

不銹鋼在水溶液中的抗蝕性

謝曉華*論述

不銹鋼在水溶液中的腐蝕現象十分複雜。不銹鋼的種類甚多，不同的不銹鋼在性質上有相當大的差異，這裡所指的“性質”是包含“抗蝕性”在內的一些物理、化學特性。不銹鋼的抗蝕隨著環境（Environment）的不同而大異其趣。舉個水溶液的例子來說，我們知道在鋼中添加Cr和Ni可以改良鋼的耐蝕性，而不容易生銹。圖1表示Fe-Cr合金浸在10%硝酸，10%硫酸和10%鹽酸中所引起的溶解減量。由圖可知含Cr量達12%時合金不會被硝酸侵蝕，但對硫酸和鹽酸而言，Cr含量增加時耐蝕性反而急劇減低。大致來說，不銹鋼在水溶液中之所以能具有耐蝕性是因為能在鋼的表面產生含Cr的氧化膜，而這種氧化對鋼有保護作用之緣故。但是Fe-Cr不銹鋼若和會破壞含Cr氧化膜的酸類（例如硫酸、鹽酸）相接觸時，不銹鋼就會失去它的抗蝕性，而這種缺點可以添加Nickel來改良。圖2表

示Fe-Ni合金分別浸在10%硝酸，10%硫酸和10%鹽酸中所引起的溶解減量。由圖可知Ni可以改善鋼材對H₂SO₄及HCl的耐蝕性。由此可知對注重耐蝕性的不銹鋼而言，主要必須含Cr，如有必要加Ni，以達耐蝕性的要求。

像不銹鋼這種以含Cr氧化膜保護金屬本身的性質我們稱為鈍態性（Passivity）。當然具有鈍態性的金屬不是只有不銹鋼一種，又同一種金屬的鈍態性又隨環境不同而有所不同。當我們說某種金屬在某種水溶液中呈鈍態（Passive State）即表示該金屬表面產生的鈍態膜（氧化膜）能夠保護金屬不被侵蝕。

不銹鋼在溶液中的腐蝕形態包括有(1)晶界腐蝕（Intergranular Corrosion）(2)孔蝕和間隙腐蝕（Pitting and Crevice Corrosion）(3)應力腐蝕破裂（Stress-Corrosion Cracking）。其中不銹鋼在水溶液中的孔蝕和間隙腐蝕將是本文的重點，這兩種腐蝕形態都與金屬的鈍態性

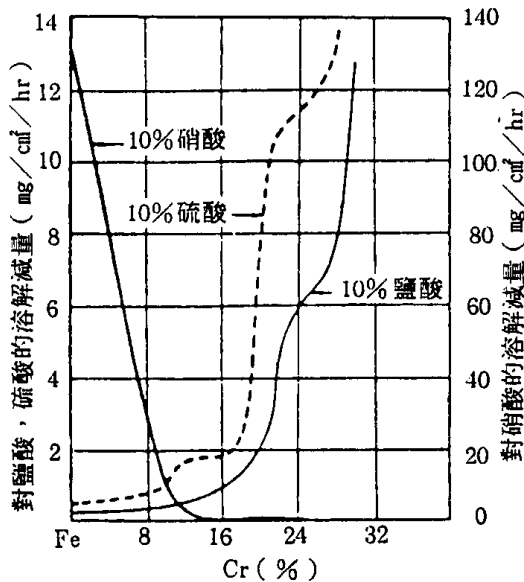


圖1 Fe-Cr合金的耐蝕性。(ref.5)

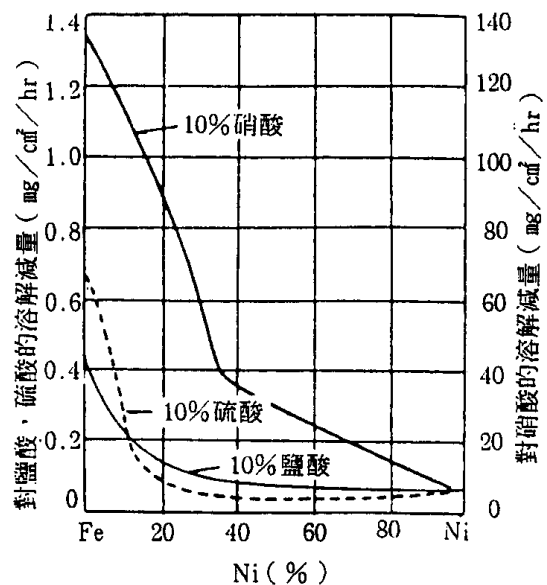


圖2 Fe-Ni合金的耐蝕性。(ref.5)

* 中國鋼鐵公司鋼鐵鋁品研究發展處

(Passivity) 有關。

一、孔蝕和間隙腐蝕 (Pitting and Crevice Corrosion)

1-1 孔蝕 (Pitting Corrosion)

孔蝕是一種極端的局部腐蝕而在金屬表面產生孔洞的現象(見圖3)。機器設備在使用中若發生孔蝕,可以在很低的重量損失下(Weight Loss)造成機器的穿孔,而破壞了設備。內凹(Undercut)是孔蝕特有的一個現象。圖4中的Type 430不銹鋼管的管壁下方接觸硝酸並沒有孔蝕發生;另一方(上方)接觸含有氯離子的冷卻水,氯離子破壞了鈍態膜造成孔蝕。圖中孔蝕在金屬表面下方發展,使得實際腐蝕情形比單由表面觀察來得嚴重。

