

異種不銹鋼銲接之銲道 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化

Massive Phase Transformation of weld metal from Austenite to Ferrite during Dissimilar Stainless Steels Welding

謝之駿*

Chih-Chun Hsieh

*國立中興大學材料工程研究所博士班學生

e-mail:a8810031@ms55.hinet.net

摘要

本研究在於討論異種不銹鋼銲道的塊狀相變化的之機制。塊狀肥粒鐵的型態、含量、化學成分等。分別以光學顯微鏡(OM)、肥粒鐵測量計(FS)、X光繞射分析儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、電子微探儀(EPMA)及波長散佈分析儀(WDS)等儀器進行分析。經由X光繞射分析儀顯示在異種不銹鋼銲接之銲道中， δ -肥粒鐵比沃斯田鐵具有較高的繞射峰值，而 δ -肥粒鐵的含量也維持一個較高的值。再者，經由定量及面掃描分析結果顯示，在異種不銹鋼銲道中塊狀 δ -肥粒鐵為富鉻貧鎳的相，乃因為鉻元素為塊狀 δ -肥粒鐵的穩定元素。

關鍵詞：塊狀相變化，塊狀肥粒鐵、沃斯田鐵、異種不銹鋼銲接。

Abstract

Mechanism of massive phase transformation in dissimilar stainless steel welds have been investigated in this study. The morphology, quantity and chemical composition of the massive ferrite and austenite were analyzed by using optical microscopy (OM), ferritescope (FS), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electron probe micro-analyzer (EPMA), and wavelength dispersive spectrometer (WDS), respectively. The XRD analyses showed that the δ -ferrite indicated a higher diffraction peak than in austenite phase for dissimilar stainless steel welds. The amounts of δ -ferrite in stainless steel welds also maintained a higher value during dissimilar welding. The massive δ -ferrite was identified to be a Cr-rich and Ni-deplete phase by Mapping and WDS analysis, which indicated that Cr element are stabilizers of massive δ -ferrite in the welds during dissimilar stainless steels welding.

Keywords: massive phase transformation, massive ferrite, austenite, dissimilar stainless steels welding

1.前言

異種肥粒鐵鋼與沃斯田鐵鋼接合經常被利用於能源轉換系統的高溫應用上，在經濟考量上，能源發電站的鍋爐，使用肥粒鐵鋼。而在其他的組件的高溫場合，則以沃斯田鐵鋼製作。因而肥粒鐵鋼與沃斯田鐵鋼的異種接合對於工業的應用上是必需的[1]。

不銹鋼銲道的顯微組織變化通常以凝固模式來作預測，而凝固模式的決定是以肥粒鐵的穩定元素相對於沃斯田鐵的穩定元素的相對量作為判定的法則；此法則稱為鉻鎳當量比(Cr_{eq}/Ni_{eq} ratio) [2-3]。鉻鎳當量比愈高時，不銹鋼的銲道凝固模式以肥粒鐵相析出為主；鉻鎳當量比愈低時，不銹鋼的銲道凝固模式以沃斯田鐵相析出為主。

不銹鋼銲接的凝固模式與冷卻速率相關[4]，足夠的冷卻速率，會造成銲道的顯微組織不同於傳統所觀察得到的，造成這種結果的主因是塊狀相變化(Massive phase transformation)[5]。塊狀相變化被定義為一種擴散型的成核與成長的過程，相變化發生時原子呈現較低的跳動頻率(Jump frequency)，是藉由相界的短程擴散來完成相變化[6-7]，且生成相與母相具有

不同的結晶結構，但卻有大致相等的合金成分。塊狀相變化有些部分類似麻田散鐵相變化，亦即它沒有牽涉成分的改變，不需要進行長程擴散[8]。塊狀相變化最常於Cu-Zn系[9]、Ag-Al系[10]、Ti-Al系[11-12]及Fe-Ni系[13]等二元合金系統中被觀察到。近年來更發現在Fe-Al-Mn三元合金系統的實驗中也觀察到塊狀相變化[14]。

Elmer et al.[15]於不銹鋼的研究中指出在高速電子束銲接或較高的冷卻速率下，銲道的塊狀相變化主要是以肥粒鐵單相凝固。於高溫的淬火過程期間，對於 $\gamma \rightarrow \delta$ 相變化於不同的冷卻速率之下，板狀費得曼組織(Widmanstätten side-plate)、塊狀組織(Massive microstructures)、麻田散鐵相(Martensitic phases)可以被觀察到在鐵基合金的母相沃斯田鐵基地中[16-22]。

