

水冷卻對 AISI304 不鏽鋼鉗件耐蝕性的影響

黃燕飛、薛文景 * 、陳健榮、蘇國銓

The effect of water quenching on the corrosion resistance of AISI304&304L stainless steel welds

摘要

不鏽鋼因其耐腐蝕性極佳，在工業界通常被廣泛地被使用；但不鏽鋼在鉗接時，由於受熱的影響，使得溫度劇昇，因此易生敏化現象，造成晶粒間腐蝕，導致耐蝕性急遽下降，造成機件的損壞。本研究主要是在探討沃斯田鐵型不鏽鋼鉗接後，施以水冷對耐蝕性的影響，藉以改善不鏽鋼鉗件之防蝕效果。實驗過程採用電化學腐蝕法及 ASTM262 草酸腐蝕法，結果發現水冷卻對改善 AISI304 及 304L 不鏽鋼鉗件熱影響區之耐蝕性效果顯著。

關鍵詞：沃斯田鐵型不鏽鋼、敏化現象、耐蝕性。

ABSTRACT

Sensitization by carbide precipitation has great effect on the anodic polarization curves on AISI stainless steel welds. The sensitization temperature for 304 stainless steel is approximately 425~870°C. If the cooling rate is sufficient high, chromium carbide will not precipitate and the material will be super saturated with free carbon. This research aimed at examining the effect of water quenching on the welds of 304 stainless steel after gas tungsten arc welding (GTAW). In this investigation, the anodic polarization curves and ASTM262 oxalic acid etch test were employed to identify the corrosion resistance on air cooled and water quenched welds. The result showed that the water quenching process significantly improved the capability of corrosion resistance both on 304 and 304L stainless steel welds.

Key words: AISI stainless steel, Sensitization, corrosion resistance.

一、前言

AISI304 不鏽鋼是沃斯田鐵型不鏽鋼中最具代表的型號，是所有不鏽鋼中用途最廣的一種，有較高的抗腐蝕性，在核能工業、化學工業、醫療設備、食品加工機械等方面均廣泛使用。

不鏽鋼之所以能夠有良好的耐蝕性，是因為鋼中含有足夠的鉻元素，此鉻與大氣中之氧原子結合形成緻密的氧化鉻鈍態膜且附著於鋼料表面，靠著此膜以保護使鋼料免於一般腐蝕。

但由於鉻在 425°C~870°C 的高溫狀態下，容易與碳結合形成碳化鉻(Cr_{26}C_6)，析出於晶界之上⁽¹⁾。

* 國立台北科技大學

National Taipei University of Science and Technology

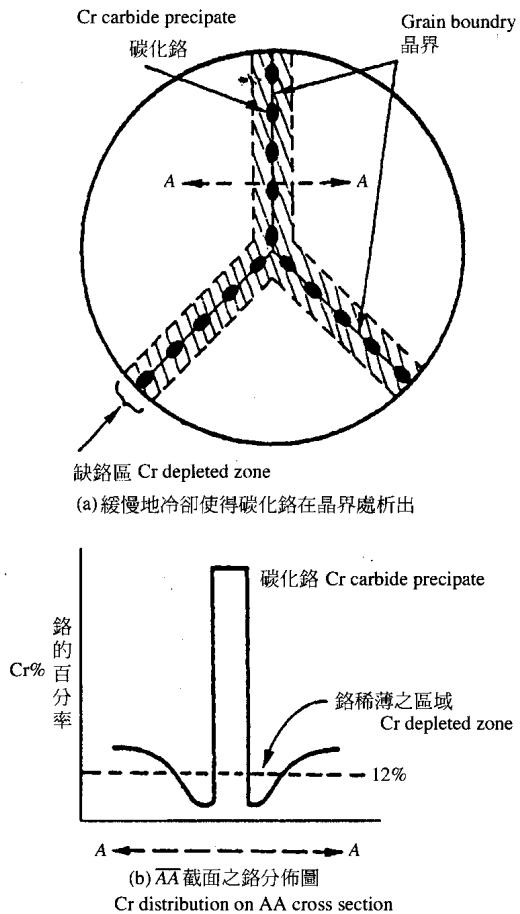


圖 1 (a) 碳化鉻在晶界處析出 (b) AA 截面之鉻分布圖
Fig. 1 Schematic illustration of a grain boundary in sensitized type 304 stainless steel.