孔蝕的發展是一個自我催化的程序(Auto-catalytic process),也就是說孔蝕一旦出現,腐蝕的速率會加速進行。Fontana(ref.1)曾

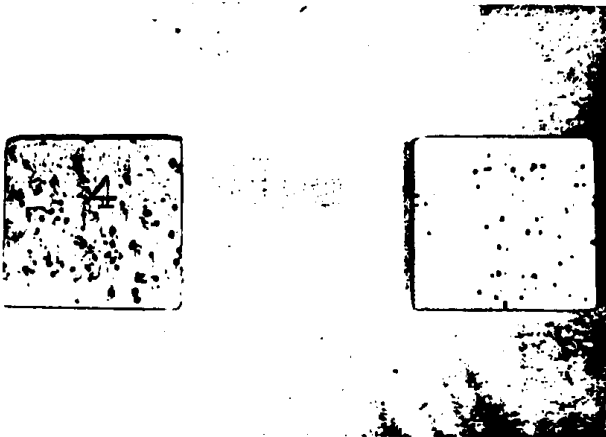
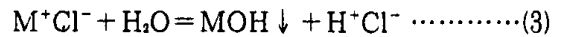
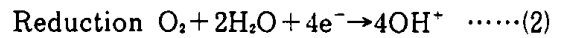
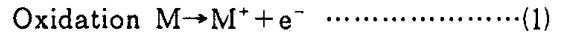


圖 3 18-8不銹鋼浸泡在鹽酸溶液中造成孔蝕。(ref.1)



圖 4 TYPE 430不銹鋼冷凝管產生的孔蝕有內凹(undercut)的現象。管壁上方接觸含有氯離子的冷卻水是造成孔蝕的原因。管壁下方接觸的是硝酸水溶液,沒有孔蝕發生。(ref.1)

經提出這種自我催化的機構,其反應式可以表示如下:



以上(1)(2)式是在孔蝕起始階段的氧化還原反應,反應進行了一段時間後,蝕孔中的氧氣逐漸被消耗光,取而代之的是(3)式反應的進行。在這反應中,氯離子進入蝕孔中和 M^+ ,保持電的中性。同時 M^+Cl^- 和 H_2O 反應生成沉澱物 MOH 以及 H^+Cl^- ,如此一來,蝕孔中腐蝕性氯離子和氯離子的濃度都增加,造成腐蝕不斷加速。

1-2 間隙腐蝕 (Crevice Corrosion or Deposit Corrosion or Gasket Corrosion)

間隙腐蝕是由於裂縫或金屬面與金屬面或金屬面與非金屬面間之間隙存在而產生的腐蝕形態。圖5為間隙腐蝕很好的例子。而這段管線內部幾乎沒有發生腐蝕。間隙間的溶液靜止區(Stagnant Zone)是間隙腐蝕發生的必要條件。不銹鋼特別容易在含有氯離子的溶液中發生間隙腐蝕。例如將18-8不銹鋼片用橡皮圈綁緊放入海水中浸泡,間隙腐蝕會發生在不銹鋼片與橡皮接觸的地方,並且將鋼片切出凹痕(ref.1)。

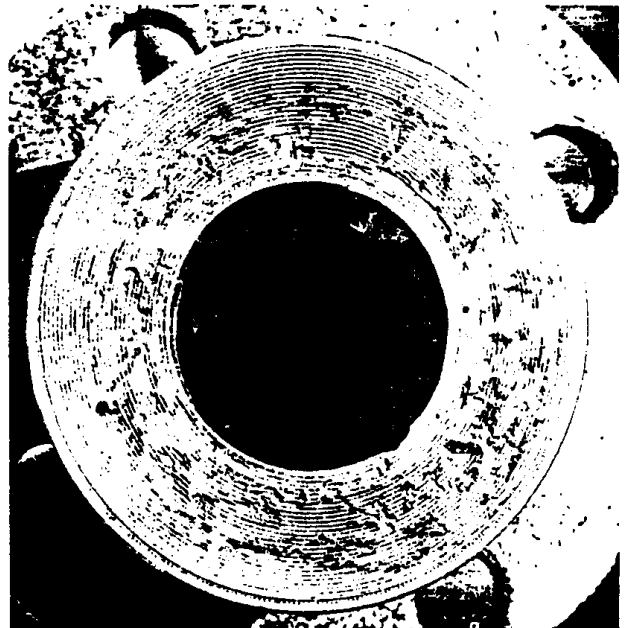


圖 5 在一支大口徑不銹鋼管線法蘭上產生的間隙腐蝕現象。(ref.3)

在間隙腐蝕發生前通常會有一段潛伏期 (Incubation Period)。有時潛伏期會長達半年至一年，但一旦腐蝕開始進行，腐蝕會加速進行，其腐蝕機構與孔蝕十分類似 (ref.1)。

