

機械球磨填料對2205雙相不銹鋼真空硬焊件耐蝕性之 影響

邱六合、張嘉訓、吳昶輝

Effect of Mechanical Milled Filler Powder on the Corrosion
Resistance of Vacuum Brazed Joints for 2205 Duplex Stainless Steel

Liu-Ho Chiu, Jia-Shiun Jang, and Chang-Hui Wu

摘 要

本研究以機械球磨進行配製不同元素比例的硬焊金屬填料粉末，進行 UNS31803 (2205) 雙相不銹鋼的真空硬焊，並進行焊件腐蝕試驗，以獲得金屬填料粉末與 2205 雙相不銹鋼基材之腐蝕性質相近的焊接件。配製之填料粉末是採用商用 BNi-3 粉末配合不同比例之 Cr_2N 粉末，以機械球磨法製成。由實驗得知 2205 雙相不銹鋼基材的腐蝕重量損失隨著冷卻速率降低而增加。而硬焊件會因填料造成伽凡尼效應提升腐蝕之重量損失，但 BNi-3 填料粉末，添加微量的合金元素 (N、Cr) 球磨後，可以降低其相變化溫度，並提升 2205 雙相不銹鋼硬焊件的抗腐蝕性。

關鍵字：2205 雙相不銹鋼、機械合金、真空硬焊、浸泡試驗

Abstract

The purpose of this study is to produce the brazing filler powders with different alloying compositions by mechanical milling. Duplex stainless steel plates were vacuum brazed by using the milled powder and their brazed joints were proceeded to the corrosion test. The partial amorphous powders were obtained by mechanical alloying (MA) from the mixture powders of BNi-3 and Cr_2N . The weight loss of brazed joint using mechanical alloyed powder is smaller than that of brazed joint using the 3-hour milled BNi-3 powder.

Key words: 2205 duplex stainless steel, mechanical alloying, vacuum brazing, immersion test

* 大同大學材料工程學系

Department of Materials Engineering, Tatung University

一、前言

使用於石化工場之沃斯田鐵系不銹鋼雖具有良好之韌性，但缺乏對含有氯離子環境之耐孔蝕、間隙腐蝕及應力腐蝕破裂之能力。而肥粒鐵不銹鋼雖具有較佳之抗應力腐蝕破裂能力，但其韌性卻遠不如沃斯田鐵系不銹鋼。因此遂有約含等量沃斯鐵及肥粒鐵組織之雙相不銹鋼被開發出來，取其雙相結構之優點，使材料兼具較佳之韌性及抗應力腐蝕破裂性能⁽¹⁻⁵⁾。

雙相不銹鋼由高溫區冷卻時，其 σ 相析出對於其孔蝕特性之負面影響，如Potgieter⁽⁶⁾證明微量 σ 相析出即導致 SAF2205 在 10% H_2SO_4 硫酸溶液及 3.5%NaCl 水溶液之耐蝕性大幅降低，另有論述說明 σ 相析出對雙相不銹鋼特性有負面影響，由此亦有許多研究人員⁽⁷⁻¹⁰⁾探討如何以熱處理控制 σ 相之析出。因此尋求不會有溫度梯度產生之接合方式如真空硬焊，用於雙相不銹鋼接合，且控制冷卻速率避免 σ 相析出，應具有實用潛力。

但真空硬焊所使用的填料，與雙相不銹鋼基材之化學成份差異很大，會因伽凡尼效應的影響，亦使得硬焊接合件的抗蝕性降低⁽¹¹⁾。而本實驗擬進行不同含氮量之BNi-3填料金屬對UNS31803 (2205) 雙相不銹鋼真空硬焊件腐蝕性質的影響。

二、實驗步驟

2-1 粉末製備與分析

選用美國 Wall Colmonoy 公司所生產之鎳基填料粉末 BNi-3 (Ni-4.5Si-3.0B) 做為起始粉末，添加 Cr_2N 粉末進行配製。配製比例、詳細成分如表 1。

粉末經 SPEX 8000D 型球磨機球磨。以 1/4 英寸直徑之 52100 鉻鋼球作為球磨之介質。球磨罐之尺寸為內徑 38mm、深度 57mm，以 AISI M 2 (JIS SKH 9) 工具鋼製作而成。每一次球磨封罐為 5 公克的粉末，按 1:10 之粉末—鋼珠比，進行 3 小時之球

磨。每球磨 30 分鐘間歇 30 分鐘的過程進行。

以 X-ray 繞射法檢測粉末結構變化。使用 SIMENS D500 型 X-ray 繞射儀，X 光源為銅靶，操作條件為：電壓 30kv，電流 15mA，掃描速率為 0.05 度/秒，停留時間為 1 秒，掃描角度 20~120 度。

填料粉末則以熱差分析儀系統探討其於升溫時發生之結晶化行為，同時亦藉此求取相關之結晶化溫度。秤粉末 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，所得的圖形判斷是否在其間有特殊相或化合物之形成。

