

# 鋼結構用不銹鋼材料之 $\sigma$ 相析出 與性質劣化的影響

中華民國鋼結構協會出版委員會委員

中興大學材料系博士後研究員 © 謝之駿

中華民國鋼結構協會出版委員會主任委員

中興大學材料系教授兼系主任 © 吳威德

## 摘 要

鋼結構用不銹鋼材料常使用於較高耐腐蝕性的環境，如：湖泊、溪、河或海邊附近之建築結構，由於這些地點長期受到酸性環境的攻擊，故建築物所用的鋼結構材料不適合使用碳鋼，而必須使用不銹鋼。這些不銹鋼結構材料使用前後可能會經過高溫加工(如：熱軋延、銲接..等)，高溫加工會使得不銹鋼結構材料析出  $\sigma$  相， $\sigma$  相析出會發生在沃斯田鐵系、肥粒鐵系及雙相系不銹鋼等結構材料中，且會造成不銹鋼結構材料的性質劣化。

## 一、前言

一般而言，建築物之鋼結構劣化的原因通常與建築上的力學設計、銲接強度不良、建築材料選用不當..等問題相關。但是若以材料科學的觀點來看，問題則可能是出現在鋼結構材料內部的第二相析出。不銹鋼為民生上最常使用到的鋼鐵材料，也常被使用於鋼結構之建築材料，因不銹鋼具有較碳鋼高的耐腐蝕性及較高的光澤度等特性。而鋼結構用不銹鋼材料在高溫加工時很容易析出第二相— $\sigma$  相， $\sigma$  相被視為鋼結構用不銹鋼之性質劣化的主因，上述的性質劣化包括：耐腐蝕性、銲接熱裂紋的延展、材料脆化現象..等。若不銹鋼被使用於鋼結構用材料時，若發生上述的劣化現象，

輕微者會減少建築物的使用壽命，嚴重者將會危害到人員的生命、財產與安全，這是不容忽視的重大課題。

本文作者以材料科學的顯微觀點，對鋼結構用不銹鋼材料的  $\sigma$  相析出及所造成的性質劣化做介紹，倘若能清楚瞭解  $\sigma$  相的析出的機制，將助於控制鋼結構用不銹鋼材料之  $\sigma$  相析出，並增加不銹鋼鋼結構材料的耐用性，可提高鋼結構之建築物的使用壽命，也會減少鋼結構的劣化對人員所造成的危害。作者希望能藉著本文的介紹，能對於在鋼結構用不銹鋼材料的性質劣化上多一種思維的考量，因為鋼結構的劣化往往不一定是由於力學設計或其它因素，有可能是材料內部的第二相析出的加成影響。下文將針對鋼結構用不銹鋼的  $\sigma$  相析出與性質劣化做一系列的介紹與討論。

## 二、不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相發展歷程

- (1) 1907 年，Treitschke 與 Tammann 在 Fe-Cr 系統中發現  $\sigma$  相，並推測  $\sigma$  相為鉻含量在 30 wt.%~50 wt.% 的化合物<sup>[1]</sup>。
- (2) 1927 年，Bain & Griffiths，在 Fe-Cr-Ni 系統中實際觀察到  $\sigma$  相，並發現  $\sigma$  相十分硬脆，造成鋼材衝擊韌性的下降，當時稱之為 B 組成，即“brittle constituent”<sup>[2]</sup>。
- (3) 1936 年，Jett & Foote 正式將此 Fe-Cr 化合物命名為“ $\sigma$  相”<sup>[3]</sup>。
- (4) 1951 年，Bergmann 與 Shoemaker 深入研究在 Fe-Cr 系統中  $\sigma$  相的晶體結構，研究中指出  $\sigma$  相存在於 Fe-Cr 合金的析出動力學比起 Fe-Cr-Mo 或 Fe-Cr-Si 等合金系統是較慢的<sup>[4]</sup>。
- (5) 1966 年，Rothery et al.<sup>[5]</sup>及 Hall<sup>[6]</sup>首先研究  $\sigma$  相存在於沃斯田鐵系不銹鋼。
- (6) 1966 年， $\sigma$  相在超過 50 種以上的過渡金屬合金中被觀察到<sup>[7]</sup>，例如：

Cr-Ni、Fe-Cr-Ni、Fe-Cr-Mo、Fe-Cr-Mn、Fe-Cr-Ni-Mo、Fe-Cr-Si、Fe-V、  
Re-Cr、Mo-Re、Ta-Al、W-Te、Ta-V、Zr-Ir、Nb-Pd、Ti-Mn、Nb-Fe 等。

### 三、不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相析出特徵

$\sigma$  相為正方晶體結構(Tetragonal crystal structure)，於不銹鋼結構材料的析出溫度約在  $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$  [8-10]，為不具磁性的富 Fe-Cr 化合物，晶體結構如圖 1 所示<sup>[11]</sup>。表 1 為  $\sigma$  相在不同系統之晶體資料與化學組成<sup>[11]</sup>。 $\sigma$  相有助於提升鋼材的硬度，但卻會大大降低延、韌性<sup>[12]</sup>。 $\sigma$  相乃由  $\delta$ -肥粒鐵相轉變而來，即  $\delta\rightarrow\sigma$  相變化，此種相變化發生時， $\sigma$  相會析出於  $\delta$ -肥粒鐵的高鉻濃度區域，亦即直接佔據  $\delta$ -肥粒鐵的分子內部。文獻上提及在沃斯田鐵系不銹鋼，若鉻含量少於 20 wt.%<sup>[13]</sup>， $\sigma$  相的析出現象是不明顯的，當鉻含量約 25 wt.%~30 wt.%時， $\sigma$  相可以快速地被形成，但是，當不銹鋼中沒有肥粒鐵存在時，也可能從  $\gamma$  相轉變而成<sup>[14]</sup>，但這種機率是相當小的。 $\delta$ -肥粒鐵相對於沃斯田鐵基地相是一個富鉻的區域(Cr rich region)，又由於肥粒鐵是體心立方結構，有利於 Cr 的擴散，同時 Cr 也是肥粒鐵的穩定元素，因此對 Cr 含量需求高的  $\sigma$  相而言，是十分有利的析出之所<sup>[15]</sup>。

Shinohara et al.<sup>[15]</sup>於 25%Cr-20%Ni 不銹鋼結構材料的研究中指出， $\sigma$  相析出是一種擴散控制的相變化，而 Cr 原子是促進  $\sigma$  相析出速率的重要元素。 $\sigma$  相在  $\delta$ -肥粒鐵中的析出速度遠快於沃斯田鐵約 100 倍<sup>[16]</sup>，亦即  $\sigma$  相在  $\delta$ -肥粒鐵中的擴散速度比在  $\gamma$ -沃斯田鐵快，當  $\sigma$  相於  $\delta$ -肥粒鐵析出後，會使得  $\delta$ -肥粒鐵內之局部合金元素成份降低， $\delta$ -肥粒鐵中的 Cr、Mo 含量會變少，而 Ni 含量相對會提高，導致部分的  $\delta$ -肥粒鐵會轉變成二次的沃斯田鐵相(Secondary austenite,  $\gamma_2$ )<sup>[17]</sup>。

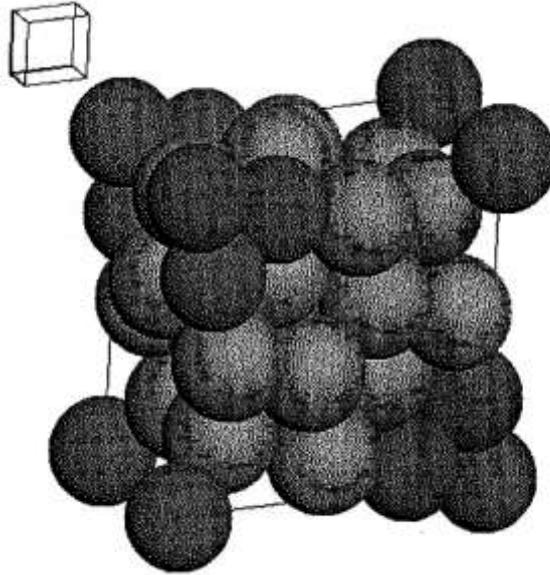
圖 2 為不同系列的沃斯田鐵系不銹鋼結構材料 $\sigma$ 相的恆溫相變化曲線

