



行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

特用型不銹鋼銲件之應力腐蝕及腐蝕疲勞特性研究
 The Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue in Special-Purpose
 Stainless Steel

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2216-E-019-011-

執行期間： 91年 8月 1日至 92年 7月 31日

計畫主持人： 蔡履文

共同主持人： 吳建國

開 物

王星豪

計畫參與人員：楊明宗 紀明儀 單亦盤

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
 列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查

詢

執行單位：國立台灣海洋大學材料工程研究所

中 華 民 國 92 年 4 月 12 日

特用型不銹鋼銲件之應力腐蝕及腐蝕疲勞特性研究

The Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue in

Special-Purpose Stainless Steel

計劃編號: NSC 91-2216-E-019-011

執行日期: 91/08/01~92/07/31

主持人: 蔡履文 國立台灣海洋大學 教授

中文摘要

本研究主要探討 2205 雙相不銹鋼及其雷射銲件，在大氣、氫氣與氯離子環境中，試件之應力腐蝕及腐蝕疲勞裂縫成長特性，並由試件的銲接過程中，發展適當的銲接參數，包括適當預熱以降低銲後冷卻速率，來提高 γ/α 比例。實驗並採用氫氣為吹驅及保護氣體，來提升熔融區內 γ 相含量，預熱另一優點為降低銲件殘留應力，故能改善雙相不銹鋼雷射銲件之抗應力腐蝕能力，並可降低氫脆敏感性。

疲勞裂縫成長實驗結果顯示，2205 雙相不銹鋼不同滾壓方向對疲勞裂縫成長並無影響，在氣態氫環境中疲勞裂縫成長因氫脆加速裂縫成長速度，硫化氫環境中低 ΔK 區因硫化氫氫脆化影響導致裂縫成長加速，但在高 ΔK 區硫化氫影響並不明顯，使得裂縫成長特性逐漸與母材相似。雷射銲接試片疲勞裂縫成長結果顯示，因銲接造成殘留應力阻擋裂縫成長，所以在低 ΔK 區位置裂縫成長起始相當慢，但隨著裂縫成殘留應力逐漸消失裂縫成長快速加速，氣態氫環境中其結果與空氣中實驗結

果相同，不受氣態氫環境影響。經銲前預熱試片疲勞裂縫成長結果顯示無論在空氣或氣態氫環境中，其裂縫成長特性皆與無銲前預熱之銲接試片相同。

英文摘要

In this work, the fatigue crack growth test of 2205 duplex stainless steel plate and laser weld is conducted in laboratory air, gaseous hydrogen and aqueous solution containing chloride ions. The susceptibility to stress corrosion cracking of the specimen in concentrated $MgCl_2$ solution at high temperature will be evaluated by slow extension rate tensile tests. Micro structural observations and fractographic examinations also will be performed. The correlation between fracture feature and mechanical behaviors will be discussed.

The effect of show less influence on fatigue crack growth roll directions in 2205 duplex stainless steel. Because of hydrogen embrittlement, accelerates fatigue crack growth rate

in the gaseous hydrogen environment was found. In a H₂S saturated solution, fatigue crack growth rate accelerates in low K range. But in high K range, the fatigue crack growth rate in H₂S environment is the same as that in air. For laser welded specimens, the fatigue rate growth rate is very slow in low K range, which attributed the presence of is due to residual stresses in the weld. The fatigue crack growth rate in gaseous hydrogen is similar to that in air. The change of testing environments from air into gaseous hydrogen gives rise to little change of fatigue crack growth behavior of welds.

Keywords: Fatigue crack growth; Corrosion fatigue; 2205 duplex stainless steels; Laser weld.

1、文獻回顧

1.1 2205 雙相不銹鋼及其銲接

雙相不銹鋼是指其退火後組織，兼具肥粒鐵與沃斯田鐵的雙相結構鋼材，此雙相不銹鋼結合了肥粒鐵與沃斯田鐵的優點，兼具高強度及優越的抗腐蝕能力，因此逐漸被廣泛接受，主要使用範圍環境包括油氣化工廠、造紙工業、加工運輸化學藥品的壓力容器，需要高腐蝕疲勞強度的構件，以及耐氯離子孔蝕等等。