2-2 硬焊製程

本實驗使用榮剛公司 (GMTC) 提供的 65mm 直徑 2205 雙相不銹鋼棒材及 Avesta 公司生產之 2mm 厚 2205 雙相不銹鋼板料為實驗材料，其成份見表 2。將兩種 2205 雙相不銹鋼切割製成 55mm × 15mm × 2mm 的試片，配合自製的石墨底座控制搭接試片間隙在 0.02mm。硬焊填料為自製填料粉末。

將試片以石墨底座固定，填料粉末配合 Microbrazing S-Binder 製成膏狀填料，均勻塗於搭接入口處，放入真空熱處理爐中抽真空，升溫至硬焊溫度，持溫 10 分鐘，再以氣淬 (0.85°C/s)、爐冷 (0.1°C/s) 兩種不同降溫速率冷卻至常溫。

2-3 腐蝕分析

為了定量 σ 相含量，將上述各組試片，在研磨拋光後，以 Groesbeck 腐蝕液 (4gNaOH + 4gKMnO₄ + 100gH₂O) 作為化學浸蝕液，將各組試片放入後，升溫至 90°C，持溫 150 秒，清洗吹乾後，以 OM 觀察表面 σ 相析出分佈的情形。

為評估 GMTC 2205 和 Avesta 2205 兩種雙相不銹鋼抗孔蝕之能力，參酌 ASTM G48 規範⁽¹¹⁾，將經過不同降溫速率處理後之原材及真空硬焊接合的試片，分別切成 20 mm × 15 mm × 2 mm 及 15 mm × 10 mm × 4 mm 的大小，放入丙酮中並以超音波清洗 5

min，取出烘乾後，使用精密電子天平測試片重量至小數點以下四位。以6% FeCl₃ 溶液作為腐蝕液，選2205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，取出試片以超音波清洗15min，測量試片重量以計算重量損失，並以SEM觀察試片表面腐蝕特徵。

三、結果與討論

3-1 粉末分析

不同粉末X-ray繞射圖如圖1所示，判定未球磨之BNi-3粉末以鎳固溶體（ α -Ni）為主，散佈少許其他低溶點添加合金元素之金屬間化合物相（Ni₃B）。而經過3小時球磨後的粉末繞射圖案，可看出變寬的低角度最強波峰及存有少許相對較弱的波峰，顯示出3小時球磨對填料粉末有部分非晶質相生成。

由未球磨氮化鉻粉末之XRD可看出其為單相Cr₂N化合物，當與BNi-3粉末配製成含1%N及3%N的Ni-Cr-Si-B-N合金系，其經球磨3小時的XRD亦可看出與BNi-3球磨3小時的部分非均質化，且Cr₂N化合物波峰均已消失，表示Cr與N應固溶進入Ni基合金內，並如表1所示，1%N-BNi-3粉體其成分除了N約1%外，因為Cr₂N提供的Cr使填料粉體成分變為Ni-7.4Cr-4.1Si-2.87B-1N，但為方便起見，將其表示為1%N BNi-3，3%N BNi-3亦同。

圖2是填料粉末DTA圖，由未經球磨BNi-3粉末之DTA曲線可看出固相線（或三元共晶線）約在990°C，而且液相線約在1090°C，由於DTA以10°C/min之升溫速率，使其液相約有遲延之現象；但經球磨後，在機械球磨高能量作用，粉末產生碎裂，凝結所生成較小粒徑之團塊，有較高表面能量和凝聚能量，使其固相線及液相線均往左，表示經由球磨之粉末具有稍低之液相線溫度，此法有助於降低硬焊溫度，但其效果因球磨法之粒徑細化程度受

限，並不十分明顯。

而1%N BNi-3粉末，經3小時球磨後，其固相線約在970°C，而液相線約在1030°C，顯示加入1%N之BNi-3粉末可以降低其相變化溫度。但當N添加量達3%時，由填料粉末之DTA圖形可知沒有明顯的相變化點出現，因此添加3%N之BNi-3粉末經3小時球磨後，其熔點應要高於1200°C，故所使用硬焊溫度1050°C，無法使3%N之BNi-3粉末將2205雙相不銹鋼接合起來，這與硬焊實驗的結果相符合，但此點與合金添加量增加會造成熔點下降相反，可能有其他問題，有待進一步確認。

經不同製備法生成的填料粉末SEM之觀察如圖3所示，由圖3(a)可知經由氣霧法製備之BNi-3原始粉末顆粒，由於凝固過程中之內聚力作用呈現圓球狀或似球狀，顆粒大小約30~60 μ m；而圖3(b)為經3小時機械球磨之BNi-3粉末，起始粉末之間的球磨作用而達到一連串的塑性變形、冷焊、碎裂的現象，造成填料顆粒細化，呈現較原始粉末為小之粒徑且幾何形狀複雜不規則團塊。圖3(c)與(d)分別為於BNi-3粉末加入1%N及3%N經機械合金球磨3小時生成粉末之SEM型態，粉末之內部組織次第成為層狀組織並越來越細之過程，係利用機械式強制混練，使不同元素之粉末反覆折疊及壓軋而混合，而粉末組織亦呈現經球磨後之複雜幾何形狀小顆粒。