(TTT curve)<sup>[18]</sup>，整體而言可以看出，其鼻端位置大都落於 800°C~850°C 左右，意味著於此溫度區間有最快的析出速率。再者，更發現 AISI 309S 不銹鋼在時效時間為 0.1 hr 時，有 $\sigma$ 相析出的現象，比起其它不銹鋼有較快的析出速率，這是由於 Cr 含量高、含 C 量低、組織中有 15%的 $\delta$ -肥粒鐵組織。

Barcik<sup>[19]</sup>深入研究  $\sigma$  相在 Cr-Ni 沃斯田鐵系不銹鋼結構材料的析出行為，提出最易析出於三顆  $\delta$ -肥粒鐵晶粒的交叉點處，在這裡我們稱作三叉點處(Triple point)，其次是肥粒鐵晶粒內部，隨後為非契合雙晶界處與介在物的晶粒間。Sikka et al.更提到  $\sigma$  相很容易成核於  $\delta/\gamma$  的相界面<sup>[20]</sup>，因為異相界面為一個高能量界面能的地方，更是異質成核的有利之處。Sato et al.<sup>[21]</sup>提出較高的晶格契合度和較低的  $\delta/\gamma$  界面能可以有效地延遲  $\sigma$  相析出。Na et al.提出若退火時間夠久，則  $\sigma$  相也會析出於沃斯田鐵相中，如圖 3 的示意圖所示<sup>[22]</sup>。

Padilha et al.<sup>[23]</sup>指出  $\sigma$  相直接析出於沃斯田鐵相中是非常緩慢的，析出時間所花費的時間將近數千個小時<sup>[24]</sup>，其主要因素有下列三點：

- (1)  $\sigma$  相是不溶解於 C、N 元素，亦即對於 C、N 溶解度差，因此  $\sigma$  相析出現象是發生在碳化物、氮化物析之後。
- (2)  $\sigma$  相是富替代型元素(Substitutional elements)的二次相，而替代型元素在沃斯田鐵相中擴散是很慢的，需要花更長的時間去擴散，故在沃斯田鐵相中成核是困難的。
- (3)  $\sigma$  相與沃斯田鐵相在晶體學上是非契合的(Incoherent)。



The  $\sigma$ -phase unit cell with 30 atoms in the Fe-Cr system

圖 1 Fe-Cr 系統中 $\sigma$ 相的晶體模式<sup>[11]</sup>

表 1  $\sigma$  相的化學成分及晶格常數<sup>[11]</sup>

Alloy	Lattice parameter, Å	Composition of phase					Formula
		Wt %					
		Fe	Cr	Ni	Mo	Si	
Fe-Cr	$a_s = 8.799$ $c_s = 4.544$						Fe-Cr
Fe-Mo	$a_s = 9.188$ $c_s = 4.812$						Fe-Mo
17Cr-11Ni-2Mo-0.4Ti	—	—	30	4.3	9	0.8	
17Cr-11Ni-0.9Mo-0.5Ti	—	—	33	4.5	5.4	0.7	
Type 316	$a_s = 8.28-8.38$ $c_s = 4.597-4.599$	55	29	5	11	—	$(FeNi)_4(CrMo)_6$
Type 316L	$a_s = 9.21$ $c_s = 4.78$						
20Cr-25-34Ni-6.5-8Mo	$a_s = 8.87$ $c_s = 4.61$	35/37	17/26	15/21	21/28	*	
25Cr-20Ni	—	40	46	9.4	—	3	

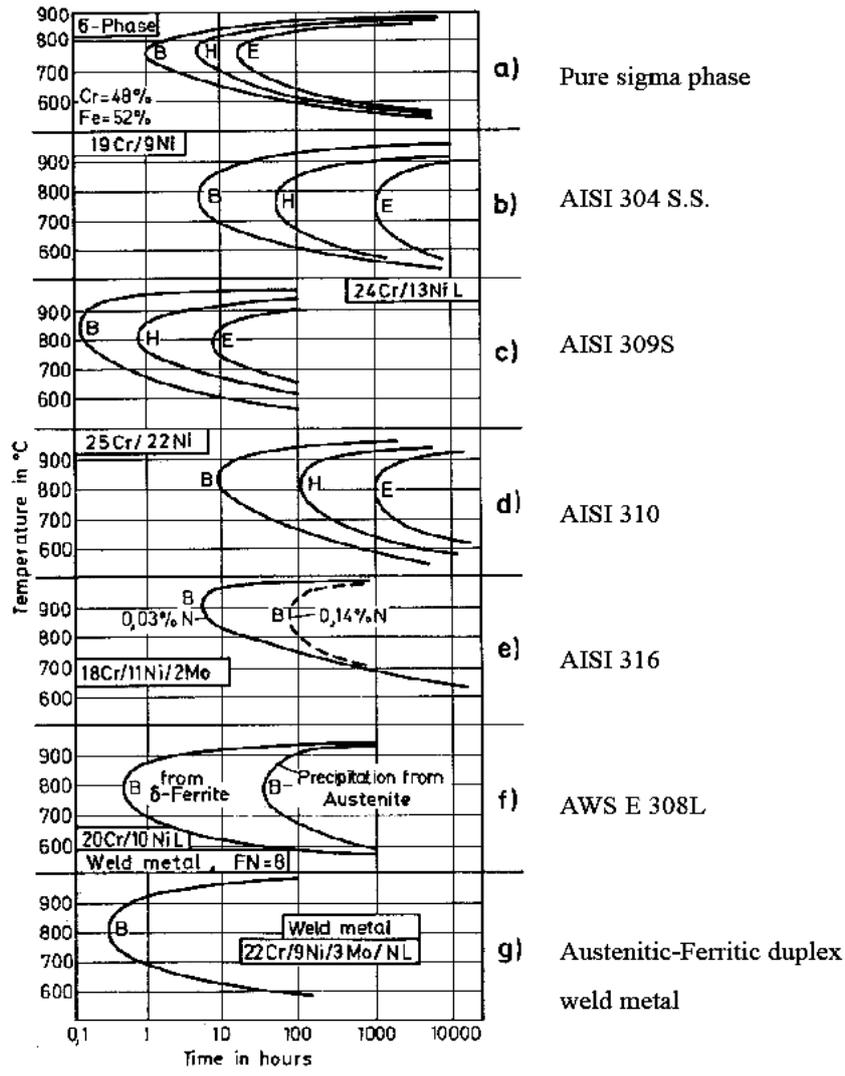


圖 2 不同系列的不銹鋼結構材料中 $\sigma$ 相的恆溫相變化曲線圖 (B:析出開始, H:析出中間階段, E:析出結束<sup>[18]</sup>)

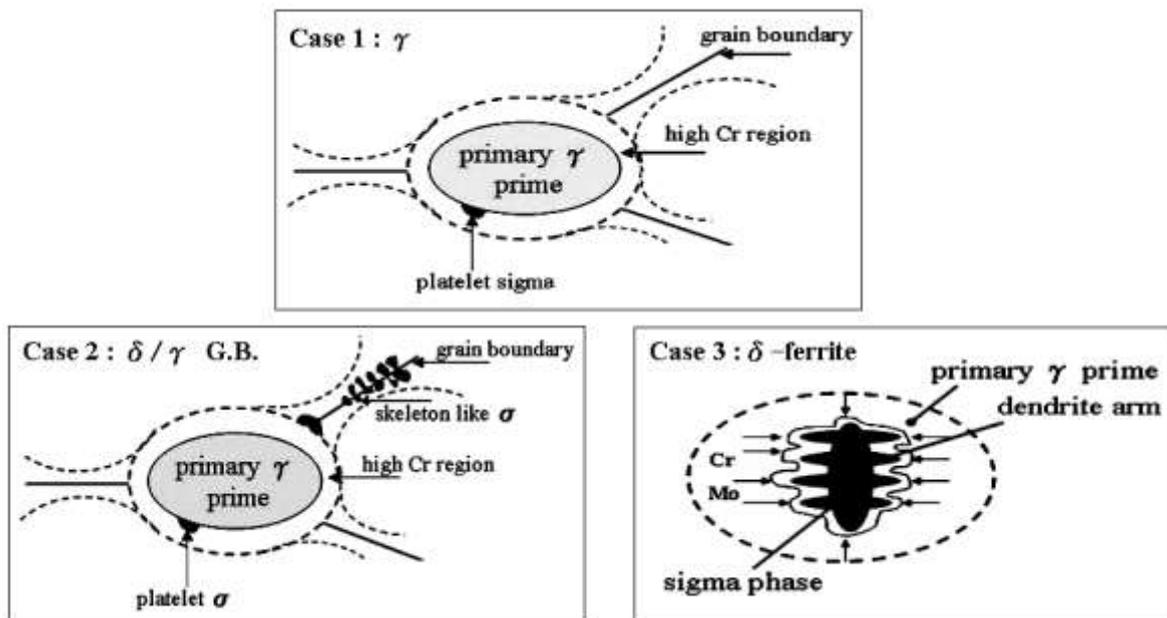


圖 3 不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相析出位置示意圖<sup>[22]</sup>

