

Ni-Cr-Fe-P 系合金填料與 UNS S31803 雙相不銹鋼間 之伽凡尼腐蝕效應

吳昶輝、邱六合*、賴銳嘉

The Effect of Galvanic Corrosion between Ni-Cr-Fe-P Alloys Filler Metal and UNS S31803 Duplex Stainless Steel

C. H. Wu, L. H. Chiu*, J. C. Lai

摘 要

本研究以機械球磨配製 Ni-Cr-Fe-P 系硬焊填料粉末，並用於 UNS S31803 雙相不銹鋼真空硬焊接合，來探討母材與填料金屬間的伽凡尼腐蝕效應。合金元素的比例選定適當的化學成分，期望獲得金屬填料粉末與 UNS S31803 雙相不銹鋼基材之腐蝕性質相近的接合件。將此硬焊填料覆於 UNS S31803 雙相不銹鋼表面，在與硬焊相同條件下熔解及凝固，模擬硬焊接合後填料金屬的成分與金相變化，並利用電化學方法量測硬焊填料與雙相不銹鋼的平衡電位差及伽凡尼腐蝕電流。進一步利用這些填料對 UNS S31803 雙相不銹鋼進行硬焊，並對硬焊區進行 3.5%NaCl 的浸泡試驗，其接合處的表面腐蝕型態與電化學伽凡尼腐蝕試驗之趨勢相符。

關鍵字：雙相不銹鋼；Ni-Cr-Fe-P 硬焊填料；伽凡尼腐蝕；浸泡試驗。

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate the galvanic behavior between UNS S31803 duplex stainless steel and brazing filler metals. The Ni-Cr-Fe-P filler metals were prepared by mechanical alloying using the BNi-7, iron and chromium powders as starting materials. Increasing the adding amount of Fe and Cr powders was increased the deviation of corrosion potential of the filler metal from UNS S31803 plate. However the galvanic corrosion current between the filler metals and UNS S31803 plate were decreased as the adding amount of alloying element increase. From the immersion test, it is shown that weight loss of brazed joint using Ni-22Cr-8.1P-10Fe filler was the lowest among all testing fillers. Immersion test results have been confirmed the results of galvanic test.

Keywords: Duplex stainless steels; Ni-Cr-Fe-P brazing filler; Galvanic corrosion; Immersion test.

1. 前言

電弧焊(MMA)及惰性氣體鎢極電弧熔接(TIG)等熔融焊接方式,容易使 UNS S31803 DSS 焊件於熱影響區產生 α/γ 雙相比例偏移與部分如 σ 相等不良析出相^[1-2]。以真空硬焊配合控制冷卻速率,用於雙相不銹鋼接合,便可避免因溫度梯度產生之熱影響及其衍生相變化問題,應具有實用潛力。Chiu^[3-4]等人進行 2205 雙相不銹鋼真空硬焊件耐蝕性研究,說明真空硬焊製程雖可避免因溫度梯度所造成的不良析出相影響,但所使用的填料金屬卻也造成接合件在填料區有介金屬相析出,及 DSS 與填料具有成分梯度及差異而產生伽凡尼腐蝕問題。

當填料進行硬焊接時,由於所施加的的填料金屬與接合母材的化學成分不同,其中較活性的金屬會產生加速腐蝕的現象^[5]。商用真空硬焊所用填料,因與雙相不銹鋼基材之化學成份差異很大,造成伽凡尼效應的影響,使得硬焊接合件的抗蝕性降低。因此本實驗利用 Cr, Fe 及 BNi-7 等粉體為起始粉末,以機械合金法配製不同成分之 Ni-Cr-Fe-P 多元填料金屬,並探討其與 UNS S31803 (如 SAF 2205) 雙相不銹鋼之電化學特性差異,並用真空硬焊接合試片經浸泡試驗後的腐蝕行為與電化學量測結果互相比較。

