

# 碳鋼、不銹鋼之鹼性腐蝕及應力腐蝕破裂研

劉宏義 蔡文達 李汝桐 陳友忠\*  
蔡松雨\* 吳覺宇\*

國立成功大學材料工程系  
\*工業技術研究院工業材料研究所

## 摘要

本研究針對常用的碳鋼及不銹鋼等材料，在沸騰之濃氫氧化鈉溶液中，測試這些材料之應力腐蝕特性。由極化曲線的結果顯示，304不銹鋼，316不銹鋼、中碳鋼及低碳鋼對不同濃度（20~50wt%）之沸騰氫氧化鈉溶液的抗蝕性依次遞減。另一方面，恆負荷應力腐蝕試驗結果顯示，各種材料在沸騰溶液中之應力腐蝕破斷所需時間與氫氧化鈉濃度有關，濃度愈高，破斷所需時間愈短。破斷金相觀察則發現：不銹鋼並未發生明顯的應力腐蝕破裂現象；低碳鋼於濃度低的環境下發生沿晶應力腐蝕破裂，而在高濃度的溶液中卻發生周圍低延性、中央酒窩狀破裂現象；中碳鋼則不論氫氧化鈉溶液濃度高低，均發生穿晶應力腐蝕破裂。實驗的結果以「競爭模式」來加以說明。

## 簡介

石化工業使用之結構材料，在鹼性的環境下，

因局部鹼濃縮，常易發生鹼性應力腐蝕破裂。一般國內外文獻有關鹼性應力腐蝕的研究資料，分為兩部份：其一以研究電化學及環境影響為主，包括濃度、溫度、添加物及基本電化學性質<sup>(1,2,3)</sup>；另一則強調材料本身成份的差異性，研究各種不同合金元素所產生之影響<sup>(1,2,4)</sup>。但對於鹼性應力腐蝕發生的條件，以及比較不同材料之抗鹼性應力腐蝕性質，能有完整而系統化的研究資料並不充分。本計劃乃針對常用的碳鋼及不銹鋼等材料，在沸騰不同濃度之氫氧化鈉環境下，測試這些材料承受定負荷應力下的反應，以期能作通盤的認識與瞭解。

## 實驗

本研究所使用的材料乃未經熱處理的原材料，包括低碳鋼、中碳鋼、304不銹鋼、316不銹鋼，其化學組成結果如表1，而機械性質示於表2。

試驗包括兩部份，分別為(一)電化學試驗，以及(二)應力腐蝕試驗。電化學部份以恆電位儀作動態極化曲線掃描，用以了解各種材料之抗蝕性。應力腐

表1 材料的主要化學組成

合金名稱	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
低碳鋼	0.1205	0.1979	0.5370	0.014	0.0136	—	—	—	bal.
中碳鋼	0.4444	0.1635	0.6537	0.0152	0.0099	—	—	—	bal.
304SS	0.0531	0.3348	1.913	0.0303	0.0034	88.86	18.12	0.0983	bal.
316SS	0.0517	0.6979	1.489	0.0366	0.0046	10.43	15.92	2.183	bal.

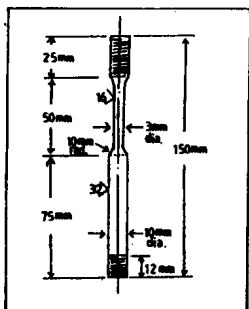
表 2 原材料的拉伸試驗結果

合金名稱	降伏應力強度 MPa	抗拉應力強度 MPa	伸 長 率 % EL	斷面收縮率 % RA
低 碳 鋼	651.6	702.4	10.5	46.2
中 碳 鋼	596.1	826.3	9.12	51.0
304 SS	564.2	691.8	43.5	69.0
316 SS	554.5	716.8	58.75	79.8

表 3 鹼性腐蝕試驗之溶液組成及條件

溶 液	使 用 狀 態
50% NaOH	加熱至沸點 149°C
40% NaOH	加熱至沸點 130°C
30% NaOH	加熱至沸點 118°C
20% NaOH	加熱至沸點 109°C

