

# 22Cr-25Ni 合金在不同 Nb 含量及固溶處理後 不同冷卻速率對顯微組織之影響

黃詠廷\*<sup>1</sup> 楊勝閔<sup>2</sup> 潘永村<sup>3</sup> 林東毅<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 國立高雄大學 化學工程及材料工程學系，

<sup>2</sup> 國立高雄大學 扣件及鋼鐵技術研究中心，

<sup>3</sup> 中國鋼鐵股份有限公司

## 摘要

本實驗採用 22Cr-25Ni-3W-3Cu-1.5Co-xNb 耐熱不銹鋼進行顯微組織之觀察，鈮的添加量為 0、0.29、0.60 與 0.88w.t.% Nb；經熔鑄、熱軋與固溶化處理後發現，未含鈮的組織的析出相以富 Cr 的  $M_{23}C_6$  碳化物為主，而含鈮的析出相則為富 Nb 的 MX 析出物；且隨著鈮含量的增加，晶粒尺寸由約  $500\ \mu\text{m}$  減少至  $110\sim 120\ \mu\text{m}$ 。當再度施予  $1250^\circ\text{C}$  持溫 2 小時之固溶化處理，各分別進行水淬與空冷的方式冷卻，由顯微組織觀察可發現，未含鈮的組織的析出相仍以富 Cr 的  $M_{23}C_6$  碳化物為主，且碳化物的型態會隨著冷卻速率的降低而由粗大顆粒轉變為近連續成長之長條狀；至於含鈮的組織，冷卻速率的改變對析出物的影響不大。

關鍵詞：22Cr-25Ni 不銹鋼、Nb(C,N)、析出物

## 1. 前言

隨著地球資源逐漸地枯竭，而太陽能、潮汐能、風力、生質能等可再生能源又無法滿足人類發展之需求，因此世界各國轉向提高火力及核能發電之轉換效率，亦即提高工作溫度與蒸氣壓力以增加水分子之動能，藉以推動渦輪葉片而達到能源轉換效率提升之目的。使用在  $700^\circ\text{C}$  下 300 bar 的蒸汽環境下，估計可使熱轉換效率從 35% 提升至 46%<sup>(1)</sup>，抗疲勞性與抗潛變之多功能性。故渦輪機相關零組件材料之開發仍持續進行，材料的演進由 Cr-Mo 鋼、9-12%Cr 鋼 18%Cr-8%Ni 鋼、25%Cr-20%Ni 鋼至 21%Cr-32%Ni 鋼…等。

本研究使用之 22Cr-25Ni 沃氏田鐵系不銹鋼為耐熱鋼，具高溫強度、

高溫抗蝕性、優良的可加工性、低膨脹係數等特性；廣泛運用於發電模組，組渦輪葉片、高溫蒸氣輸送管線等。主要特性為具備高溫穩定性，且高溫析出物抑制晶粒成長，並提供高溫強度；此外，高 Cr 含量使其具高抗腐蝕能力。耐熱不銹鋼為了兼固高溫強度與抗高溫腐蝕之性質，添加較多的合金元素，如：N、W、Mo、Nb…等，故由 **Table. 1** 可知，可能的析出物種類有 NbC、NbN、Z-phase、 $M_{23}C_6$ 、Laves phase…等。其中鈮之析出物，在耐熱鋼中扮演最重要角色，這類析出物造就耐熱鋼在高溫時得以維持強度，此類耐熱鋼之高溫穩定相<sup>(2-3)</sup>如 **Table. 1** 所示。

