究

詹嘉皓 李汝桐 蔡文達

The Effect of σ phase on the Stress Corrosion Cracking Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel

Chia-Hao Chan, Ju-Tung Lee and Wen-Ta Tsai

摘 要

本研究主要探討 σ 相對 2205 雙相不銹鋼之機械及抗應力腐蝕性質的影響。2205 雙相不銹鋼經 800°C 不同時間時效處理後，分別在空氣及沸騰氯化鎂環境中進行慢速拉伸試驗。實驗顯示 2205 雙相不銹鋼的硬度及抗拉強度均隨 σ 相的含量增加而增加，但延伸率則隨之減少。在沸騰的氯化鎂環境中，其延伸率亦隨 σ 相的增加而下降，顯示 σ 相析出會增加 2205 雙相不銹鋼的應力腐蝕破裂敏感性。經過時效處理之 2205 雙相不銹鋼，其應力腐蝕裂縫優先在經過共析反應之 σ 相區域內延伸。

關鍵詞：雙相不銹鋼、 σ 相、應力腐蝕破裂。

ABSTRACT

The effect of σ phase on the mechanical and stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel was investigated. Tensile tests using slow strain rate testing (SSRT) were conducted in air and in boiling magnesium chloride solution for the steel specimens heat treated at 800°C with different aging times. The experimental results showed that the hardness and the ultimate tensile strength (determined in air) increased, while the ductility decreased with increasing content of σ phase in 2205 duplex stainless steel. In boiling magnesium chloride solution, the percentage of elongation also decreased with increasing the content of σ phase in the duplex stainless steel. The results indicated that the precipitation of σ phase would cause the increase of its susceptibility to stress corrosion cracking. The region where eutectoid reaction to form σ phase occurred was found to be the preferential path for the propagation of stress corrosion cracks.

Key words: duplex stainless steel, σ phase, stress corrosion cracking.

* 國立成功大學材料科學及工程學系

Department of Materials Science and Engineering National Cheng Kung University Tainan, Taiwan, R.O.C.

表 1 2205 雙相不銹鋼化學成分表

Element	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S	N	Cu	V
wt%	bal.	22.40	5.42	3.24	0.014	0.41	1.43	0.025	0.004	0.198	0.21	0.06

一、前言

雙相不銹鋼意指含兩相($\alpha+\gamma$)，且其中含量較少的相其體積比不得低於 30% 的一種不銹鋼⁽¹⁾。雙相不銹鋼在應用上雖然有許多優異的特性，如具有較沃斯田體系不銹鋼為佳的抗氯離子孔蝕及抗應力腐蝕特性、較優異的機械性質等，但是在使用上仍有其限制⁽²⁾。首先是雙相不銹鋼具有較沃斯田體系不銹鋼為低的延脆轉換溫度，故而不使用於較低的溫度區間(<-50°F)。而因為含有 α 相的緣故，其氫脆敏感性也較沃斯田系不銹鋼為高；同時因具有部份的鐵磁性，故不適於磁避系統的使用。另外，在高溫下雙相不銹鋼可能產生一些析出相，並因而造成機械及耐蝕性質改變。其中又以 650~1000°C 的溫度區間內析出的 σ 相對雙相不銹鋼的影響最令人關切⁽³⁻⁶⁾。此 σ 相的由來，主要是 α 相發生共析反應的結果($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma'$)。

本研究即針對在 800°C 下不同時效時間處理的 2205 雙相不銹鋼，瞭解不同的 σ 相析出量對 2205 雙相不銹鋼的機械性質變化與其在氯化鎂溶液中的抗應力腐蝕性質做一探討，瞭解 σ 相在改變雙相不銹鋼機械性質的同時，對其抗應力腐蝕能力的影響。

二、實驗方法

2.1 實驗材料

2205 雙相不銹鋼原材（成分如表 1）經截取加工成規格為 1.5cm×1.5cm×18cm 的方棒，先經 1100°C、30 分鐘的固溶處理，水淬後作為實驗母材，接著在箱型爐中進行 800°C 之時效處理，時間

