

AL-6X 及 AL6-XN 超級不銹鋼之氫脆研究

劉澤英 * 康永昌 * 王星豪 ** 陳立業 *

Hydrogen Embrittlement of AL-6X and AL-6XN Superaustenitic Stainless Steel

T. Y. Liu, Y. C. Kang*, S. H. Wang** and S. L. I. Chan**

摘 要

本研究比較二種超級不銹鋼之氫脆敏感性，探討不銹鋼中含氮量的影響。實驗材料為 AL-6X(20Cr-24Ni-6Mo)及 AL-6XN(AL-6X+0.3%N)二種不銹鋼，使用標準拉伸試片進行拉伸試驗，在不同應變速率及應力狀態下，量測試件在充氫下的性能，並配合光學顯微鏡及掃描式電子顯微鏡，進行顯微組織與破斷型態觀察。結果顯示：在充氫拉伸試驗中，AL-6XN 較 AL-6X 有較大的延性損失；定負荷充氫拉伸的結果也顯示 AL-6XN 隨定負荷時間增加而有顯著的延性損失。透過 SEM 的觀察，在 AL-6XN 高應力充氫拉伸試片破斷面的脆性層中，除可觀察到層狀裂紋外，尚可在脆性層觀察到階梯狀斷面，因而推斷此含氮不銹鋼的氫脆機構如下：氫導致局部塑性變形容易發生，而氮則助長差排的平面滑移，可將氫直接輸送至裂紋成核處，形成脆性破壞，而此塑性變形與脆性裂紋交互發展直至材料破斷。

關鍵詞：含氮超級不銹鋼，氫脆，硫化氫充氫。

ABSTRACT

The objective of this work has been to compare the hydrogen embrittlement (H.E.) susceptibility of two superaustenitic stainless steels (AL-6X and AL-6XN), and to study the effect of nitrogen content in the steels. Standard tensile specimens were prepared from these steels, and tensile testings under different stress conditions and strain rates were carried out in air and in hydrogen charging environment. Moreover, the microstructure and fractography of the specimens were studied using optical microscopes and scanning electron microscopes. Results from the slow strain rate tensile testing show that the sensitivity to H.E. of AL-6XN was higher than that of AL-6X. In constant load rupture testing, AL-6XN has a higher ductility loss. There were many parallel brittle cracks on the specimen surface and step-like markings were found on the brittle region of the fracture surface. The mechanism of hydrogen embrittlement of this N-containing superaustenitic stainless steel can be suggested as follow: Hydrogen absorbed in the steel induced local plasticity, and nitrogen on the other hand enhanced the planar

* 國立台灣大學材料科學與工程學研究所

Institute of Materials Science and Engineering, National Taiwan University

** 國立台灣海洋大學機械與輪機工程學研究所

Institute of Mechanical and marine Engineering, National Taiwan Ocean University

slip of dislocations, thus allowing hydrogen to be transported via dislocations to the crack tip efficiently, giving rise to brittle fracture.

Key words: AL-6XN, AL-6X, hydrogen embrittlement.

一、前言

不銹鋼具相當優異之抗腐蝕性能，且透過冶煉製程及加工處理技術的進步，某些不銹鋼也能具有相當之強度可用於結構體中。近年來國內不論公、民營鋼鐵企業皆斥巨資從事不銹鋼一貫化生產，製造成本大幅降低，使不銹鋼在工業中之應用更為普遍，相對地也提高不銹鋼在氫環境中使用之機會。沃斯田鐵系不銹鋼為 FCC 結構，理應有不錯之氫脆抵抗力，但此 γ -phase 在不同合金成分及應力狀況下具不同之穩定性，所以仍有氫脆問題。如 301 不銹鋼，因容易產生應力誘發麻田散鐵，所以甚至比 Ferritic 的 AL29-4-2 具更高之氫脆敏感性⁽¹⁾。304 不銹鋼也與 301 不銹鋼有類似的情形，造成氫在裂縫尖端的累積導致氫脆敏感性也頗高，但就 301 不銹鋼而言，此種相變態在嚴重塑性變形下(80%)仍未發生，所以基本上仍有良好的氫脆抵抗性⁽²⁾。在石化工業中，因石油日漸短缺，有必要在海上採探原油，或利用高濃度酸氣的原由。一般不銹鋼容易於含氫環境（如海水）生成孔蝕及間隙腐蝕，而使用鎳基合金又不符合經濟效益，所以高鉻、鎳及鉬含量的超級不銹鋼 (Superaustenitic stainless steel) 正好可以被利用。其中的高 Cr-Mo 提供良好的抗氫環境孔蝕及抵抗縫隙腐蝕，而高 Ni-Mo 則使應力腐蝕抵抗得到顯著的提升。此種合金除了上述之優異抗蝕性且比 316 不銹鋼更能抵抗海水中之腐蝕（尤其是高溫）外，本身也具不錯之延性及韌性，可說是性能不錯的不銹鋼。由美國 Allegheny Ludlum 公司所開發出來的 AL-6X(20Cr-24Ni-6Mo)就是一個例子，但因 AL-6X 的高 Cr-Mo 含量，使得此合金在從 1150°C

