

氫原子微印技術應用在2205雙相不銹鋼氫脆之研究

劉珀瑋、吳建國

The Study of Hydrogen Embrittlement of 2205 Duplex Stainless Steel by Hydrogen Microprint Technique

P. W. Liu and J. K. Wu

摘 要

本實驗主要利用電化學氫滲透量測、氫原子微印技術及慢速率拉伸試驗，針對2205雙相不銹鋼的氫脆性與氫原子擴散方式的關係進行探討。根據氫原子微印實驗之結果，發現氫原子在2205雙相不銹鋼內部擴散的方式主要為晶格擴散，且在肥粒鐵相中之氫滲透速率和擴散率高於沃斯田鐵相。由預充氫試片金屬斷面的觀察，在肥粒鐵相和沃斯田鐵相中皆有脆性破斷的現象，且發現2205雙相不銹鋼破裂的形式為穿晶破裂。

關鍵詞：氫脆，氫原子微印技術，雙相不銹鋼。

ABSTRACT

Hydrogen embrittlement of 2205 duplex stainless steel has been evaluated using electrochemical permeation measurement, hydrogen microprint technique and slow strain rate tensile test in this study. Hydrogen transport in 2205 duplex stainless steel is mainly lattice diffusion in ferritic phase and was confirmed by hydrogen microprint technique. The fractography of precharged specimen shows brittle fracture in both the ferritic and austenitic phases.

Keywords: hydrogen embrittlement, hydrogen microprint technique, duplex stainless steel.

* 國立台灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University.

一、前言

雙相不銹鋼為沃斯田鐵與肥粒鐵的混合組織。雙相不銹鋼兼具肥粒鐵系不銹鋼的高強度、耐應力腐蝕性以及沃斯田鐵系不銹鋼的高韌性、一般耐蝕性，所以廣泛地使用在石化工業、海上平台和地下油管等嚴苛的作業環境⁽¹⁾。但是根據在肥粒鐵相中氫的高擴散率和滲透速率，故雙相不銹鋼實際使用上應該要考慮其對氫脆的敏感性^(2,4)。本實驗目的在於利用電化學氫滲透量測、氫原子微印技術及慢速率拉伸試驗，探討在 2205 雙相不銹鋼中氫原子擴散、氫原子分佈和破斷表面型態之間的關係和結果。

二、實驗步驟

材料製備

本次實驗所使用的合金材料為榮鋼公司 (GMTC) 所提供的 2205 雙相不銹鋼，合金成分如表 1 所列。將試片經 1100°C 固溶化處理持溫 1 小時後水淬至室溫。熱處理後之試片，利用線切割的方式加工成 40mm × 30mm × 1mm 之氫滲透試片，及標距尺寸為 25mm × 6mm × 1mm 之薄板狀拉伸試片。

金相與結晶結構分析

試片表面以 SiC 水砂紙研磨至 1500 號後，再以氧化鋁粉拋光至 0.05 μm，並浸泡於丙酮以超音波震盪洗淨，將附著於表面之殘留氧化鋁粉清除後烘乾。浸蝕後之試片以光學顯微鏡觀察，如圖 1 所示。並以 SEM 配合 EDX 分析其合金成分。

電化學氫滲透法

電化學氫滲透法之裝置 (如圖 2) 與實驗程序如過去所發表的論文⁽⁵⁾。在本實驗中，滲透試片尺寸為 40mm × 30mm × 1mm 的薄板。試片兩面均研磨至 1000 號 SiC 水砂紙，最後厚度約為 0.36~0.37 mm。