²⁾。如此一來，將導致不銹鋼產生粒間腐蝕降低抗蝕性降低，造成不銹鋼壽命減短，稱為敏化現象。

不銹鋼在 TIG 鋸接過程中，無法避免經過此一敏化區域，但可以用各種方法減低敏化產生的不良效果。

二、文獻探討

含 Cr 量 12% 以上的不銹鋼在表面上形成密著性良好的三氧化二鉻鈍態保護膜，使得金屬與環境隔離，而減緩腐蝕速率。

當沃斯田鐵不銹鋼，其環境溫度維持在 425 °C 至 870°C 之間，會造成晶界(Grain Boundary)上

表 1 材料及冷卻方式

Table 1. material used

| 試片 | 材料 | 冷卻方式 |
|----|----------|------|
| 1 | AISI304 | 空冷 |
| 2 | AISI304 | 水冷 |
| 3 | AISI304L | 空冷 |
| 4 | AISI304L | 水冷 |

碳化鉻(Cr_{26}C_6)的析出(Chromium Carbide Precipitate)，而使得晶界周圍的合金母體(Matrix)鉻含量降低到 12% 以下，導致晶界周圍的鉻無法獲得補充，而形成鉻缺乏區(Chromium Depleted Zone)，稱為敏化現象^(3,4,5,6)，此理論稱為鉻缺乏理論(Chromium Depleted Theory)如圖 1。

沃斯田鐵不銹鋼之敏化現象，常發生於鋸道之熱影響區(Heat Affect Zone, HAZ)，因腐蝕環境而使得該部位受到腐蝕，稱為鋸道退化(Weld Decay)，在鋸道兩邊造成沿晶界的腐蝕。文獻資料顯示溫度與時間為兩個影響鋸道退化的主要參數^(7,8,9,10,11)。

三、實驗過程

本研究採用 AISI304 和 AISI304L 不銹鋼，以惰性氣體金屬電弧鋸接(TIG)，使用 130 安培鋸接電流，在不加鋸料情況下，形成鋸道。並在鋸接過程當中，在鋸道上以水冷卻。其試片製作條件如表 1。

(一) 電化學腐蝕實驗

3.1 實驗理論

金屬腐蝕是一種電化學反應，故可利用極化原理來測量腐蝕電流；當電極上有電流產生時，電位需朝向能夠維持電流流動的方向來改變，電流越大則改變越大，此種電位之差距稱為極化，極化現象則是影響電化學腐蝕的重要原因，而極化

曲線在其腐蝕電位的上下約 50mV 附近存在一線性的塔弗區域(Tafel)，由塔弗極化曲線的圖形來分析其腐蝕情形^(12,13,14)。

3.2 實驗程序

- (1) 試片經冷鑄埋後用砂紙依序研磨到 #1000 號，再拋光。
- (2) 試片用熱融膠分區覆蓋（鋸道、熱影響區、母材）。
- (3) 試片放置於腐蝕液中，腐蝕液為 17.5g 的 NaCl+ 500CC 的水。
- (4) 試片電線連接電解腐蝕機器的陽極。
- (5) 參考電極放入腐蝕液中，盡量接近試片表面，但不接觸。
- (6) 設定參數，通以電流腐蝕開始。
- (7) 經由信號轉換顯示於電腦。
- (8) 由顯示電腦之極化 Tafel 曲線可得結果。

(二) ASTM262 草酸實驗

3.1 實驗理論

利用陽極氧化，陰極還原的電解作用，用草酸腐蝕液通以電流加速腐蝕進行，每 1 平方公分通以 1 安培電流，電壓固定在 15 伏特，通以 1.5 分鐘。

3.2 實驗程序

- (1) 將不鏽鋼試片切割成約 1.5 cm^2 大小的面積。
- (2) 將不鏽鋼試片進行研磨、拋光。
- (3) 腐蝕液為 100g 的草酸試藥加入 900ml 的蒸餾水均勻攪拌，使其顆粒能夠完全溶解於蒸餾水中。
- (4) 將要被腐蝕的試片放於陽極，而陰極則放與試片一樣大小的不鏽鋼試片。
- (5) 腐蝕狀況：將拋光的試片通以 $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ 電流約