二、孔蝕試驗方法

2-1 電化學方法

圖6中實線是不銹鋼在中性水溶液的典型極化曲線，不銹鋼處於鈍態 (Passive State)。Ec為腐蝕電位 (Corrosion Potential, Open Circuit Potential)。若將處於鈍態的不銹鋼電位控制向貴重方向 (Noble) 移動，電流會保持一段相當穩定的值，到達某一點電流會突然增大，我們稱這一點為孔蝕電位 (Ei, Pitting Potential)，意味鈍態在這一點會被破壞。之後，若將電位移動方向反轉向卑位方向，電位—電流密度曲線會達到保護電位 Ep，在這一電位以下的電位沒有孔蝕發生，而在這一點以上已經形成的蝕孔會繼續成長。

對材料耐孔蝕性的評估可以孔蝕電位的高低作為標準。高的孔蝕電位代表金屬表面生長的鈍態膜結構良好，保護性佳。實驗時，電位掃描的速度越快，所得的腐蝕電位越高，所以在實驗時有必要選定掃描的速率。

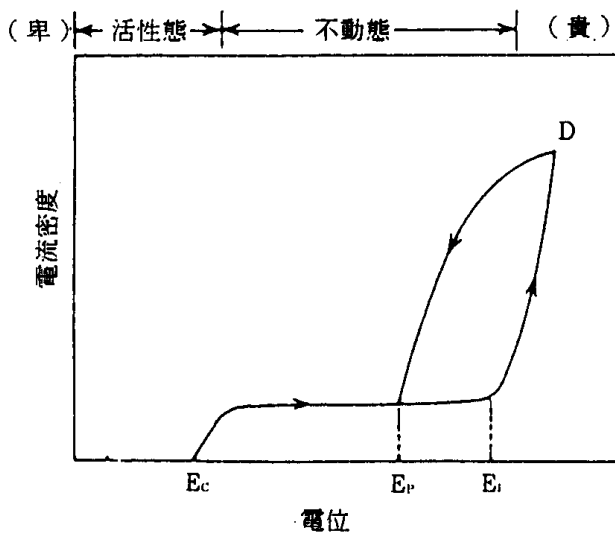


圖6 在中性水溶液中不銹鋼之陽極化曲線 (ref.3)。其中 Ec 為腐蝕電位；Ei 為孔蝕電位；Ep 為保護電位。

其他電化學的方法還包括將不銹鋼試片浸在 3% NaCl 溶液中，輸入一定的電流密度一段時間 (10 mA/cm², 60 min) 強制孔蝕發生之後，判定孔蝕的密度與深度。

2-2 浸泡試驗

ASTM Practice G 48—76 敘述將不銹鋼浸泡在 10% FeCl₃·6H₂O 溶液中一段時間取出評估孔蝕的情形。溫度可控制在 22—50°C。浸泡時間可視情形調節，ASTM G 48—76 中建議 72 小時。溶液的酸鹼性可用 HCl 調整。評估的方法可參考 ASTM G 46—76。評估的項目包括重量損失、孔蝕密度、孔蝕深度、和孔蝕大小。圖 7 所示為 ASTM G 46—76 中評估孔蝕的一個標準對照圖。圖 8 為孔蝕斷面形狀。評估時，有必要使用統計方法整理實驗所得的數據。

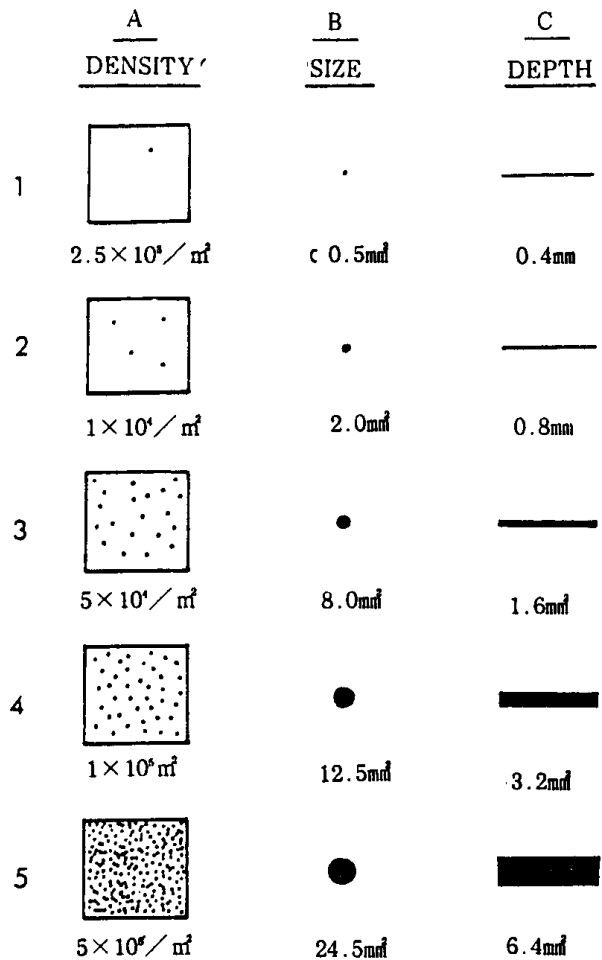
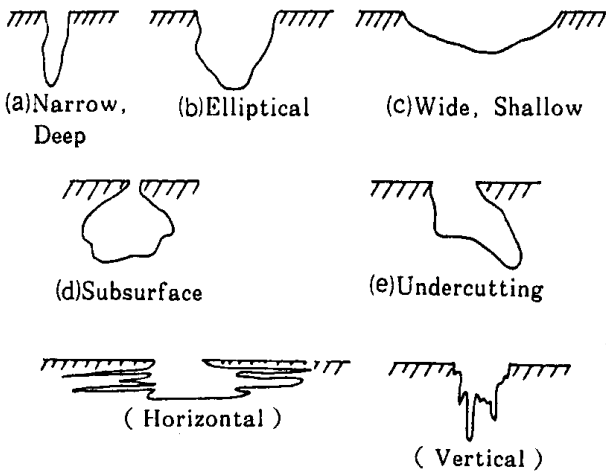