將表面以去離子水洗滌，之後浸泡於丙酮以超音波震盪洗淨後烘乾。在陽極面電鍍上一層厚度約為 2000 Å 鎳，以降低其背景電流值。陰極電池中之電解液為 0.1 N H₂SO₄，並施加定電流密度 -10 mA · cm⁻² 於試片表面產生氫氣。而陽極電池部分，則於試片表面施加 +250 mV (SCE) 之定電位，電解液為 0.1 N H₂SO₄。除此之外，兩邊電池於實驗過程中皆通入氮氣，以除去水溶液中的含氧。由記錄器所記載的時間與電流之變化量，可求得氫原子在試片中的滲透速率 (mol H · m⁻¹ · s⁻¹) 與有效擴散速率 (m² · s⁻¹)，並進而推算出氫原子於試片中的視固溶量 (mol H · m⁻³)。

本實驗中採用穩態電流密度 i_p^∞ (Steady-state current density, mA · cm⁻²) 來量測氫的通量， J_∞ 為穩定狀態時氫的通量 (Steady-state hydrogen permeation flux, mol H · m⁻² · s⁻¹)，其表示如下：

$$J_\infty = \frac{i_p^\infty}{nF} \quad (1)$$

n 表示電化學反應之原子價數， F 表示法拉第常數，而氫滲透速率 (Hydrogen permeation rate, mol H · m⁻² · s⁻¹) 可定義為：

$$J_\infty L = \frac{i_p^\infty}{nF} L \quad (2)$$

L 是試片厚度 (mm)。有效擴散速率 D_{eff} (Effective hydrogen diffusivity, m² · s⁻¹) 是採用 time lag 法所計算⁽⁶⁾：

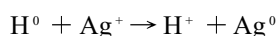
$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_L} \quad (3)$$

其中， L 表示試片厚度 (mm)， t_L (s) 是延遲時間。視固溶度 (apparent hydrogen solubility, mol H · m⁻³) 定義為：

$$C_{app} = \frac{J_\infty L}{D_{eff}} \quad (4)$$

氫原子微印技術

實驗裝置大致相似於氫滲透量測裝置^(7,8)，在陰極電池部分，施加定充氫電流，在1 N acetic acid 中於試片表面產生氫氣。在陽極面披覆上稀釋後的溴化銀 (ILFORD L-4 emulsion)。根據Ovejero-Garcia 等人的研究⁽⁹⁾，利用氫原子具有的強還原性，穿出試片與表面位置上的溴化銀粒子發生如下的反應：



將 Ag 還原並附著在試片表面，透過定影液的浸泡，將未反應的溴化銀溶解後，以去離子水洗淨表面後烘乾，再以 SEM 觀察銀粒子在微觀組織中的分佈。在本實驗中，試片處理方面，與金相觀察相同。充氫面研磨至 800 號，而溴化銀披覆面，在披覆之前需將試片表面拋光至 0.05 μm ，之後浸泡於丙酮中以超音波震盪後用去離子水洗淨後烘乾。在實驗程序上，是以先披覆再充氫的方式進行。先將披覆面做金相處理至微觀組織清晰可見後，於暗房中披覆上單層 AgBr 粒子。風乾後將試片裝於相似於氫滲透量測陰極電池部分，進行充氫的步驟。充氫完成後定影 3~5 分鐘，接著再將定影液洗淨後烘乾，以 SEM 觀察銀粒子在微觀組織中的分佈狀況。披覆層的示意圖如圖3所示。

拉伸試驗

利用線切割將固溶化與熱機處理後的薄板，依照 ASTM E8 小型薄板試片規格，標距部分尺寸為 25 mm \times 6 mm \times 1 mm 製做成拉伸試片。並將試片表面以 SiC 水砂紙研磨至 1500 號後，以氧化鋁粉拋光至 0.05 μm 。於 0.1 N H_2SO_4 以 -50 mA \cdot cm⁻² 之定電流密度充氫 30 天後取出，以丙酮與去離子水將表面洗淨，再以高壓氮氣把表面吹乾。配合延伸計以應變控制的模式，在應變速率為 1 $\times 10^{-4}$ /s 下進行慢速率拉伸試驗，拉伸後之破斷面觀察與分析利用 SEM 進行。