分別為 1、5、10、20 小時，之後同樣接以水淬，以作為金相或慢速拉伸用之試驗材料。

2.2 金相觀察及 σ 相含量鑑定分析

經時效處理後之試棒，截取成 1.5cm×1.5cm×0.5cm 之試片，以環氧樹脂加以冷鑲埋，再經研磨拋光後，作為金相觀察用試片。為了同時顯現雙相不銹鋼中的 σ 和 γ 相及經時效處理後析出之 σ 相，以鹼性的赤血鹽溶液(30gKOH+30g K₃Fe(CN)₆:Murakami etching solution)⁽⁷⁾加以浸蝕，浸蝕溫度為 95°C，時間為 90 秒。

另外為了定量的分析出 σ 相的含量，在金相的製作上，另以鹼性的過錳酸鉀溶液(4gNaOH+4gKMnO₄+100gH₂O:Groesbeck etching solution)⁽⁷⁾作為化學浸蝕液，單獨顯現出 σ 相，浸蝕溫度為 90°C，時間為 150 秒，之後以影像分析儀定量分析 σ 相的含量。

為了瞭解結晶結構的變化，亦對各組試片進行 X-光繞射分析。繞射角度(2 θ)從 40°~50°。

2.3 微硬度試驗

經由時效處理後之各組試片及母材，以微小硬度計量測其硬度變化，量測荷重為 100gf，作用時間 5 秒，每組量測量取 10 次後求其平均值。

2.4 慢速拉伸試驗

經時效處理後之 2205 雙相不銹鋼經加工成慢速拉伸試驗用試棒，拉伸速率為 4×10⁻⁶/s，試驗環境為空氣中及沸騰之氯化鎂，氯化鎂濃度為 32wt%(5M)，其沸點為 120°C。經慢速拉伸試驗後比較並分析其應力-應變曲線變化。破斷的試片以

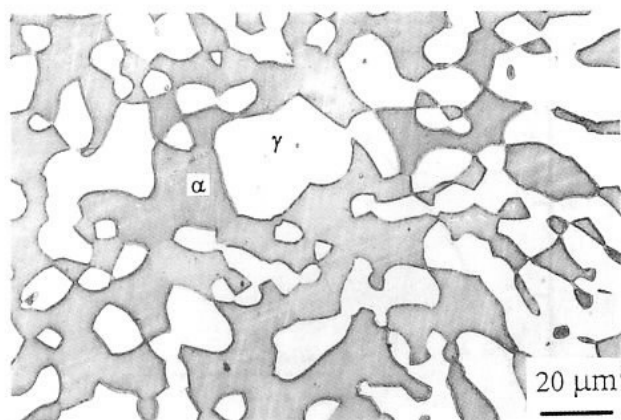


圖 1 2205 雙相不銹鋼母材之金相組織圖。
Fig. 1 Optical micrograph of 2205 duplex stainless steel.

光學及掃描電子顯微鏡觀察分析。

三、結果與討論

3.1 金相組織變化及 σ 相含量分析

圖 1 是 2205 雙相不銹鋼母材之金相組織，呈現灰黑色部份是 α 相，而白色部份為 γ 相，以影像分析其比例，其中 α 相約為 58%， γ 相約為 42%。

圖 2(a)~(d)是經過不同時間時效處理之 2205 雙相不銹鋼其金相組織圖，圖 2(a)中可看出時效初期，在 α 相的晶界上開始會有細小的析出物產生，此乃因雙相不銹鋼中的 α 相經共析反應分解為 α 相及 γ 相，而 α/γ 或 α/α 的晶界提供優先成核的位置。在 Murakami 溶液的浸蝕下， α 相為灰黑色， γ 相為白色，而 σ 相則呈現黑色。原先連續而平滑的晶界因 σ 相的析出而為鋸齒狀。

隨著時效時間的增加，如圖 2-(b)~(d)， α 相晶粒逐漸經共析分解成 σ 相及 γ 相， γ 相之結晶結構和 γ 相相同，經浸蝕後呈現的顏色亦和 γ 相一樣為白色。從金相圖上可以看出，當時間增加時， α 相內亦可以發生均質成核的共析反應，使 α 相逐漸轉化為 σ 相及 γ 相。