3-2 金相分析

兩種2205雙相不銹鋼經Groesbeck腐蝕液腐蝕後之微觀組織如圖4所示，圖4(a)為榮剛公司提供2205雙相不銹鋼鍛造至直徑為65mm之棒材，所生成之晶粒較為粗大；圖4(b)為Avesta的2205雙相不銹鋼為2mm厚之冷軋板料，所以具有被細化之晶粒結構。所以在金相照片上很明顯可看出榮剛公司提供的2205雙相不銹鋼之 α 相（灰色部分）及 γ 相（白色部分）晶粒大於Avesta的2205雙相不銹鋼之 α 及 γ 相；而由金相上，GMTC與Avesta的 α 相與

γ 相之比例均約為50 : 50。

圖5 (a) ~ (e) 是 GMTC 2205 雙相不銹鋼經 1020 °C 固溶處理 10 分鐘後，分別以不同冷卻速率 (0.067 °C/s、0.1 °C/s、0.25 °C/s、0.46 °C/s 及 0.85 °C/s) 下冷卻至常溫，經 Groesbeck 腐蝕液之金相觀察；於高溫固溶處理時存在之 α 相及 γ 相比例，冷卻時 α 相具有轉變為二次沃斯田鐵以及其他析出相的趨勢，造成 α 相及 γ 相比例之變化 (1)。因此冷卻速率的快慢，會影響 α 相、 γ 相的比例與 σ 相的析出。由圖 5 (a) 及 (b) 說明當冷卻速率慢時， γ 相 (白色部分) 的比例明顯高於基材之 γ 相之比例；冷卻速率慢時 (0.067 °C/s、0.1 °C/s)，GMTC 2205 基材 γ 相所佔比例約 60% 以上，而圖 5 (c)~(e) 中冷卻速率高時 (0.25 °C/s、0.46 °C/s、0.85 °C/s)，其 α 相與 γ 相的比例則約 50 : 50。

對於 GMTC 2205 基材內 σ 相 (黑色部分) 的析出，在慢的冷卻速率時 (圖 5(a) 及 (b))，其 σ 相的析出量為 17.5% (0.067 °C/s)、7.8 (0.1 °C/s)；而冷卻速率高於 0.25 °C/s 時，由金相上則沒有觀察到 σ 相的析出。Avesta 鋼板經不同冷卻速率所得 α 相及 γ 相比例及 σ 相析出比例與 GMTC 2205 棒材有相同的趨勢。

3-3 腐蝕分析

圖 6 是不同冷卻速率下，兩種雙相不銹鋼基材的腐蝕比較圖，對兩種雙相不銹鋼而言，當冷卻速率高於 0.2 °C/s 時 (0.25 °C/s、0.46 °C/s、0.85 °C/s)，重量損失均少於 0.2 mg/mm²；但是冷卻速率慢時 (0.067 °C/s、0.1 °C/s)，其重量損失都較多，這是因為冷卻速率慢，其 σ 相析出較多之原故，這由金相觀察可比對出。

圖 7 雙相不銹鋼硬焊接合之腐蝕重量損失圖，可看出，對兩種 2205 雙相不銹鋼而言，以配製之 1%N BNi-3 球磨粉末的硬焊件，其腐蝕重量損失均要小於球磨 BNi-3 粉末的硬焊件，可知填料粉末中所含微量的 N 元素以及加入之 Cr 元素，於硬焊的過

程中擴散至雙相不銹鋼基材內，形成 γ 相之穩定元素，進而提升硬焊件的抗腐蝕性。而具有小晶粒之 Avesta 雙相不銹鋼，由於同時擁有較多之 α/γ 介面，所以在較慢之冷卻速率下，便易於許多不耐蝕的析出相生成亦使得焊件之耐蝕性下降，然而當填料金屬中加入 1%N 後，較多的 α/γ 介面成為 N 元素易於擴散的位置，穩定了沃斯田鐵相，進而改善了耐蝕性。

不同硬焊件經腐蝕試驗後之外觀如圖 8 所示，對硬焊件而言，硬焊填料層由於具有較高濃度之 Si 及 B 元素，會和填料之 Cr 及 Ni 基材元素形成界金屬化合物，其邊緣的固溶體相是最易腐蝕的位置，填料與基材之界面會因濃度梯度的差異造成伽凡尼腐蝕，因此擴散反應層亦是較易腐蝕的位置，而 Avesta 雙相不銹鋼界面可固溶較高的 N 元素，因此有助於其耐蝕性較高的沃斯田鐵相穩定存在，使界面反應區較為耐蝕。