三、結果與討論

2205 雙相不銹鋼在 25 $^{\circ}\text{C}$ 時在陰極施加 10 mA \cdot cm⁻² 定電流密度充氫之氫滲透速率和擴散速率的結果列於表 2。2205 雙相不銹鋼氫滲透曲線如圖 4 所示。2205 雙相不銹鋼的氫滲透速率和擴散速率相較於 AISI 430 肥粒鐵系不銹鋼低了三個 order⁽¹⁰⁾，而且由氣相 (gas phase hydrogen permeation technique) 來量測氫滲透速率及擴散速率發現，其較高於沃斯田鐵系不銹鋼⁽¹¹⁻¹³⁾。2205 雙相不銹鋼由先前的研究報告發現⁽⁴⁾，在室溫中的擴散速率隨著晶粒大小為 7 μm 和 13 μm ，其分別為 3.6 和 4.8 $\times 10^{-14}$ m² \cdot s⁻¹。在本次實驗結果發現，其平均的擴散速率為 (5.9 $\times 10^{-14}$) 稍高於先前的研究報告。造成本研究氫原子在 2205 雙相不銹鋼中的移動有較高的滲透速率，是因為其晶粒較為粗大所導致的結果，經量測本實驗之 α 相和 γ 相的晶粒大小約為 35 μm ，晶粒愈大，氫捕集位置 (晶界) 的數目愈少，故擴散速率愈高。

在室溫下陰極以定電流密度充氫後，發現氫原子逐漸增加於試片表面而銀粒子被還原，如圖 5 所示。在較短的充氫時間 (2 小時) 下，試片表面並無銀粒子出現，如圖 5 (a) 所示。根據氫原子在肥粒鐵相中相較於沃斯田鐵相有較高的滲透速率，故在較長的充氫時間下 (12 小時)，發現肥粒鐵相中有較多的銀粒子析出，如圖 5 (b) 所示，顯示氫原子的滲透速率受到擴散路徑和氫捕集位置的影響十分明顯。應用氫原子微印技術的結果發現，在晶界上並沒有觀察到銀粒子的分佈，所以氫原子在 2205 雙相不銹鋼中的移動主要為晶格擴散。

充氫和未充氫試片的拉伸性質列於表 3。由數據發現在陰極充氫 30 天後有明顯的延性損失。未充氫試片主要為延性破斷，如圖 6 (a) 所示。預充氫試片由圖 6 (b) 發現在肥粒鐵相有劈裂破斷的截面而沃斯田鐵相的破斷與其塑性變形有關。大部分表面裂縫被發現垂直於負荷的方向且起始於肥粒鐵相中，如圖 7 (a) 所示。內部裂縫也發現垂直於負荷的方向，如圖 7 (b) 所示。這些結果可以解釋在肥粒鐵

相中，氫原子有較高的滲透速率。由破斷面發現，裂縫以穿晶破裂通過肥粒鐵相。而由預充氫試片的肥粒鐵相破斷路徑可以推斷其為典型的脆性劈裂。

四、結論

綜合上述實驗的結果可以得到以下的結論：

1. 利用氫原子微印技術的結果發現，大部分的氫皆分佈在肥粒鐵相，由此得知2205雙相不銹鋼其氫滲透速率和擴散速率在肥粒鐵相中比沃斯田鐵相中快。
2. 由破斷試片觀察，發現表面裂縫和內部的裂縫大部分在肥粒鐵相中被觀察到。而由預充氫試片的金屬斷面顯微鏡觀察也發現在肥粒鐵相中有劈裂破壞的平面，而沃斯田鐵相的破裂，則是與其發生塑性變形有關。
3. 利用氫原子微印技術，可以觀察到材料在充氫過後，材料內部所存在的氫原子捕集位置，與充氫時，氫原子在材料內部擴散的路徑。