本實驗探討不同 Nb 含量及固溶熱處理後之冷卻條件的不同，對析出

物形態的差異<sup>(4)</sup>，以 22Cr-25Ni 為基材加以調質，探討合金基本性質與析出物型態，比較冷卻條件對顯微組織與析出物的差異性及變化。

**Table. 1** 耐熱鋼之高溫穩定相<sup>(3)</sup>

Precipitate	Structure	Parameter (Å)	Composition
NbC	fcc	a=4.47	NbC
NbN	fcc	a=4.40	NbN
TiC	fcc	a=4.33	TiC
TiN	fcc	a=4.24	TiN
Z-phase	tetragonal	a=3.037 c=7.391	CrNbN
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	fcc	a=10.57-10.68	Cr <sub>18</sub> Fe <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> C(e.g.)
M <sub>6</sub> C	diamond cubic	a=10.62-11.28	(FeCr) <sub>21</sub> Mo <sub>9</sub> C; Fe <sub>3</sub> Nb <sub>3</sub> C; M <sub>5</sub> SiC
Sigma	tetragonal	a=8.80 c=4.54	Fe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> Mo
Laves phase	hexagonal	a=4.73 c=7.72	Fe <sub>2</sub> Mo, Fe <sub>2</sub> Nb
γ-phase	bcc	a=8.807-8.878	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>
G-phase	fcc	a=11.2	Ni <sub>18</sub> Nb <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> , Ni <sub>18</sub> Ti <sub>8</sub> Si <sub>7</sub>

## 2. 實驗步驟

### 2.1 合金製備

本研究中所使用的試片材料為含有 22wt% Cr 及 25wt% Ni 之沃斯田鐵系不銹鋼，經合金設計後，以德製 ALD 真空感應熔煉的方式，鎔鑄成鑄錠 (110x110x500mm)，並在熔煉過程中添加不同 Nb 含量，分別為試片 A(0 wt.% Nb)、試片 B(0.29 .% Nb)、試片 C(0.60 wt.% Nb)與試片 D(0.88wt.% Nb)，成份組成如 **Table. 2** 所示。實驗流程如 **Fig. 1** 所示。

**Table. 2** 22Cr-25Ni 沃斯田鐵系不銹鋼成份

	試片 A	試片 B	試片 C	試片 D
C	0.075	0.073	0.075	0.076
N	0.204	0.194	0.195	0.228
Cr	22.7	22.6	22.4	22.3
Ni	24.4	24.2	24.3	24.2
W	3.30	3.29	3.31	3.27
Cu	2.9	2.9	2.9	2.9
Co	1.11	1.11	1.12	1.11
<b>Nb</b>	<b>0</b>	<b>0.29</b>	<b>0.60</b>	<b>0.88</b>
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

### 2.2 固溶化與熱機處理

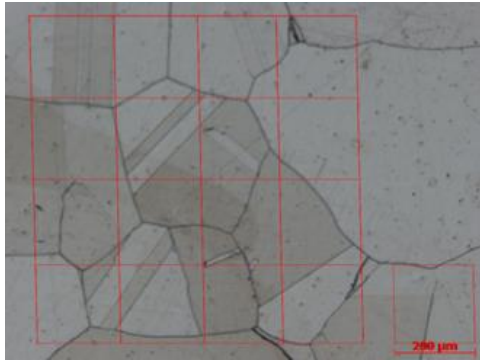
將熔製完成後 4 種不同 Nb 含量之鑄錠進行 1300°C 持溫 2 小時之固溶化處理，以空冷的方式冷卻至室溫；再藉由熱軋延將鑄胚軋至厚度為 20 mm 之板材。並取試試片 A(0 wt.% Nb)與試片 D(0.88wt.% Nb)於 1250°C 持溫 2 小時之固溶化處理，各分別進行水淬與空冷的方式冷卻。

### 2.3 顯微組織與晶體結構分析

將固溶化處理後之試片以 SiC 砂紙研磨至 #2000，再用 1 μm 鑽石拋光液，將材料拋光至鏡面，即可進行蝕刻，蝕刻液為 CuSO<sub>4</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O = 5g : 25ml : 25ml)。再以光學顯微鏡進行顯微組織的觀察；並使用 HITACHI S-4800 場發射掃瞄式電子顯微鏡 (Field Emission -Scanning Electron Microscope, FE-SEM)，搭配能量散佈光譜儀 (Energy-Dispersive spectrometer, EDS) 進行析出物之半定量成份分析。