1.5min。

- (6) 腐蝕完畢後將試片沖洗清潔，並用酒精擦拭乾淨，吹乾。
- (7) 將試片利用金相顯微鏡照像，並且觀看其顯微鏡組織，並與 ASTM 規範⁽¹⁵⁾做比較。

四、實驗結果

(一) ASTM262 草酸結果

4.1 鋸道分析

在鋸道中，碳化物析出，有些以獨立個體析出於沃斯田鐵相基地中，但大部分則析出於 δ -肥粒鐵與沃斯田鐵的交界上，由於此區域是碳化鉻優先析出的地方，而 δ -肥粒鐵在沃斯田鐵基地中又為不連續性之網狀結構，因此縱有碳化鉻的析出，但並未造成明顯的晶界腐蝕現象如圖 2 和圖 3 與 ASTM 規範呈現 Interdendritic ditches 結構圖 4。

4.2 熱影響區

不鏽鋼 304 水冷與 304 空冷比較結果可以很明顯看出 304 空冷之熱影響區之晶界部分完全被腐蝕如圖 5，與 ASTM 比較，其金相組織類似 Ditch Structure 如圖 6，而 304 水冷的熱影響區其腐蝕狀況如圖 7，與 ASTM 規範中的 Dual Structure 如圖 8 類似。而圖 5 與圖 7 互相比較可以看出圖 5 腐蝕情況比圖 7 嚴重，由此可以得知，304 不鏽鋼在空冷與水冷之差異相當大。空冷是緩慢冷卻通過敏化溫度範圍，其析出碳化鉻較多，晶界腐蝕情況較嚴重；而水冷則是急速通過敏化溫度範圍，所以其析出之碳化鉻 Cr_{23}C_6 較少，所以晶界腐蝕情況較輕。

不鏽鋼 304 空冷與 304L 空冷之熱影響區比較：從圖 5 可以明顯看出晶界凹陷下去，而且晶界附近有許多黑色碳化鉻析出，而圖 9 雖然晶界附近

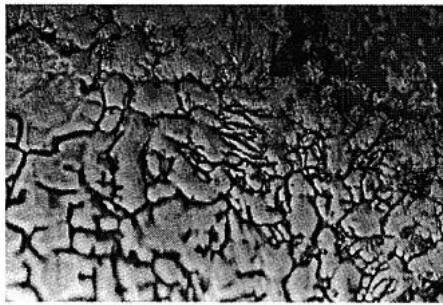


圖 2 草酸腐蝕 304 不 鎳 鋼 (空冷) 鍋 道 金 相 組 織 (500X)

Fig. 2 The microstructure of the weld metal of 304(air cooling) after oxalic acid etch test

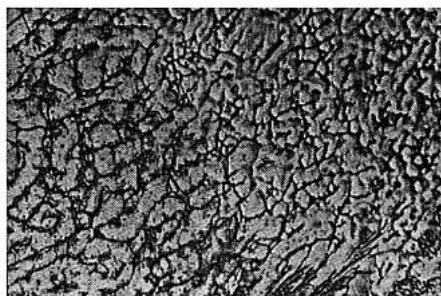


圖 3 草酸腐蝕 304 不 鎳 鋼 (水冷) 鍋 道 金 相 組 織 (500X)

Fig. 3 The microstructure of the welds of 304(water quenched) after oxalic acid etch test



圖 4 ASTM 規範之樹枝間腐蝕 (250X)

Fig. 4 ASTM Designation A262 Interdendritic ditches(15)