五、致謝

本實驗承國科會計畫 (NSC 89-2218-E-019-016) 在經費上之補助，特此誌謝。

六、參考文獻

1. R. B. Hutehings, A. Turnbull and A. T. May, *Scr. Metall. mater.* 25 (1991) 2657.
2. W. Y. Wei, C. H. Tzeng and J. K. Wu, *J. mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 1357.
3. H. L. Eschbach, F. Gross and S. Schulien, *Vacuum*, 13 (1963) 543.
4. S. L. Chou and W. T. Tsai, *Mater. Sci. eng. A* 270 (1999) 219.
5. R. D. McCright, Ph. D. Thesis, The Ohio State

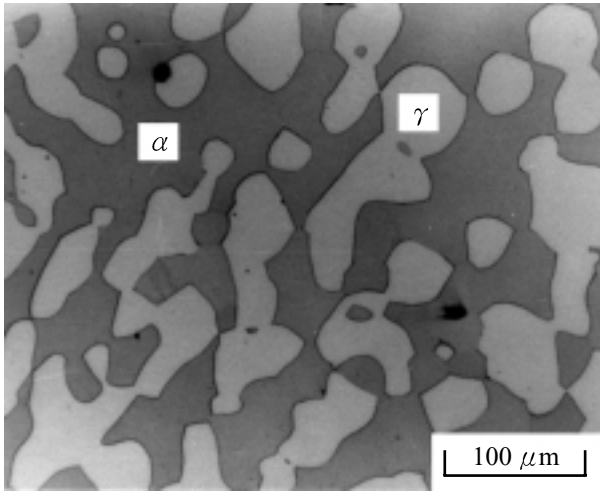
University, Columbus, OH, 1971.

6. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, (1977) 44.
7. W. C. Luu and J. K. Wu, *Mater. Lett.* 24 (1995) 175.
8. W. C. Luu and J. K. Wu, *Corros. Sci.* 38 (1996) 239.
9. J. Overjero-Garcia, *J. mater. Sci.* 20 (1985) 2623.
10. C. H. Tzeng, W. Y. Wei and J. K. Wu, *Mater. Sci. Technol.* 5 (1989) 1236.
11. T. P. Perng and C. J. Altstetter, *Acta Metall.* 34 (1986) 1771.
12. T. P. Perng and C. J. Altstetter, *Acta Metall.* 35 (1988) 1251.
13. T. P. Perng and C. J. Altstetter, *Metall. Trans.* 19A (1988) 145.

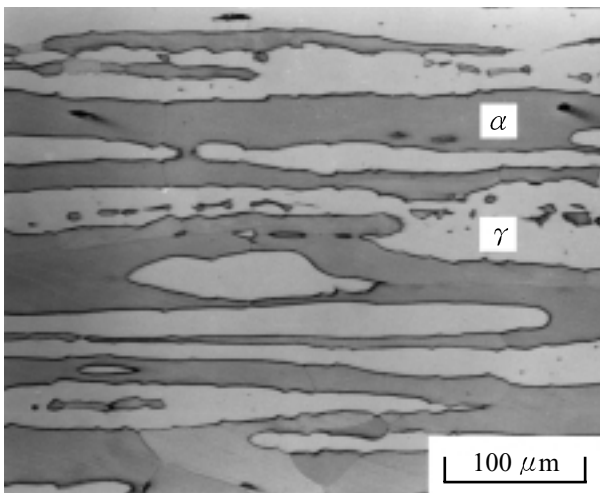
表 1. 2205 雙相不銹鋼之合金化學成份分析 (wt %)

Table 1. Chemical composition of 2205 duplex stainless steel (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.03	0.37	1.53	0.03	0.01	5.32	22.79	3.00	0.04
V	W	Al	Co	N				
0.04	0.01	0.04	0.03	0.20				



(a)



(b)

H° →

圖 1. 2205 雙相不銹鋼之金相微觀組織 (a) 橫向, (b) 氫滲透方向。

Figure 1. Microstructure of 2205 duplex stainless steel in (a) transverse and (b) longitudinal orientations.