晶體結構則利用 Bruker, D8 高精度 X 光繞射儀，進行 X-ray 之繞射，以銅為靶材，掃描速率為 1 degree/分鐘，繞射角度 2θ 則由 30 由至 90 角。

晶粒尺寸的算法則以光學顯微鏡之結果取 5 張放大 50 倍之金相，各取 10 條線如 **Fig. 1** 所示，以截線法<sup>(5)</sup>計算。算法為：3L=1/N1；N1=(與晶界交點數/計量線總長) x 放大倍率；(N1 是為單位線長度截交的晶界平均數)；N1 的倒數 L 可表示平均晶粒尺寸參數；L 實際上物理意義為'單位體積內晶界面積的倒數。單位：1/(μm<sup>2</sup>/μm<sup>3</sup>) = μm。



**Fig. 1** 截線法示意圖

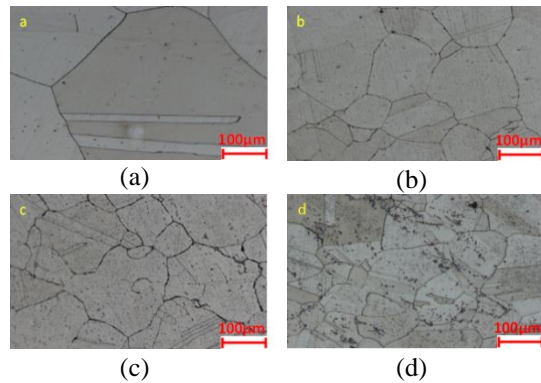
### 3. 結果與討論

#### 3.1 Nb 含量對 22Cr-25Ni 合金顯微組織之影響

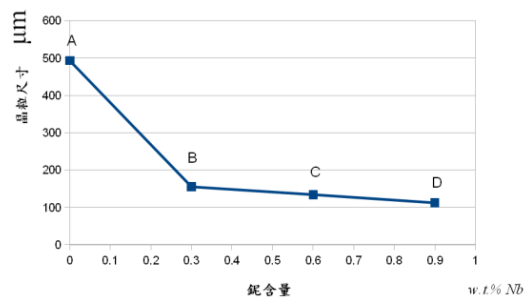
根據 Latha 等人的研究指出<sup>(6)</sup>，Nb 含量的添加將有助於 NbN 或 Nb(C, N) 的形成，並阻礙晶界的移動，導致晶粒成長。另一方面，22Cr-25Ni 合金具有高 Cr 含量與 W、Co... 等合金，利於  $M_{23}C_6$  碳化物的形成；且因  $M_{23}C_6$  碳化物成核欲克服的活化能較低，常析出於晶界、雙晶晶界與晶粒內部的位置<sup>(7)</sup>。由 **Fig. 2** 的顯微組織可知，Nb 含量的添加顯著地具有晶粒細化的效果，晶粒尺寸差異性相當大。另外，在晶粒內部明顯可觀察到非常細小的黑色析出物，且隨著 Nb 含量的增加，黑色析出物亦隨之有增加的趨勢。

至於在晶粒尺寸的變化如 **Fig. 3** 所示，試片 A 並無 Nb 的合金含量，平均晶粒尺寸約為  $500 \mu m$ ，如 **Fig. 2(a)**；當 Nb 含量增加至 0.29 wt.% 時，晶粒尺寸可減少至  $150 \sim 170 \mu m$ ，甚至當 Nb 含量達 0.88wt.%，晶粒尺寸約為  $110 \sim 120 \mu m$  左右。顯示 Nb 合金對於晶粒細化有顯著的影響；但 Nb 含量由 0.29 ~ 0.88 wt.% 之添加量，對於晶粒尺寸的變化量有限。推測晶粒尺寸的變化與析出物的形成有關係，