本研究之目的在於探討沃斯田鐵及肥粒鐵系不銹鋼經過自動氬銲後銲道之顯微組織的變化。 δ -肥粒鐵與 γ -沃斯田鐵是影響不銹鋼性質最大的兩種主相(Primary phase)，本研究欲藉由探討異種不銹鋼銲道的顯微組織變化，進而瞭解異種不銹鋼銲道的相變化機制，期盼可以對異種不銹鋼於熱處理、銲接過程後的性質改變可以有所助益。

2. 實驗方法

本研究利用 304 與 430 不銹鋼作為實驗材料，化學成分如表 1 所示。試片尺寸為 70mm×25mm×3mm，使用自動化氬銲機 (ProArc Miller)，以不添加填料的方式進行 304 與 430 不銹鋼異種不銹鋼對接，銲接後試片形貌如圖 1 所示。銲接參數如表 2 所示。並將試片銲道的前後以快速切割機切除，並將試片取銲道的橫截面作為取樣，經過冷鑲埋後，以 100#砂紙研磨至 1500#砂紙，再以 0.3 μ m 的氧化鋁粉進行試片拋光，最後以 Nital 浸蝕液(5ml Nitric acid + 95ml Methanol)進行金相腐蝕，利用光學顯微鏡

(ZEISS Axioskop 2 MAT)觀察異種不銹鋼銲接後塊狀相變化組織。

以 X 光繞射分析儀 (SIEMENS D5000)，以繞射角度為 20°~100°、掃描速度為 4°/min，對異種不銹鋼進行相組成鑑定分析。

以掃描式電子顯微鏡(LEO 982 Gemini)進行塊狀析出物的顯微觀察，以電子微探儀 (EPMA, JXA-8900R, JEOL)對其銲道的塊狀析出物進行面掃描分析，目的在於討論銲道之塊狀顯微組織中 Cr、Ni 元素的富集程度，而後利用 WDS 對塊狀析出物進行定量分析。

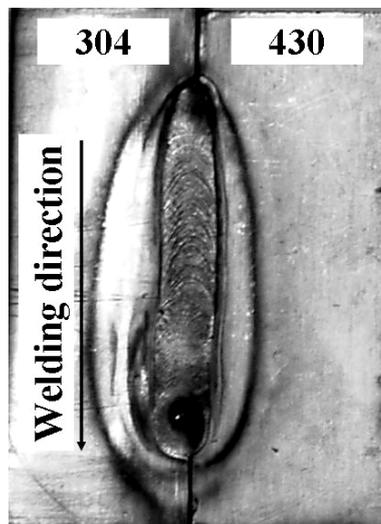


Fig. 1 Appearance of weld metal of dissimilar stainless steels

Table 1 Chemical composition of welded samples

Materials	Alloy element (wt.%)						
	Cr	Ni	Si	Mn	C	Mo	Fe
304	19.0	10.9	1.0	2.0	0.08	1.22	Bal.
430	18.0	--	0.75	1.0	0.12	1.18	Bal.

Table 2 Welding parameters of dissimilar stainless steels

Welding process	GTAW (autogenous)
Materials dimension (mm)	70×25×3
Shielding gas	argon
Polarity	DC electrode negative
Welding current (A)	100
Arc voltage (V)	11
Travel speed (mm·min ⁻¹)	120

3. 結果與討論

3.1 異種不銹鋼銲接之顯微組織觀察

本實驗對 304 與 430 不銹鋼進行自動氬銲銲接，並分別針對熔融區(Fusion Zone, FZ)、熱影響區(Heat Affected Zone, HAZ)對 1、2、3 區域作顯微金相組織的觀察，如圖 2 所示。根據銲接熱源的距離，可以將 304 與 430 不銹鋼的熱影響區分為粗晶熱影響區(Grain Coarser Heat Affected Zone, GCHAZ)及細晶熱影響區(Grain Refining Heat Affected Zone, GRHAZ)兩部分，如圖 3(a)、3(c)的 1、2 區域所示。較大的晶粒成長是因為在銲接期間的再