蝕試驗則以Mayes恆負荷試驗機施予拉伸試片一定值之負荷，然後測量試片破斷的時間。所施負荷大小，本實驗以 75% 降伏強度測試之。而測試的時間，基本上以一個月即 720 小時為準，若試棒超過 720 小時而不發生破斷，則停止試驗。在此所用的溶液濃度及溫度示於表 3，試片形狀、大小示於圖一。



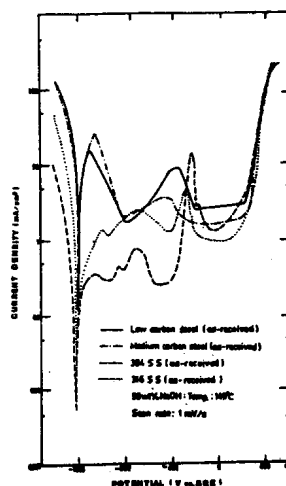
圖一：恆負荷應力腐蝕試驗之試棒規格

結 果

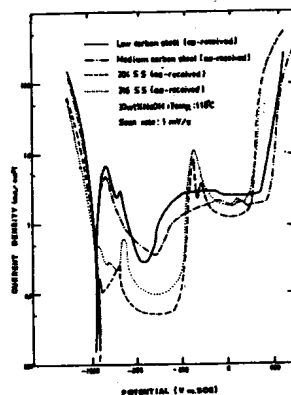
(一) 電化學試驗

由電化學極化曲線測試結果如圖二和圖三顯示，304 不銹鋼、316 不銹鋼、中碳鋼及低碳鋼在不同濃度 (20wt%~50wt%) 之沸騰氫氧化鈉溶液中

的抗蝕性依次遞減。隨著氫氧化鈉溶液濃度的提高，陽極電流密度也跟著提高，腐蝕電位也往活性方向偏移，且測試材料的腐蝕電位均位於 -1100mv 至 -1200mv 之間。



圖二：碳鋼、不銹鋼在 50%NaOH 沸騰溶液中極化曲線

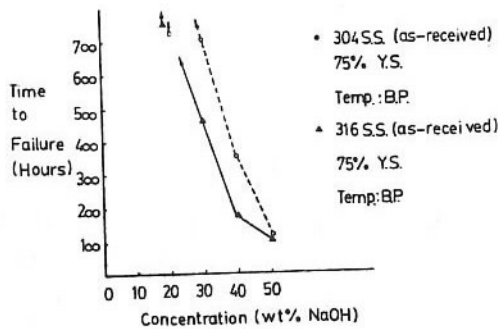


圖三：碳鋼、不銹鋼在 30%NaOH 沸騰溶液中極化曲線

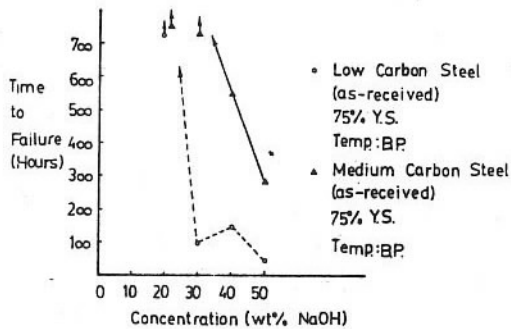
(二) 恆負荷應力腐蝕試驗

1. 腐蝕破斷時間及裂縫生長速率

未經處理之原材料 ( as-received ) 經測試後，其破斷時間與溶液濃度關係可由圖四和圖五窺知。圖四顯示 304 及 316 不銹鋼在沸騰氫氧化鈉溶液中，試片破斷時間隨溶液濃度增加而縮短。在 50% NaOH 溶液中 ( 149°C )，此兩種不銹鋼在 75% 降伏強度之應力下試片破斷時間約為 100 小時；而在 20% NaOH ( 109°C ) 溶液中，則經過 720 小時之測試，試片仍未斷裂。從圖四亦可看出鹼性環境中，304 不銹鋼比 316 不銹鋼有較佳之抵抗腐蝕破裂的能力。