### 3.1 Fe-Cr 系、Fe-Cr-Ni 系不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相析出

圖 4 為 Fe-Cr 系不銹鋼結構材料之相圖<sup>[25]</sup>，可發現在低溫時可發現有多相混合區，即存在  $\sigma$  相與富鐵的  $\alpha$  相與富鉻的  $\alpha'$  相，當鉻含量高於 17 wt.% 時，會有  $\sigma$  相存在於 550°C 至 820°C 的溫度範圍，Fe-Cr 系統的  $\sigma$  相為一個富鉻(46~53at.%Cr)的中間型化合物。而當溫度低於 520°C 時， $\sigma$  相不穩定，會分解成  $\alpha$  及  $\alpha'$  相，即發生所謂的 475°C 脆化<sup>[26-27]</sup>，此現象在肥粒鐵系不銹鋼結構材料與雙相系不銹鋼結構材料均會發生。

圖 5 為 Fe-Cr-Ni 系不銹鋼結構材料之相圖<sup>[28]</sup>，可以發現當溫度在低於 900°C 左右會開始析出  $\sigma$  相，且當鉻含量增加時， $\sigma$  相析出的機會愈大，且會降低其鎳含量，與 Fe-Cr 系統不同之處為 Fe-Cr-Ni 系統之  $\sigma$  相析出機制多為  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$  的共析分解反應，一般來說 Fe-Cr 系統中的  $\sigma$  相之鉻含量比 Fe-Cr-Ni 來得多，且必須超過 40 wt.% 的鉻含量(如圖 2.6 所示)， $\sigma$  相才會析出，故肥粒鐵系不銹鋼結構材料比沃斯田鐵系不銹鋼結構材料較難析出  $\sigma$  相。

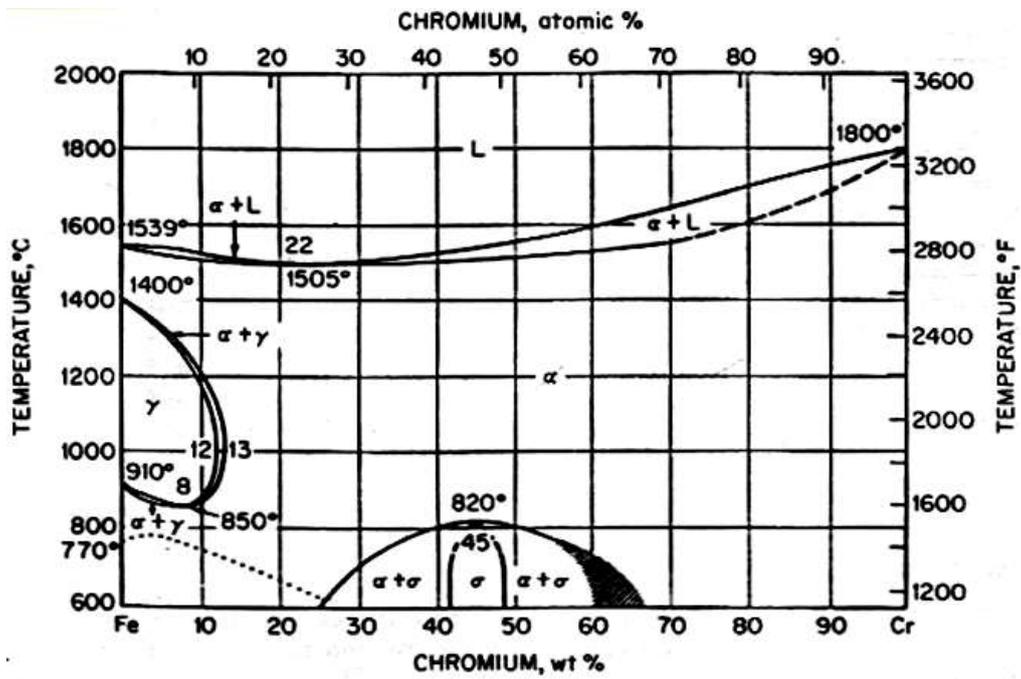


圖 4 Fe-Cr 系不銹鋼結構材料之二元相圖<sup>[25]</sup>

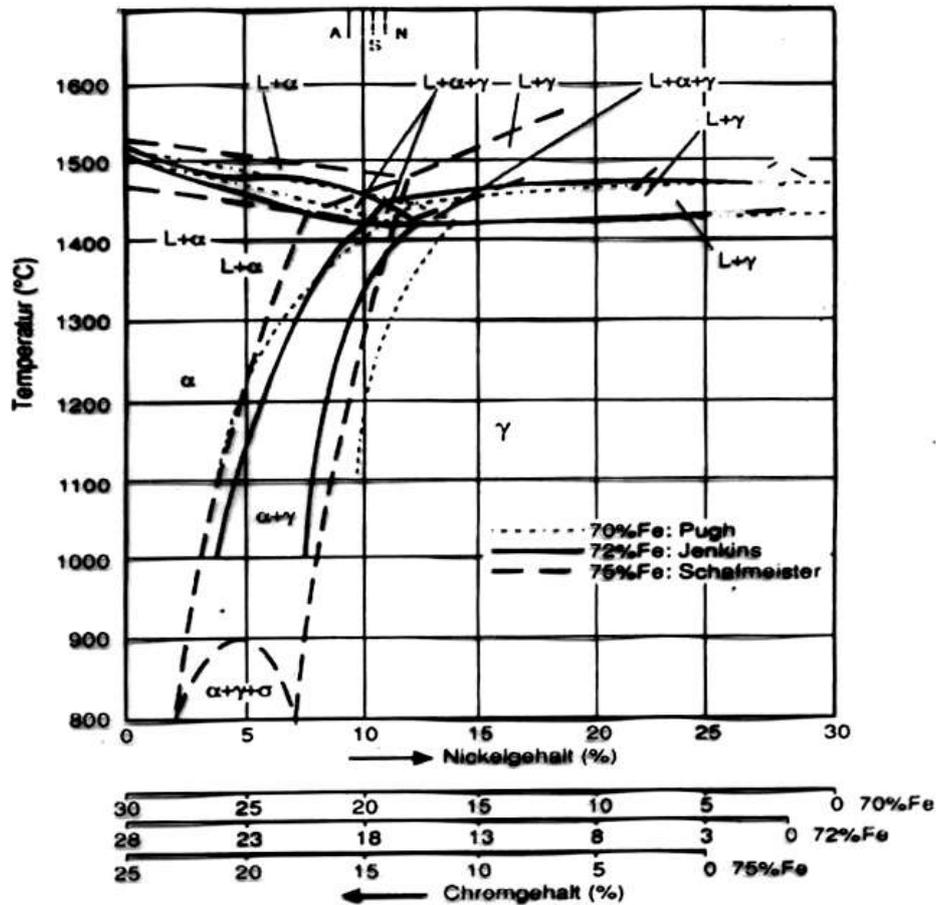


圖 5 Fe-Cr-Ni 系不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相析出相區變化<sup>[28]</sup>