結晶現象所造成，而熱影響區靠近銲接的熱源所以再結晶現象很明顯。圖 3(a)及 3(c)顯示於 430 不銹鋼側的熱影響區之晶粒尺寸比 304 側的熱影響區要大，即再結晶現象較顯著。Celik et al.[23]報導在異種不銹鋼銲接期間，沃斯田鐵不銹鋼比肥粒鐵不銹鋼有較微小的再結晶現象，而肥粒鐵不銹鋼卻擁有較清楚地再結晶現象。Reick et al.[24]更報導到在高溫下肥粒鐵的再結晶現象比沃斯田鐵較快發生，這是因為發生沃斯田鐵的再結晶需要比肥粒鐵的再結晶更大的再結晶驅動力。另外，由圖 3(b)的區域 3 可以發現熔融區中呈現塊狀

(massive)與柱狀(columnar)的銲接組織，這種特殊的組織型態與一般常見的銲接組織不同。1991年，Brook et al [25]於高溫熱處理期間在不銹鋼中發現了塊狀析出物，這種銲道組織推測為塊狀相變化

(massive phase transformation)所造成。此塊狀結構的形成必定與異種不銹鋼之肥粒鐵相與沃斯田鐵相的 Cr、Ni 元素擴散有關。後節將專注在於異種不銹鋼銲道的塊狀析出物形成的機制進行層層探討。

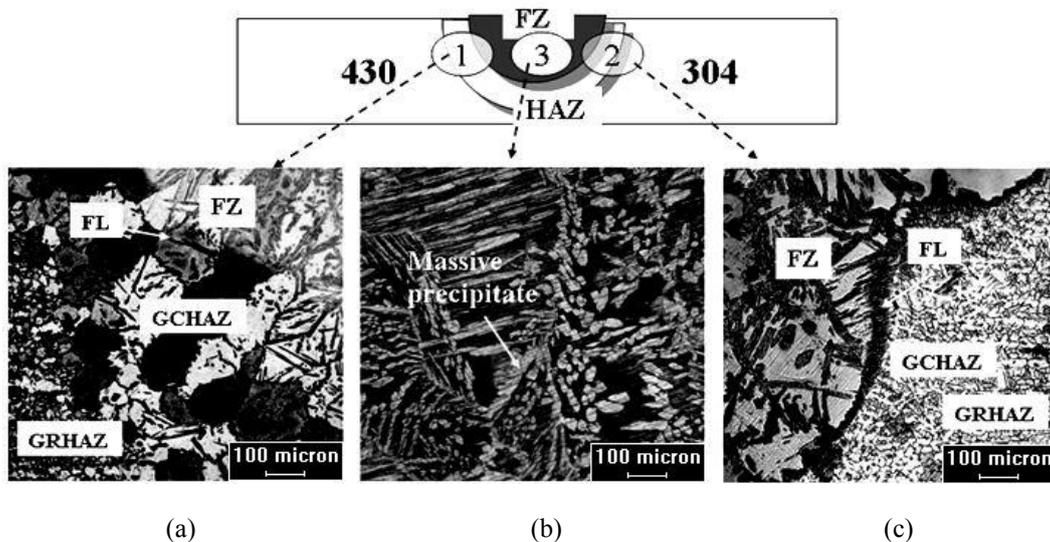


Fig. 2 Microstructures of the heat affected zones and fusion zones for dissimilar stainless steels

3.2 塊狀析出物之 XRD 分析

為了更進一步瞭解 304 與 430 異種不銹鋼銲道中的組成，故以 X 光繞射分析儀針對銲道進行結晶構造分析，掃瞄角度為 $20^{\circ}\sim 100^{\circ}$ ，掃瞄速度為 $4^{\circ}/\text{min}$ 。

如圖 3 顯示銲道是由 δ -肥粒鐵及 γ -沃斯田鐵雙相組織所組成，並無發現其他

的二次相出現，這與 3.1 節的顯微組織的觀察相符合。銲道中的 δ -肥粒鐵的峰值 $\delta(110)$ 、 $\delta(200)$ 比 γ -沃斯田鐵的峰值 $\gamma(111)$ 、 $\gamma(200)$ 來得高，表示在完成相變化後仍然保有較多的 δ -肥粒鐵相，故推測塊狀相變化的機制為 $\gamma \rightarrow \delta$ 之相轉變。