到 540°C 慢冷或 650°C~980°C 長時間持溫，會在晶界析出第二相 σ 相，不但使抗蝕性與韌性降低，還使製造尺寸及型式受限，因此，該公司發展出含氮的 AL-6XN 合金。

氮在鋼鐵中之溶解度高於碳，將其溶入一般沃斯田鐵系不銹鋼中不但有強化之效果，又可同時提升某些抗蝕性能，因此許多含氮不銹鋼應運而生。AL-6XN(20Cr-24Ni-6Mo-0.3N)沃斯田系不銹鋼，其 0.3wt% 的氮主要是要消除 AL-6X(20Cr-24Ni-6Mo)所可能產生的 σ 相晶界析出，除此之外還發揮了強化及增加腐蝕抵抗之功效。另外，氮同時也是強的沃斯田鐵穩定元素，可阻止肥粒鐵生成。就 M_s 點而言，氮也可使 M_s 點降低，使應力誘發麻田散相更不易生成⁽³⁾。在抗蝕方面，因為氮與鉬同時作用可助於鉻保留在近表面的鈍化膜中，而且可透過氮來調整沃斯田鐵與肥粒鐵的比例，氮的加入對於 316 不銹鋼與雙相鋼及其焊件的孔蝕抵抗都有提昇的作用⁽⁴⁻⁶⁾。

氮對沃斯田鐵系不銹鋼敏化程度的改善，也有相當之效果⁽⁷⁾。氮會在晶界處偏析，進而阻止碳化物在晶界的析出。至於氮對應力腐蝕(SCC)的影響，則無一致性之看法，0.16% 氮能降低敏化程度，所以在 Na_2SO_4 中之 SCC 程度也下降；但在 MgCl_2 之 SCC，氮雖扮演重要角色，但卻無一致之結果，所以氮對 SCC 的影響仍須視腐蝕環境，外加電位等因素而定⁽⁸⁾。

除了上述的有利因素外，適量的氮添加可以提高不銹鋼的潛變壽命，增加疲勞強度，降低高溫不良相的產生⁽⁹⁻¹¹⁾。綜合歸納 AL-6XN 和 AL-6X 其特點有：

1. 高強度，高腐蝕抵抗。

- 2.優異的成型性，焊接性。
- 3.極佳的孔蝕及罅隙腐蝕抵抗。
- 4.廣泛的製造尺寸，形狀範圍。

應用範圍：

- 1.核能工業。
- 2.海上煉油平台。
- 3.氣體精鍊。
- 4.海水淡化設備及漂白設備。

因此，其性能除優於一般雙相不銹鋼，若以經濟性來考慮，也優於鎳基、鈦基超合金，所以 AL-6XN 在工業運用上逐漸取代 AL-6X。但在另一方面高含氮量對抗氫脆性的作用，仍屬未知問題。

不銹鋼的氮含量升高，使材料的疊差能下降，提高了加工硬化及差排平面滑移之傾向⁽¹²⁾。關於固溶於不銹鋼中的氮有助於降低其疊差能之研究，大都針對 304LN 等，但對於 AL-6XN 中的氮在氫環境中所扮演的角色則未有所知。本研究之目的，就是比較含氮(AL-6XN)及不含氮的超級不銹鋼(AL-6X)之氫脆敏感性，從而找出含氮不銹鋼中氮與差排之交互作用。