由以往銲接雙相不銹鋼經驗得知：進行雙相不銹鋼銲接時，並不建議銲前預熱及銲後施行銲後回火處理。但銲接為快速成型法之一，各別元件經常需經銲接組合

成型，雷射及電子束銲接製程可提供快速且高品質銲件，但由於銲後快速冷卻，將導致雙相不銹鋼 α/γ 相比比例大幅升高，而劣化銲件耐蝕性，因而限制此銲接製程的應用。

雙相不銹鋼經熱處理、銲接或經長期使用後在 300 到 1000°C 溫度範圍，鋼材內部會產生許多不同的析出物[1]，包含 σ 相、 γ 相、 α 相、 χ 相、R 相、 π 相以及氮化物、碳化物等等，一般而言這些析出物對材料機械性質、耐腐蝕性質皆有不同程度的不良影響，在這些析出相中以 σ 相析出速度最快，形成所需的時間也最為短暫，因此 σ 相的析出對雙相不銹鋼影響最大，因 σ 相其組成富有 Cr、Mo、Si 等等合金元素，析出位置主要在 α/α 及 α/γ 晶界[2]，對雙相不銹鋼之耐腐蝕性有嚴重危害。因此在銲接過程中，即應避免過大之熱輸入量，否則極亦造成 800~1000°C 溫度範圍 σ 相之析出，不但降低耐蝕性並導致脆化[3]。

1.2 疲勞裂縫成長

當金屬受到低於其抗拉強度之反覆循環應力作用，引起破斷或損壞現象，稱為金屬疲勞。而在這種動態負荷下所產生的破壞，稱為疲勞破壞。

由裂縫成長速率(da/dN)對應力強度因子變動範圍(ΔK)作對數圖，得到疲勞裂縫成長曲線圖，依據 Ritchie[4]所提出的裂縫成長機構，裂縫成長過程分為三個階段。第一階段為裂縫生成期， ΔK_{th} 代表裂縫成長之應力強度因子臨界值，應力強度因子值若小於 ΔK_{th} ，將不會有裂縫生成，或者因為裂縫成長速率太小無法量測。第二階段為裂縫成長期，裂縫在此階段穩定成長，對數圖呈現線性關係。Paris[5]於 1960 年代提出經驗式來描述此階段之裂縫

成長：

$$da/dN = C(\Delta K)^m$$

$\Delta \sigma$ ：試片所受之應力差值， a ：裂縫長度， $f(g)$ ：校正因子， C 、 m ：材料常數， m 值通常介於 2 到 4 之間。第三階段為裂縫不穩定快速成長，應力強度因子達到一臨界值 K_{Ic} ，裂縫成長速率急速增加至材料破裂。

雙相不銹鋼經時效過程會造成疲勞裂縫強度與疲勞限較原母材增加[6]，一般而言疲勞裂縫之成長在裂縫起始時影響是非常大的，當雙相不銹鋼進行疲勞裂縫時，所產生的塑性變形幾乎會在沃斯田鐵相中產生，但在時效試片在肥粒鐵與沃斯田鐵都會產生塑性變形，且不同的滾壓方向，母材或是經過時效後試片其疲勞裂縫成長速度並無太大變化，並隨著硬力比值增加，其裂縫成長速度增加。在其 SEM 破斷線觀察中，可觀察到在肥粒鐵基地中可發現因 spinodal decomposition 產生之脆性破斷面，相對的在沃斯田鐵基地中可以觀察到因塑性剪力而形成的塑性條紋或帶狀破段面。

1.3 氫環境脆化

氫對材料之機械性質的影響，最主要的是延性下降，其下降的程度與材料內部的氫含量及材料的微觀組織有關。當材料內部產生裂縫時，氫原子容易在三軸的應力區集中，導致裂縫尖端脆化而加速裂縫成長速率。氫脆亦發生在室溫低應變速率，因在低應變速率下氫氣有足夠的時間擴散至裂縫尖端，使裂縫尖端容易達到氫脆所需的臨界濃度。而在低溫時，由於擴散所需之動能不足，導致氫不易擴散到裂縫尖端，在高溫時，由於氫的動能大，氫容易擴散而不被束縛，所以氫會均勻分佈在材料內部中，而不會在裂縫尖端聚集。