圖四：不銹鋼在沸騰氫氧化鈉溶液中，75%降伏強度應力下之破斷時間對濃度關係圖



圖五：碳鋼在沸騰氫氧化鈉溶液中，75%降伏強度應力下之破斷時間對濃度關係圖

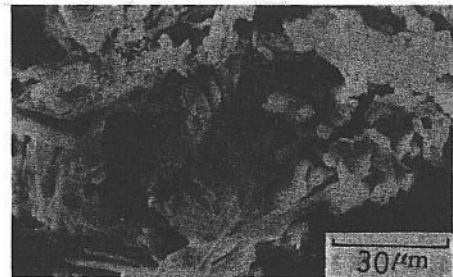
圖五顯示低碳鋼及中碳鋼之試片破斷時間與濃度關係圖。從圖中可以看出，基本上此兩種碳鋼試片之腐蝕破斷時間亦隨氫氧化鈉濃度之增加而縮短。不過就抗腐蝕破裂性質而言，中碳鋼優於低

碳鋼。至於低碳鋼則於 30% NaOH 溶液中之試片破斷時間較其在 40% NaOH 溶液為短，比較圖四和圖五，我們亦可發現在 75% 降伏應力強度下中碳鋼是所有測試材料中抗鹼性腐蝕破裂最佳的材料。

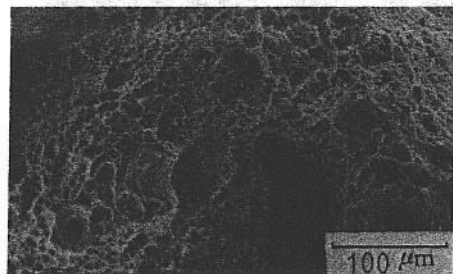
2. 破斷金相

不銹鋼及碳鋼經測試後，其表面皆有嚴重腐蝕現象，如圖六。試片表面腐蝕的程度隨著氫氧化鈉濃度之增加而增加，且腐蝕生成物經 X 光繞射分析結果，不銹鋼之生成物以  $NiFe_2O_4$ ， $NiCr_2O_4$ ， $Fe_3O_4$ ， $Fe_2O_3$ ， $NaCrO_2$ ， $Na_2CrO_3$  為主，而碳鋼生成物則大多為  $Fe_2O_3$  及  $Fe_3O_4$ 。

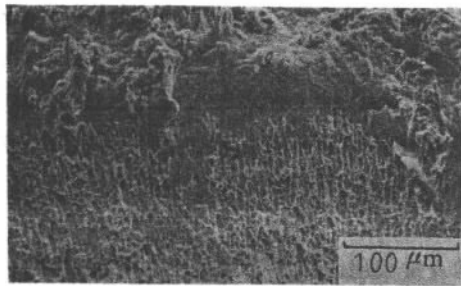
不銹鋼試片在破斷面處之截面積有顯著縮小的現象發生，其截面縮減率大約在 80% 左右。從電子顯微鏡之金相圖觀察，(圖七、圖八) 破斷面於試片中央有很高比例面積是酒渦狀組織，而破斷面周圍僅發現低延性類似剪力破斷 (shear-lip)。換言之，304 不銹鋼在沸騰之氫氧化鈉溶液中破斷是一種延性破壞，至於 316 不銹鋼之破裂模式亦類似。



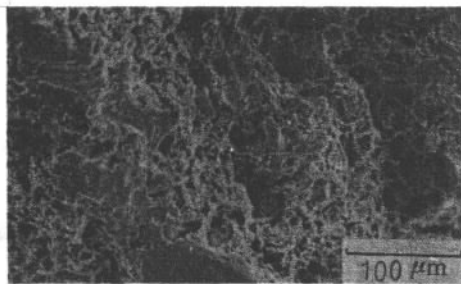
圖六：低碳鋼在 50% NaOH 溶液中經恆負荷應力腐蝕試驗後，破斷面之腐蝕生成物