2. 實驗步驟

2.1 填料製備

選用美國 Wall Colmonoy 公司所生產之鎳基硬焊填料粉末 BNi-7(Ni-14Cr-10P) 做為起始粉末,添加 Cr 及 Fe 粉末進行配製,配製比例、詳細成分如表1。每一次球磨封罐為 5 公克的粉末,按 1:10 之粉末-鋼珠比並以氬氣封罐,粉末經 SPEX 8000D 型球磨機進行 3 小時之球磨,每球磨 30 分鐘間歇 30 分鐘的過程進行。球磨後的填料粉末則以 TA SDT2960 DTA-TGA 示差熱分析儀系統探討其於升溫時發生之相變化行為,秤取粉末 0.03mg,裝入氧化鋁坩堝,將其置入 DTA 儀器中,而以 10 °C/min

之升溫速率加熱至 1200°C,同時通入 Ar 氣以防止氧化,以測得液相點的溫度。

2.2 真空硬焊搭接

接合母材選用 UNS S31803 雙相不銹鋼,其成分與金相如表 2 及圖 1 所示,將母材切割製成 55mm × 15mm × 2mm 的試片,並配合自製的石墨底座以製作出 0.02mm 間隙進行搭接。粉體填料配合 Microbraze S-Binder (3:1) 製程膏狀填料均勻塗於搭接入口處,放入真空熱處理爐中,升溫至硬焊溫度 (1050°C),持溫 20 分鐘,再以氮氣氣淬 (冷卻速率約 0.85°C/s) 至常溫。以 JEOL JSM-5600 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察接合界面之背向散射電子 (BSE) 影像,以能量散佈光譜儀 (EDS) 進行 Fe、Cr、Ni 及 P 元素之線掃描 (Line Scanning) 觀察各元素於界面之分佈狀況。

2.3 電化學分析

電化學分析使用 EG&G 273 恆電位儀及 CorrWare 電化學測試軟體進行測試。試驗溶液為 3.5wt% NaCl 水溶液,UNS S31803 基材以及熔融填料試片以銅導線連結試片為工作電極,試片表面皆經過 #1000 碳化矽水砂紙逐步研磨,以飽和氯化銀電極 (SSE) 為參考電極,白金電極為輔助電極,於溶液紀錄腐蝕平衡電位對時間的變化 10800 秒。

UNS S31803 雙相不銹鋼基材與填料金屬間之伽凡尼電流密度 (Ig) 的量測,試片皆先以銅線連接,再以冷鑲埋藥品 Struers Acryfix Kit 鑲埋之, #1000 碳化矽水砂紙逐步研磨,之後酒精超音波清洗 5 分鐘,再將雙相不銹鋼基材與填料固定於相距 55mm 處,並置於室溫下 1000ml 的 3.5%NaCl 水溶液中連續記錄 6 小時。

2.4 浸泡試驗

為評估焊件實際的抗蝕能力,特參酌 ASTM

G48 規範，將經過不同填料之真空硬焊搭接後的試片，分別切先放入丙酮並以超音波清洗 5min，取出烘乾後，以游標尺測量其表面積，並使用精密電子天平 (型號AND ER-182A) 測試片重量至小數點以下四位。以 6% FeCl₃ 溶液作為腐蝕液，UNS S31803 雙相不銹鋼臨界孔蝕溫度 (Critical Pitting Temperatures; CPTs)，即 47.5°C 作為實驗溫度，將各組試片放入其中，升溫至 47.5°C 持溫 24 小時，取出試片再以丙酮及超音波清洗 15min，測量試片重量以計算重量損失。而經腐蝕試驗後之硬焊接合試片也以 SEM 觀察其接合區腐蝕狀況。