而抑制晶粒成長。

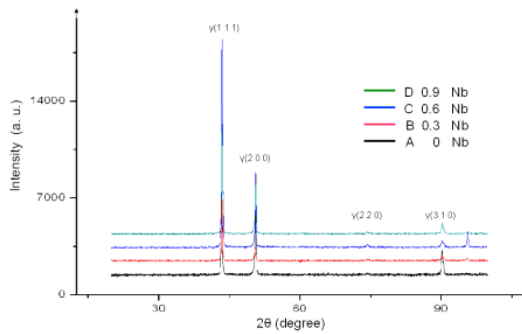


**Fig. 2** 22Cr-25Ni 合金之顯微組織；(a) 試片 A (0 wt.% Nb)、(b) 試片 B (0.29 wt.% Nb)、(c) 試片 C (0.60 wt.% Nb)、(d) 試片 D (0.88wt.% Nb)



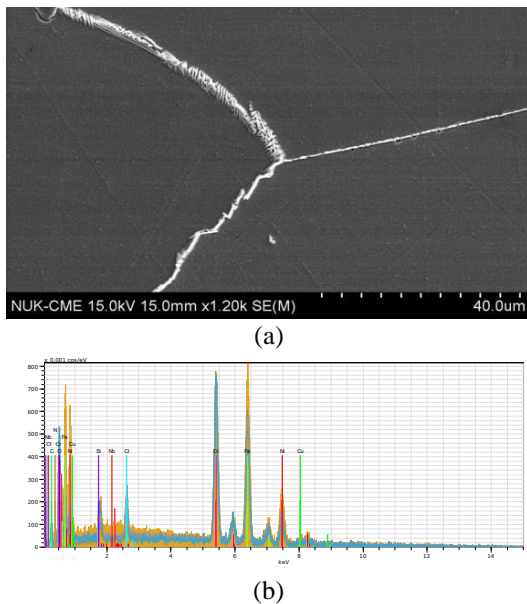
**Fig. 3** 鉬含量對 22Cr-25Ni 合金之晶粒尺寸之關係((a) 試片 A (0 wt.% Nb)、(b) 試片 B (0.29 wt.% Nb)、(c) 試片 C (0.60 wt.% Nb)、(d) 試片 D (0.88wt.% Nb))

**Fig. 4** 為含鉬 22Cr-25Ni 合金之 X-ray 繞射結果，結果顯示繞射峰僅出現  $\gamma$  相之 F.C.C. 晶體結構之繞射峰，分別為 (111)、(200)、(220) 與 (311)；至於在顯微組織中所觀察到的析出物並無觀察到相對應的繞射峰，應與析出物含量及尺寸太過細小，致使得 XRD 的解晰度無法偵測相關訊號。因此，利用 FE-SEM 搭配 EDS 進行成份的解析。



**Fig. 4** 含鈮 22Cr-25Ni 合金之 XRD 圖

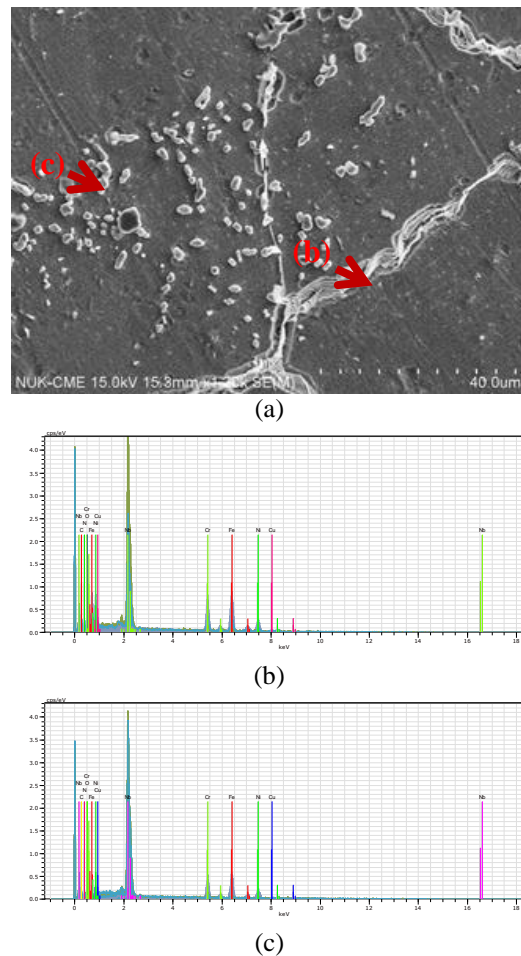
由於試片 A (0 wt.% Nb) 無 Nb 合金的添加，比對 OM 與 SEM 的顯微組織可發現，主要析出物都於晶界上析出，在晶粒內部的析出物相對較少；並利用 EDS 針對析出物組成進行分析，結果發現，主要成份為 Fe、Cr、Ni 與 C 的訊號，如 **Fig. 5** 所示，故析出物的種類以  $M_{23}C_6$  為主，並沿著晶界成長，型態呈現共晶組織與長條狀，亦有鋸齒狀的型態。