也有析出碳化鉻，但從圖中可看出其析出的量較少，其原因在於 304L 含碳量較少，所以形成碳化鉻較少，相對地，其耐蝕性也比較佳。

4.3 母材

由於母材區距離鍛道較遠，所以基本上沒有多

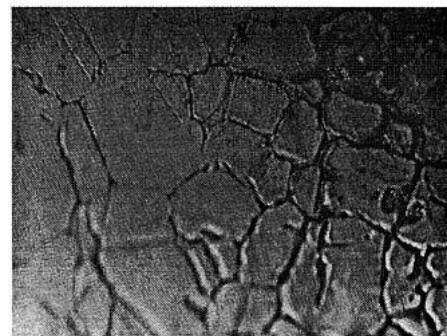


圖 5 草酸腐蝕 304 不 鎳 鋼 (空冷) 熱 影 響 區 金 相 組 織 (500X)

Fig. 5 The HAZ microstructure of 304(water quenched) after the oxalic acid etch test

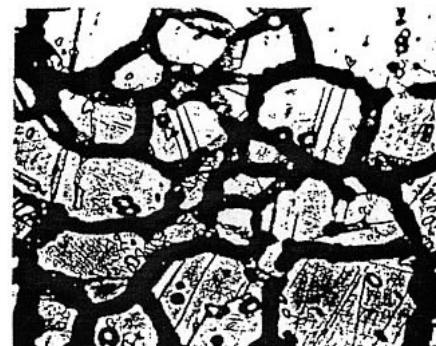


圖 6 ASTM 規範切狀結構 (500X)

Fig. 6 ASTM Designation A262 ditch structure.

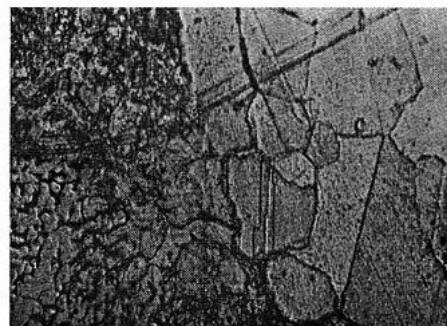


圖 7 草酸腐蝕 304 不 鎳 鋼 (水冷) 熱 影 響 區 金 相 組 織 (500X)

Fig. 7 The HAZ Microstructure of 304 (water quenched) after the oxalic acid etch test

大變化，也就是沒有晶界腐蝕的現象，其組織金相圖 10 和圖 11 與 ASTM 比較呈現 Step structure 結構圖 8。

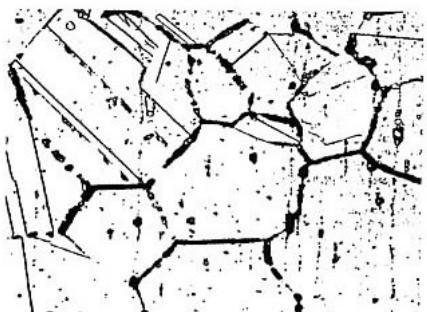


圖 8 ASTM 規範之雙相結構(250X)
Fig. 8 ASTM Designation A262 dual structure.

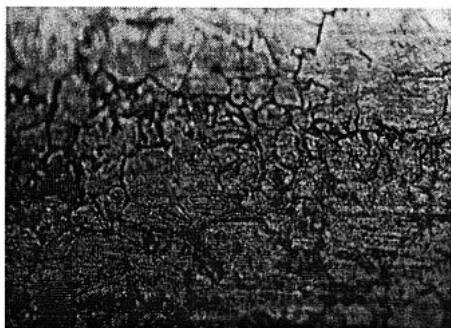


圖 9 草酸腐蝕 304L 不銹鋼(空冷)熱影響區金相組織
(500X)
Fig. 9 The HAZ microstructure of 304L (air cooled) after the oxalic acid etch test



圖 10 草酸腐蝕 304 不銹鋼(空冷)母材金相組織(500X)
Fig. 10 The microstructure of base metal of 304(air cooled) after the oxalic acid etch test

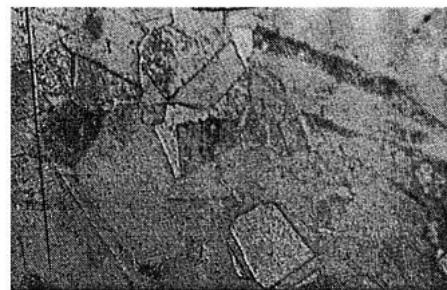


圖 11 草酸腐蝕 304 不銹鋼(水冷)母材金相組織
Fig. 11 The HAZ microstructure of 304(water quenched) after the oxalic acid etch test(500X)