3. 結果與討論

3.1 填料粉末熔點分析

圖 2 為不同成分之 Ni-Cr-Fe-P 填料粉末經機械合金法球磨 3 小時生成粉末之 DTA 圖，由圖中可發現隨著鐵含量的增加，吸熱峰的溫度也會同時向高溫增加，且其吸熱峰的強度亦隨之減弱，意即吸熱反應所吸收的熱能減少。其中，為了讓填料粉體的特性更接近 UNS S31803 雙相不銹鋼，亦於 Ni-Cr-Fe-P 填料中加入 Cr 元素，使填料合金系統內的 Cr 含量增加至 22%，但填料粉體的熔點亦隨 Cr 含量於 Ni-Cr-Fe-P 系統中的比例增加而上升。主要的原因為，在增加填料金屬中 Fe 元素的含量時，相對的也減少了原本 BNi-7 中熔點降低元素 P 的含量，因此在新生成的 Ni-Cr-P-Fe 合金填料時，偏離 Ni-Cr-P 共晶點之成份進入雙相區，而使其吸熱峰型態改變及其熔點表現相對上升。

3.2 填料金屬之電化學分析

圖 3 為不同成分的 Ni-Cr-Fe-P 填料金屬之腐蝕電位隨時間變化關係圖，由圖中腐蝕平衡電位與填料合金成分的變化觀察發現，隨著 Fe 元素的添加會使得腐蝕電位下降，除了偏離原始 BNi-7 填料金屬的腐蝕電位值外，更擴大與 UNS S31803 基材間的電位差，其主要原因為 Fe 元素不斷的添加以形成

Ni-Cr-P-Fe 合金系，卻也相對減少此合金系中的 Cr 含量。當將填料合金系統內的 Cr 含量增加至 22% 時，會使腐蝕電位 (E_{corr}) 提高，趨近於 BNi-7 填料與雙相不銹鋼基材之腐蝕電位 (約-0.04V, SSE)，更可減少填料金屬與 UNS S31803 基材間的電位差，降低接合後所產生的伽凡尼效應。

一般預估異種金屬效應之腐蝕趨勢，均使用伽凡尼序列，Mansfeld^[5] 及 Bellucci^[6] 等人均曾做過類似的研究，以零電阻安培計 (ZRA) 所測得的伽凡尼電流密度 i_g 對兩金屬未耦合時之電位差作圖，均發現其中無相依關係，如又以鋁對銅及 304 不銹鋼耦合之結果顯示，與銅耦合時有較大之伽凡尼電流，但銅與鋁之電位差卻小於 304 不銹鋼與鋁之電位差，所以伽凡尼腐蝕的程度需依實際量測伽凡尼電流密度或重量損失率才能確知。故進一步進行伽凡尼電流 (I_g) 的量測，由圖 4 UNS S31803 雙相不銹鋼對不同成分的 Ni-Cr-Fe-P 填料金屬於 3.5% NaCl 水溶液中之伽凡尼電流圖發現，BNi-7 原填料金屬具有最大的伽凡尼電流 (約 6.6×10^{-8} A/cm²)，隨著 Fe 元素加入 BNi-7(Ni-14Cr-10P) 填料中形成 Ni-Cr-P-Fe 合金系填料時，則會使伽凡尼電流密度降低，進一步加入 Cr 元素於 Ni-Cr-Fe-P 填料金屬中，使填料合金系中的 Cr 含量維持於 22 wt%，再配合 Fe 元素的添加使填料的化學成分趨近於 UNS S31803 雙相不銹鋼之化學成分，則其伽凡尼電流密度 (I_g) 皆比僅加 Fe 元素的合金系再降低許多，且更趨近於零電流。

3.3 浸泡試驗

圖 5 為硬焊接合件之腐蝕重量損失，由此圖可以看出以趨近 UNS S31803 鋼材成份為目的之合金元素添加，皆有助於焊件整體耐蝕性的提升；就單一元素討論而言，Fe 元素的添加使填料的化學成分趨近 UNS S31803 的最主要合金元素，在 Fe 元素加入 BNi-7 填料形成 Ni-Cr-P-Fe 合金系填料時，便降低硬焊接合件的腐蝕重量損失，當填料中的鐵元素的比重增加至 20wt% 時，可使其硬焊件的腐蝕重量損失相較於以 BNi-7 原始填料之硬焊件下降