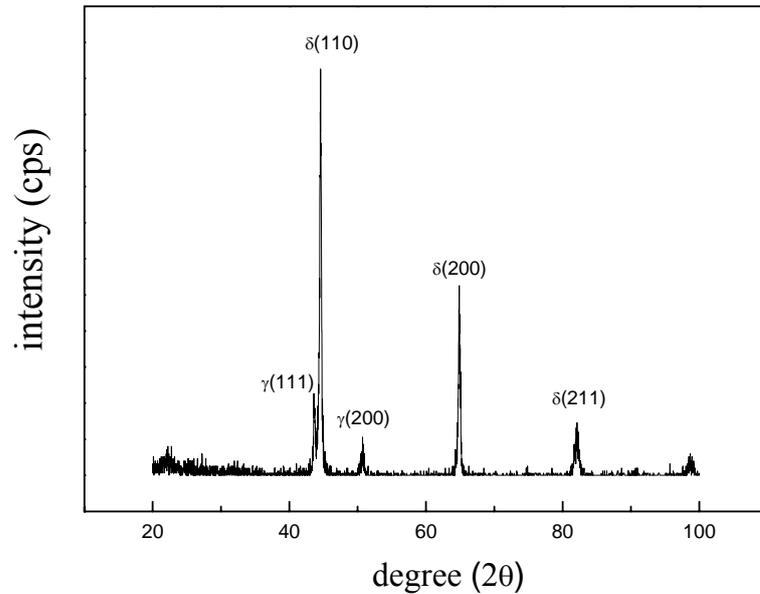


Fig. 3 X-ray pattern of dissimilar stainless steel welds

3.3 鐳道之 δ -肥粒鐵定量分析

本實驗針對 304 不銹鋼母材、430 不銹鋼母材、熔融區等區域，利用肥粒鐵測量計量測這三個區域的肥粒鐵含量，藉以印證 3.2 節中 δ -肥粒鐵在鐳道中有較高的峰值，表 3 為各區域之肥粒鐵含量的測量結果。測量方法係對鐳道進行 20 點的量測，經過計算後分別取其最大值、最小值及平均值。根據雪弗勒圖 (Shaffler

diagram)[26-27]可以對照出所量測的肥粒鐵含量位於肥粒鐵加沃斯田鐵(A+F)的相域，且以肥粒鐵相佔多數，附加少量的沃斯田鐵相，印證在 304 與 430 異種不銹鋼鐳接時，在鐳道的凝固後仍保有較多的 δ -肥粒鐵，乃由於發生 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化所致。

Table 3 Quantitative analysis of δ -ferrite in dissimilar stainless steels with various areas

Area	Ferrite content (%)		
	Maximum	Minimum	Average
304 (Base metal)	1.82	0.53	0.82
430 (Base metal)	93.5	82.5	85.5
304 & 430 (weld metal)	67.9	59.3	56.7

3.4 塊狀 $\gamma \rightarrow \delta$ 相變化之面掃瞄分析

為了更進一步觀察塊狀相變化的機制，本實驗利用電子微探儀針對塊狀析出物(massive precipitates)進行面掃瞄分析，圖 4(a)為銲道區域塊狀析出物的二次電子影像。由於影響不銹鋼中 δ -肥粒鐵與 γ -沃斯田鐵生成的主要元素為 Cr、Ni 元素， δ -肥粒鐵相是富鉻相； γ -沃斯田鐵相是富鎳相，故面掃瞄針對 Cr、Ni 元素的富集程度作為判定 δ 、 γ 相的方法。

實驗結果顯示在塊狀析出物中富集最多的鉻元素，如圖 4(b)所示。而鎳元素

則均質地富集在塊狀析出物與基地，如圖 4(c)所示。而此可知，塊狀析出物主要的組成為 δ -肥粒鐵相及少量的 γ -沃斯田鐵相。同時更顯示在異種不銹鋼銲接凝固的相變化機制為 $\gamma \rightarrow \delta$ 之相轉變。