**Fig. 5** 試片 A (0 wt.% Nb) 之 (a) SEM 顯微組織與 (b) 析出物之 EDS 成份分析

至於含 Nb 合金的試片由 **Fig. 6** (a) 可發現，析出物大量於晶粒內部形成並聚集，並沿著晶界析出且成長；析出物的型態有長條狀與近圓球狀。藉

由 EDS 的分析可知，析出物的組成主要為 Nb、Fe、Cr、C、N，並有 Cu 的合金元素，如 **Fig. 6** (b) 和 (c)，意謂含 Nb 的 22Cr-25Ni 合金中的析出物主要為 MX 碳氮化物，且析出於晶粒內部與晶界，即  $M_{23}C_6$  的組成已被富 Nb 之 MX 碳氮化合物所取代<sup>(8)</sup>。X 為 C 或 N 之元素。試片 B (0.29 wt.% Nb) 與 (c) 試片 C (0.60 wt.% Nb) 的顯微組織及析出物的化學組成具有相同的結果。因在沃斯田鐵系合金中，Ti、Nb、V、Zr 與 Ta 等元素易與 C 及 N 結合形成高強度的 MX 氮碳化物，並易於 450~850°C 析出，有助於阻礙差排的移動及穩定高溫組織，對於抗潛變具有直接的影響<sup>(8)</sup>。