所以考量應變速率及溫度的結果，當低應變速率在室溫的情況下氫脆現象相當明顯。

2205 雙相不銹鋼具有沃斯田鐵與肥粒鐵兩相，氫原子對於沃斯田鐵相有較肥粒鐵相大的氫固容量，而肥粒鐵相有較沃斯田鐵相快的氫滲速率，所以一般肥粒鐵相較沃斯田鐵相容易產生氫脆現象。在文獻中[7]指出 2205 雙相不銹鋼氫環境疲勞裂縫成長在實驗溫度 25 至 80°C 之間速度會較空氣中快，其原因為裂縫尖端局部塑性變形增加氫原子捕集位置，這些捕集位置包括微裂縫、差排以及微雙晶 (microtwin) 等等位置，進而導致裂縫尖端前方氫原子含量局部增加而導致脆化，裂縫較容易產生且形成劈裂組織。

2、實驗方法

雷射鐳接採用 CO₂ 雷射加工機，雷射鐳接疲勞試片條件為板厚 5mm 之 2205 雙相不銹鋼鋼板、功率為 4000W，鐳接速度為 650mm/min，鐳接試片包括鐳前預熱其條件為 250 以及 400°C 兩種，其保護氣體條件為氫氣以其氫氣兩種。

疲勞裂縫成長試驗採用 CT 試片，其尺寸是依 ASTM 標準規範製作，實驗試片尺寸如圖 1 所示，疲勞試片包括母材與鐳接試片，母材依不同之滾壓方向分為平行滾壓方向與垂直滾壓方向兩種不同試片，鐳接試片包括垂直鐳道與平行鐳道兩種不同之試片。實驗環境包括常溫空氣、氣態氫、硫化氫與 80°C 高溫氫離子環境。此試驗之設備採用 10 噸 MTS810 油壓伺服控制動態試驗機，試驗系統與電腦連線以控制試驗參數並存取試驗數據。試驗分為兩階段進行，第一階段為疲勞預裂，預裂長度為

2mm。預裂完成後，除高溫氫離子環境外，其他立即以頻率 20Hz、定振幅負荷方式，進行第二階段之裂縫成長試驗，採固定負荷方式進行。而在氫環境疲勞裂縫試驗中採原有之疲勞試驗機，再加上一個密閉容器，以相同尺寸之 CT 試片通入 1.5 大氣壓之氫氣來模擬材料於氣態氫中之疲勞裂縫成長特性。在高溫氫離子環境疲勞裂縫試驗中，除外加另一可加熱且具循環冷卻之密閉容器外，其溶液為 40wt% 氯化鎂溶液，並以頻率 5Hz、定振幅負荷方式進行試驗，以模擬高溫氫離子環境下之腐蝕疲勞裂縫成長特性，硫化氫環境之試驗方式採用與氫離子環境相同之密閉容器，通入飽和硫化氫氣體，以 5Hz、定振幅負荷方式進行試驗。

3、結果與討論

圖 2 為 2205 雙相不銹鋼母材不同滾壓方向於空氣與氣態氫中之疲勞裂縫成長特性曲線圖，空氣中不同滾壓方向之疲勞裂縫成長，不同滾壓方向性對疲勞裂縫成長速度影響不大，因母材組成相同故疲勞裂縫成長特性呈現一線性關係，此外將應力比值提高至 0.4，其疲勞裂縫成長速度相對較應力比值 0.1 快。此外於氣態氫環境中與空氣中疲勞裂縫成長速度相較，因氫脆之產生明顯提昇其裂縫成長速度；不同滾壓方向與裂縫成長方向於氣態氫下的疲勞裂縫成長關係，可以發現疲勞裂縫與組織方向垂直(T)之試片，其裂縫成長速度於低 ΔK 其速度稍快於平行組織之試片(P)。

2205 雙相不銹鋼在硫化氫環境下之疲勞裂縫成長特性如圖 3，於低 ΔK 時其裂縫成長速度較空氣中快，其疲勞裂縫成長速度加快原因與疲勞裂縫尖端受到硫化氫

腐蝕腐蝕環境的影響，使得裂縫尖端脆化，進而導致疲勞裂縫成長加速，但隨著 ΔK 提昇，其疲勞裂縫速度特性逐漸與空氣中速度接近，其原因為疲勞裂縫成長速度在高 ΔK 區已經非常快，使得裂縫尖端尚未受到腐蝕環境腐蝕，則疲勞之機械作用力已經使得裂縫繼續成長，導致腐蝕環境對疲勞成長特性並無明顯影響，所以其疲勞成長特性與母材相同。