經過 Groesbeck 溶液浸蝕後之金相組織，如圖

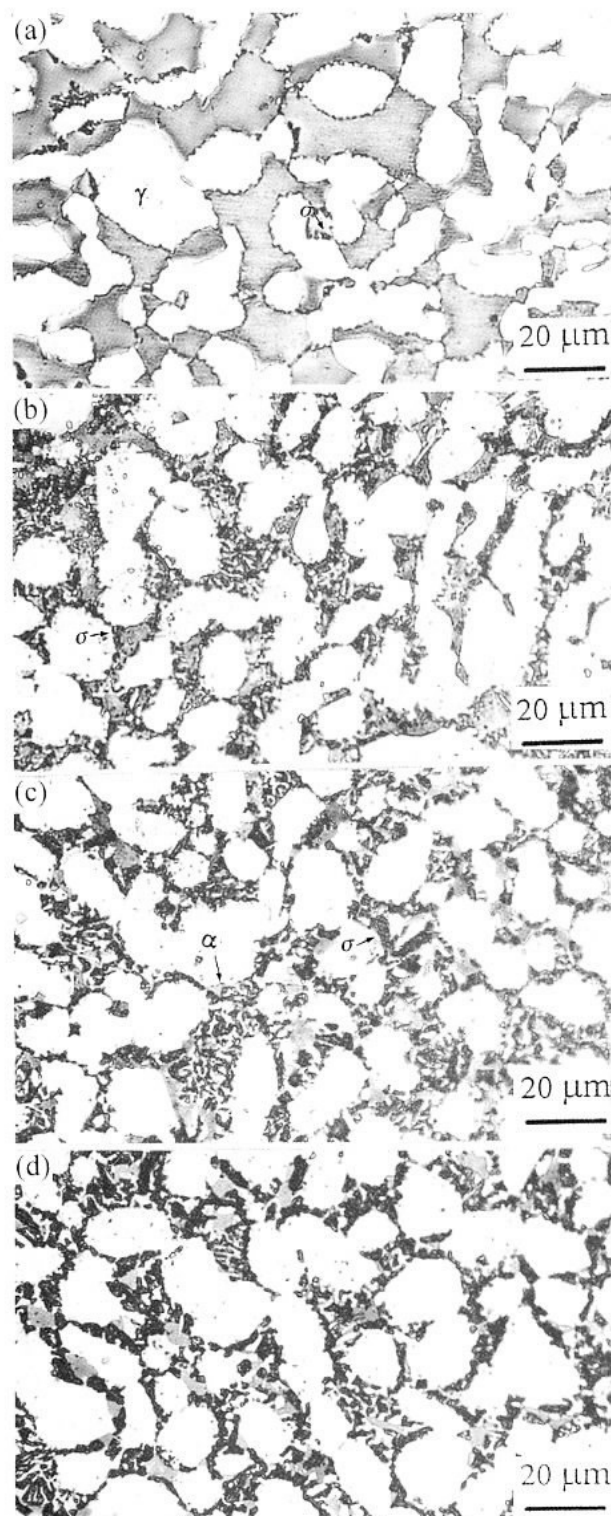


圖 2 在 800°C 經不同時間時效處理之 2205 雙相不銹鋼之金相組織圖，(a) 1h；(b) 5h；(c) 10h；(d) 20h；(Murakami etchant)。

Fig. 2 Optical micrographs of 2205 duplex stainless steel after aging at 800°C for different periods of time, (a) 1h; (b) 5h; (c) 10h; (d) 20h; (Murakami etchant).