24.7%，然而在合金配製球磨的過程中，Fe 元素不斷的添加以形成 Ni-Cr-P-Fe 合金系，卻也相對減少此合金系中的 Cr 含量，使得提供填料耐蝕性的來源減少，對於抗蝕性的提升並不顯著。進一步加入 Cr 元素於 Ni-Cr-Fe-P 填料金屬中，使填料合金系中的 Cr 含量維持於 22 wt%，再配合 Fe 元素的添加使填料的化學成分趨近於 UNS S31803 雙相不銹鋼之化學成分，則可使其硬銲接合件之腐蝕重量損失進一步下降，其中以 Ni-22.1Cr-7.9P-10Fe 及 Ni-22.4Cr-6.7P-20Fe 為填料之硬銲接合件，其重量損失相較於以 BNi-7 原始填料之硬銲件分別下降 47.9% 及 44.9%。進一步分析浸泡腐蝕重量損失的結果與腐蝕平衡電位差 (ΔE_{corr}) 及伽凡尼電流密度 (I_g) 得結果比較，發現填料成份變化所造成的腐蝕重量損失下降與伽凡尼電流密度 (I_g) 下降有一致的趨勢，與平衡電位差 (ΔE_{corr}) 的大小並無相依的關係，此現象說明異質金屬進行耦合時，其伽凡尼腐蝕效應所造成之重量損失大小，並無法完全以伽凡尼序列中之腐蝕平衡電位差值來推測，需以實際量測到伽凡尼電流密度 (I_g) 的作為伽凡尼腐蝕評估的標準。

圖 6 為 UNS S31803 雙相不銹鋼與各種不同成分配製填料之接合件經 ASTM G48 浸泡試驗後的接合界面腐蝕型態。對硬銲界面腐蝕之觀察件而言，BNi-7 原始硬銲填料層是最易腐蝕的位置，這是因為伽凡尼效應所造成的，由圖 6(a) 可看出為陽極硬銲填料層，均是腐蝕較嚴重的地方，經過元素分析後發現腐蝕孔生成的區域為富 Cr 及 P 元素的位置，其原因為 P 元素雖為熔點降低元素，但卻易在高溫時形成 (Cr, Ni)₃P 的介金屬相，於介金屬相的周圍便形成 Cr 的缺乏區，易造成濃度上的不均勻，使得此缺乏區成為較易腐蝕的位置，這些都是填料部分先被腐蝕後，再向基材內腐蝕，有些造成長條狀的腐蝕孔洞。由圖 6(b) 及 (c) 觀察發現，Fe 元素加入雖使基材與填料金屬界面處之 Fe 元素分佈梯度趨緩，但填料內的 Cr 含量也因此下降，故填料內界金屬相旁的 Cr 缺乏區便更易腐蝕，因此在一些腐蝕界面的附近，有類似橘皮的鬆散結構產生。圖 6(d) 及 (e) 則顯示，加入 Cr 元素使填料合金系中的 Cr 含量維持於 22 wt%，再添加 Fe 元素後，改變硬銲接合後腐

蝕發生的位置，由填料本身轉向填料與基材界面之擴散區，而填料處的腐蝕比以原 BNi-7 填料之接合件較為輕微。

4. 結論

隨著 Fe 元素的添加會使得填料金屬的腐蝕電位下降，除了偏離原 BNi-7 填料的腐蝕電位值外，更增加了與 UNS S31803 基材間的電位差，但伽凡尼電流密度降低。進一步加入 Cr 元素於 Ni-Cr-Fe-P 填料金屬中，使填料合金系統中的 Cr 含量維持於 22 wt%，再配合 Fe 元素的添加使填料的化學成分趨近於 UNS S31803 之化學成分，則其伽凡尼電流密度 (I_g) 皆比僅加 Fe 元素的填料金屬再降低，且更趨近於零電流。填料成份變化所造成的真空硬銲件浸泡腐蝕重量損失下降與伽凡尼電流密度 (I_g) 下降有一致的趨勢。