#### 四、不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相金相組織與特徵

早在 1978 年 Gray et al.<sup>[29]</sup>就利用一種稱為磁性浸蝕的金相技術作為觀察不銹鋼結構材料中  $\delta \rightarrow \sigma$  的相變化行為的方法，並將結果發表至金屬領域的國際期刊。圖 6 與圖 7 為其利用磁性浸蝕技術對 AISI 304 不銹鋼結構材料時效 31000 hr，並分別觀察在 595°C、650°C 下的  $\sigma$  相析出。圖 6 顯示於 595°C， $\sigma$  相析出於  $\delta$ -肥粒鐵的晶粒內部，且顯微型態呈現板狀  $\sigma$  相，更發現二次沃斯田鐵相( $\gamma_2$ )也會形成並成長於  $\delta$ -肥粒鐵中，故此時  $\sigma$  相析出機制是經由  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ 。而時效溫度於 650°C 時，與 595°C 有類似的結果，不同的是  $\sigma$  相析出於  $\delta$ -肥粒鐵晶粒內部的情形更為明顯，如圖 7 所示。

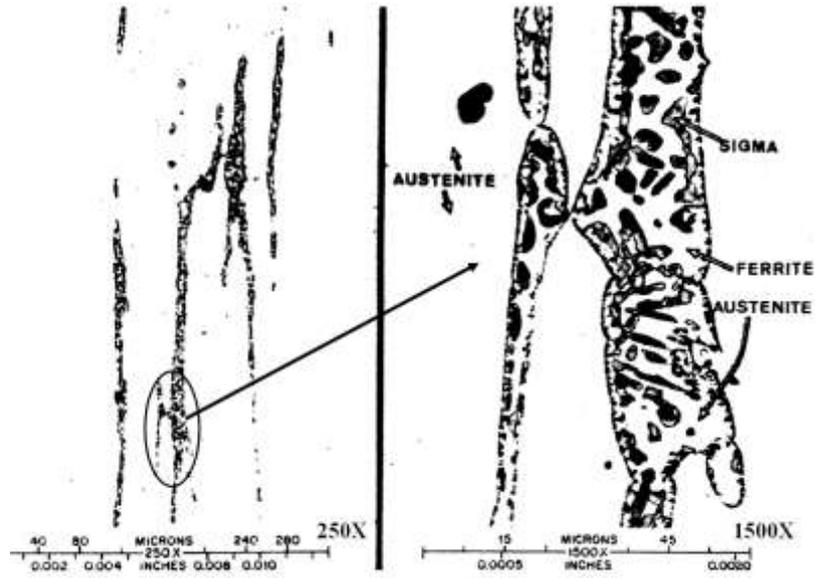


圖 6 AISI 304 不銹鋼結構材料中  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$  相變化觀察 (595°C, 31000 hr)<sup>[29]</sup>

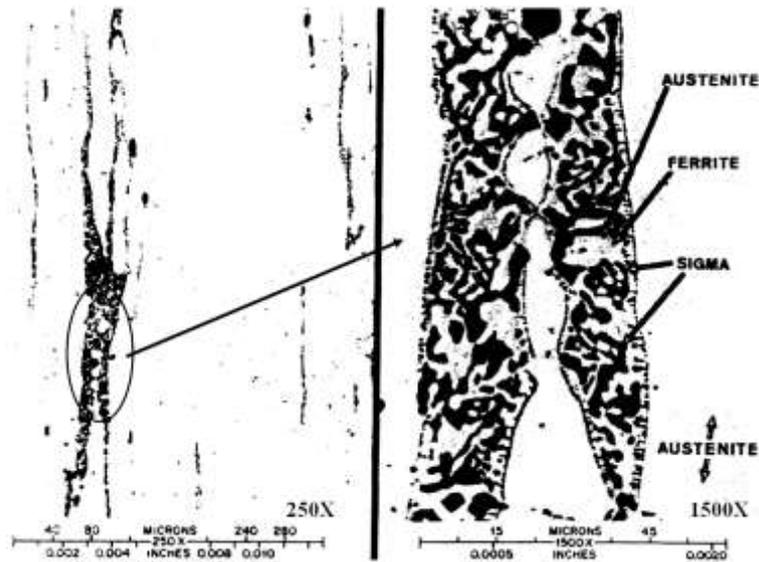


圖 7 AISI 304 不銹鋼結構材料中  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$  相變化觀察 (650°C, 31000 hr)<sup>[29]</sup>

以下將介紹沃斯田鐵系、肥粒鐵系及雙相系不銹鋼結構材料經過不同加工條件，常見的  $\sigma$  相顯微型態，如下所述：

#### 4.1 沃斯田鐵系不銹鋼結構材料

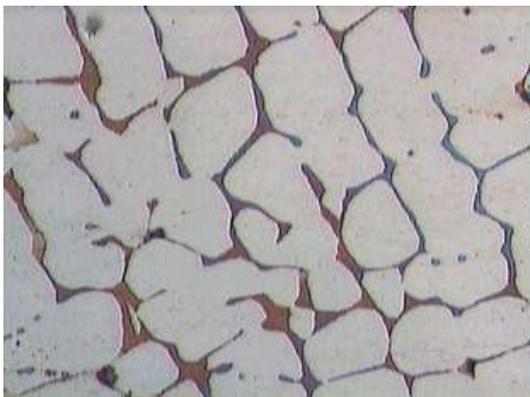
如圖 8(a)所示為 309 不銹鋼結構材料鑄造狀態下之  $\sigma$  相，呈現樹枝狀晶的  $\delta$ -肥粒鐵，且  $\sigma$  相析出於樹枝狀晶裡，這是最常見的類型。圖 8(b)為

316 不銹鋼結構材料經過軋延加工之  $\sigma$  相型態<sup>[30]</sup>，可以看出  $\sigma$  相呈現條狀且有一定的方向性，其方向性是因為軋延所造成的。圖 8(c)為 304 不銹鋼結構材料在高軋延比下(50%)， $\sigma$  相呈現分散的圓球狀的組織。

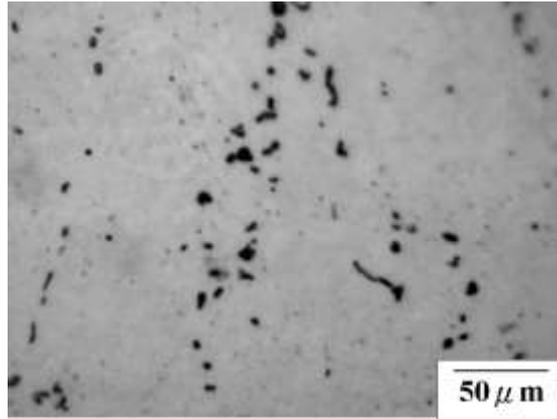
#### 4.2 肥粒鐵系不銹鋼結構材料

肥粒鐵系與雙相系不銹鋼結構材料有一個共同的特點，即析出在  $\delta$ -肥粒鐵中不只有  $\sigma$  相，可以還有其他的二次相，如  $\chi$  相(Chi phase)，故在金相鑑定時，必須格外注意。

圖 9 為 430 肥粒鐵系不銹鋼結構材料經過銲接後之金相組織，可以發現  $\sigma$  相會析出在  $\delta$ -肥粒鐵中，且析出相當明顯，此  $\sigma$  相型態與沃斯田鐵系不銹鋼大大不同，這是由於此兩種系列的不銹鋼合金元素含量不同所致。



(a) 309 不銹鋼結構材之  $\sigma$  相鑄造組織 (b) 316 不銹鋼結構材之  $\sigma$  相軋延組織<sup>[30]</sup>



(c) 304 不銹鋼結構材料 50% 軋延比之  $\sigma$  相組織

圖 8 不同加工條件下，沃斯田鐵系不銹鋼之  $\sigma$  組織



圖 9 430 不銹鋼結構材料於銲接過程中  $\sigma$  相的顯微組織

### 4.3 雙相系不銹鋼結構材料

圖 10 為 X2CrNiMoN22-5-3 雙相不銹鋼結構材料之  $\sigma$  相的鑄造組織，可發現在雙相不銹鋼之  $\delta$ -肥粒鐵型態呈現島狀(Island)型態有別於沃斯田鐵與肥粒鐵系不銹鋼，深色的 particle 為  $\sigma$  相，可以看出在雙相不銹鋼中  $\sigma$  相的析出程度最為明顯，因為在雙相不銹鋼中有較多的 Mo 含量，當有較多 Cr、Mo 富集在  $\delta$ -肥粒鐵中時，會加速  $\sigma$  相析出，同時雙相不銹鋼也因有較沃斯田鐵系與肥粒鐵系不銹鋼較多的 N 含量，會導致氮化鉻( $\text{Cr}_2\text{N}$ )析