四、結論

配製之填料粉末在經 3 小時球磨後，有部分非晶質相生成，且會造成填料粉末顆粒細化。2205 雙相不銹鋼於較慢的冷卻速率下，會造成 γ 相的比例偏高，且會使基材內 σ 相的析出量增加，這使得 2205 基材的抗腐蝕性變差。雙相不銹鋼之真空硬焊件，由於填料成分與雙相不銹鋼差異大，易因伽凡尼效應影響，導致填料層與其界面優先腐蝕，降低硬焊件耐腐蝕性。而 BNi-3 填料粉末，添加其他微量合金元素 (N 及 Cr) 球磨後，可以降低其相變化溫度 (990 °C ~ 1090 °C 降至 970 °C ~ 1030 °C)，並提升 2205 雙相不銹鋼硬焊件的抗腐蝕性。

誌謝

本研究承蒙國科會計畫編號 NSC89-2216-E-036-021 經費補助，特此致謝。

參考文獻

1. J. O. Nilsson: Mater. Sci. Techno., 8 (1992) 685.
2. J. Charles: Welding in the World, 36 (1995) 43.
3. R.A. Walker: Mater. Sci. Techno., 4 (1988) 78.
4. P.H. Pumphrey, G.D.W. Smith and M. Prager: Mater. Sci. Techno., 6 (1990) 209.
5. K. Beklers: Welding in the World, 36 (1995) 111.
6. Potgieter: British Corrosion Journal, 27(3) (1992) 219.
7. M. E. Wilms, V. J. Gadgil, J. M. Krougman and F. P. IJsseling: Corrosion Science, 36 (1994) 871.
8. 涂成一, 李汝桐, 蔡文達: 防蝕工程, 12 (2) (1998) 33.
9. 詹嘉皓, 李汝桐, 蔡文達: 防蝕工程, 12 (4) (1998) 29.
10. 邱六合, 凌溢駿, 張嘉訓, 謝文欽: 防蝕工程, 14 (4) (2000) 25.
11. ASTM G48-92, 1992.

表 1 填充粉末之化學成份 (wt%)。

Table 1. Chemical compositions of filler powders (wt%)

Filler	Chemical Compositions						
	B	Si	Fe	P	Ni	Cr	N
BNi-3	3.13	4.5	0.50	0.020	91.9	--	
BNi-3 1%N	2.87	4.1	0.46	0.018	84.1	7.4	1.0
BNi-3 3%N	2.34	3.4	0.37	0.015	68.6	22.3	3.0

表 2 兩種雙相不銹鋼之化學成分 (wt%)。

Table 2. Chemical compositions of two 2205 duplex stainless steels (wt%)

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu
GMTC	Bal.	0.04	0.5	1.65	22.7	5.4	3.45	0.18	0.06
Avesta	Bal.	0.02	0.5	1.22	22.4	5.1	2.5	0.18	0.27