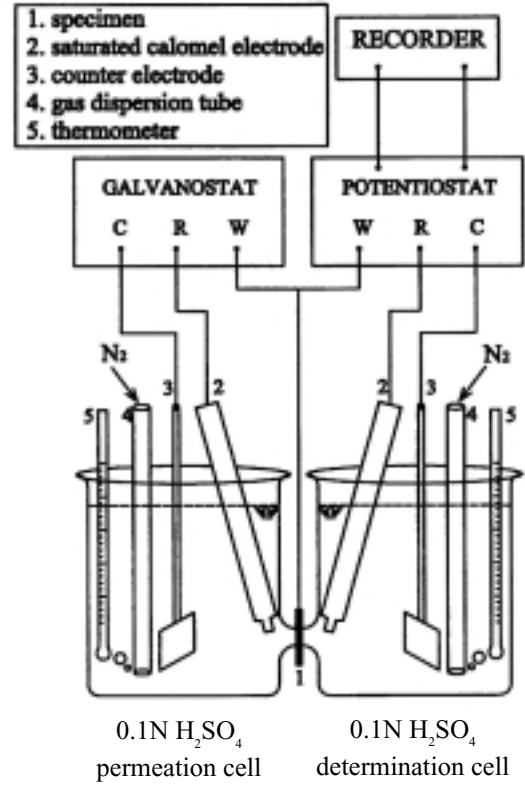


圖 2. 電化學氫滲透實驗裝置圖。

Figure 2. Schematic diagram of electrochemical hydrogen permeation equipment.

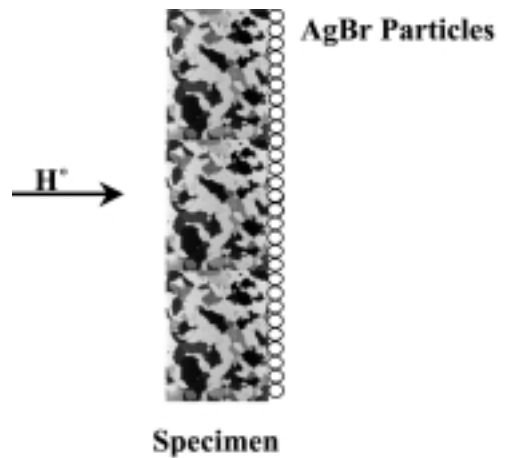


圖 3. 氫原子微印技術示意圖。

Figure 3. Schematic of the principle of the Hydrogen Microprint Technique (HMT).

表 2. 2205 雙相不銹鋼之氫滲透數據。

Table 2. The permeation data of 2205 duplex stainless steel.

Specimen Number	Thickness	D_{eff} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$J_{\infty} L$ ($mol H \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)
1	0.37 mm	7.3×10^{-14}	2.9×10^{-11}
2	0.36 mm	5.7×10^{-14}	1.0×10^{-11}
3	0.36 mm	4.7×10^{-14}	5.8×10^{-11}
Average		5.9×10^{-14}	3.2×10^{-11}