出，因為氮是強的沃斯田鐵穩定元素，故  $\text{Cr}_2\text{N}$  析出現象較明顯時， $\sigma$  相析出趨勢就會較小。

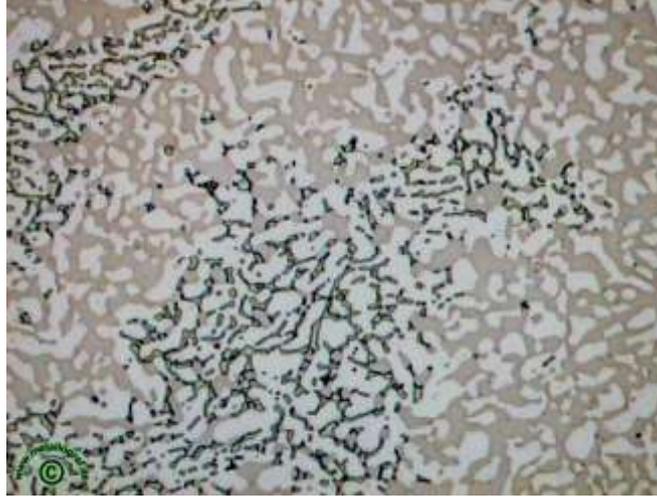


圖 10 X2CrNiMoN22-5-3 雙相不銹鋼結構材料之  $\sigma$  相鑄造組織<sup>[31]</sup>

## 五、不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相的顯微型態

不銹鋼結構材料中  $\sigma$  相依型態分類大致可分為: 1.晶界析出型(Grain Boundary Precipitation); 2.三叉點析出型(Triple Point Precipitation); 3.角落析出型(Corner Precipitation)等三種<sup>[32]</sup>，如圖 11(a)~(c)之 SEM 顯微觀察所示。

### 5.1 $\delta/\gamma$ 相晶界析出型

當  $\sigma$  相析出在  $\delta/\gamma$  的相界面時，此時界面為一個富鉻區，相對地會使界面周圍形成貧鉻區，使得材料耐腐蝕性降低，因為  $\delta/\gamma$  相界面屬於一個高界面能的地方，為許多缺陷聚集的所在地，缺陷的存在會提高材料的自由能，更是  $\sigma$  相異質成核的有利位置，成核後將使缺陷消失，而釋放出一定的自由能，因此減少了活化能障，所以當  $\sigma$  相析出  $\delta/\gamma$  相界面後，變為一個較契合的界面，如圖 11(a)所示。

## 5.2 三叉點析出型

析出於三個  $\delta$ -ferrite 邊界所圍成的三叉點內，稱之為三叉點  $\sigma$  相，如圖 11(b)所示，Barcik<sup>[33]</sup>提及三叉點型  $\sigma$  相析出，必須在 600°C 下持溫 10000hr~15000hr 才會發生，它會形成在非契合型的雙晶邊界(Incoherent twin boundaries)或介在物的晶粒間(Intragranular inclusions)。

## 5.3 角落析出型

此類型為直接析出於網狀  $\delta$ -肥粒鐵的晶粒內部，因為  $\delta$ -肥粒鐵為高鉻含量的相，是  $\sigma$  相成核的最好區域，當  $\sigma$  相在  $\delta$ -肥粒鐵中析出後，會降低  $\delta$ -肥粒鐵中的鉻含量，也可能析出於  $\delta$ -肥粒鐵的角落，稱之為角落  $\sigma$  相，如圖 11(c)所示<sup>[32]</sup>。

## 5.4 細胞狀析出型

所謂細胞狀析出型係  $\sigma$  相與  $\gamma_2$  相以層狀共晶的型態析出於  $\delta$ -肥粒鐵的分子中，即  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$  的共析分解反應，當肥粒鐵相中的 Cr、Mo 等元素被  $\sigma$  相完全消耗掉時，同時也完成了共析分解的反應，圖 11(d)為細胞狀析出型的 SEM 顯微組織圖。

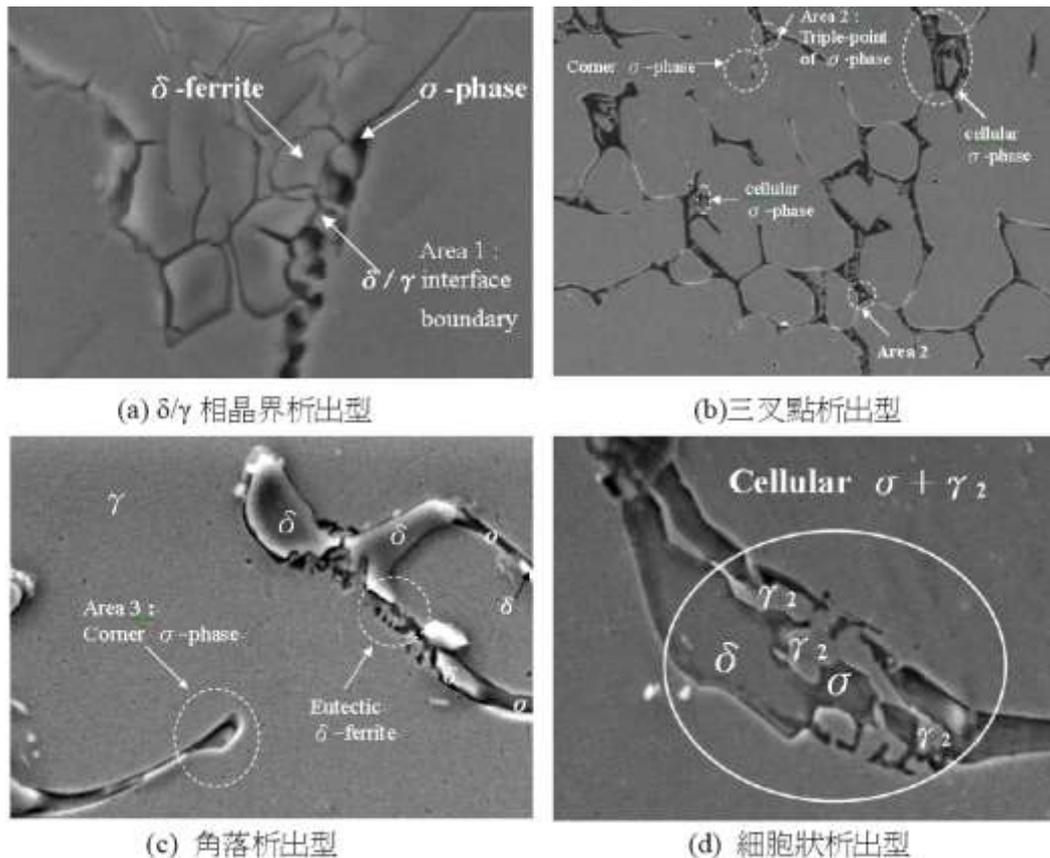


圖 11 不銹鋼結構材料中  $\sigma$  相的析出型態<sup>[32]</sup>

## 六、沃斯田鐵系、超肥粒鐵系、雙相系等不銹鋼結構材料之 $\sigma$ 相析出機制

Villanueva et al.<sup>[34]</sup>於三種系列的不銹鋼結構材料之軋延板材(AISI 316L 沃斯田鐵系不銹鋼結構材料、DIN 1.4575 超肥粒鐵系不銹鋼結構材料、UNS S31803 雙相不銹鋼結構材料)對  $\sigma$  相析出機制作出一些比較。並探討隨著時效溫度的增加，對 AISI 316L (17Cr-12Ni-2.4Mo)、DIN 1.4575 (28Cr-4Ni-2.4Mo-0.31Nb)、UNS S31803 (22Cr-5.4Ni-2.4Mo)三種系列的不銹鋼結構材料之  $\sigma$  相析出機制，利用三組示意圖來加以說明，如圖 12(a)-(d)、圖 13(a)-(d)、圖 14(a)-(d)所示。