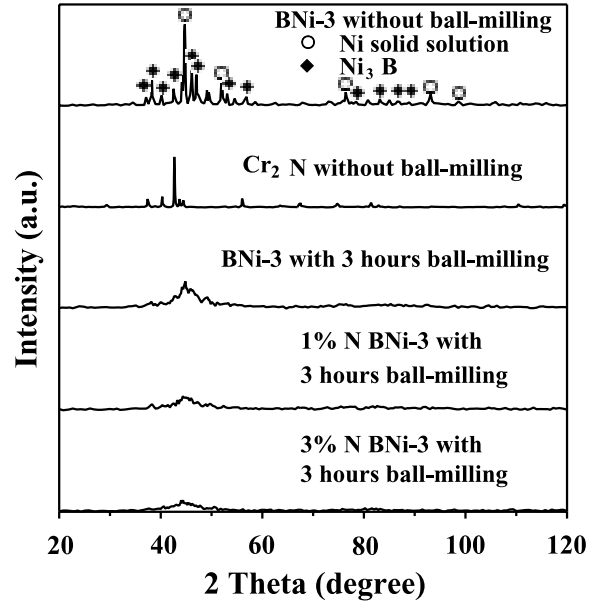


圖 1 填充粉末X-ray 繞射圖。

Figure 1. The X-ray diffraction patterns of powders

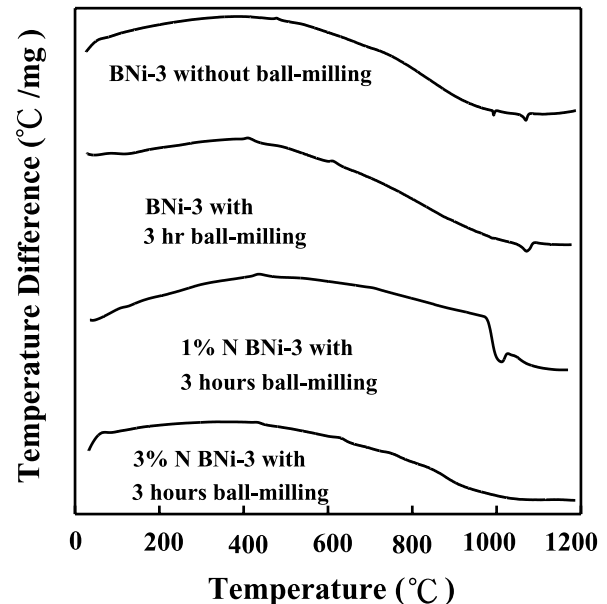
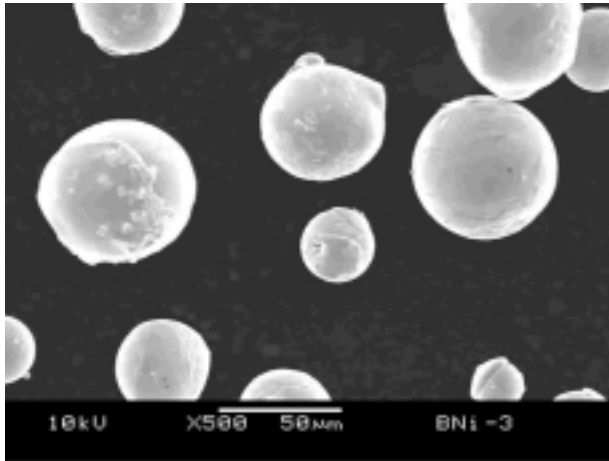
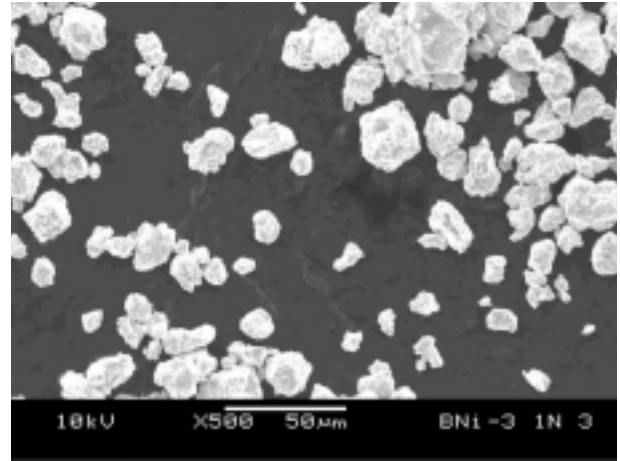


圖 2 填充粉末DTA 圖。

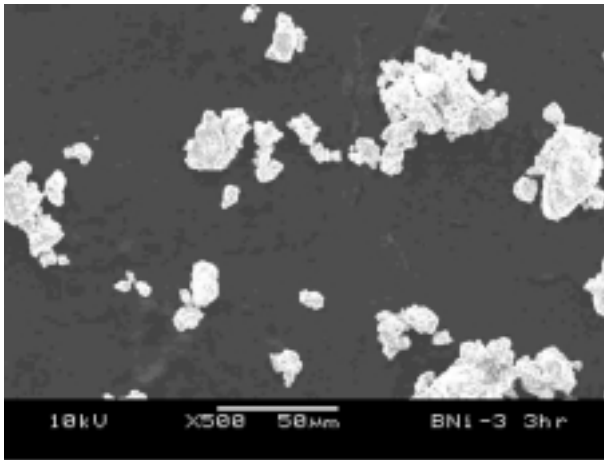
Figure 2. The DTA patterns of powder in given conditions



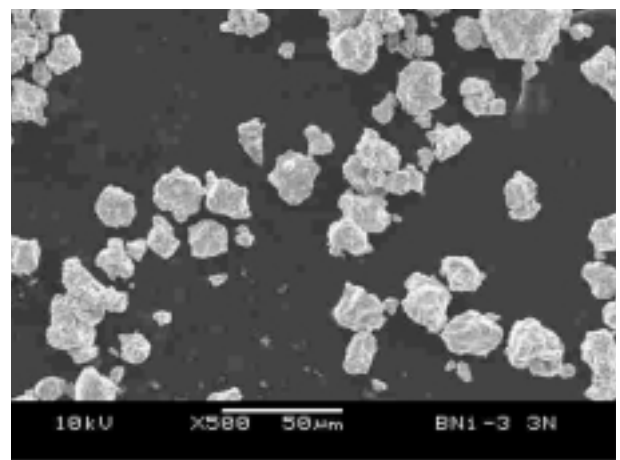
(a)



(c)



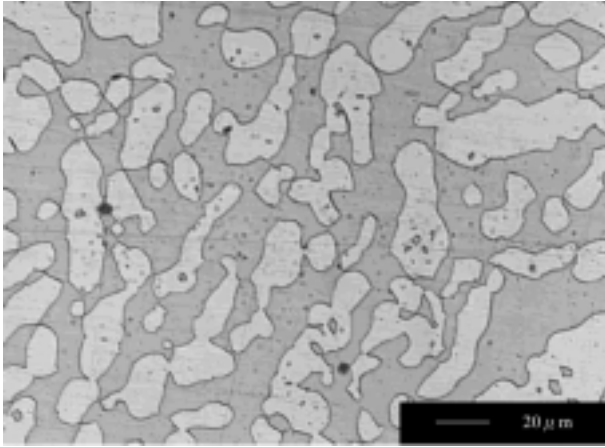
(b)