致謝

本研究承大同大學基礎案 B90-1721-01 經費補助，特此致謝。

參考文獻

1. J. O. Nilsson, Mater. Sci. Technol., 8 (1992) 685.
2. J. H. Potgieter, British Corr. J., 27 (3) (1992) 219.
3. L. H. Chiu, W.C. Hsieh, and Y.C. Ling, Corrosion, 58 (9) (2002) 797.
4. L. H. Chiu, W.C. Hsieh, and C.H. Wu, Mater. Sci. and Eng. A, 354 (2003) 82.
5. F. Mansfeld, Corrosion, 27 (10) (1971) 436.
6. F. Bellucci, Corrosion, 47 (10) (1991) 808.

收到日期：2004 年 7 月 31 日

修訂日期：2004 年 10 月 14 日

接受日期：2004 年 12 月 13 日

表1 填料粉末之化學成份(wt%)。
Table 1 Chemical compositions of filler powders (wt%).

Filler	Ni	Cr	P	Fe	Note
100%BNi-7	75.6	14.0	10.1	0.2	Ni-14Cr-10P
90%BNi-7+10%Fe	68.0	12.6	9.1	10.0	Ni-12.6Cr-9.1P-10Fe
80%BNi-7+20%Fe	60.5	11.2	8.1	20.0	Ni-11.2Cr-8.1P-20Fe
79%BNi-7+11%Cr+10%Fe	60.0	22.1	7.9	10.0	Ni-22.1Cr-7.9P-10Fe
67%BNi-7+13%Cr+20%Fe	50.9	22.4	6.7	20.0	Ni-22.4Cr-6.7P-20Fe

表2 UNS S31803 雙相不銹鋼之化學成分。
Table 2 Chemical composition of UNS S31803 duplex stainless steel (wt%).

Fe	Ni	Cr	C	Si	Mn	Mo	N	Cu
Bal.	5.1	22.4	0.02	0.5	1.22	2.5	0.18	0.27

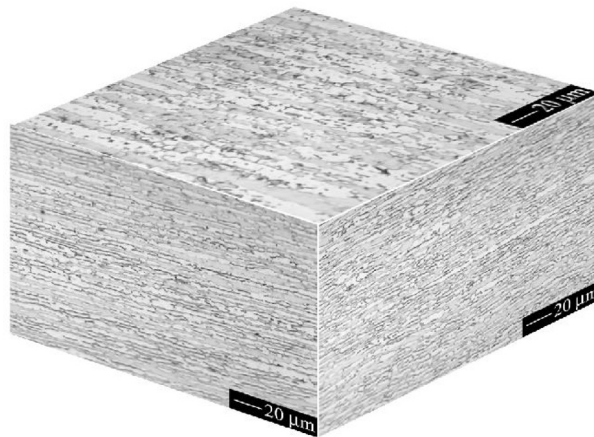


圖1 UNS S31803 雙相不銹鋼基材之微觀組織。
Figure 1 The microstructure of UNS S31803 duplex stainless steel.

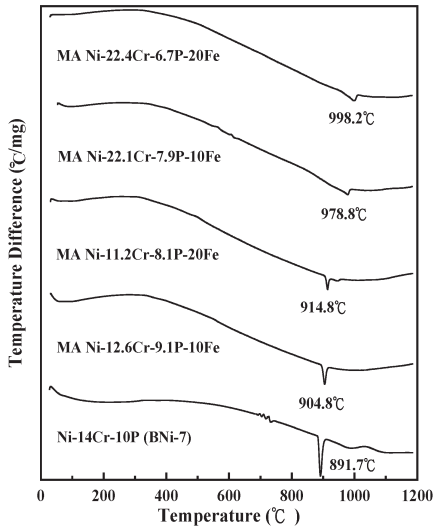


圖2 不同成分Ni-Cr-Fe-P 填料粉末之DTA 圖。
Figure 2 The DTA patterns of different Ni-Cr-Fe-P filler powders.