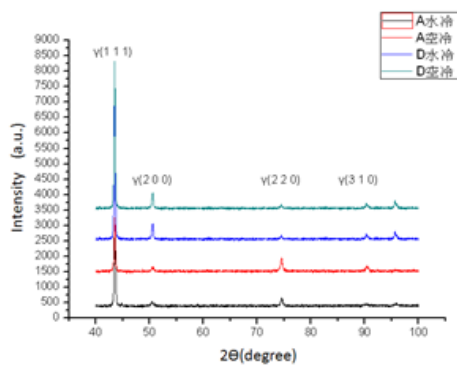


**Fig. 6** 試片 D (0 wt.% Nb) 之 (a) SEM 顯微組織、(b) 晶界上析出物與 (c) 晶粒內

部析出物之 EDS 成份分析

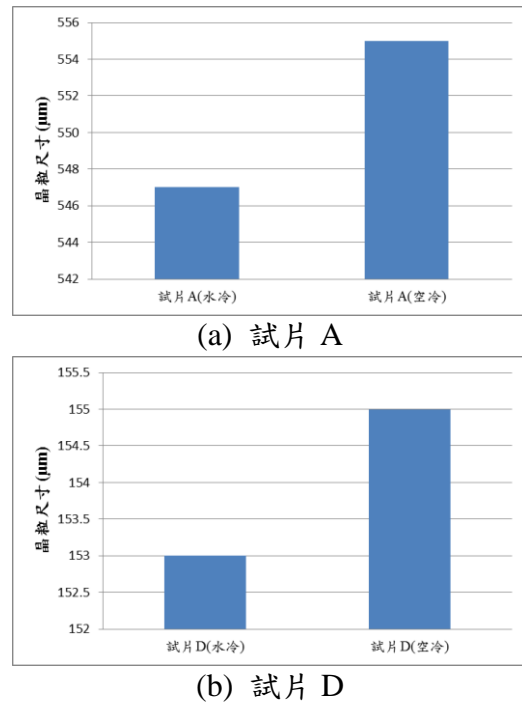
### 3.2 固溶處理後冷卻速率對 22Cr-25Ni 合金顯微組織之影響

將試片 A (0 wt.% Nb)與試片 D (0.88wt.% Nb)進行 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理後，分別以水淬與空冷的方式冷卻試片，由 **Fig. 7** 的 X-ray 繞射圖發現，晶體結構之繞射峰仍主要為  $\gamma$  相之 F.C.C. 晶體結構(111)、(200)、(220)與(311)繞射峰，對於細小的析出物並無法偵測到訊號。由晶粒尺寸的計算可發現，試片 A (0 wt.% Nb)再次經過固溶化後，晶粒有略為成長，**Fig. 3** 中顯示，試片 A (0 wt.% Nb)未經 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理前的平均晶粒約為 500  $\mu\text{m}$ ，經過再次固溶化處理後，依水冷與空冷的方式冷卻，平均晶粒尺寸分別為 547  $\mu\text{m}$  與 555  $\mu\text{m}$  (如 **Fig. 8**)；結果意謂 22Cr-25Ni 合金具備高溫穩定性，二種不同冷卻速率對晶粒尺寸的變化差異性不大，差異僅為 1.5%。而試片 D (0.88wt.% Nb)則由 110 ~ 120  $\mu\text{m}$  成長至約 155  $\mu\text{m}$  (如 **Fig. 8**)；水冷和空冷對晶粒尺寸的影響更只有 1.3%。



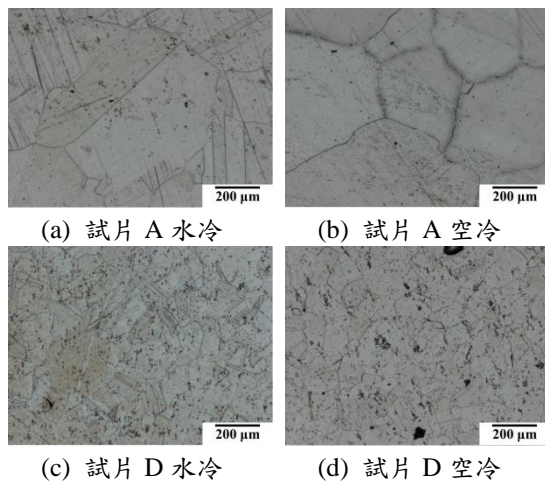
**Fig. 7** 試片 A (0 wt.% Nb)與試片 D (0.88wt.% Nb)進行 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理後，以水淬與空冷方式冷