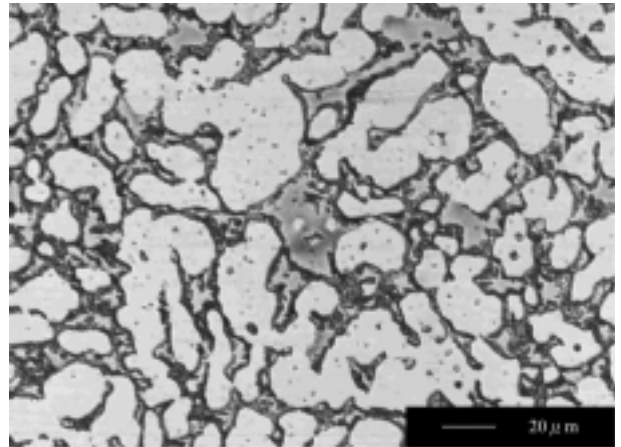
(d)

圖 3 不同處理粉末SEM 觀察: (a) 為收料BNi-3 粉末; (b) 為球磨BNi-3 粉末; (c) 經機械合金法球磨之1%N BNi-3 粉末; (d) 經機械合金法球磨之3%N BNi-3 粉末。

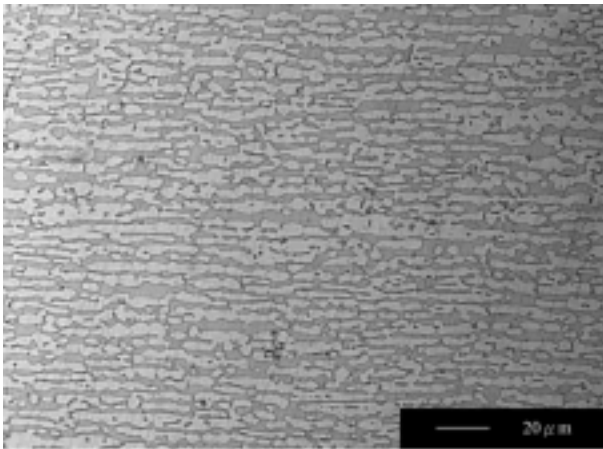
Figure 3. The morphologies of powders: (a) received BNi-3 powder; (b) milled BNi-3 powder; (c) MA 1%N BNi-3 powder and (d) MA 3%N BNi-3 powder