圖 12 為 AISI 316L 沃斯田鐵系不銹鋼結構材料中的  $\sigma$  相析出之示意圖。圖中可以發現，未受熱時( $T_0$ )， $\delta$ -肥粒鐵是呈現絲帶狀且析出於  $\delta/\gamma$  異相界面及  $\gamma$  相，如圖 12(a)。當時效溫度為  $T_1$  時， $\sigma$  相是伴隨著二次沃斯

田鐵相析出( $\sigma + \gamma_{\text{New}}$ )於  $\delta$ -肥粒鐵，如圖 12(b)。當時效溫度為  $T_2$  時， $\sigma + \gamma_{\text{New}}$  細胞狀析出繼續進行，且  $\sigma$  相開始析出於三叉點及  $\delta/\gamma$  界面，如圖 12(c)。當時效溫度為  $T_3$  時，層狀  $\sigma + \gamma_{\text{New}}$  細胞狀析出更趨明顯，如圖 12(d)。

圖 13 為超肥粒鐵系不銹鋼結構材料(DIN 1.4575)之  $\sigma$  相析出機制。未受熱時( $T_0=0$ )， $\sigma$  相尚未析出，故只存在  $\delta$  相，如圖 13(a)。當時效溫度為  $T_1$  時， $\sigma$  相會先佔據  $\delta$ -肥粒鐵晶界所圍成的三叉點，如圖 13(b)。當時效溫度增加至  $T_2$  時， $\sigma$  相會逐漸析出並佔據整個  $\delta$ -肥粒鐵界面，如圖 13(c)。最後，當溫度為  $T_3$  時， $\sigma$  相析出會擴展至  $\delta$ -肥粒鐵的晶粒內部，如圖 13(d)。

圖 14 為 UNS S31803 雙相不銹鋼結構材料之  $\sigma$  相析出機制。未受熱時( $T_0$ )， $\delta$ 、 $\gamma$  主相呈現層狀的型態，如圖 14(a)。當時效溫度為  $T_1$  時，細胞狀的  $\sigma + \gamma_{\text{New}}$  會析出於  $\delta/\gamma$  異相界面上，如圖 14(b)。再者，當時效溫度提升至  $T_2$ ，細胞狀的  $\sigma + \gamma_{\text{New}}$  會逐漸成長，如圖 14(c)，最後，當溫度為  $T_3$  時，細胞狀的  $\sigma + \gamma_{\text{New}}$  會佔據整個  $\delta$ -肥粒鐵的層狀晶粒內部，如圖 14(d)。

Villanueva et al.研究結果發現依據  $\sigma$  相析出的容易程度，此三種不同系列的不銹鋼結構材料，由易至難依序為:雙相系>超肥粒鐵系>沃斯田鐵系<sup>[34]</sup>。

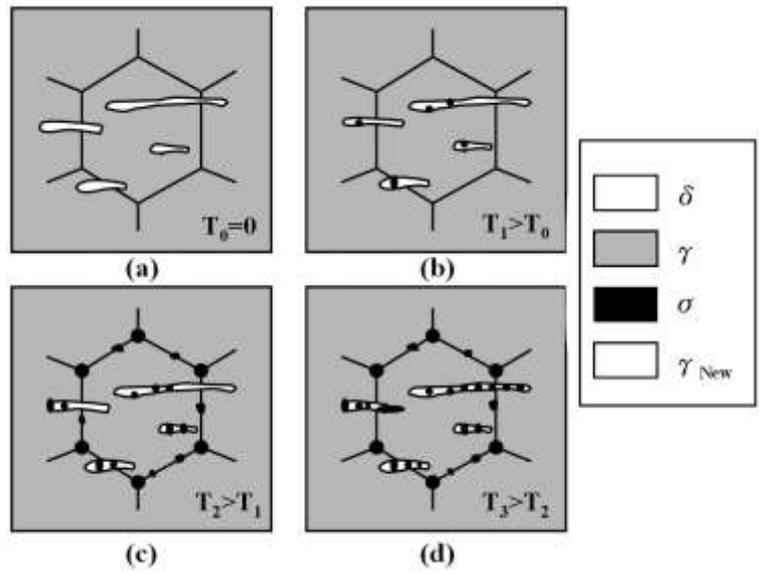


圖 12 AISI 316L 沃斯田鐵系不銹鋼結構材料的  $\sigma$  相析出機制示意圖<sup>[34]</sup>

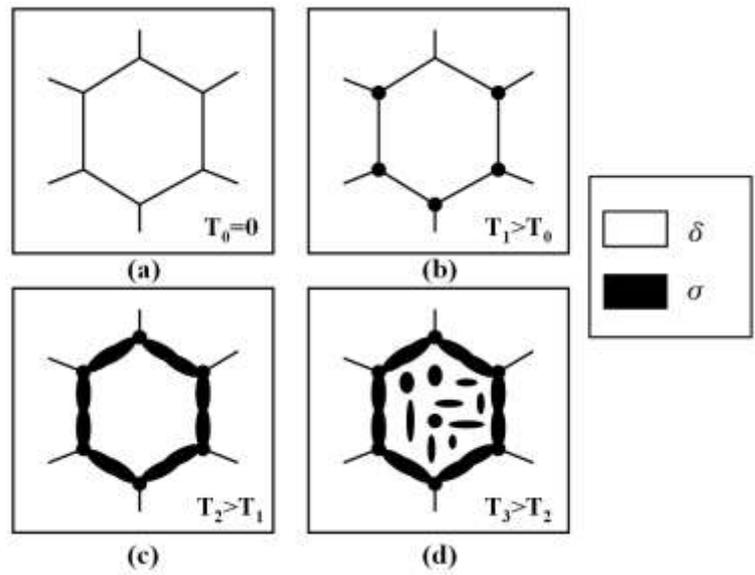


圖 13 DIN 1.4575 超肥粒鐵不銹鋼結構材料的  $\sigma$  相析出機制示意圖<sup>[34]</sup>

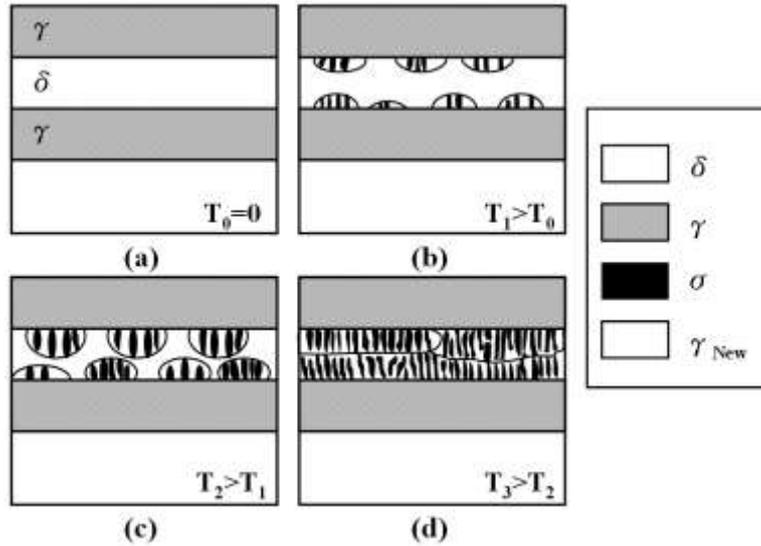


圖 14 UNS S31803 雙相不銹鋼結構材料的  $\sigma$  相析出機制示意圖<sup>[34]</sup>

## 七、不銹鋼結構材料中 $\sigma$ 相析出引起的性質劣化

### 7.1 脆化區域的產生

沃斯田鐵系不銹鋼結構材料於 600~1000°C 溫度區間進行銲接，於銲道會造成  $\sigma$  相脆化區，銲接時應控制銲接能量和冷卻速度，以防止晶粒長大與析出脆性  $\sigma$  相而導致銲接接頭延性和韌性下降， $\sigma$  相脆性區的範圍如圖 15 之雪弗勒圖(Schaeffler diagram)所示<sup>[35]</sup>。圖中灰色區域為  $\sigma$  相析出所造成的脆性區域，可以發現在沃斯田鐵與肥粒鐵的混相區(A+F)之  $\sigma$  相脆性範圍最大，而單相的沃斯田鐵區(A)範圍較小，由此可知全沃斯田鐵組織析出  $\sigma$  機率較小，但若增加鉻含量會提升  $\sigma$  相析出的可能性。