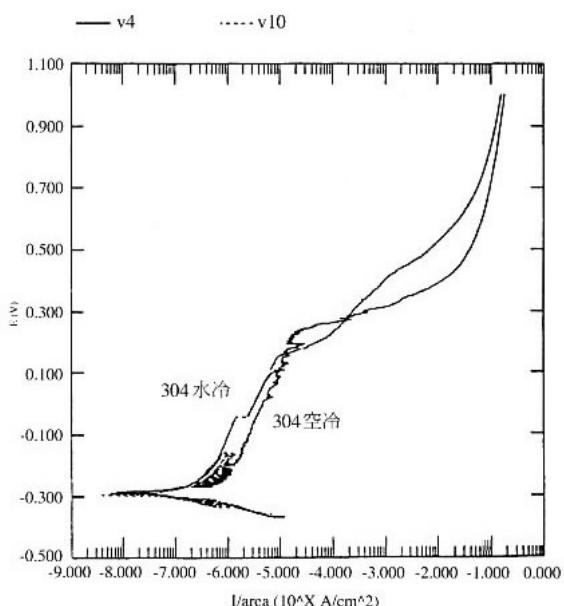


圖 12 不銹鋼熱影響區電化學曲線比較圖
Fig. 12 Anodic polarization curves of (a) 304 water quenched and (b) 304 air cooled

不銹鋼 304 空冷其三個區域電化學曲線圖
13304 熱影響區、304 錄道、304 母材。可看出曲線的鈍化膜在相同電壓下，其電流密度大小為熱影響區大於錄道及母材，所以母材及錄道的耐腐蝕性大於熱影響區。

不銹鋼母材區水冷與空冷的電化學曲線圖形比較，發現圖形很相似，其鈍化膜曲線範圍都約在 $1 \times 10^{-10} \sim 7 \times 10^{-5.5}$ 。如圖 14 。

錄道區電化學曲線圖 15 可看出水冷 304 曲線和水冷 304L 曲線重疊，可知兩者腐蝕情形並無很

(二) 電化學腐蝕結果

由熱影響區電化學曲線圖 12 可看出水冷 304 曲線的鈍化膜在相同電壓下，其電流密度較小於空冷 304 曲線，所以比較耐腐蝕，且水冷 304 曲線其鈍化膜較大較穩定。

水冷卻對 AISI304 不銹鋼鋸件耐蝕性的影響

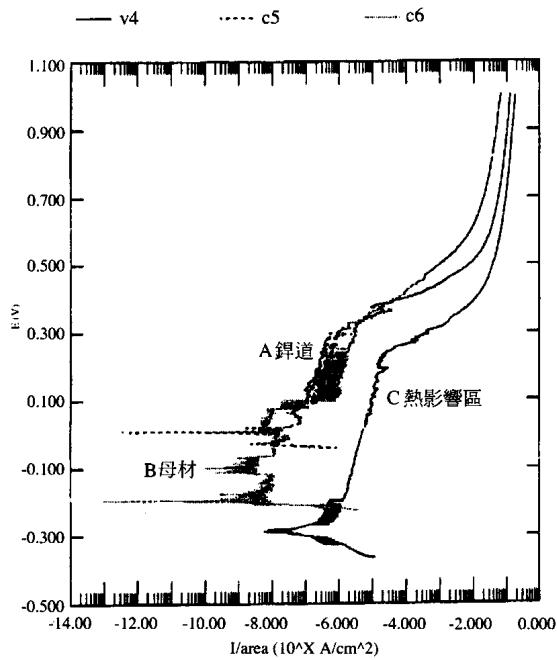


圖 13 不銹鋼 304 空冷三區電化學曲線比較圖
Fig. 13 The Tafel curve of 304 (air cool ed) at the weld metal (A), the base metal (B), and the HAZ(C)