卻之 XRD 圖



**Fig. 8** 試片 A (0 wt.% Nb)與試片 D (0.88wt.% Nb)進行 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理後，以水淬與空冷方式冷卻之顯微組織

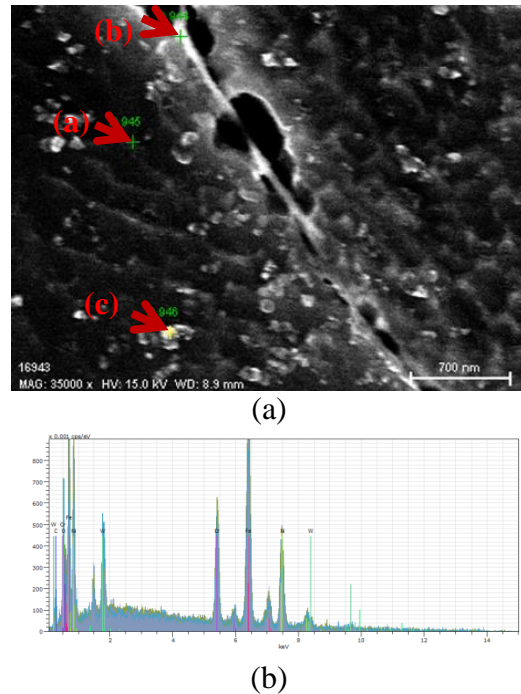
由 OM 的顯微組織可觀察到，試片 A (0 wt.% Nb)經過 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理後(包含水冷&空冷)的析出物的量較為顯著(相較於未經固溶化處理之試片，且空冷的冷卻時間較水冷的試片長，相較有較多的時間提供析出物析出與成長，故由顯微組織亦可發現空冷的試片在晶界析出聚集的現象較水冷的試片明顯，如 **Fig. 9(a)**與**(b)**。相同的現象亦發生於試片 D (0.88wt.% Nb)的顯微組織，尤其在空冷的試片中，析出物的數量與聚集的現象更為顯著，析出物的尺寸也隨著冷卻速率的降低而有成長的跡象。故整體而言，Nb 的添加對於固溶處理後，水冷和空冷的冷卻條件並無差異性大的影響。



**Fig. 9** 試片 A (0 wt.% Nb)與試片 D (0.88wt.% Nb)進行 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理後，以水淬與空冷方式冷卻之顯微組織

由 SEM 的顯微組織觀察，試片 A (0 wt.% Nb)的晶界上仍以  $M_{23}C_6$  的析出物為主，如 **Fig. 10** 所示； $M_{23}C_6$  的析出物的型態在晶界上以近似連續長條狀，推測再經過 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理，提供足夠的時間與熱量予以原子的擴散及碳化物的成長。Junga<sup>(9)</sup> 比較固溶處理後的試片，予以爐冷與水淬處理發現，在爐冷處理的試片中， $M_{23}C_6$  的析出物幾乎會沿著晶界析出，並出現鋸齒狀的型態；至於水淬處理的顯微組織中， $M_{23}C_6$  的析出物則以粗大化的顆粒在晶界上分佈，亦即冷卻速率的不同，導致  $M_{23}C_6$  的析出物在型態上的差異性。在本實驗中，施予水冷的試片 A (0 wt.% Nb)之  $M_{23}C_6$  的析出物相較下較為粗大，不均勻的散佈在晶界與晶粒內部，與空冷的狀況在晶界上有些許的差異性，主因推測為冷卻的速率並無爐冷來得大所致。此外，由微量合金元素發現，在晶界上可發現 W 合金的分佈，而在

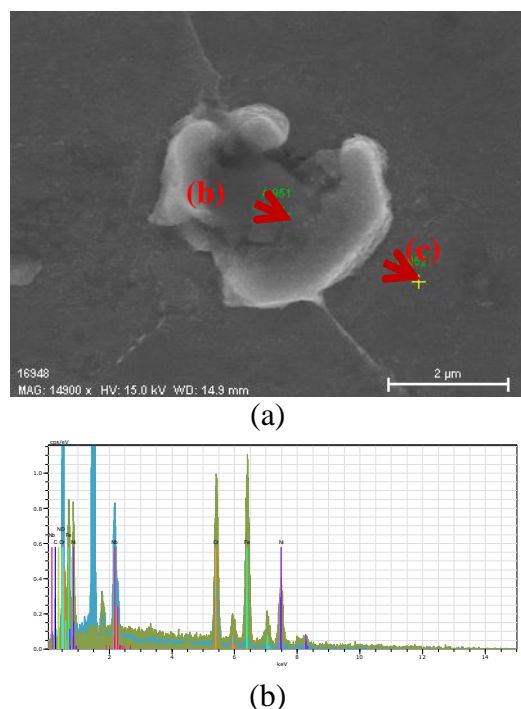
沃斯田鐵基地內並無偵測到 W 的元素，意謂高溫處理對於原子的擴散有影響，亦產生偏析於晶界上。