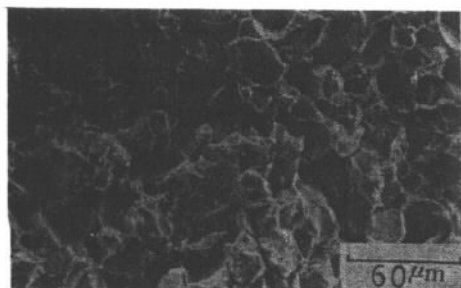
圖七：304 不銹鋼在 50% NaOH 溶液中拉斷試棒之中央部份 SEM 金相



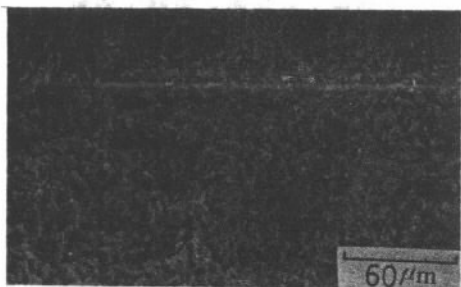
圖八：304 不銹鋼在 50%NaOH 溶液中拉斷試棒之周圍部份 SEM 金相



圖九：低碳鋼在 50%NaOH 溶液中拉斷試棒中央與周圍交界區 SEM 金相



圖十：低碳鋼在 30%NaOH 溶液中拉斷試棒局部 SEM 金相



圖十一：中碳鋼在 50%NaOH 溶液中拉斷試棒局部 SEM 金相

低碳鋼試片在 40% 及 50% NaOH 溶液測試的試片破斷金相與不銹鋼類似(圖九)，截面積收縮率約在 50% 左右，酒渦狀破裂模式亦明顯可見，破斷面遭受嚴重的腐蝕。不過在 30% NaOH 溶液中測試的低碳鋼試片，其破斷金相則有顯著的不同。不但其截面收縮率小至 20% 左右，其 SEM 觀察到破裂的型態為沿晶式 (Intergranular)，如圖十，亦即低碳鋼在 30% 沸騰 NaOH 溶液中發生沿晶應力腐蝕破裂 (Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)。圖十一為中碳鋼在 50% NaOH 溶液中之破斷面金相，從破斷面可觀察得穿晶式 (Transgranular) 破裂模式。而 40% NaOH 溶液之破斷面金相與 50% 類似，且試片之斷面縮減率各為 50% 及 35%，均較不銹鋼輕微。

#### 討 論

不銹鋼材料在沸騰的 NaOH 溶液中會發生腐蝕破斷的現象，但由破斷面 SEM 金相觀察的結果顯示，在上述環境中，不銹鋼的破裂是一種延性破壞，而非應力腐蝕破裂。且由僅施以 75% 降伏強度的負荷，卻造成大量的截面積頸縮推斷，不銹鋼試棒斷裂的主因並非應力腐蝕破裂，而係發生嚴重腐蝕所致。在高濃度及高溫的 NaOH 環境中，不銹鋼試片表面受到侵蝕，而腐蝕結果使材料在此環境無法生成具有保護作用的氧化層，同時在應力作用下，腐蝕產物在試片表面容易遭受破壞而不具保護性。因表面無有效的保護層，同時表面各處之腐蝕速率大致相同，故在試片表面無法發展出較尖銳的裂縫，造成有效應力集中的現象，故裂縫無法萌芽及生長。所以本試驗所觀察到破裂狀況，基本上是試片在表面某處有較高之腐蝕速率，而此處的腐蝕因為有應力的作用而有局部加速的現象；不過此過程所促成的局部侵蝕造成“鈍”狀的表面型態。此一局部地區繼續均勻且較其他區域快速的腐蝕，一旦此處經腐蝕而使剩下截面積減少至某一臨界值時，則試片無法承受負荷而發生延性的斷裂。