二、實驗步驟

2.1 材料成分分析

本實驗所採用之材料為 AL-6X 與 AL-6XN Superaustenitic Stainless steel。使用 XRF(X-Ray Fluorescence Analysis)分析其合金成份，至於氮含量則以氮氧分析儀測定之。原材是兩塊經壓延、退火之鋼板，厚 1.6mm。利用線切割加工得到所需之拉伸試片形狀，試片規格見圖 1。試片之微硬度測試利用 Vicker 硬度試驗機，負重 300g，負重時間 15 秒。

2.2 充氫方法

本實驗採硫化氫充氫方式，配合拉伸設備進行

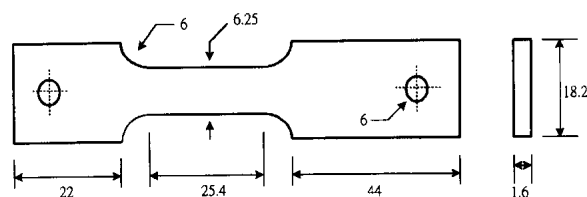
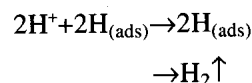
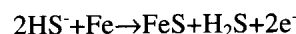
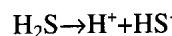


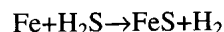
圖 1 拉伸試片規格(mm)。

Fig. 1 Dimensions of tensile specimens (mm).

氫環境中測試。在硫化氫溶液中，硫化氫和鋼鐵會產生下列反應：



H_{ads} 為吸附在試片表面之氫原子， H_{abs} 為吸入試片之氫原子，另在試片表面形成黑色硫化物沈積，其反應為：



針對不銹鋼而言，反應過程之機構或許與碳鋼略有不同，且硫化物之沈積方式及部位也有所差異，但在正式實驗之前，曾取 304，316 不銹鋼以及本實驗所使用之 AL-6X 系列鋼種，以此充氫方法試充並進行拉伸，皆可發現氫氣之作用，故本實驗採取此方式充氫。

預充氫槽內置 400cc 之人工海水，根據 NACE TM-01-77 規範(5%NaCl+0.5%CH₃COOH+H₂O) pH=2.8~3.0，在正式通以 H₂S 之前，先通以氮氣 2 小時以除去溶液中之氧氣，之後預充 H₂S 一小時使其達飽和(~3000ppm)，流量約每分鐘 20cm³，唯 H₂S 係劇毒氣體，反應剩餘之 H₂S 需先導入飽和 NaOH 溶液內中和，再以大量清水稀釋後利用持續運轉之抽風設備排出。預充氫之拉伸試片先以砂

紙磨到 #320，置入丙酮中並以超音波震盪洗淨，放入飽和硫化氫充氫槽中。

2.3 拉伸測試

2.3.1 慢速率拉伸(CERT)

加工成拉伸規格之試片，Gauge length=25.4 mm(Cross-sectional area=10 mm²)，試驗前，試片標距部分用砂紙研磨至 #320，以控制相同之表面狀況及避免刻痕效應，然後在丙酮內以超音波震盪清洗。拉伸試驗利用 Cortest 公司之 CERT (Constant Extension Rate Tester) 先施以 45.5Kg (100 磅) 之預負荷使夾具與試片拉直，再以 $6.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 的延伸率進行拉伸測試，表 1 為試片拉伸狀況與編號。

三種材料拉伸狀況分為：

1. 空氣中作慢速率拉伸。
2. 充氫環境中作慢速率拉伸（動態充氫拉伸），強調外在氫(external hydrogen)在此慢應變速率下對材料之影響。
3. 預充氫一個月後做空氣中之拉伸，以瞭解氫在試片內(internal hydrogen)之效應。

在上述之拉伸過程中，必須以 LVDT 及 Load cell 測定試片之伸長量及負重，由 X-Y 記錄器繪成負重-位移曲線，在轉換成應力-應變曲線，並取其 0.2%offset YS、UTS（需考慮預負荷）、延伸率及斷面縮率。本實驗因斷面過小，故以延伸率損失來評估氫脆敏感性：

$$\text{Elongation loss} = \frac{\text{Elongation(u.c.)} - \text{Elongation(H)}}{\text{Elongation(u.c.)}} \times 100\%$$

其中 Elongation(u.c.)是指沒有充氫試片伸長率，而 Elongation(H)則是指氫環境中之試片的伸長率。

試片在斷裂後需馬上取出並且確實洗淨腐蝕液及表面沈積物（三次以上之丙酮超音波震盪）之

表 1 試片代號和拉伸條件

Table 1 Specimen code number and tensile testing conditions.