**Fig. 10** 試片 A (0 wt.% Nb)進行 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理後，以空冷方式冷卻之(a)SEM 顯微組織與(b)EDS 成份分析

**Fig. 11** 則為試片 D (0.88wt.% Nb) 進行 1250°C 持溫 2 小時固溶化處理後，以空冷方式冷卻之 SEM 顯微組織，富 Nb 之 MX 碳氮化合物隨著再次固溶化處理而有成長的趨勢，並沿著晶界成長。亦因晶界位置為原子排列不規則，故界面能量較高，富 Nb 之 MX 碳氮化合物易由此成核並成長；在高溫熱處理的環境下，合金元素又可藉由晶界的途徑快速率地擴散移動，對於析出物的成長有直接影響。且由 **Fig. 11**(a) 中的(b)與(c)位置的組成比較，富 Nb 之 MX 碳氮化合物具有較高濃度的 C 與 N 元素(沃斯田鐵基地中無偵測到 N 元素)，且 Nb 大都偏析至晶界，利於

MX 相的成長。



**Fig. 11** 試片 D (0.88w.t.% Nb)進行 1250 °C 持溫 2 小時固溶化處理後，以空冷方式冷卻之(a)SEM 顯微組織與(b)EDS 成份分析

#### 4. 結論

本實驗採用 22Cr-25Ni 沃斯田鐵不銹鋼並添加不同鈮含量，分別為 0、0.29、0.60 與 0.88w.t.% Nb。實驗結果顯示，隨著鈮含量的增加至 0.88 wt.%，晶粒尺寸由約 500 μm 減少至 110 ~ 120 μm 左右，具有晶粒細化的作用。且在析出物的變化部分，未含鈮合金之 22Cr-25Ni 不銹鋼主要析出相為富 Cr 之  $M_{23}C_6$ ；而含有鈮元素，富 Cr 之  $M_{23}C_6$  則被富 Nb 之 MX 析出相取代。

至於固溶化處理後以不同冷卻速率進行冷卻對顯微組織的影響比較，未含鈮合金之 22Cr-25Ni 不銹鋼仍以富 Cr 之  $M_{23}C_6$  為主要析出相，但經空冷處理的  $M_{23}C_6$  碳化物較為細長的型態，有別於水冷的粗大顆粒狀。而若

含有鈮合金元素，冷卻速率對富 Nb 之 MX 析出相影響不顯著，但可發現，穩定 MX 析出相的元素會聚集於晶界。

#### 參考文獻

- [1] L. Mäenpää, F. Klauke, K.D. Tigges, "Material aspects of a 700°C – power plant," Hitachi Power Systems, Ltd. Duisburg, p.7, 2010.
- [2] Dr. Mohammad Rasul (Eds.), Heat-Resistant Steels, Microstructure Evolution and Life Assessment in Power Plants, Thermal Power Plants, Vol 10, pp. 1-28, 2012.
- [3] J. H. Shim, E. Kozeschnik, W. S. Jung, Y. W. Cho (Eds.), Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Vol 34, pp. 105-112, 2010.
- [4] T. Sourmail, Materials Science and Technology, Vol 17, pp.1-12, 2001.
- [5] Robert E. Reed-Hill, and Reza Abbaschian, Physical Metallurgy Principles, third edition, pp. 190-192, 1994.
- [6] S. Latha, M. D. Mahtew, P. Parameswaran, K. B. Sankara, S. L. Mannan, International Journal of Pressure Vessels and Piping, pp.866-870, 2008.
- [7] C. J. Novak, D. Peckner, I.M. Bernstein (Eds.), Handbook of stainless steels, McGraw-Hill, New York, pp. 39, 1978.
- [8] W. Yan, W. Wang, Y. Y. Shan, K. Yang, Frontiers of Materials Science,

Vol. 7, pp. 1-27, 2013.

- [9] W. S. Junga, 3rd Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants 2009, National Institute for Materials Science, Tsukuba, 2009.