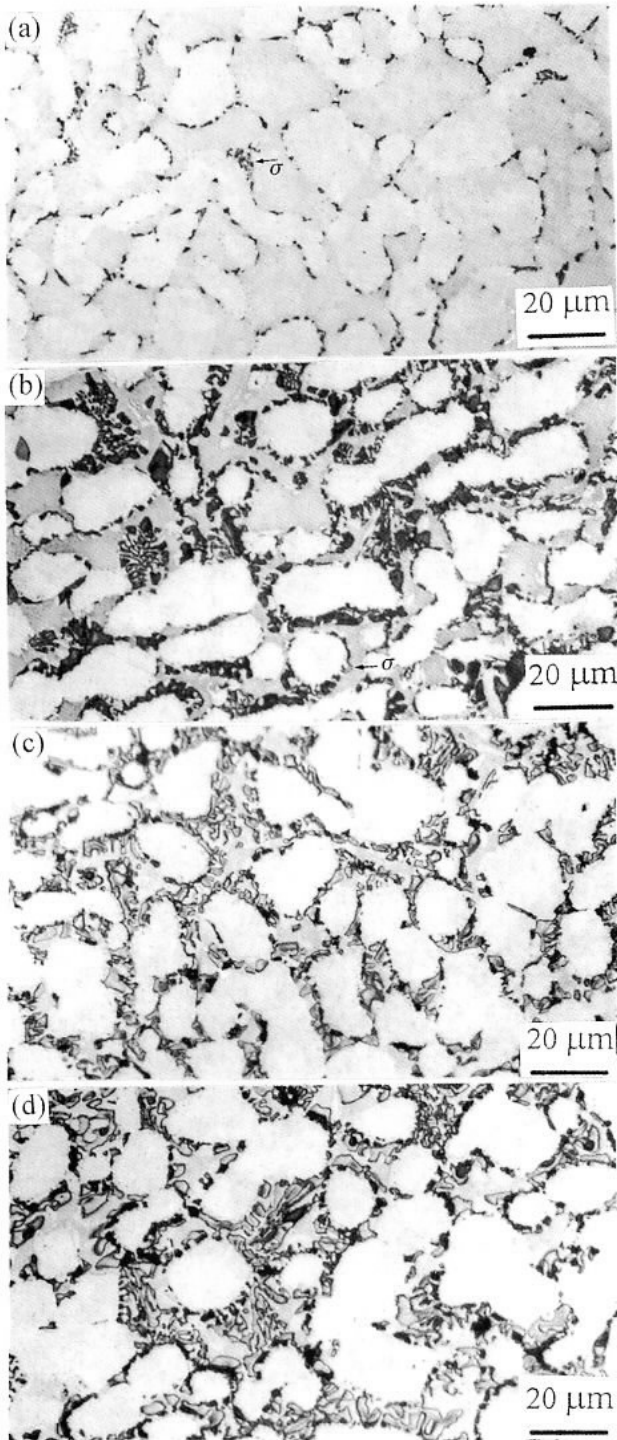


圖 3 在800°C經不同時間時效處理之2205雙相不銹鋼析出之 σ 相分佈金相組織圖，(a)1h；(b)5h；(c)10h；(d)20h；(Grosbeck etchant)。

Fig. 3 Optical micrographs showing the distribution of σ phase of 2205 duplex stainless steel after aging at 800°C for different periods of time, (a) 1h; (b) 5h; (c) 10h; (d) 20h; (Grosbeck etchant).

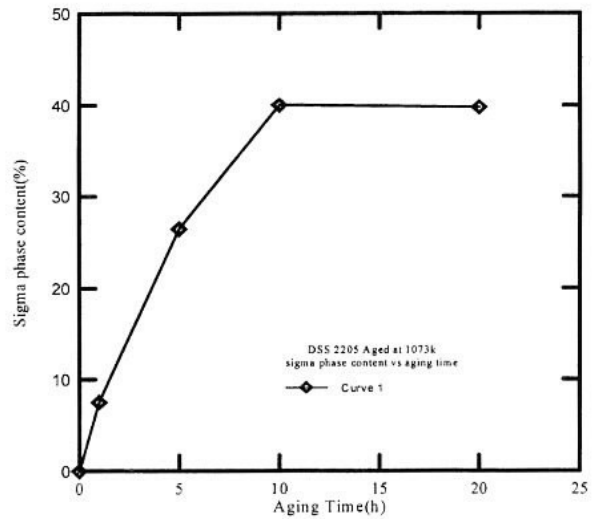


圖 4 在800°C時2205雙相不銹鋼中 σ 相含量隨時效時間變化圖。

Fig. 4 Variation the content of σ phase in 2205 duplex stainless steel aged at 800°C for different periods of time.