高溫氫離子環境下之裂縫成長特性如圖 4，兩種不同滾壓方向之疲勞裂縫成長速度皆氫脆而明顯高於空氣之裂縫成長速度，其疲勞裂縫特性與氣態氫環境中相似，於低 ΔK 下滾壓方向垂直試片(T)其氫離子疲勞裂縫成長速度較平行組織試片(P)要為快，隨著 ΔK 增加兩者不同滾壓方向疲勞裂縫速度相同。

圖 5 雷射鐳接試片裂縫開口距離鐳道位置 10mm 之疲勞裂縫成長特性曲線圖，裂縫起始所需之 ΔK 值相當的高，裂縫產生後其裂縫成長速度急速增加，鐳接試片裂縫起始所需高 ΔK 值其原因可能為鐳接過後產生因熱循環產生相當大殘留應力，其鐳後殘留應力具有強烈阻擋裂縫成長的效果，但隨著裂縫成長殘留應力減低，疲勞裂縫成長速度快速加速。鐳前預熱 400°C 鐳接試片之疲勞裂縫成長特性與無預熱狀況下類似，顯示鐳前預熱之效果對疲勞裂縫成長影響不大；2205 雙相不銹鋼鐳接試片於氣態氫環境下之疲勞裂縫成長特性，與空氣中之裂縫成長特性相同代表氣態氫環境對 2205 雙箱不銹鋼鐳接試片影響也不大，其原因可能為鐳接試片其裂縫成長加速太快而氫原子尚未進入試片內部而裂縫已經成長，導致在氣態氫環境中其疲勞裂縫成長速度與空氣環境下相似。

圖 6 為不同鐳前預熱溫度鐳接試片、於空氣與氣態氫環境中其裂縫成長位置沿

鐳道位置成長之疲勞裂縫成長與母材特性圖，由圖中可明顯觀察到其疲勞裂縫成長速度相較母材試片有相對較慢之速度，但在不同鐳前預熱溫度與氣態氫環境中，仍有相當接近的疲勞裂縫成長速度，表示鐳前預熱及氣態氫環境對於疲勞裂縫成長並無影響。

4、結論

1. 2205 雙相不銹鋼不同滾壓方向對疲勞裂縫成長並無影響，但在氫氣環境中兩種不同滾壓方向之疲勞裂縫成長速度皆因氫脆影響較母材快，使其疲勞裂縫成長性質下降。
2. 2205 雙相不銹鋼在硫化氫環中，疲勞裂縫成長於低 ΔK 區時，受到氫原子擴散至裂縫前端導致裂縫前端脆化，而加速裂縫成長速度，在高 ΔK 區中，則氫脆效應不明顯，其疲勞裂縫成長速度與母材接近。在 80°C、40wt%氯化鎂溶液環境中，其裂縫成長速度因腐蝕環境影響，使疲勞裂縫成長速度提高。
3. 經雷射鐳接試片，因鐳接殘留應力影響，使得在裂縫成長方向垂直鐳接試片實驗中，其疲勞裂縫成長速度在鐳道前方母材區即受到阻擋，大大降低其疲勞裂縫成長速度；此外不同鐳前預熱溫度以及氣態氫環境中對於疲勞裂縫成長特性並無明顯影響。
4. 疲勞裂縫成長方向沿鐳道位置成長試片實驗中，可以發現不同預熱溫度影響不大之外，其裂縫成長速度因鐳接殘留應力以及鐳道組織改變，導致疲勞裂縫成長速度低於母材原來之疲勞裂縫成長特性。

5、參考文獻

1. J. O. Nilsson, "Super Duplex Stainless Steels" *Materials Science and Technology*, 1992, v8, n8, p685-700。
2. 涂成一, 李汝桐, 蔡文達, "熱處理對 2205 雙相不銹鋼之晶界腐蝕影響研究" *防蝕工程*, 1998, 第十二卷第二期, p33-41。
3. 詹嘉皓, 李汝桐, 蔡文達, " σ 相對 2205 雙相不銹鋼抗應力腐蝕破裂性質影響之研究" *防蝕工程*, 1998, 第十二卷第四期, p29-35。
4. R. O. Ritchie, "Near-Threshold Fatigue-Crack Propagation in steels", *International Metals Reviews*, Vol. 24, No. 5&6, 1979, P. 205.
5. P. Paris and F. Erdogan, "A Critical Analysis of Crack Propagation Laws", *ASME Journal of Basic Engineering*, Vol. 85, No. 2 1963, P. 528.
6. F. Iacoviello, M. Boniardi, G. M. La Vecchia, "Fatigue Crack propagation in Austeno-ferritic duplex stainless steel 22 Cr 5 Ni", *International Journal of Fatigue* 21, 1999, p. 957-963.
7. T. J. Marrow, P. J. Cotterill, and J. E. King, "Temperature Effects on The Mechanism of Time Independent Hydrogen Assisted Fatigue Crack Propagation in Steels", *Acta Metall. Mater*, Vol. 40, No 8, 1992, p2059-2068.