Alloy	AL-6X	AL-6XN
Conditions		
MTS(in Air)	X1	N1
CERT(in Air)	X2	N2
CERT(in H ₂ S)	X3	N3
CLRT90%YS in H ₂ S(1 Week)→MTS	X4	N4
CLRT90%YS in H ₂ S(2 Weeks)→MTS	X5	N5
CLRT90%YS in H ₂ S(4 Weeks)→MTS	X6	N6
H ₂ S charged 1 month→MTS	X7	N7

後放入真空容器中保存。

2.3.2 定負荷拉伸試驗(CLRT)

本研究使用定負荷試驗機(Constant Load Rupture Tester)，試片在氫環境中，利用機台後方之砝碼，透過前方之調整塊位置，可由中央之槓桿放大輸出成不同重量，以達成試驗所需之多種應力狀況。腐蝕環境及充氫槽同於 CERT，施以應力狀況為 90%YS 應力，充氫 1、2 及 4 星期，試片若在充氫期間內斷裂，則記錄其破壞時間(Time to failure, TTF)，其餘則每天觀察變形量之變化（由砝碼位置高低可估算），未破斷之試片取下直接作大氣中 MTS 拉伸試驗。本實驗選定應變速率 $=10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，除測試兩種材料之空氣中機械性質外，並對應力充氫之試片作機械性能之評估及應力-應變曲線之繪製。

三、結果與討論

材料成分分析如表 2，兩塊鋼板成分最大差異是 AL-6XN 含 0.3wt% 之氮。硬度測試結果如下，AL-6X 為 Hv180，AL-6XN 為 Hv225；由硬度值可看出 AL-6XN 所含氮的確發揮固溶強化之效果。AL-6X 及 AL-6XN 兩者的 OM 金相組織如圖 2，因為 AL-6XN 具有較低之疊差能，所以可觀察到許多的退火雙晶。

表 2 AL-6X 和 AL-6XN 之化學成分分析(wt%)

Table 2 Chemical composition of AL-6X and AL-6XN as analyzed by XRF (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
AL-6X	0.02	0.5	1.47	0.03	0.002	20.5	24.7	6.3	0.04	Bal.
AL-6XN	0.03	0.38	0.38	0.02	0.001	20.6	23.8	6.25	0.23	Bal.

50 μ m

(a)

50 μ m

(b)

圖 2 金相組織圖(a)AL-6X (b)AL-6XN

Fig. 2 Optical micrographs of (a) AL-6X (b) AL-6XN.

空氣中及充氫環境下之 CERT、CLRT 及 MTS 測試結果見表 3。首先，由圖 3 之空氣中拉伸結果可看出，兩種材料(X1、X2、N1、N2)在空氣中

表 3a AL-6X 機械性質

Table 3a Mechanical properties of AL-6X

Property Specimen	Y.S. (MPa)	U.T.S. (MPa)	Elongation (%)	Testing Environment
X1	245.0	637.0	53.1	Air
X2	231.3	588.0	53.5	Air
X3	234.2	588.0	41.9	H ₂ S
X4	274.4	632.1	48.3	H ₂ S
X5	274.4	634.1	45.4	H ₂ S
X6	264.6	630.1	42.7	H ₂ S
X7	249.9	639.0	54.0	H ₂ S