圖7 孔蝕評估標準對照圖。(ASTM G 46-76)



Microstructural Orientation

圖 8 孔蝕斷面形狀。(ASTM G 46-76)

三、間隙腐蝕試驗方法

3-1 浸漬試驗法

間隙腐蝕的標準試驗方法還沒有完全建立，在 ASTM Practice G 76—83 有在含氯離子溶液浸漬試驗法的敘述。圖 9 為試驗片的示意圖。評估的方法並不單純。評估的項目包括：間隙腐蝕的最大深度，發生腐蝕的試片數目，發生腐蝕的地點 (Sites) 的數目，和有沒有發生 Tunneling 的現象。評估時常為比較性的，也就是有另一種合金作為比較的標準。

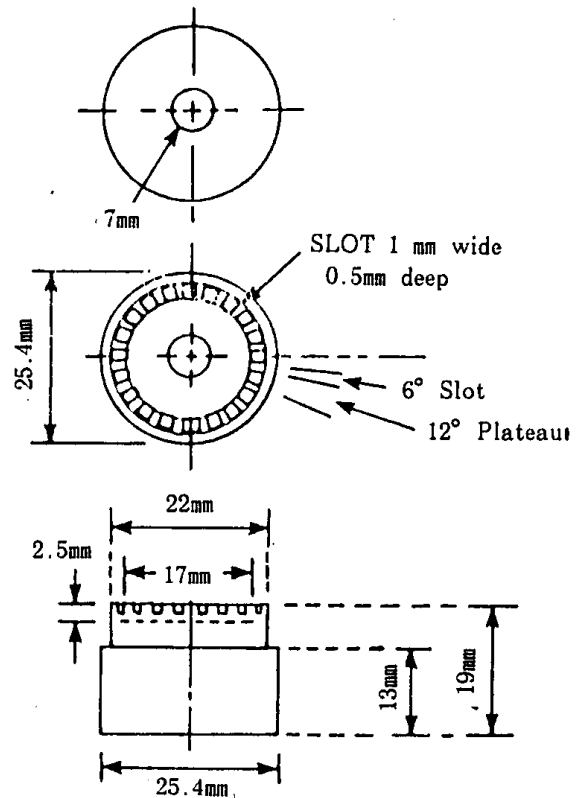
3-2 氯化鐵溶液浸漬試驗法

ASTM Practice G 48—76 也建議一種間隙腐蝕試片 (見圖 10) 浸在 10% FeCl₃ · 6H₂O 溶液中的試驗法。溶液及溫度的控制參照上節孔蝕的浸泡試驗。

四、合金元素對不銹鋼抗腐蝕性的影響

4-1 Chromium

不銹鋼的抗蝕性基本上是從 Cr 來的，純 Cr 有很長的鈍態區域 (1.5 V，見圖 11)。加氯離子在溶液中會降低不銹鋼的孔蝕電位 (見圖 12)。Cr 元素含量對不銹鋼極化曲線的影響見圖 13，當 Cr 元素增加 EPP (Primary Passivation Potential，定義見圖 14) 向活潑方向移動，而



Details of Multiple Crevice Washer (not to scale)