誌謝

本研究承蒙國科會經費支助(NSC 91-2216-E-019-0011 鐵基不銹鋼銲件之應力腐蝕及腐蝕疲勞特性研究)。

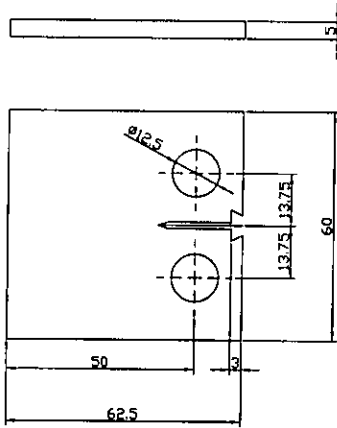


圖 1 疲勞裂縫成長實驗 CT 試片尺寸圖。

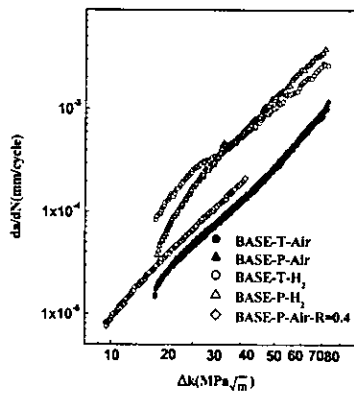


圖 2 2205 雙相不銹鋼母材不同滾壓方向於空氣與氣態氫環中之疲勞裂縫成長特性曲線圖。

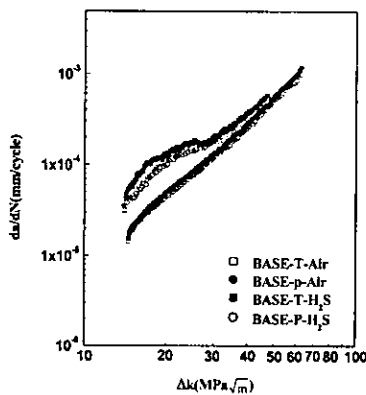


圖 3 2205 雙相不銹鋼在硫化氫環境下之疲勞裂縫成長特性圖。

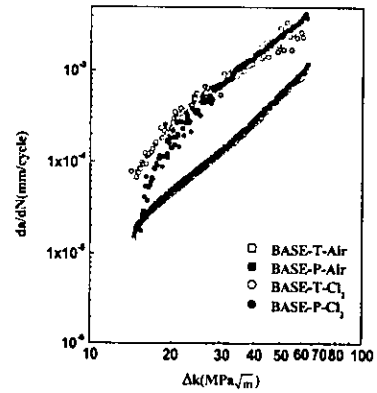


圖 4 高溫氫離子環境中裂縫成長特性圖。

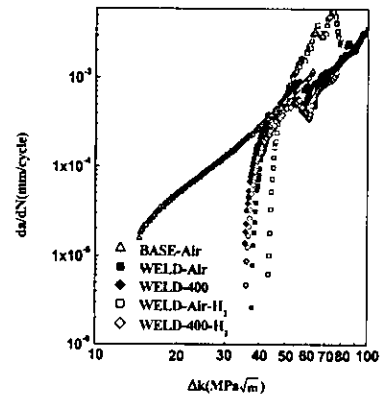


圖 5 雷射銲接試片裂縫開口距離銲道位置 10mm 之疲勞裂縫成長特性曲線圖。

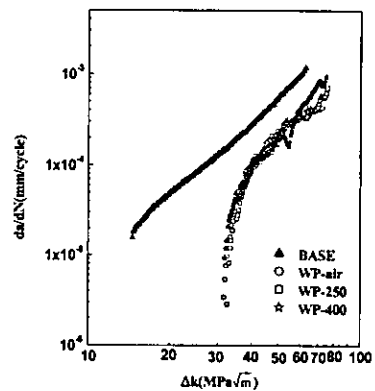


圖 6 不同銲前預熱溫度銲接試片、於空氣與氣態氫環境中其裂縫成長位置沿銲道位置成長之疲勞裂縫成長與母