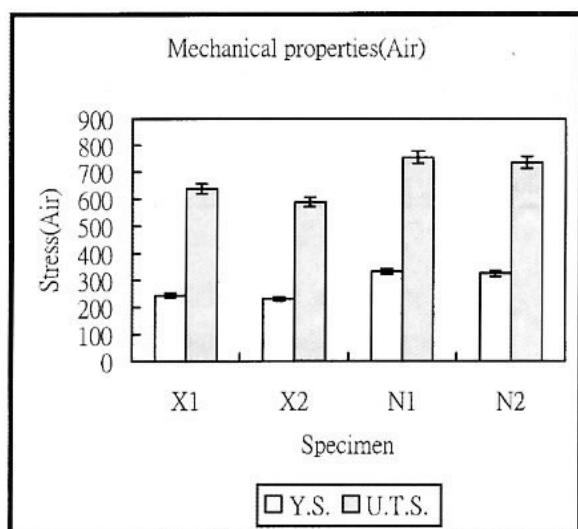
表 3b AL-6XN 機械性質

Table 3b Mechanical properties of AL-6XN

Property Specimen	Y.S. (MPa)	U.T.S. (MPa)	Elongation (%)	Testing Environment
N1	333.2	754.6	53.0	Air
N2	325.4	735.0	56.8	Air
N3	311.6	729.1	41.7	H ₂ S
N4	499.8	730.1	39.7	H ₂ S
N5	509.6	737.0	33.4	H ₂ S
N6	514.5	739.9	30.2	H ₂ S
N7	338.1	769.3	52.6	H ₂ S

對應變速率之敏感性並不高，應變速率減低只造成 YS 及 UTS 些微降低。含氮的 AL-6XN 有較高之 YS 及 UTS，但其延性並不全因氮之固溶強化作用而降低。由空氣中及充氫環境之 CERT 拉伸結果：X2、X3、N2、N3 比較，延性損失比較見圖 4，動態充氫拉伸的結果顯示 AL-6XN 具較高之延性損失。又比較定負荷應力充氫的結果：經過一星期在 H₂S 環境下浸泡，見圖 5，AL-6X 比 AL-6XN 延性略微較高。由以上結果可知，AL-6XN 具較差之抗氫脆能力。

SEM 觀察拉伸試片破斷面：圖 6 顯示空氣中之拉伸結果，AL-6XN 之漩渦狀結構較細，但其中夾雜大而深之空渦，這是因為 AL-6XN 具較低疊差



X1 : AL-6X in MTS (Strain rate= 10^{-3} s $^{-1}$)
 X2 : AL-6X in CERT (Strain rate= 6.5×10^{-3} s $^{-1}$)
 N1 : AL-6XN in MTS
 N2 : AL-6XN in CERT

圖 3 AL-6X 和 AL-6XN 在空氣中拉伸比較。
 Fig. 3 Yield stress and U.T.S. of AL-6X and AL-6XN tested in air.

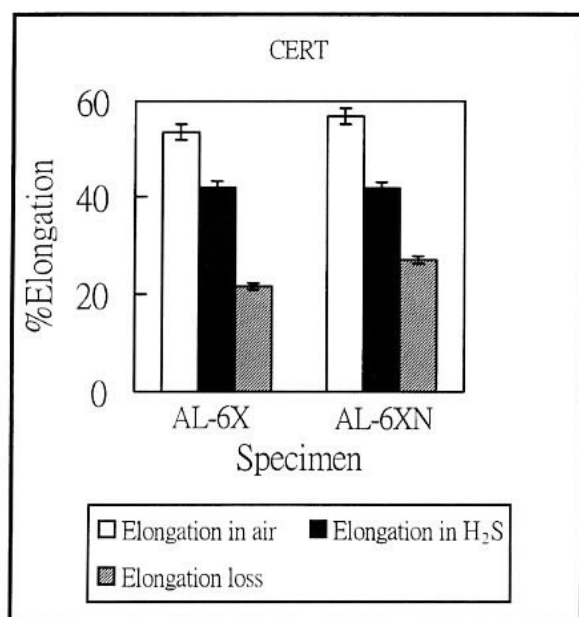


圖 4 空氣及氫氣中慢速率拉伸結果。
 Fig. 4 Elongation and elongation loss of CERT specimens tested in air or H₂S-solution.

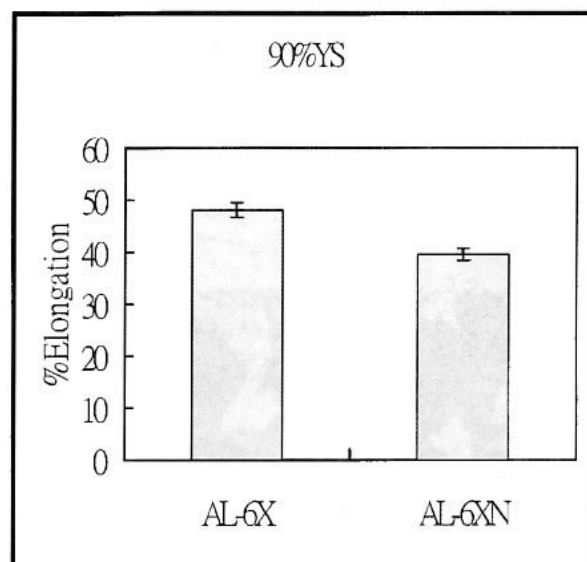
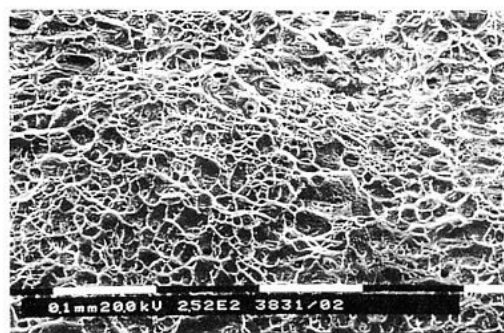