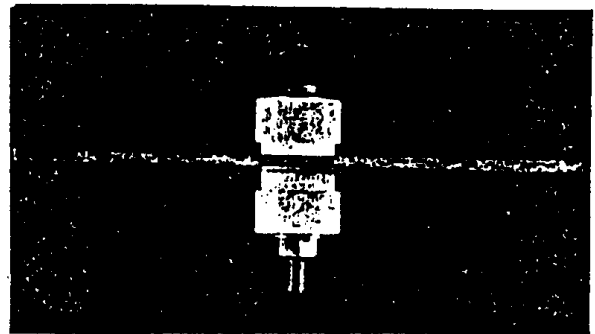


圖 9 間隙腐蝕浸漬試驗法試片示意圖，實驗方法詳述在 ASTM Practice G 76-83。

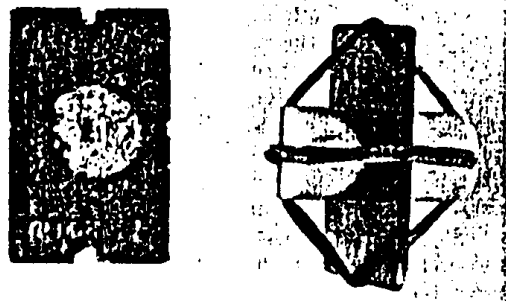


圖 10 間隙腐蝕試驗法中氯化鐵溶液試驗法試片裝置示意圖，實驗方法詳述在 ASTM Practice G 48-76。

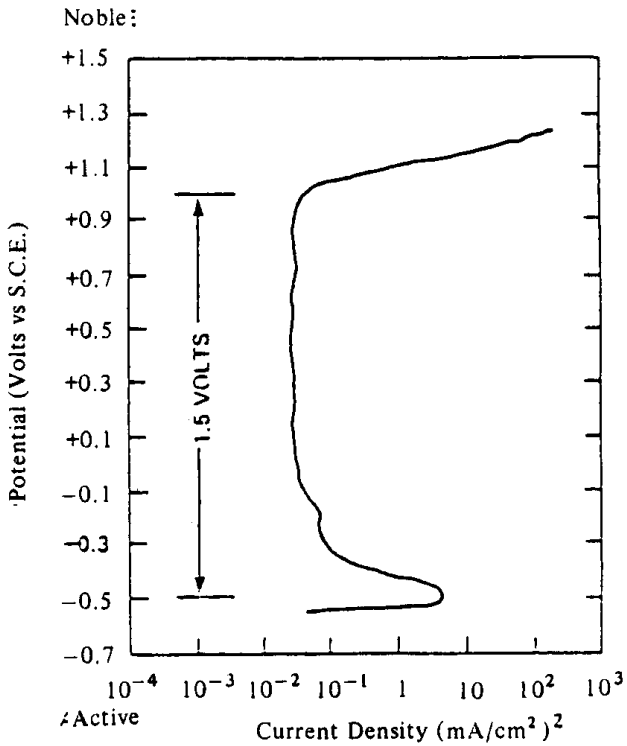


圖11 純銦在通氫氣的5N H₂SO₄溶液中的陽極極化極化曲線，溶液中的陽極極化曲線，溶液中含有0.5N K₂SO₄，溫度控制在25°C。(ref.6)

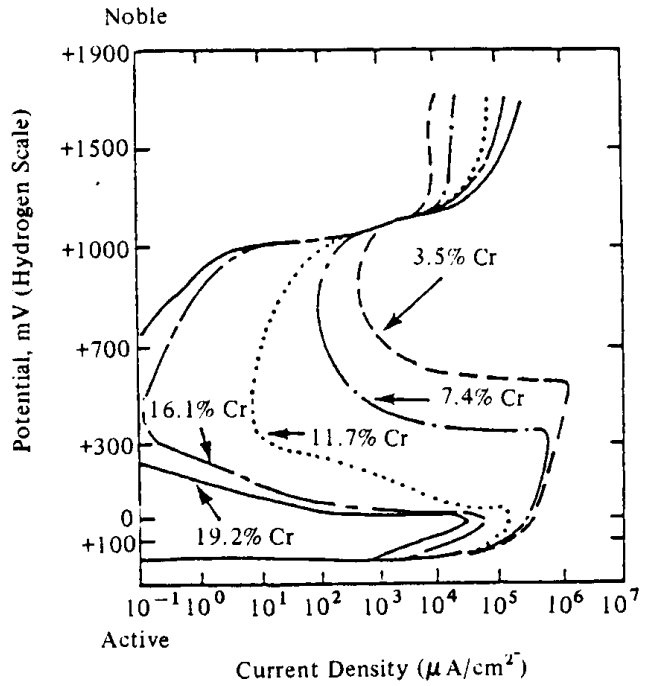


圖13 銻含量對不銹鋼在2N H₂SO₄, 90°C水溶液中極化曲線的影響

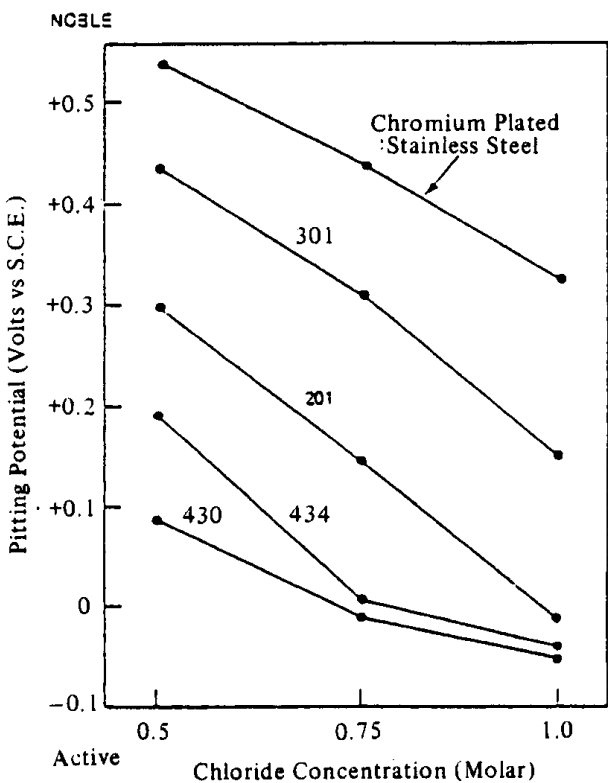


圖12 各種不銹鋼孔蝕電位在不同濃度氯離子水溶液中的變化情形 (ref.6)