3(a)~(d)所示，以影像分析儀可以分析圖中黑色的 σ 相含量；圖4顯示 σ 相含量與時效時間的關係圖。圖中顯示 σ 相的析出量在時效時間10小時左右即達飽和，約40%左右。增加時效時間，析出量不再增加。

3.2 X-光繞射分析結果

2205 雙相不銹鋼在 800°C 經不同時間的時效處理後，其 X-光的繞射圖示於圖5。未經熱處理之 2205 雙相不銹鋼之 α 及 γ 兩相之繞射峰強度大約相近。隨著時效處理時間的增長， γ 相之 X-光的繞射峰強度亦隨之增強，而 α 相則反之減弱。當時效處理為五小時以上時，則 σ 相繞射峰顯然可見，其強度亦隨時間之增長而增強，顯示 σ 相的含量逐漸增加。X-光繞射分析結果與前述之金相分析結果非常吻合。

3.3 微硬度分析

圖6是2205雙相不銹鋼經時效處理後其微硬度變化圖（微硬度值為 α 及 γ 的整體效應），隨著

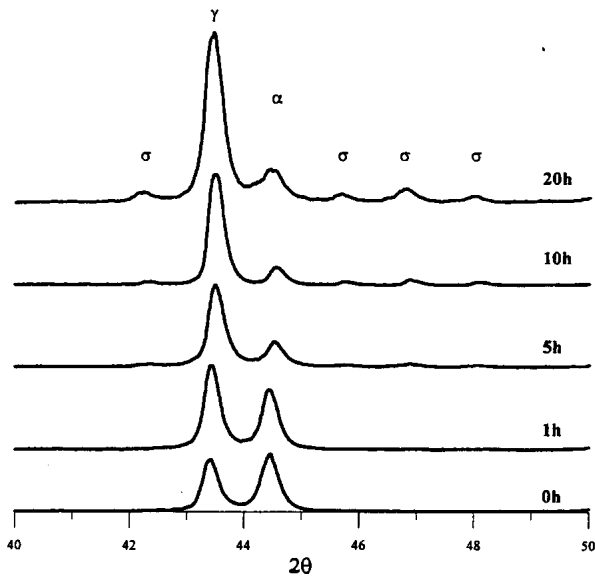


圖 5 在800°C經不同時間時效處理之2205雙相不銹鋼之X-光繞射圖。
Fig. 5 X-ray diffraction patterns for 2205 duplex stainless steel aged at 800°C for different periods of time.

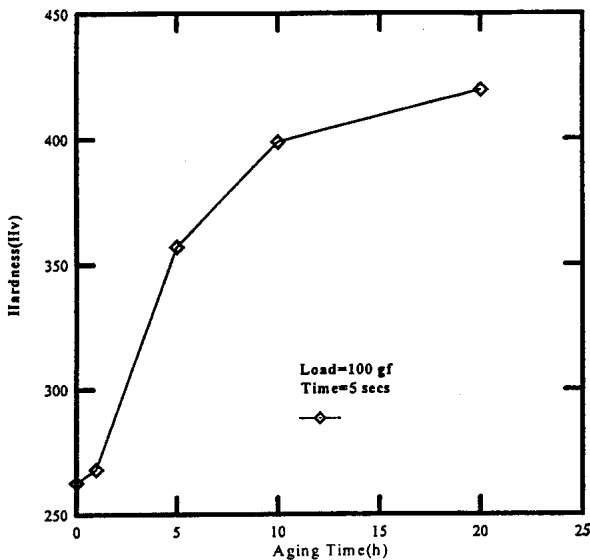


圖 6 在800°C經不同時間時效處理之2205雙相不銹鋼之硬度隨時效時間變化圖。
Fig. 6 Variation of hardness of 2205 duplex stainless steel aged at 800°C for different periods of time.

時效時間的增加其硬度亦隨之而增加。在雙相不銹鋼中 γ 相的硬度通常較 α 相為低，經時效處理後， α 相的含量逐漸減少，故硬度的增加主要是由於 σ 相析出的緣故。未經時效處理之雙相不銹鋼