圖 5 定負荷拉伸充氫一星期後延伸率。
 Fig. 5 Elongation of CLRT specimens after one week's hydrogen charging (Applied load=90% YS).



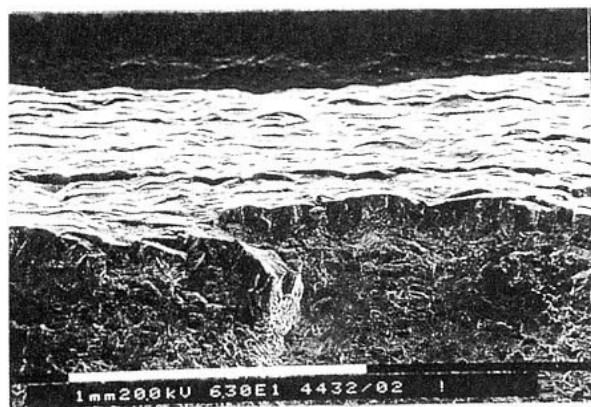
(a)



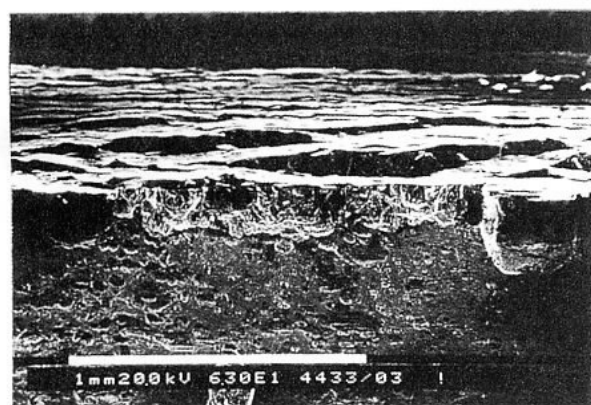
(b)

圖 6 在空氣中慢速率拉伸試片破斷面，(a) AL-6X，(b) AL-6XN。

Fig. 6 Fracture surface of CERT specimens in air (a) AL-6X (b) AL-6XN.



(a)



(b)

圖 7 在氫環境中慢速率拉伸破斷面，(a) AL-6X，AL-6XN。
Fig. 7 Fracture surface of CERT specimens in H_2S (a) AL-6X (b) AL-6XN.

能，因此差排間距較大，差排胞不易形成，孔隙連結長大之情況就會減少。圖 7 顯示：AL-6X 不像 AL-6XN 的試片周遭與腐蝕液接觸部分，有階梯狀脆性層及裂紋出現。在 90%YS 相同應力下，隨充氫時間增加，由一星期、二星期至四星期，AL-6X、AL-6XN 二者都有脆性層增厚之傾向，但 AL-6XN 呈現較明顯之趨勢，此厚度遠大於晶格擴散氫所能達到，由此說明氮對差排的影響提高了其氫輸送能力。

觀察二者脆性層高倍率照片圖 8，可看見在試



(a)



(b)

圖 8 脆性層顯微組織，(a) AL-6X，(b) AL-6XN。
Fig. 8 High magnification micrographs showing the brittle layer (a) AL-6X (b) AL-6XN.