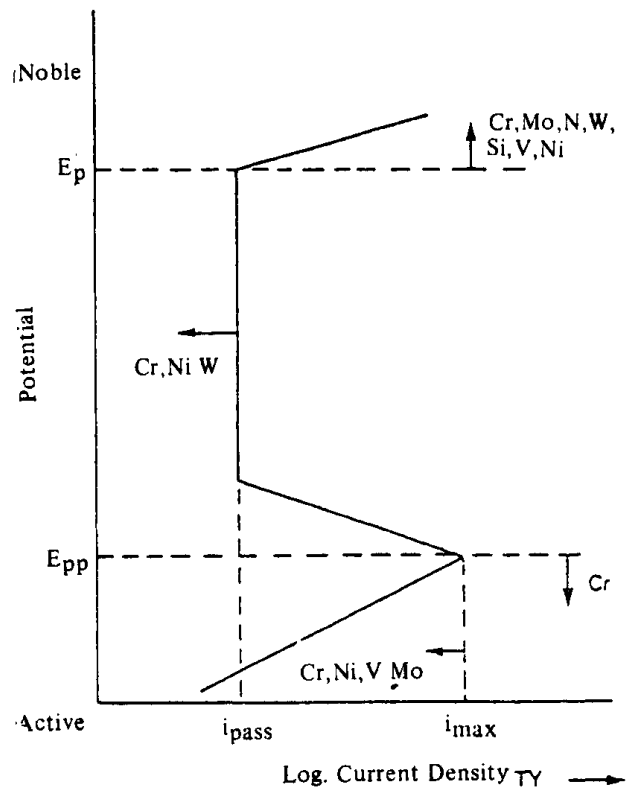


圖14 不銹鋼中Cr, Mo, N, W, V, Ni等元素含量對陽極極化曲線的影響。(ref.6)

增大鈍態區域的範圍，同時 Passive Current Density (I_{pass} ，定義見圖14) 的值也會減低。Cr 元素對不銹鋼陽極極化曲線的影響整理在圖14。圖之中並整理其他元素 (Mo, N, W, V, Ni) 含量對陽極極化曲線的影響作為參考。

4-2 Nickel

與 Cr 相比 Nickel 是較不活潑的金屬，就由於這不活潑的性質，在合金中加入 Nickel 可以改善合金的抗蝕性。在不銹鋼合金中，Nickel 的作用在加強合金的抗腐蝕性，而且無論在氧化性酸或還原性酸中都有相當好的效果，但是純 Nickel 在強氧化性酸中，例如硝酸，腐蝕亦相當快速，所以在還原性酸中，Nickel 的效果還是比較顯著一些。這點可以從圖2中得到印證。

Ackerman (ref.2) 發現不管 Cr 的含量多少，當 Nickel 的含量達到12至14%時，合金的抗蝕性會很顯著的增加，在很強的還原性酸中 Nickel 的含量要增加至甚至超過 Cr 的含量。與 Cr 元素相比多添加 Nickel 並不會將孔蝕位增加多少，但是卻能夠使被破壞的不鈍態膜修復的效果增加 (ref.3)。

4-3 Molybdenum

如圖14所示，在不銹鋼中加入 Mo 可以將孔

蝕電位向貴重方向移動，而把鈍態範圍擴大。Mo對不銹鋼確實的影響機構並不確定，用 ESCA (ref.4) 分析表面鈍態膜也並沒有發生 Mo 的存在。從圖15和圖16看來，Mo 可以減低鈍態膜被破壞的可能性，同時減緩孔蝕的成長。

4-4 Nitrogen and Nitrogen-Plus-Molybdenum

氮加入不含 Mo 的奧斯田鐵不銹鋼中，有助於不銹鋼在硫酸溶液中鈍態膜的生成，氮加入使孔蝕電位向貴重的方向移，因此加入了合金鈍態的範圍。在不銹鋼中若有 Mo 存在，則再加上氮更有助於鈍態膜的產生。要注意當 N 的比例高過 3 % 時，鋼中需要 4 % 的 Manganese 來保證 N 的固溶。但 Mn 和 S 結和有害於奧斯田鐵不銹鋼的孔蝕性，而加 Mo 則有助於解決這有害的影響因素，同時會使合金擁有較高的孔蝕電位。

4-5 其他元素

其他能將孔蝕電位向貴重方向移動的元素有 Vanadium, Silicon, 和 Tungsten。例如 Tungsten 可將鈍態範圍擴大，並將孔蝕電位向高貴方向移動 (見圖18)。最近研究顯示 Cu 的添加可改善不銹鋼在硫酸中的抗蝕性。目前認為 Cu 可以產生含銅的薄膜而保護底材，這點或許可從腐蝕電位對時間的變化圖 (圖19) 看出，圖中腐