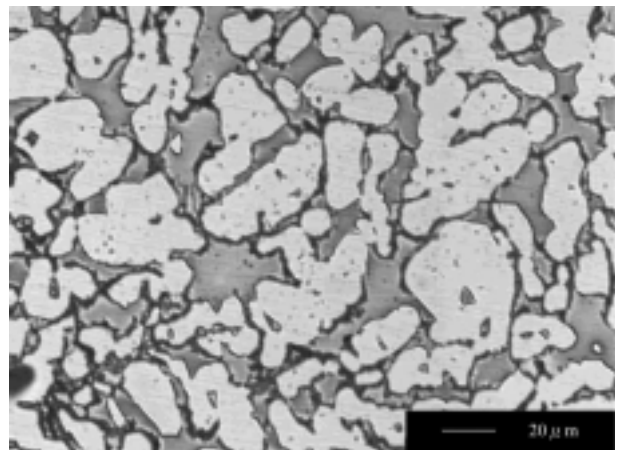
(a) GMTC wrought bar



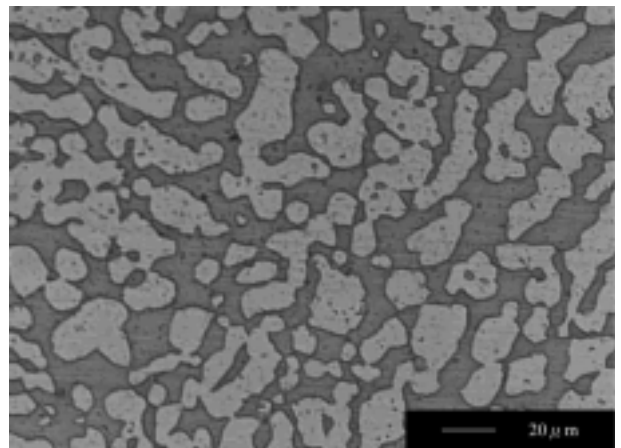
(a) 0.067 °C/s cooling rate



(b) Avesta rolled plate



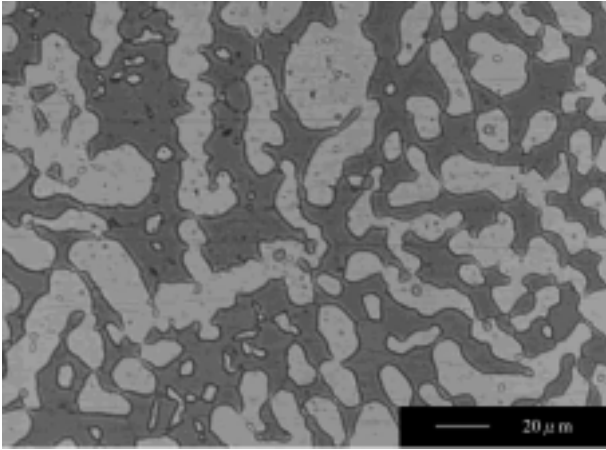
(b) 0.1 °C/s cooling rate



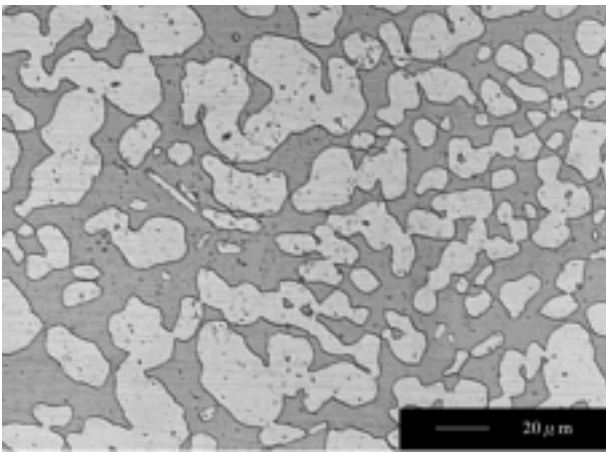
(c) 0.25 °C/s cooling rate

圖 4 兩種雙相不銹鋼基材經Grosbeck 腐蝕液腐蝕之微觀組織 (a) GMTC 棒材；(b) Avesta 板料。

Figure 4. The microstructures of two as-received duplex stainless steels etched by Grosbeck's reagent: (a) GMTC wrought bar and (b) Avesta rolled plate



(d) 0.46°C/s cooling rate



(e) 0.85°C/s cooling rate

圖 5 不同冷卻速率下，GMTC 2205 1020°C固溶處理後，不同冷卻速率下 (0.067°C/s、0.1°C/s、0.25°C/s、0.46°C/s及0.85°C/s)，經 Groesbeck 腐蝕液腐蝕金相。

Figure 5. The microstructures of GMTC 2205 with different cooling rate (0.067°C/s、0.1°C/s、0.25°C/s、0.46°C/s)及0.85°C/s) etched by Groesbeck's reagent

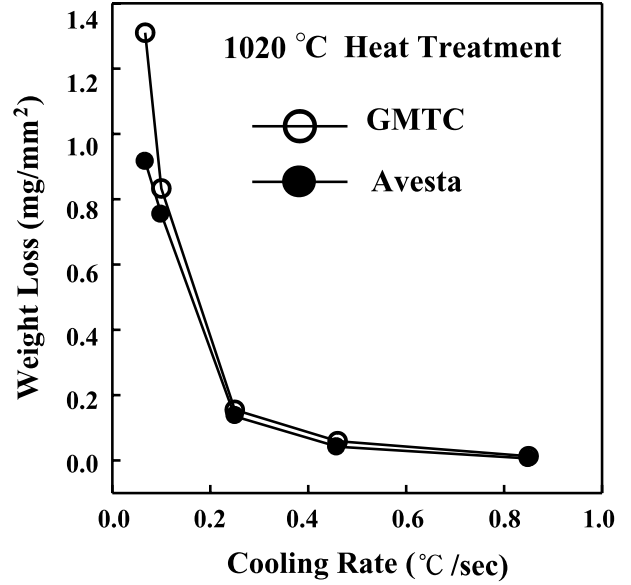


圖 6 1020°C固溶處理後，不同冷卻速率下，2205 基材之重量損失。

Figure 6. Variation of weight loss of two duplex stainless steels solution treated at 1020°C for 10 minutes and cooled in the different cooling rates