對於不銹鋼而言，從電化學極化曲線的結果看

出含有鉬的 316 不銹鋼有較弱的抗鹼性腐蝕性質，以致於其在 75% 降伏強度下，發生斷裂之時間較短。Yasuda<sup>(1-2)</sup> 以及其他研究者<sup>(3-4)</sup> 均發現不銹鋼中的鉬在鹼性環境中，會導致腐蝕電位往活性方向偏移，並縮短鈍態區域，故減少了 316 不銹鋼抗鹼性腐蝕之性質。

碳鋼在高濃度高溫的 NaOH 溶液中也會發生嚴重腐蝕的現象，此可從試驗的試片或極化曲線的結果中看出。不過碳鋼在上述環境中卻有發生應力腐蝕的現象。中碳鋼在 40% 及 50% 沸騰溶液中發生穿晶式應力腐蝕破裂；而低碳鋼在 50% 及 40% 沸騰溶液中雖沒有或僅有輕微應力腐蝕的現象，卻在 NaOH 濃度為 30% 時，有明顯的沿晶應力腐蝕現象發生。此沿晶應力腐蝕破裂的發生，乃使得低碳鋼在 30% NaOH 環境中之破裂速率遠快於 40% NaOH 溶液中的破裂速率。

未經熱處理的中碳鋼在本實驗的抗鹼性應力腐蝕破裂性質優於其他材料，但電化學極化曲線測定結果，中碳鋼之單純抗蝕性並不優於不銹鋼。由此我們推斷，除了原始材料中碳鋼的殘留應力可能小於不銹鋼，而影響其抗應力腐蝕破裂性質，中碳鋼的抗鹼性應力腐蝕破裂的確有其優越性，值得更進一步之探討。

## 結 論

1. 電化學的測定結果顯示，304 不銹鋼，316 不銹鋼、中碳鋼及低碳鋼對不同濃度 (20~50 wt%) 之沸騰氫氧化鈉溶液的抗蝕性依次遞減。
2. 恆負荷應力腐蝕試驗結果知，各種材料在沸騰溶液中之應力腐蝕破斷所需時間與氫氧化鈉濃度有關，濃度愈高，破斷所需時間愈短。且實驗結果可由應力腐蝕破裂效應與腐蝕效應兩者以“競爭”模式來說明。不銹鋼腐蝕效應佔優勢；而中碳鋼發生 TGSCC；低碳鋼高濃度腐蝕效應佔優勢，低濃度 (30 wt%) 的溶液中 IGSCC 則主宰了破裂的模式。
3. 隨著材料碳含量的增加，抗鹼性破裂的性質有增加的趨勢，如：中碳鋼優於低碳鋼；但材料中鉬

合金的添加，卻大大地減少了抗鹼性破裂的能力，如：316 不銹鋼比不上 304 不銹鋼。

4. 中碳鋼的抗鹼性破裂能力最佳，宜作進一步的探討。不過殘留應力的影響，將值得重視。
5. 腐蝕生成物經 X 光繞射分析包括了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ， $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ， $\text{NaCrO}_2$ ， $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，此結果亦與 Santarini<sup>(5)</sup> 所作的分析類似。

## 誌 謝

本計劃部份經費由工業技術研究院工業材料研究所補助，在此深致謝意。

## 參考資料

1. M. Yasuda, S. Tokunaga, T. Taga, and F. Hine, *Corrosion*, Vol.41, No.12, 1985.
2. M. Yasuda, F. Takeya, S. Tokunaga, and F. Hine, *Materials Performance*, July, 1984.
3. N. Bandyopadhyay and C.L. Briant, *Corrosion*, Vol.41, No.5, 1985.
4. J.C. Charbonnier, M. Lena and B.J. Thomas, *Corrosion Science*, Vol.19, 1979.
5. G. Santarini and J.Y. Boos, *Corrosion science*, Vol.19, 1979.