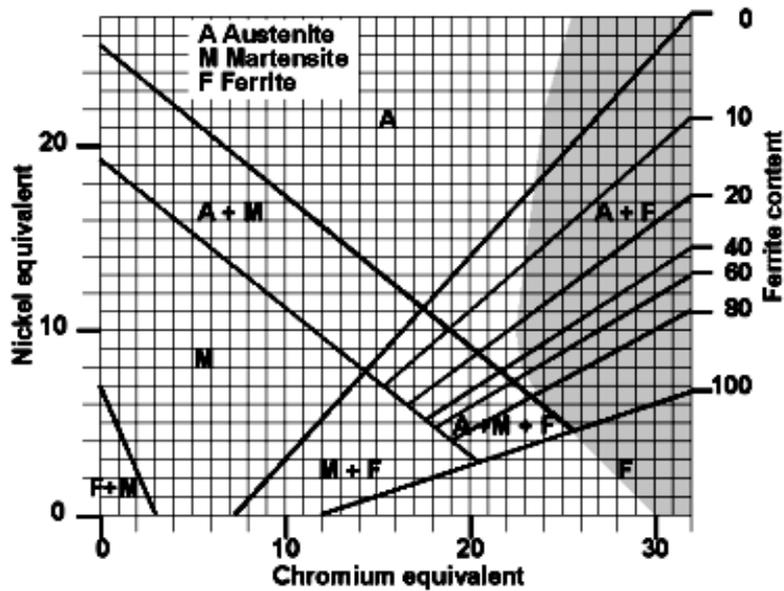


圖 15 雪弗勒圖(Schaeffler diagram)中的 $\sigma$ 相脆化區域<sup>[35]</sup>

## 7.2 銲接熱裂縫的延伸擴展

Konosu 與 Mashiba et al.<sup>[36]</sup>於三種不銹鋼結構材料的銲接實驗中發現會有熱裂紋的生成，如圖 16 所示，且裂縫沿著  $\gamma/\sigma$  相界面延伸擴展，因為  $\gamma/\sigma$  相界面為一個低延性的破斷的初始位置。 $\sigma$  相的形成為銲接時元素的擴散，而造成不銹鋼產生  $\delta$ -肥粒鐵分解成  $\sigma$  相。 $\sigma$  相為裂紋成核的有利位置，於銲接過程中此種潛變熱裂紋成長是不容忽視的。

Mataya et al.<sup>[37]</sup>於 21Cr-6Ni-9Mn 沃斯田鐵不銹鋼結構材料研究中也證實熱裂紋的發生可能是因為  $\delta \rightarrow \sigma$  相變化導致。

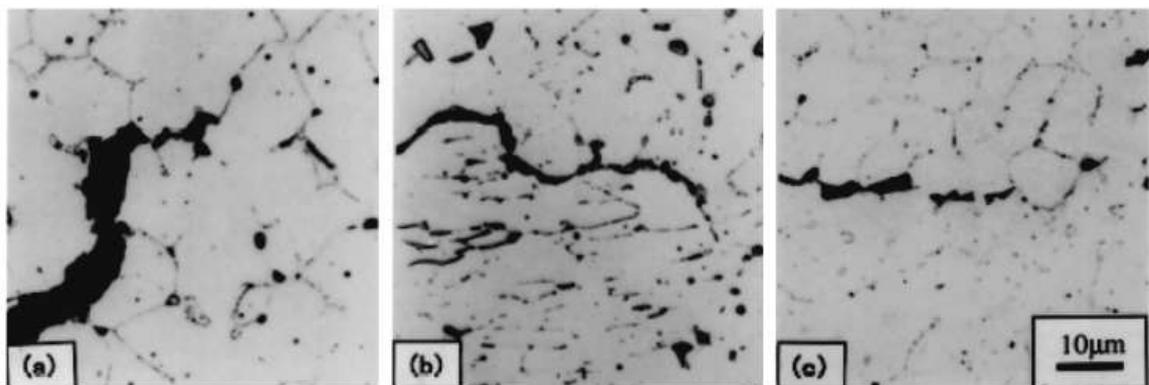


圖 16  $\sigma$ 相析出所導致的銲接熱裂紋延展現象<sup>[36]</sup>

### 7.3 貧鉻區形成，耐腐蝕性下降

$\sigma$  相的析出會造成耐晶界腐蝕、孔蝕與間隙腐蝕能力的下降。Devine<sup>[38]</sup> 在不銹鋼結構材料的敏化實驗中發現耐孔蝕能力與鉻含量成正比，因此孔蝕通常發生在 Cr 含量較低之處，孔蝕最先發生的位置在靠近沃斯田鐵的相界面上，因沃斯田鐵附近的 Cr 含量較低，同時發現 Cr 貧乏區會受到鉻擴散作用的影響而逐漸消失，值得注意的是，此擴散作用的 Cr 是來自沃斯田鐵，而非來自富 Cr 含量的  $\delta$ -肥粒鐵。

$\sigma$  相通常會析出於  $\delta/\gamma$  的界面上，造成鉻貧乏區的發生，如圖 17 所示<sup>[39]</sup>。而與沃斯田鐵相形成伽凡尼效應，使周圍的沃斯田鐵相優先腐蝕，因而降低材料之腐蝕電位。細微的  $\sigma$  相晶粒對於不銹鋼耐晶界腐蝕的影響較粗大之  $\sigma$  相明顯，這是因為細微的  $\sigma$  相可以在界面上形成網狀結構，而粗大的  $\sigma$  相則單獨析出於界面上。

Ravindranath et al.<sup>[40]</sup>指出， $\sigma$  相必須要形成網狀結構才會對不銹鋼結構材料的耐晶界腐蝕性產生影響，而粗大獨立析出的  $\sigma$  相則不會有此效應發生。

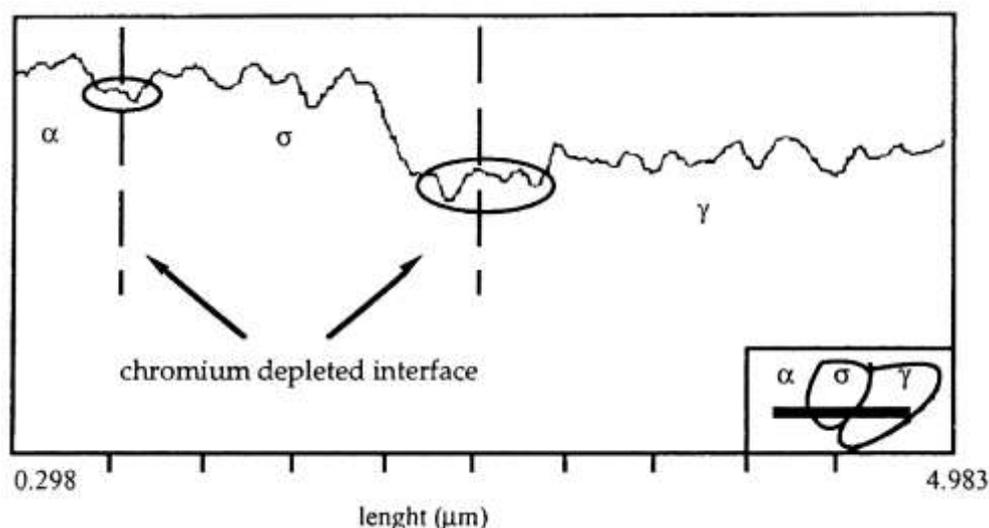


圖 17  $\sigma$  相析出而造成周圍形成鉻貧乏區<sup>[38]</sup>

## 八、結語

不銹鋼結構材料在高溫加工時，當加工溫度處於 600°C ~1000°C 會造成  $\sigma$  相析出，而  $\sigma$  相析出會造成材料脆化、耐腐蝕性降低、銲接熱裂紋擴展，這些都是不銹鋼結構件應該要去避免且重視的問題。沃斯田鐵系、肥粒鐵系、雙相系等不銹鋼結構材料都有  $\sigma$  相析出的現象，而  $\sigma$  相被視為影響不銹鋼結構材料性質劣化最大的第二相，若能有效地控制  $\sigma$  相的析出量，將可以大大降低不銹鋼結構材料性質劣化的發生機率。作者多年鑽研不銹鋼結構用材料之  $\sigma$  相析出，故本文以材料科學的觀點，說明不銹鋼結構材料的劣化往往是材料內部的  $\sigma$  相析出引起，而不一定為力學設計、銲接強度、材料選用等因素所造成。