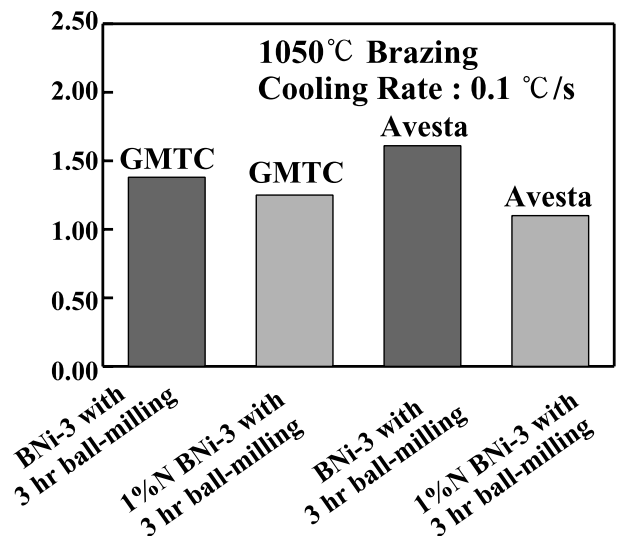
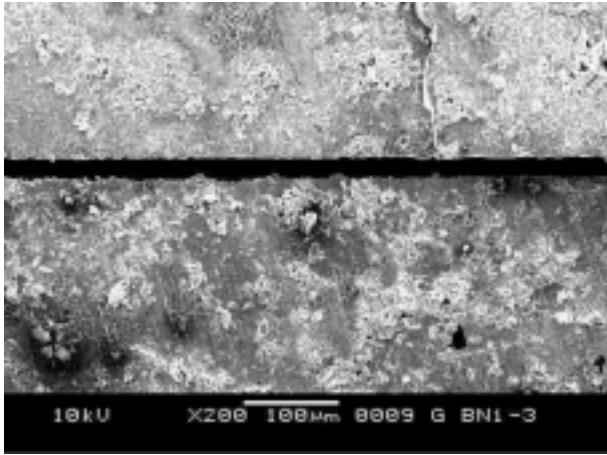
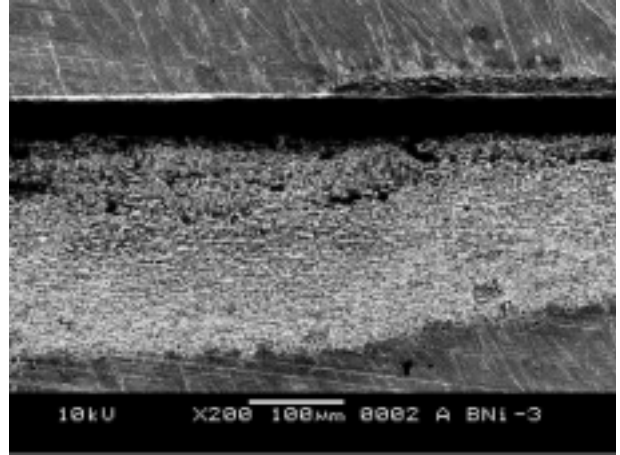


圖 7 雙相不銹鋼硬焊接合之腐蝕重量損失。

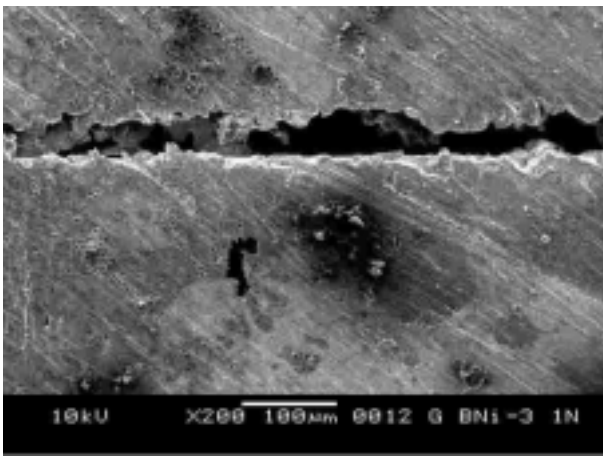
Figure 7. Variation of weight loss of brazed joints of two duplex stainless steels brazed at 1050°C for 10 minutes and cooled at the rate of 0.1°C/s



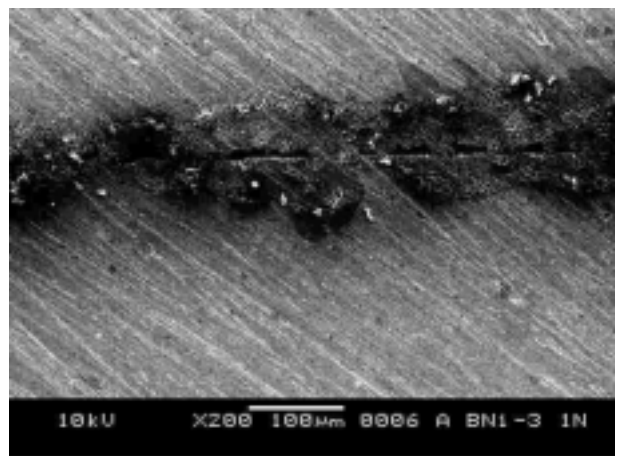
(a)



(c)



(b)



(d)

圖 8 雙相不銹鋼硬焊接合件腐蝕浸泡後之外觀圖（硬焊溫度 1050°C ，冷卻速率 0.1°C/s ）
(a) 以BNi-3 球磨粉末搭接GMTc 2205 雙相不銹鋼；(b) 以1%N BNi-3 球磨粉末搭接GMTc 2205 雙相不銹鋼；(c) 以BNi-3 球磨粉末搭接 Avesta 2205 雙相不銹鋼以1%N BNi-3 球磨粉末搭接GMTc 2205 雙相不銹鋼。

Figure 8. The corroded morphologies of brazed joints of two 2205 DSS (brazed at 1050°C for 10 minutes and cooled at the rate of 0.1°C/s): (a) GMTc, milled BNi-3 powder; (b) GMTc, MA 1%N BNi-3 powder; (c) Avesta, milled BNi-3 powder and (d) Avesta, MA 1%N BNi-3 powder