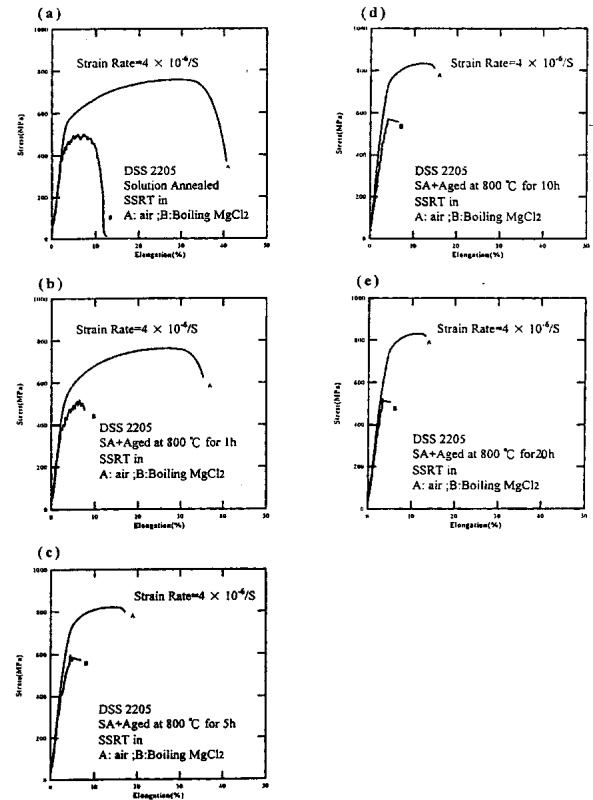


圖 7 在800°C經(a)0h；(b)1h；(c)5h；(d)10h；(e)20h時效處理之 2205 雙相不銹鋼在不同環境下經慢速拉試驗後其應力應變圖。
Fig. 7 Stress vs elongation curves for 2205 duplex stainless steel aged at 800°C for (a)0h; (b)1h; (c)5h; (d)10h; (e) 20h.

的硬度為 Hv260，經 20 小時的時效處理，其硬度 (Hv420) 增加達 60% 左右。比較圖 5 及圖 6 可見，析出硬化的程度與 σ 相的析出量變化一致。

3.4 慢速拉伸試驗結果

經不同時效處理之 2205 雙相不銹鋼在空氣中及沸騰氯化鎂環境下進行慢速拉伸試驗，其結果示於圖 7-(a)~(e)。其相對之最大抗拉強度及延伸率變化率示於表 2 及表 3。

由圖 7 可見 2205 雙相不銹鋼在空氣中之抗拉強度雖然不因時效處理的時間增加而有明顯的變化，但是其延伸率（延性）卻隨 σ 相的含量增加而大幅減少。至於在沸騰的氯化鎂水溶液中，不論

表 2 2205 雙相不銹鋼在不同環境下經慢速拉伸試驗後之抗拉強度及其變化量

環境條件	空氣中(MPa)	氯化鎂環境(MPa)	±%
SA	756.46	481.28	-36.38
1h Aging	762.70	475.71	-37.63
5h Aging	820.41	596.59	-27.28
10h Aging	832.89	570.86	-31.46
20h Aging	828.21	520.94	-37.10

表 3 2205 雙相不銹鋼在不同環境下經慢速拉伸試驗後之延伸率及其變化量

環境條件	空氣中(%)	氯化鎂環境(%)	±%
SA	40.54	12.50	-69.17
1h Aging	35.32	7.52	-78.71
5h Aging	17.00	6.84	-59.76
10h Aging	14.68	6.22	-57.63
20h Aging	13.04	5.52	-57.67