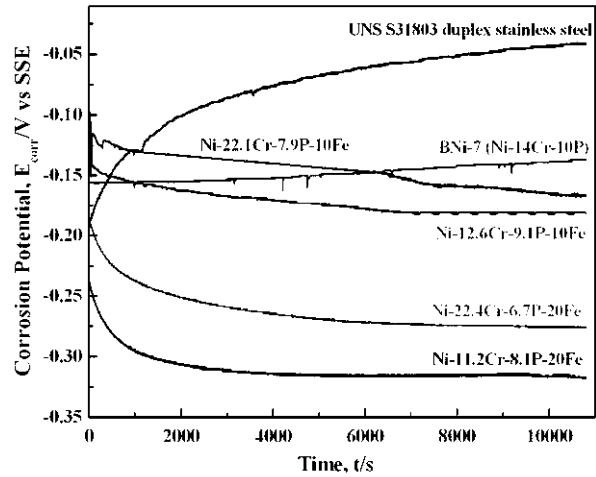


圖3 UNS S31803 雙相不銹鋼與不同成分Ni-Cr-Fe-P 填料金屬於 3.5% NaCl 水溶液中平衡電位圖。
Figure 3 The corrosion potential (E_{corr}) of UNS S31803 duplex stainless steel and different Ni-Cr-Fe-P filler powders in the 3.5% NaCl solution.

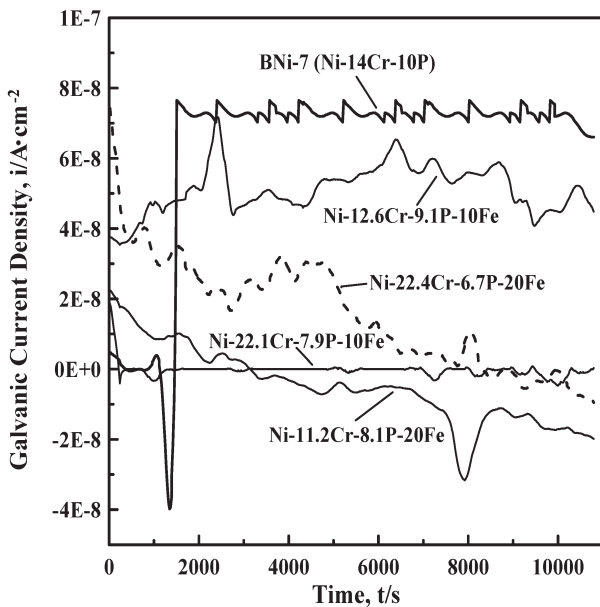


圖4 UNS S31803 雙相不銹鋼對不同成分的 Ni-Cr-Fe-P 填料金屬於 3.5% NaCl 水溶液中之伽凡尼電流圖。
Figure 4 The galvanic current density (I_g) of UNS S31803 duplex stainless steel versus different composition Ni-Cr-Fe-P filler metals in the 3.5% NaCl solution.