## 參考文獻

- [1] W. Treitschke and G. Tammann, "Enthalpy of formation for  $\sigma$ -phase solid solutions at 1060 K," *Anorg. Chem.*, Vol. 55, p. 707, 1907.
- [2] E. C. Bain and W. E. Griffiths, "An introduction to the iron-chromium nickel alloys," *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, Vol. 75, pp. 166-213, 1927.
- [3] E. R. Jett and F. Foote, "The Fe-Cr alloy system," *Metals and alloys*, Vol. 7, pp. 207-210, 1936.
- [4] K. Yano and K. Abiko, "Role of carbon and nitrogen on the transformation of the  $\sigma$ -phase in high purified Fe-50 mass%Cr alloys," *Materials Transactions*, Vol. 41, No. 1, pp. 122-129, 2000.
- [5] B. Hattersley and W. Hume-Rothery, "Constitution of certain austenitic steels," *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 204, pp. 683-701, 1966.
- [6] E. O. Hall and S. H. Algie, "The sigma phase," *International Metallurgical Reviews*, Vol. 11, pp. 61-88, 1966.
- [7] P. Duhaj, J. Ivan, and E. Makovicky, "Sigma phase precipitation in austenitic steels," *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 206, No. pp. 1245-1252, 1968.
- [8] F. R. Beckitt, "The formation of sigma phase from delta ferrite in a stainless steel," *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 207, No. 5, pp. 632-638, 1969.

- [9] W. E. White and I. L. May, "Metallographic observations on the formation and occurrence of ferrite, sigma phase and carbides in austenitic stainless steels. Part III. Electron microscopy studies," *Metallography*, Vol. 5, No. 4, pp. 333-345, 1972.
- [10] J. N. Charles, *Handbook of stainless steels*, 1<sup>st</sup> Ed., McGraw-Hill, New York, pp. 4-57, 1977.
- [11] J. Lee and I. Kim, "Application of small punch test to evaluate sigma phase embrittlement of pressure vessel cladding material," *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 40, No. 9, pp. 664-671, 2003.
- [12] D. Peckner and I. M. Bernstein, *Handbook of stainless steels*, 1<sup>st</sup> Ed., McGraw-Hill, New York, pp. 1-76, 1977.
- [13] M. H. Lewis, "Precipitation of (Fe, Cr) sigma phase from austenite," *Acta Metallurgica*, Vol. 14, No. 11, pp. 1421-1428, 1966.
- [14] F. B. Waanders, S. W. Vorster, and H. Pollak, "The influence of temperature on  $\sigma$ -phase formation and the resulting hardening of Fe-Cr-Mo-alloys," *Hyperfine Interactions*, Vol. 120-121, No. 1-8, pp. 751-755, 1999.
- [15] K. Shinohara, T. Seo, and K. Kumada, "Recrystallization and sigma phase formation as concurrent and interacting phenomena in 25%Cr-20%Ni steel," *Materials Transactions, JIM*, Vol. 20, pp. 713-723, 1979.
- [16] E. Baerlecken and H. Fabritius, "Umwandlungskinetik der sigmaphase in einer eisen-chrom-legierung mit 48% chrom," *Arch. Eisenhüttenwes.*, No. 26, pp. 679-686, 1955.
- [17] C. M. Garzón and A. J. Ramirez, "Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel", *Acta Materialia*, Vol. 54, No. 12, pp. 3321-3331, 2006.
- [18] E. Folkhard, *welding metallurgy of stainless steels*, Springer-Verlag Wein, New York, p. 126, 1988.
- [19] J. Barcik, "Mechanism of  $\sigma$ -phase precipitation in Cr-Ni austenitic steels," *Materials Science and Technology*, Vol. 4, pp. 5-15, 1988.
- [20] V. K. Sikka and M. G. Cowgill, "Creep properties of modified 9Cr-1Mo Steel," *Proceedings of Topical Conference on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies*, AIME, June, pp. 413-423, 1983.
- [21] Y. S. Sato and H. Kokawa, "Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal," *Scripta Materialia*, Vol. 40, No. 6, pp. 659-663, 1999.
- [22] Y. S. Na, N. K. Park, and R. C. Reed, "Sigma morphology and precipitation mechanism in udimet 720Li," *Scripta Materialia*, Vol. 43, No. 7, pp. 585-590, 2000.
- [23] A. F. Padilha and P. R. Rios, "Decomposition of austenite in austenitic stainless steels," *ISIJ International*, Vol. 42, No. 4, pp. 325-337, 2002.

- [24] B. Weiss and R. Stickler, "Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel," *Acta Metallurgica*, Vol. 3, No. 4, pp. 851-866, 1972.
- [25] D. Chandra and L. H. Schwartz, "Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 2, pp. 511-519, 1971.
- [26] G. Wahlberg and G. L. Dunlop, "An atom probe study of 475°C embrittlement of duplex stainless steels," *Journal de Physique Colloques A*, No. 6, pp. 289-292, 1988.
- [27] M. B. Cortie and H. Pollak, "Embrittlement and aging at 475°C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium," *Materials Science and Engineering. A*, Vol. 199, No. 2, pp. 153-163, 1995.
- [28] D. Peckner and I. M. Bernstein, *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill Book Company, p. 4-11, 1977.
- [29] R. J. Gray, V. K. Sikka, and R. T. King, "Detecting transformation of delta-ferrite to sigma phase in stainless steels by advanced metallographic techniques," *Journal of Metals*, Vol. 30, No. 11, pp. 18-26, 1978.
- [30] X. Tang, "Sigma phase characterization in AISI 316 stainless steel," *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 11, No. 2, pp. 78-79, 2005.
- [31] <http://www.metallograf.de/start-eng.htm>
- [32] 謝之駿, "異種不銹鋼多道銲接之相變化研究", 國立中興大學材料科學與工程學研究所博士論文, 第 20 頁, 2010 年。
- [33] J. Barcik, "The kinetics of  $\sigma$ -phase precipitation in AISI 310 and AISI 316 steels," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 14, No. 3, pp. 635-641, 1983.
- [34] D. M. E. Villanueva, F. C. P. Junior, R. L. Plaut, and A. F. Padilha, "Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex," *Materials Science and Technology*, Vol. 22, No. 9, pp. 1098-1104, 2006.
- [35] A. L. Shaeffler, "Constitution diagram for stainless steel weld metal," *Metal Progress*, Vol. 56, pp. 680B-681B, 1949.
- [36] S. Konosu and H. Mashiba, "Effects of pretest aging on creep crack growth properties of type 308 austenitic stainless steel weld metals," *Engineering Failure Analysis*, Vol. 8, pp. 75-85, 2001.
- [37] M. C. Mataya and M. J. Carr, "Characterization of inhomogeneities in complex austenitic stainless steel forgings," *Deformation Processing and Structure*, ASM Materials Science Seminar, St. Louis, MO, USA, October 23-24, pp. 448-459 1982.
- [38] G. S. Reis, A. M. Jorge, and O. Balancin, "Influence of the microstructure of duplex stainless steels on their failure characteristics during hot deformation," *Materials Research*, Vol. 3, No. 2, pp.31-35, 2000.
- [39] N. Lopez, M. Cid, and M. Puiggali, "Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and

corrosion resistance of duplex stainless steels”, Corrosion Science, Vol. 41, pp.1615-1631, 1999.

- [40] K. Ravindranath and S. N. Malhotra, “Influence of aging on intergranular corrosion of a 25% chromium-5% nickel duplex stainless steel,” Corrosion, Vol. 50, No.4, pp.318-328, 1994.