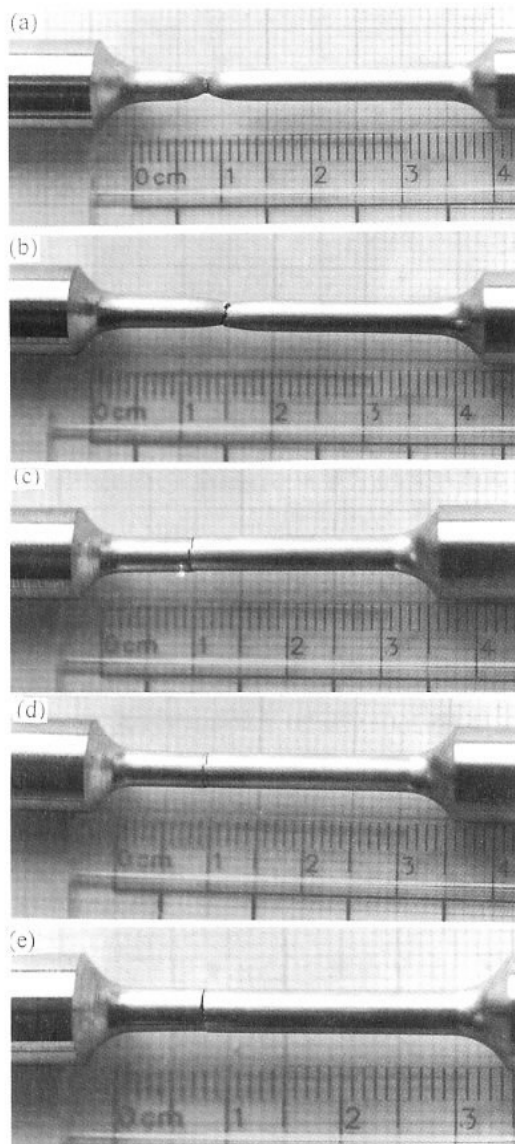
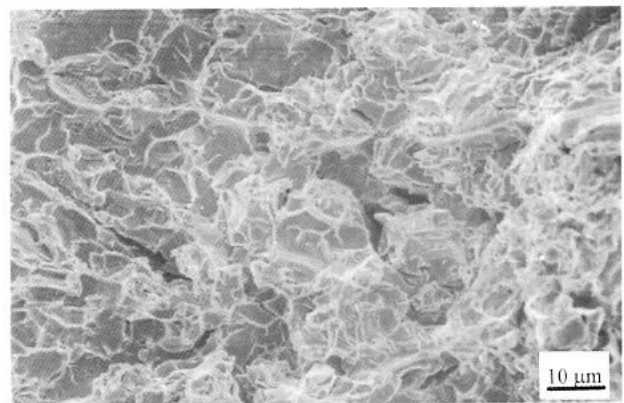


圖 8 2205 雙相不銹鋼在 800°C 經不同時效處理後於空氣中經慢速率拉伸試驗後之巨觀破斷照片。

Fig. 8 Macrographs showing the fractured specimens after SSRT in air for 2205 duplex stainless steel aged at 800°C for (a)0h; (b)1h; (c)5h; (d)10h; (e)20h.

圖 9 在 800°C 經 10 小時處理後之 2205 雙相不銹鋼在沸騰氯化鎂水溶液中斷面掃描電子顯微鏡金相圖。
Fig. 9 SEM micrograph of the fractured surface of 2205 duplex stainless steel, aged at 800°C/10h, after SSRT in boiling 5M MgCl₂ solution.

是否經過時效處理，2205 雙相不銹鋼的抗拉強度及延伸率則皆較其在空氣中的對應值為低。比較 2205 雙相不銹鋼之應力與延伸率的曲線圖，可以看出經時效處理的試片，在沸騰氯化鎂水溶液中其抗拉強度較未處理的試片略高；至於其延伸率則較未經處理的試片為低。時效處理時間增長（1 至 20 小時）並沒有造成延伸率（7.52 至 5.52%）顯著的降低，此結果顯示，一旦 σ 相生成，其應力腐蝕破裂的敏感性即大幅增加。

圖 8 是 2205 雙相不銹鋼在空氣中經慢速率拉伸試驗後之巨觀破斷照片。由圖中可以看出，時效處理使 2205 雙相不銹鋼由延性破斷（圖 8a）轉為脆性破斷（圖 8c,d,e）。在 800°C 經一小時的處理後，試片則仍具又部份的延性（圖 8b）。至於

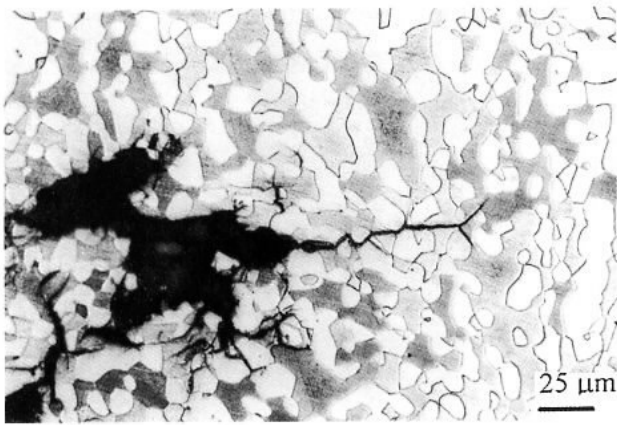


圖 10 固溶處理之 2205 雙相不銹鋼在沸騰氯化鎂水溶液中經慢應變速率拉伸試驗後，試片橫截面光學顯微鏡金相圖。

Fig. 10 Cross section micrograph showing SCC crack in solution annealed 2205 duplex stainless steel after SSRT in boiling 5M MgCl_2 solution.