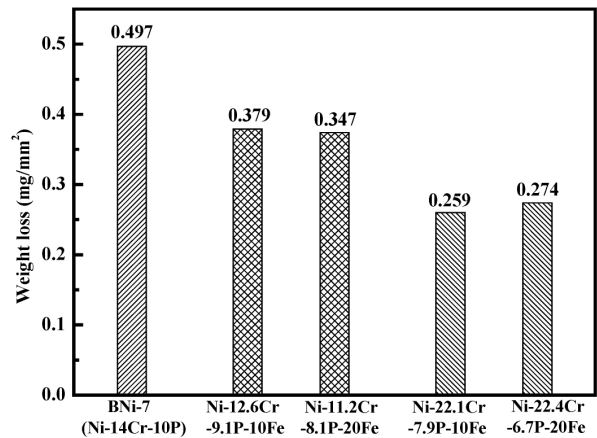
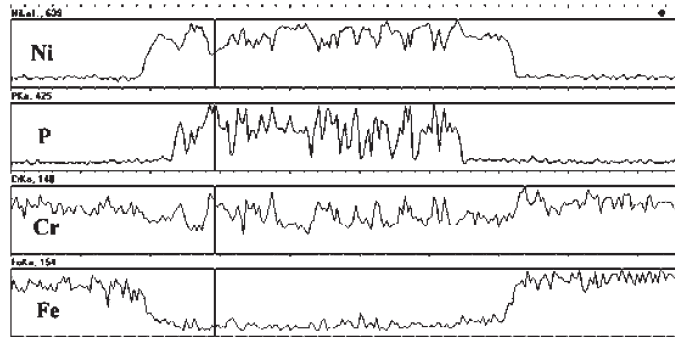
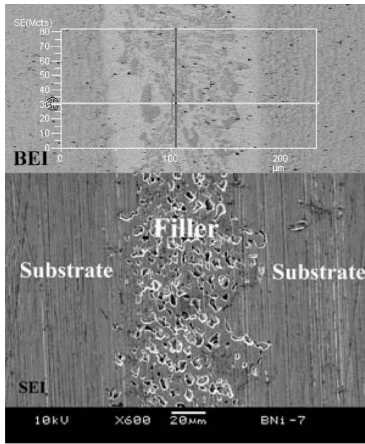
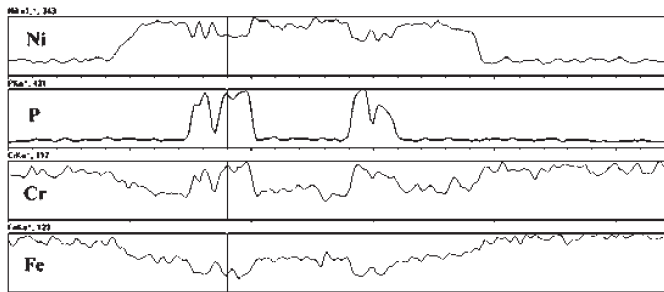
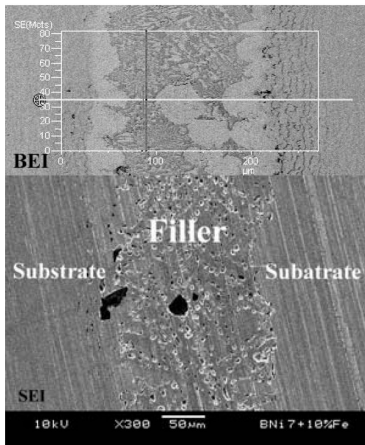


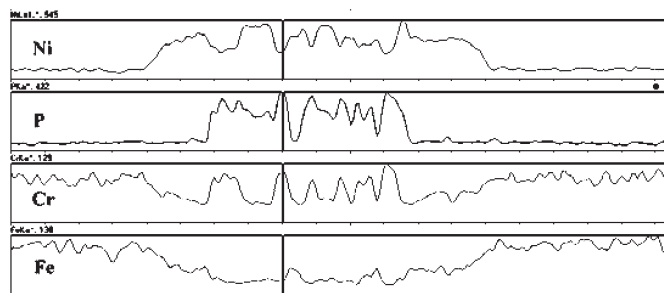
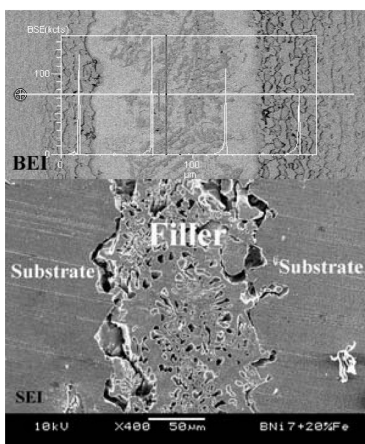
圖5 不同成分 Ni-Cr-Fe-P 填料金屬之硬焊接合件浸泡試驗重量損失。
Figure 5 The weight loss of brazed couple used different Ni-Cr-Fe-P filler powders in the immersion test.