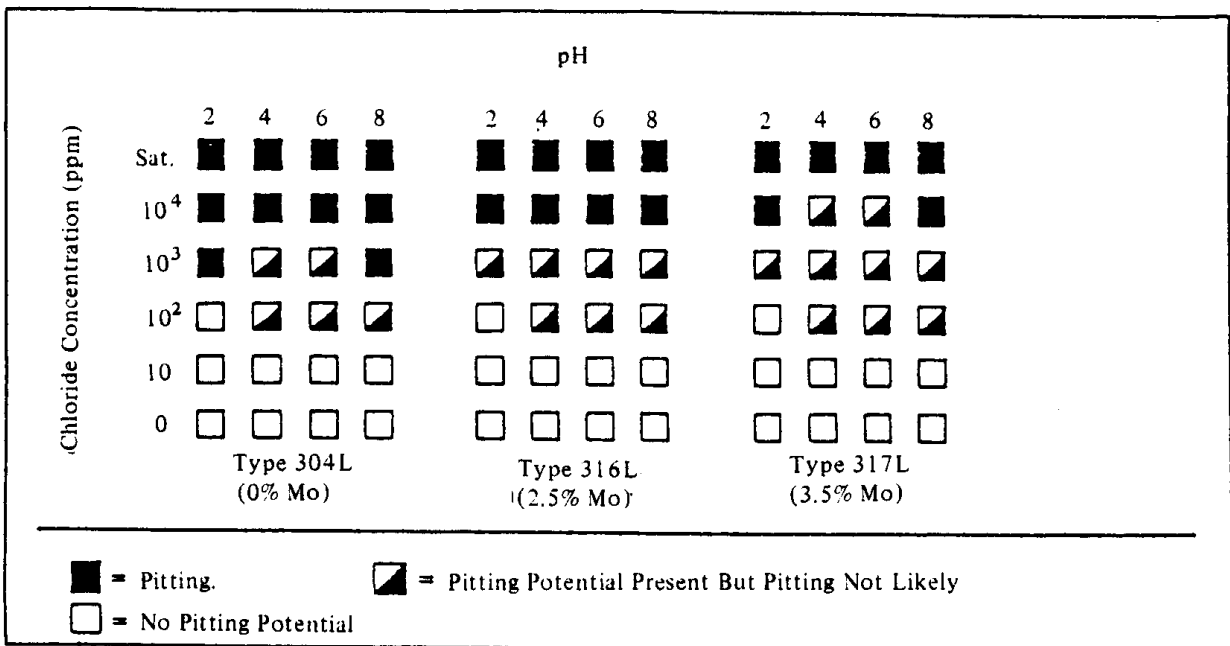


圖15 ASIS 304 L, 316 L 和 317 L 三種 Mo 含量不同的不銹鋼在60°C空氣飽和 (air-saturated) 氯離子水溶液中的孔蝕試驗結果。溶液中加入 H₂SO₄以控制 pH 值 (ref.6)