圖 5 為 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化的示意圖。在 $\gamma \rightarrow \delta$ 相變化期間， γ -沃斯田鐵相中鉻元素的溶質原子會往周圍排出溶質，使得鉻元素富集造成許多塊狀的 δ -肥粒鐵相析出。同時 δ -肥粒鐵相析出後，會往外擴散排出鎳元素，使得周圍析出 γ -沃斯田鐵相。最後完成 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化。

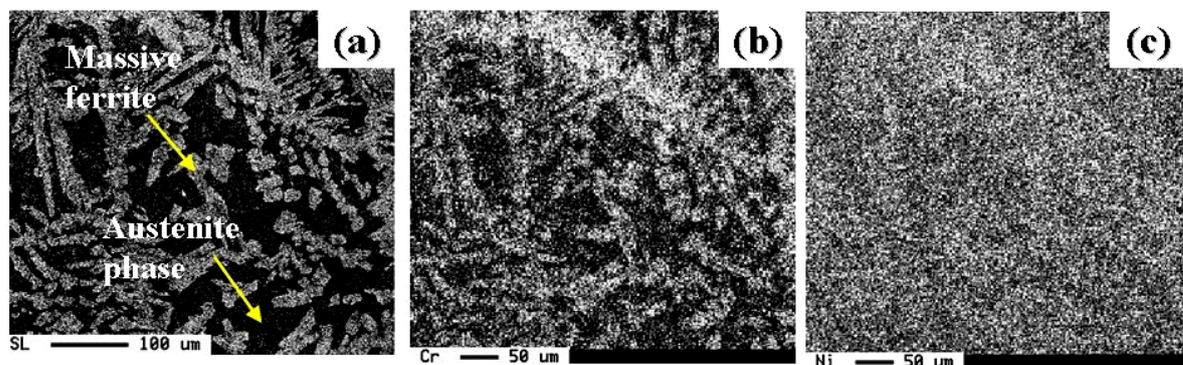


Fig. 4 Mapping elemental analysis of dissimilar stainless steel welds by using EPMA
(a) SE image; (b) Cr mapping; (c) Ni mapping

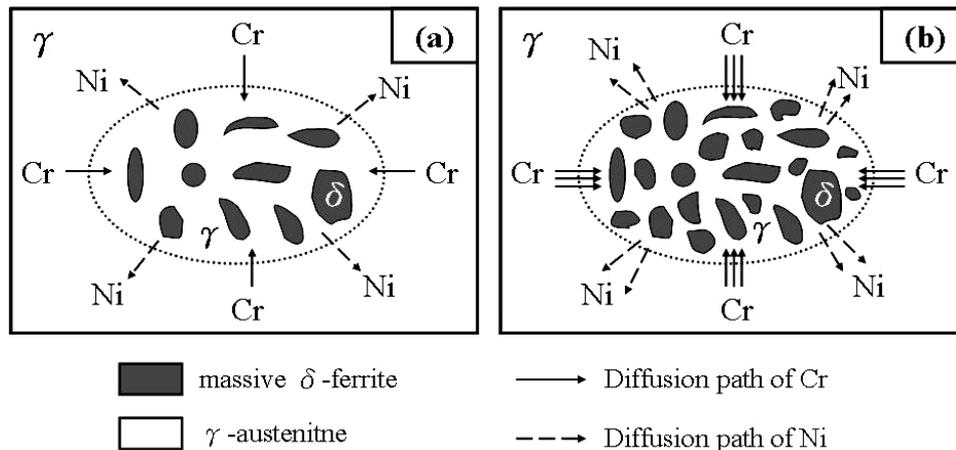


Fig. 5 Mechanism of massive phase transformation during dissimilar stainless steels welding (a) initial transformation stage; (b) final transformation stage

3.5 塊狀肥粒鐵之 WDS 定量分析

圖 6 為針對塊狀析出物之 SEM 顯微組織觀察，表 4 為 WDS 定量分析的實驗結果。圖 6(b)顯示塊狀 δ -肥粒鐵析出於 δ/γ 的相界面。Ayers 及 Joy [28]的研究中指出於塊狀相變化期間，塊狀組析出物是析出於母相的晶界上。這是因為於 δ/γ 相界面為非契合型的界面，為高界面能的區域，而高界面能的區域是許多缺陷聚集之處 [29-30]，所以造成塊狀 δ -肥粒鐵容易析出於 δ/γ 相界面。