(a)



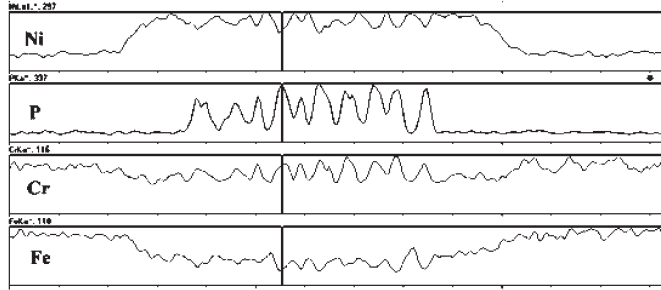
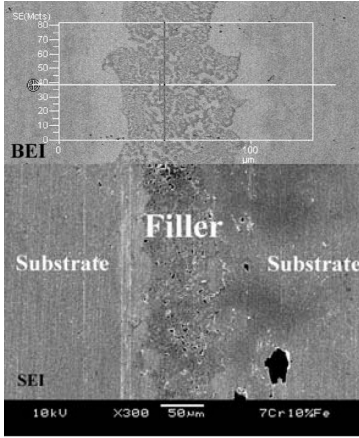
(b)



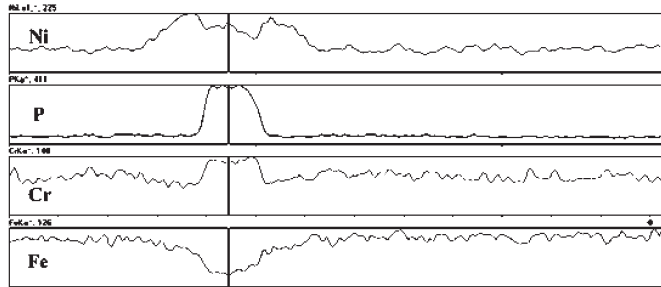
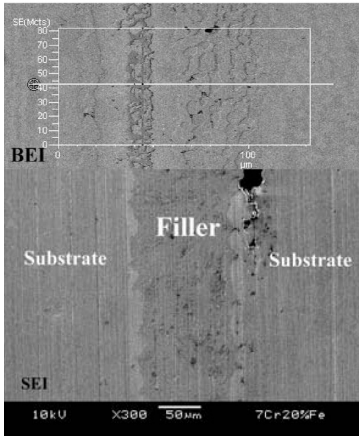
(c)

圖6 經 ASTM G48 浸泡試驗後不同填料之接合界面腐蝕型態及元素分佈：(a) BNi-7 原始粉末 (b) Ni-12.6Cr-9.1P-10Fe (c) Ni-11.2Cr-8.1P-20Fe (d) Ni-22.1Cr-7.9P-10Fe (e) Ni-22.4Cr-6.7P-20Fe。

Figure 6 The corroded morphology and line scans of the brazed joints using filler (a) BNi-7 (b) Ni-12.6Cr-9.1P-10Fe (c) Ni-11.2Cr-8.1P-20Fe (d) Ni-22.1Cr-7.9P-10Fe (e) Ni-22.4Cr-6.7P-20Fe after the ASTM G48 immersion test.



(d)



(e)

圖6 (續)
Figure 6 (cont.)