在沸騰氯化鎂水溶液中，破斷試片的外觀與圖 8 所示類似。惟在此種條件下拉伸的試片，在破斷面附近可以看見二次裂縫的存在，顯示應力腐蝕破裂的特徵。圖 9 為在 800°C 經 10 小時處理後 2205 雙相不銹鋼在沸騰氯化鎂水溶液中破斷後，其掃描電子顯微鏡拉伸破斷面圖；此破斷面呈穿晶破裂的特徵，有別於延性韌窩狀的斷面型態。

未經時效處理之 2205 雙相不銹鋼在沸騰氯化鎂水溶液中亦會發生應力腐蝕破裂，如圖 7 a 所示。將破斷之試片在其斷面附近的橫截面加以研磨拋光並浸蝕，其金相圖如圖 10 所示。由圖 10 可見應力腐蝕的裂紋在試片內部以穿晶的模式傳遞，裂縫在 α 及 γ 兩相中傳遞的機會相若。而在試片內部接近主斷裂面附近的腐蝕痕跡，明顯易見，亦為環境誘發破裂的表徵。至於經過時效處理之 2205 雙相不銹鋼，在沸騰氯化鎂水溶液中亦會發生應力腐蝕破裂，其破斷面金相與裂縫傳遞的模式與圖 9 及圖 10 所示相似。惟經時效處理的試片，裂縫優先沿著經過相變化之原 α 相區域（即含有 σ 相之區域）傳遞，亦即發生共析反應的區域是應力腐蝕裂縫容易發生並傳遞的位置。至於為

何 σ 相或含有 σ 相之區域對應力腐蝕破裂特別敏感？則有待進一步的分析及探討。

四、結論

1. σ 相的析出會提昇 2205 雙相不銹鋼的硬度，但是降低其延性。
2. 慢速拉伸試驗結果顯示，2205 雙相不銹鋼在沸騰氯化鎂水溶液中會發生穿晶應力腐蝕破裂，裂縫可經由 α 及 γ 兩相傳遞。經時效處理後，2205 雙相不銹鋼在沸騰氯化鎂水溶液中之應力腐蝕破裂敏感性增加，而裂縫優先經由發生共析反應之原 α 相（含 σ 相之區域）延伸。

五、誌謝

本研究承蒙國科會補助(NSC84-2621-P006-019)，謹表謝忱。

六、參考文獻

1. R.M. Davison & J.D. Redmond, "A guide to Using Duplex Stainless Steels," Materials & Design, Vol. 12 No. 4, p. 187, August 1991.
2. Richard E. Avery, "Resist Chlorides, Retain Strength & Ductility with Duplex Stainless Steel Alloys," Chemical Engineering Progress, p. 78, March 1991.
3. H.D. Solomon, "Age Hardening in a Duplex Stainless Steel," Duplex Stainless Steels Conference Proceeding, ASM Metal Parks, p. 41 1983.
4. M.E. Wilms, V.J. Gadgil, J.M. Krougman & F.P. Ijsseling, "The Effect of σ -phase Precipitation at 800°C on the Corrosion Resistance in Sea-water of a High Alloyed Duplex Stainless Steel," Corrosion Science, Vol. 36, No. 5, p. 871, 1994.
5. K. Ravindranath & S.N. Malhotra, "Influence of Aging on Intergranular Corrosion of a 25% Chromium-5% Nickel Duplex Stainless Steel," Corrosion, Vol. 50, No. 4, p. 318, 1994.
6. J.H. Potgieter, "Influence of σ Phase on General and Pitting Corrosion Resistance of SAF 2205 Duplex Stainless Steel," British Corrosion Journal, Vol. 27, No. 3, p. 219, 1992.
7. G.F. Vander Voort, "Metallography Principle & Practice" McDraw Hill, 1984.