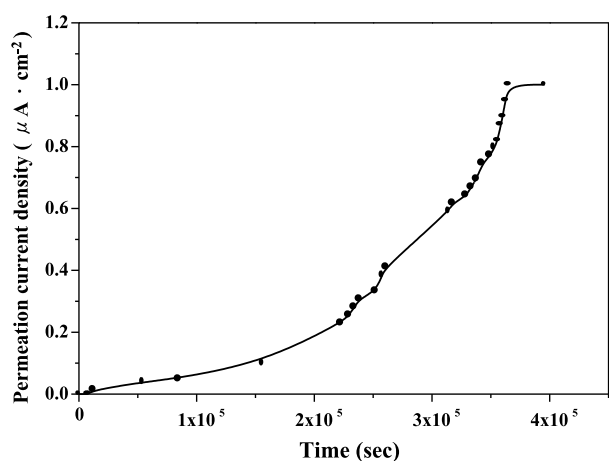


圖 4. 2205 雙相不銹鋼氫滲透曲線。

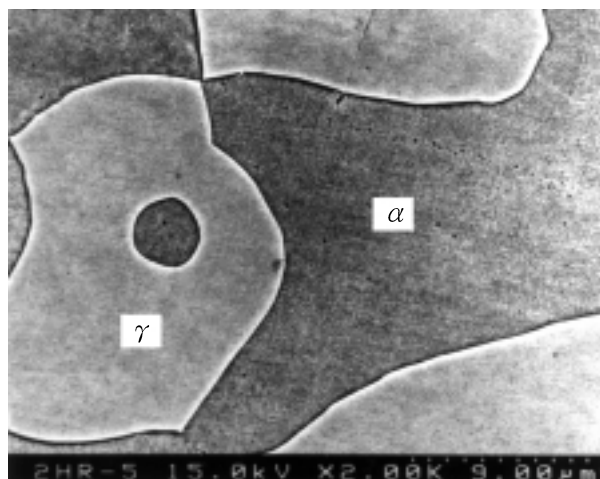
Figure 4. A permeation curve of 2205 duplex stainless steel.

表 3. 2205 雙相不銹鋼的拉伸結果。

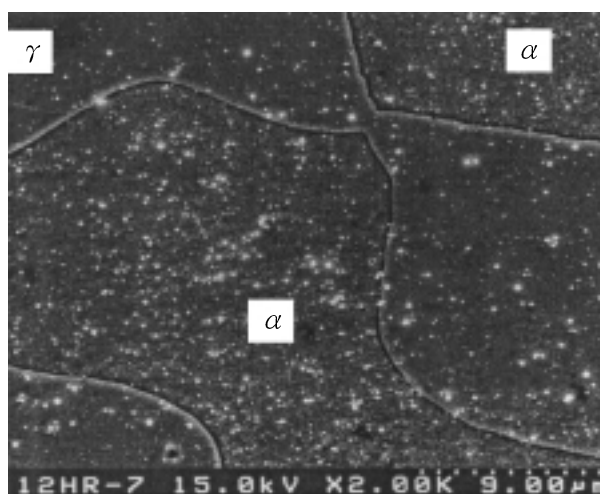
Table 3. Tensile properties of 2205 duplex stainless steel.

Specimen	UTS (MPa)	Decay (%)	Elongation (%)	Decay (%)
Uncharged	723	-	50	-
Precharged*	718	0.7	40	20

*陰極充氫30天在0.1 N H₂SO₄ 溶液中。



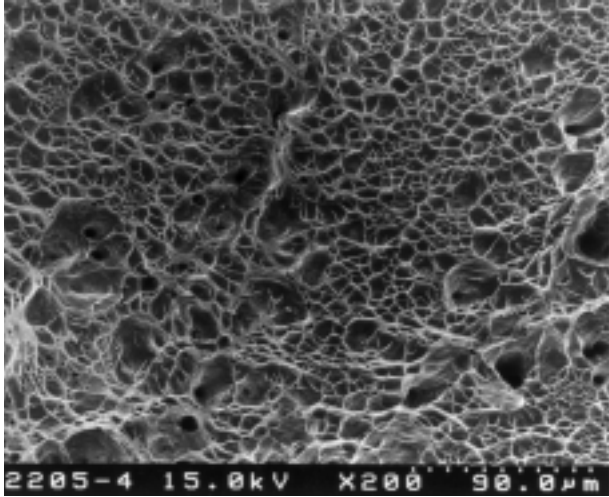
(a)