WDS 的實驗結果顯示點 1~3 呈現富鉻貧鎳的情形，鑑定點 1~3 區域為塊狀的肥粒鐵相；而在點 4~5 中具較高的鎳含量，可知點 4~5 的區域為沃斯田鐵相。與原始狀態的試片相比，點 1~5 都有較多的

碳含量，此碳的累積現象常常在鐵基合金的銲接相變化被觀察到。

Leeuwen et al. [31] 已經證實在鐵碳合金的 $\gamma \rightarrow \delta$ 相變化有兩種重要的擴散行為，一為碳原子在沃斯田鐵相的長程擴散 (long range diffusion)，這種現象會造成 δ/γ 的相界面遷移；二為母相與生成相原子穿越 δ/γ 相界面的短程擴散 (short range diffusion)。於本研究中碳的累積現象屬於前者的擴散行為，而 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化屬於後者的擴散行為。

綜觀地觀察，點 1~5 都有相近的 Fe、Cr、Ni、C 的元素含量，在相變化會造成相變化前後之母相和生成相具有元素含量相近的特性。Ayers et al. [32] 已經證實在塊狀相變化期間，母相與塊狀生成相有

近似的合金成分。這是因為在 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化期間，只發生少量的原子跳動，大部分的原子遷移被限制於 δ/γ 相界面[33]

之中。因此可印證相變化機制為 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化。

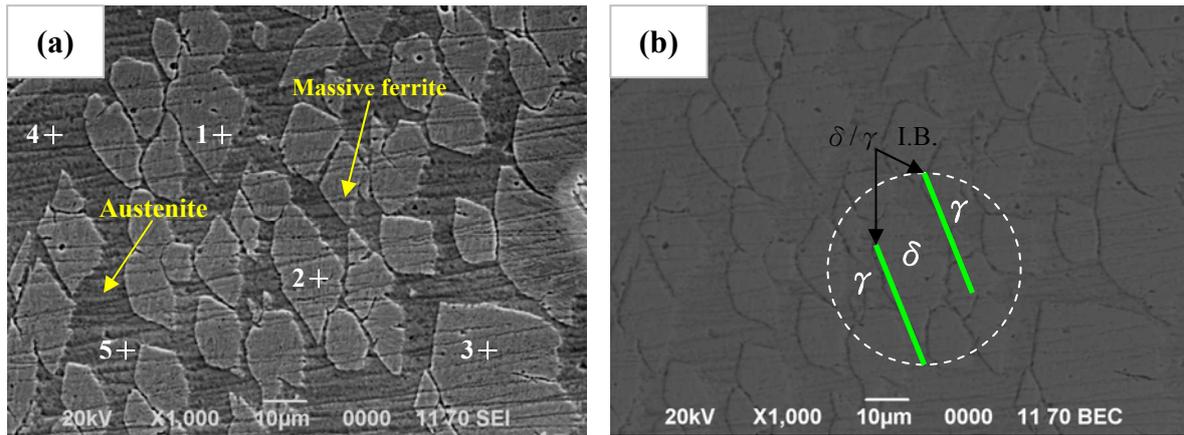


Fig. 6 SEM micrograph of massive ferrite and austenite phase in dissimilar stainless steels weld metals (a) SE image; (b) BE image

Table 4 WDS analysis of massive precipitates in dissimilar stainless steel welds

Area	Element (wt.%)			
	Cr	Ni	Fe	C
Point 1	23.2	5.32	89.3	5.22
Point 2	22.4	6.12	89.1	5.24
Point 3	23.5	5.43	90.1	5.27
Point 4	20.3	7.20	88.4	5.20
Point 5	20.6	7.14	88.6	5.19

4. 結論

- 1.由光學顯微鏡的金相分析，顯示 430 不銹鋼側比 304 不銹鋼側，於熱影響區 (HAZ)有較明顯的再結晶現象。鐸道中更發現塊狀的顯微組織。
- 2.經由 X 光繞射分析及 δ -肥粒鐵定量分析顯示在鐸道中有肥粒鐵與沃斯田鐵的雙相，而以肥粒鐵具主導性，證明塊狀析出物為 δ -肥粒鐵相所組成。
- 3.經由 EPMA 面掃描分析顯示塊狀析出物富集較多的鉻含量，而鎳含量呈現均質的分佈，進行得知塊狀析出物為 δ -肥粒鐵相，基相則多是 γ -沃斯田鐵相。
- 4.由 WDS 定量分析得知，異種不銹鋼鐸道有近似的 Fe、Cr、Ni、C 等元素含量，經種種儀器分析結果證明異種不銹鋼鐸道中發生 $\gamma \rightarrow \delta$ 塊狀相變化