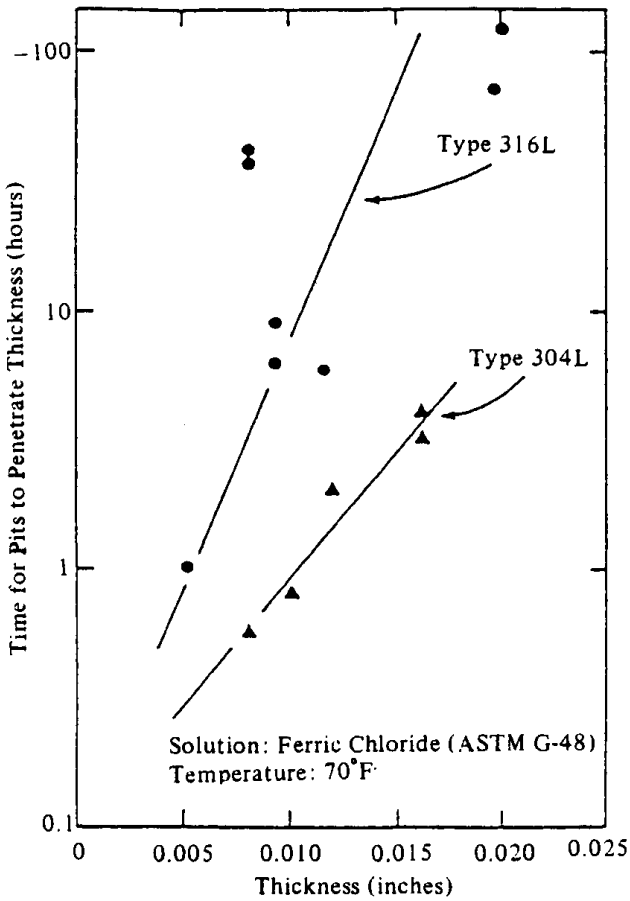


圖16 在氯化鐵溶液浸漬試驗法中，304 L和316 L鋼帶受孔蝕穿孔所需的時間。316 L含有2.5% Mo；304 L不含 Mo。

蝕電位隨時間而升高。目前未定的解釋是銅在不銹鋼的表面產生一層含銅的薄膜而增加不銹鋼的抗蝕性。

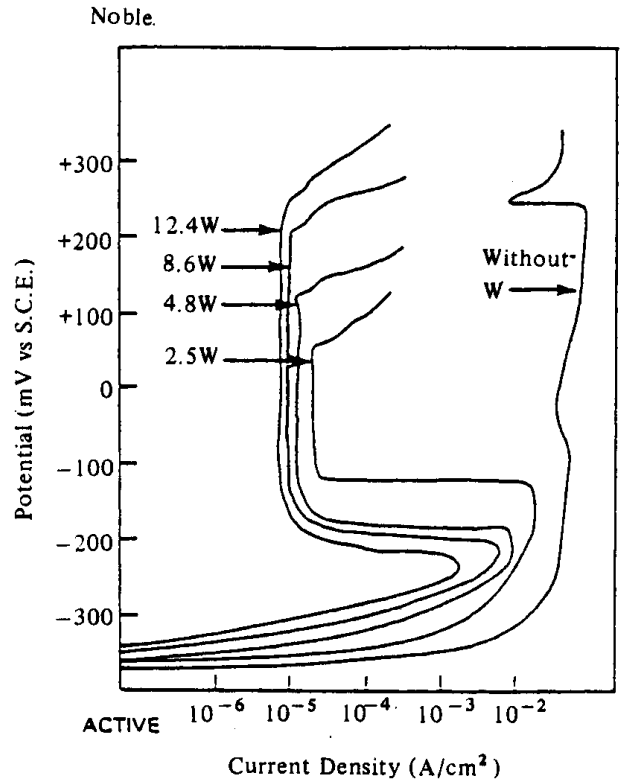


圖18 鎢含量對 Fe-16%Cr-14%Ni 不銹鋼極化曲線的影響。(ref.6)

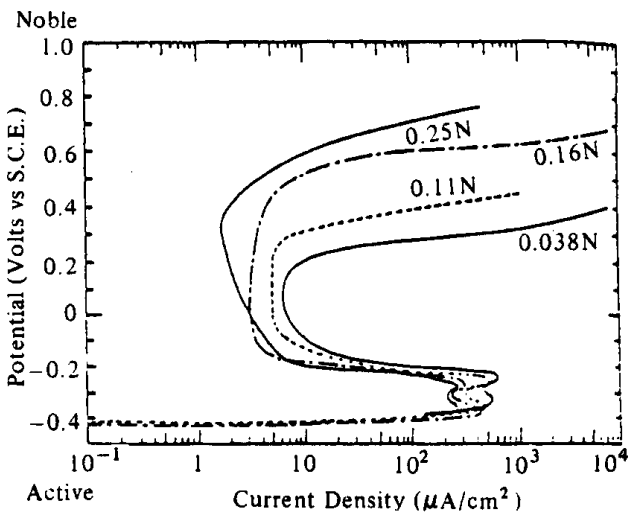


圖17 氮含量對18%Cr-8%Ni 不銹鋼陽極極化曲線的影響。不銹鋼試片浸泡在通氣的 1 NH₄SO₄ + 0.5 M NaCl 室溫溶液中。

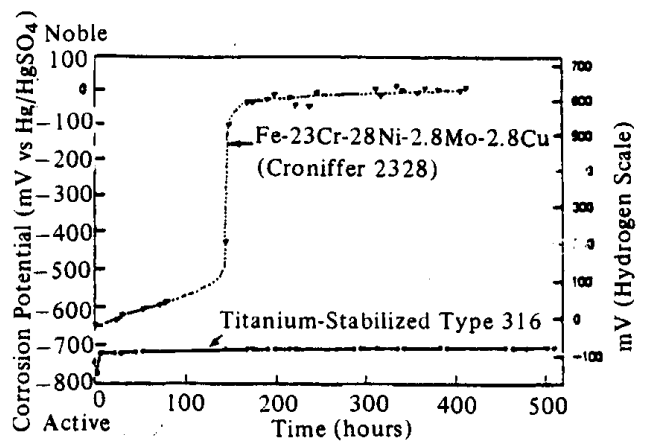


圖19 兩種不銹鋼 (Fe-23Cr-28Ni-2.8Mo-2.8Cu, Titanium-Stabilized Type 316) 在含 500 ppm 氟離子的 20% 硫酸水溶液中腐蝕電位變化的情形。溶液溫度控制在 50°C。(ref.6)

不 銹 鋼 在 水 溶 液 中 的 抗 蝕 性

參考資料

- (1) Mars G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd Ed., McGraw-Hill, 1986.
- (2) Pilling and Ackepman, Technical Publication No. 174, Institute of Metals, AIME (1929).
- (3) 金屬的腐蝕損害防蝕技術, 1983, 7, 小若正倫著。
- (4) K. Sugimoto and Y. Sawada, Corrosion, 32 (1976) 347.
- (5) 呂璞石, 黃振賢, 金屬材料, 增訂版, 文京圖書。
- (6) A. J. Sedriks, Corrosion, p.376, Vol. 42, No. 7, July 1986.

廣 告 價 目 表

版 面 位 置	長×寬 (mm) (直 式)	價 目		色 紙 黑 字
		彩 色	黑 白	
封 面 裡	全 頁 (190×263)	30,000	15,000	照定價加一成
封 底 面	全 頁 (190×263)	40,000	20,000	"
第 一 特 頁	全 頁 (190×263)	30,000	15,000	"
封 底 裡	全 頁	20,000	10,000	"
	半 頁	15,000	6,000	"
後 特 頁	全 頁	20,000	10,000	"
	半 頁	15,000	6,000	"
內 頁	全 頁	15,000	6,000	"
	半 頁	14,000	5,000	"

說明：1. 本會團體會員委刊廣告，按上表七折優待。長期委刊廣告，五折優待。
2. 非團體會員長期委刊廣告七折優待。