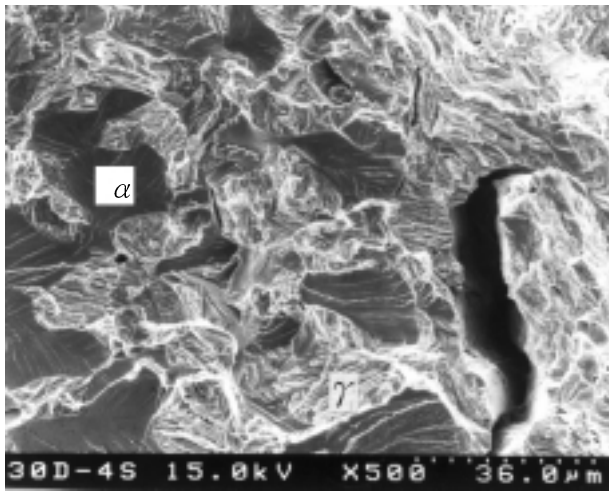
(b)

圖 5. 試片表面在陰極以定電流密度充氫 ($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in 1N acetic acid at 25°C)，(a) 2 小時後，(b) 12 小時後， α 相和 γ 相的分佈情形。

Figure 5. Specimen surfaces after cathodic charging with constant current density ($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) in 1N acetic acid at 25°C for (a) 2 hours and (b) 12 hours respectively.



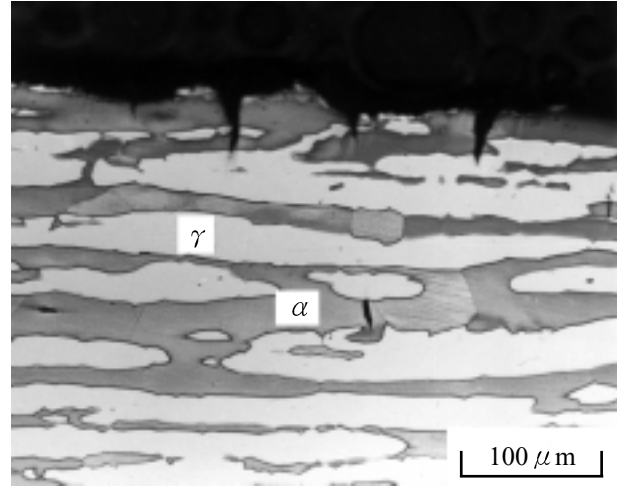
(a)



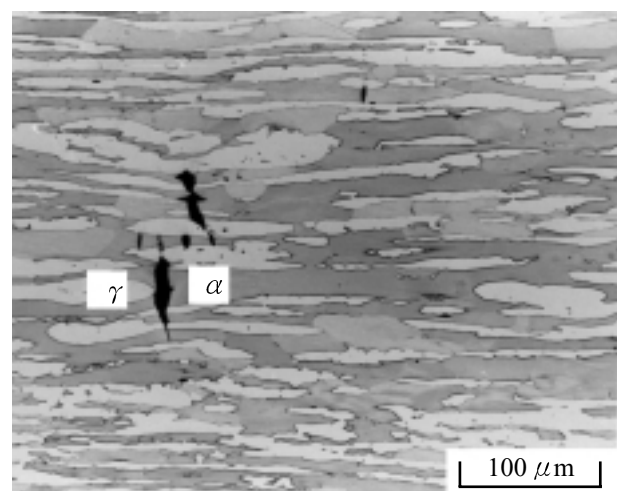
(b)

圖 6. 試片破斷表面 (a) 未充氫 , (b) 充氫 30 天。

Figure 6. Fracture surface of (a) uncharged and (b) 30 days cathodic charged specimen.and (b) 12 hours respectively.



(a)



(b)

圖 7. 預充氫試片拉伸破斷後之金相微觀組織 (a) 表面裂縫 , (b) 內部裂縫。

Figure 6. Micrograph showing the (a) cracking surface and (b) internal crack in the precharged specimen after tensile failure in air.