致謝

本研究計劃承蒙國科會經費補助，計劃編號 NSC93-2216-E-005-026，使得本實驗可以順利完成。

參考文獻

- [1] S. Missori, C. Koerber, Weld. J. 76 (1997) 125s-134s.
- [2] C.J. Long, W.T. DeLong, Weld. J. Res. Suppl. 32 (1973) 281s-297s.
- [3] A.L. Schaeffler, Met. Prog. 56 (1949) 680-680B.

- [4] Y. Nakao, K. Nishimoto, W. Zhang, Q. J. Jpn. Weld. Soc., 9 (1991) 111.
- [5] T.B. Massalski, Metall. Mater. Trans A 33 (2002) 2277-2283.
- [6] H.I. Aaronson, Metall. Mater. Trans A 33 (2002) 2285-2297.
- [7] J.E. Wittig, Metall. Mater. Trans A 33 (2002) 2273-2379.
- [8] I. Loginova, J. Odqvist, G. Amberg, J. Ågren, Acta Mater. 51 (2003) 1327-1339.
- [9] J.D. Aycers, Acta Metall. 28 (1980) 1513-1522.
- [10] E.S.K. Menon, M.R. Plichta, H.I. Aaronson, Acta Metall. 36 (1988) 321-332.
- [11] P. Wang, M. Kumar, D. Veeraraghavan, V.K. Vasudaven, Acta Mater. 46 (1998) 13-30.
- [12] D. Veeraraghavan, P. Wang, V.K. Vasudaven, Acta Mater. 47 (1999) 3313-3330.
- [13] T.B. Massalski, J.H. Perepezko, J. Jaklovsky, Mater. Sci. Eng. 18 (1975) 193.
- [14] W.C. Cheng, C.K. Lai, Scripta Mater. 55 (2006) 783-786.
- [15] J.W. Elmer, S.M. Allen, T.W. Eagar, Metall. Trans A 20 (1989) 2117-2131.
- [16] T. Maki, C.M. Wayman, Acta Metall. 25 (1977) 681.
- [17] M. Umemoto, T. Hyodo, T. Maeda, I. Tamura, Acta Metall. 32 (1984) 1191.
- [18] P.J. Brofman, G.S. Ansell, G.J. Judd, Metall. Trans. A 13 (1982) 203.
- [19] A. Sato, M. Kato, Y. Sunaga, T. Miyazaki, T. Mori, Acta Metall. 28 (1980) 367.

- [20] X.M. Zhang, E. Gautier, A. Simon, Acta Metall. 37 (1989) 477.
- [21] R.F. Mehl, C.S. Barrett, D.W. Smith, Trans. AIME 105 (1953) 215.
- [22] D.A. Porter, K.E. Eastering, Phase transformations in metals and alloys, 2nd Ed. 1992.
- [23] A. Celik, A. Alsaran, Mater. Character., 43 (1999) 311-318.
- [24] W. Reick, M. Pohl, A.F. Padilha, ISIJ Int. 38 (1998) 567-571.
- [25] J.A. Brooks, M.I. Baskes, F.A. Greulich, Metall. Trans. A, 22 (1991) 915-926.
- [26] A.L. Schaeffler, Iron Age 162 (1948) 72.
- [27] A.L. Schaeffler, Metal Pro. 56 (1948) 1949 680-680B.
- [28] J.D. Ayers, D.C. Joy, Acta Metall. 20 (1972) 1371.
- [29] G.S. Reis, A.M. Jorge, O. Balancin, Materials Research 3 (2000) 31-35.
- [30] V.K. Sikka, M.G. Cowgill, AIME (1983) 413-423.
- [31] Y.V. Leeuwen, J. Sietsma, S.V.D. Zwaag, ISIJ Inter. 43 (2003) 767-773.
- [32] J.D. Ayers, Metall. Trans. 5 (1974) 2389.
- [33] M.R. Plichta, H.I. Aaronson, Acta Metall. 28 (1980) 1041.