片周身有顯著塑性變形滑移痕跡，可觀察到階梯狀斷面，根據 Ulmer^[13]解釋是：差排受雙晶及晶界阻擋而堆疊於{111}面上，當破斷沿晶界進行而釋放這些堆疊差排時，滑移面與自由表面接觸而形成此階梯狀斷面。以上二者都可說明在脆性層內有塑性變形之運作，尤其在 AL-6XN 長時間應力充氫試片脆性破斷面上含有大量上述特徵。

綜合以上之結果看來，含氮不銹鋼之氫脆機制可歸納如下：氫透過活躍且富攜氫能力之差排沿某特定平面帶至某些位置累積（可能是一般晶界

及雙晶邊界附近)，尤其氮會使鋼鐵疊差能下降，而使雙晶密度上升及組織細緻⁽¹⁴⁾，累積的氫氣團會定住差排，爲了釋放這些堆疊差排，只好靠裂縫成核，這些潛在裂縫成核位置之氫累積至某一程度，就會產生裂縫⁽¹³⁾，在透過裂縫前端與其他潛在成核位置相連結而傳播開來，而 AL-6XN 這些潛在裂縫成核位置具較高同面性（因平面滑移之結果），所以在斷裂面邊緣可看到脆性之層狀階梯裂紋，在 AL-6X 上則成魚鱗狀不連續脆性突出；也因有斷續性之塑性變形，所以層狀裂紋上仍有滑移痕跡存在，而氫又有吸附凝聚[15]之可能，或是降低塑性變形所需之應力，此二者促成了塑變與脆性裂紋交互發展而形成了階梯狀斷面之型態。

以上結果與 304LN，316LN 等含氮不銹鋼之氫脆結果相異⁽¹⁶⁾，此二者皆因應力誘發與氫誘發 α 、 ϵ 相轉換導致氫在裂縫前端迅速累積，因距尖端遠處爲低擴散率之 FCC γ 相，近處則爲高擴散速率之 BCC 或 HCP 結構，所以氫會累積在裂縫尖端處，所以含氮之結果可減低相變態所帶來的氫局部累積，而 AL-6XN 中之氮與高鎳含量共同穩定了 γ 相，使相變態因素降低了競爭性，而使疊差能因素突顯出來，所以含氮之 AL-6XN 大體來說，具較差之抗氫脆能力。

四、結論

1. AL-6XN 平行試片在 CERT 及 CLRT 定負荷應力充氫後之機械性質均較 AL-6X 差。
2. 氮除了可明顯增進不銹鋼基本機械性質外，也透過疊差能的降低強烈地影響高 Cr-Ni-Mo 不銹鋼在氫環境中之拉伸性質。

3. AL-6XN 在工業中大量取代 AL-6X，但衡量其在氫環境中之機械性質表現，尤其在具應力下之狀態（壓力容器，軸承……等元件），AL-6X 仍有其存在之價值，所以在氫環境中使用此二材料時，除考慮強度、一般耐蝕性外需審慎評估其受應力狀態。

五、參考文獻

1. T. P. Perng and C. J. Altstetter, Met. Trans.A. 18 (1987), 283.
2. T. P. Perng and C. J. Altstetter, Acta metall. 34 (1986), 1771.
3. R. P. Reed, Alloying(1988), 225.
4. G. C. Palit, V. Kain and H. S. Gadiyar, Corrosion, 49.
5. S. J. Pawel, E. E. Stansbury and C. D. Lundin, Corrosion, 45.
6. H. Tsuge, Y. Tarutani and T. Kudo, Corrosion, 44 (1988).
7. C. L. Briant, Scripta Metallurgica, 21(1987), 71.
8. Wen-Ta Tsai, Brigitte Reynders, Martin Stratmann and H. J. Grabke, Corrosion Science, 34(1993), 1647.
9. N. Sridhar, J. Kolts, Corrosion, 43(1987).
10. A. S. Vanini, J. P. Audouard and P. Marcus, Corrosion Science, 36(1994), 1825.
11. A. Saker, Ch. Leroy, H. Michel and C. Frantz, Materials Science and Engineering, A140 (1991), 702.
12. Anthony W. Thompson and I. M. Bernstein, "Metalurgical Variables in Environmental Fracture", (1991), 79.
13. D. G. Ulmer and C. J. Altstetter, The Minerals, Metals & Materials Society,(1990), 421.
14. V. Doquet, Acta metall. Mater 41(1993), 2451.
15. R. A. Oriani and P. H. Josephic, Acta Metall., 22 (1974), 1065.
16. P. Rozenak, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum, The Minerals, Metals & Materials Society,(1990), 387.