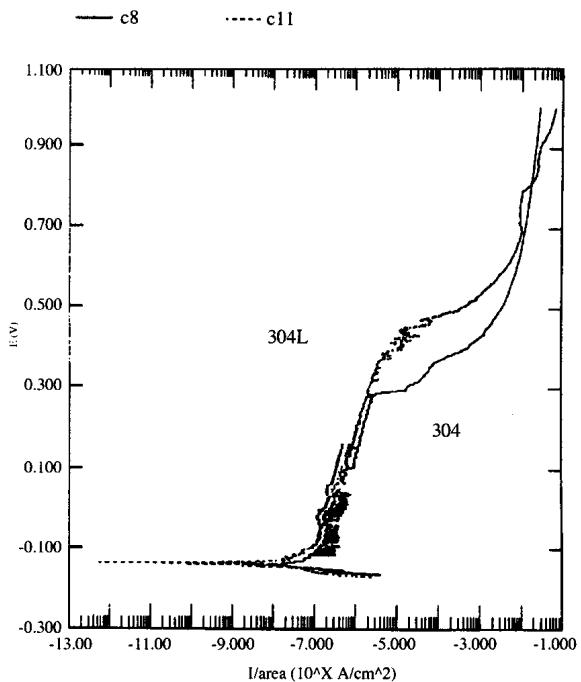


圖 15 不銹鋼 304L 水冷和 304 水冷鋸道電化學曲線
Fig. 15 The Tafel curve of the water quenched weld metal of 304 and 304L

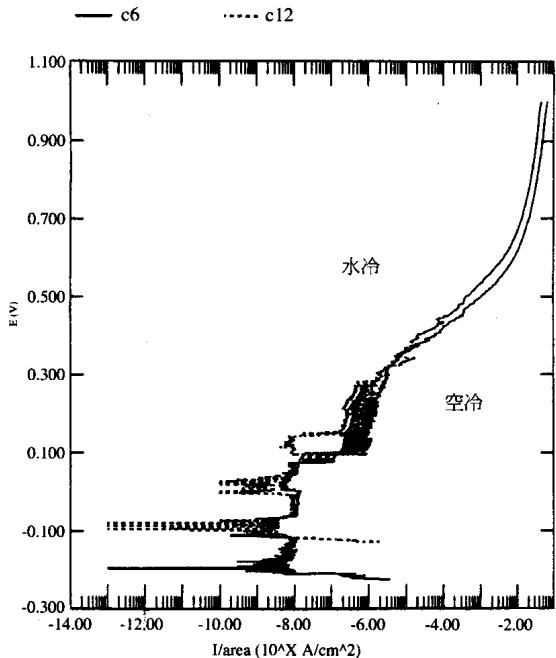


圖 14 不銹鋼 304 空冷和水冷母材電化學曲線比較圖
Fig. 14 The Tafel curves of the 304 air cooled and water quenched base metal

大的差別，且其鈍化膜曲線範圍很大，表示其鈍化膜穩定且耐蝕性高。

五、結論

304 不銹鋼鋸接後，在大氣中空冷結果，由於其緩慢通過敏化溫度範圍，造成大量碳化鉻析出，因而降低其耐蝕性。反之，若在形成鋸道後，隨即加水冷卻，提高冷卻速率，減少鋸接部位在冷卻過程中通過敏化溫度範圍的時間，則析出的碳化鉻較少。因此 304 不銹鋼鋸件之水冷鋸接製程比空冷製程耐腐蝕。又 304L 不銹鋼因其含碳量較少，所以析出之碳化物少，因此在水冷鋸接製程下，304L 不銹鋼較 304 不銹鋼之耐腐蝕性為高。

六、參考文獻

- 呂連慶，沃斯田鐵不銹鋼粒間腐蝕之原因及防治，壓力容器，Vol. 27 (1995) p44。
- H.B. Cary, Modern Welding Technology, (A Simon & Schuster Company, N.J. 1994) p477.
- 潘金火，沃斯田鐵覆面鋼鋸接常見之問題，金工，Vol. 23 (1989) p90。

4. 陳廣中，304不銹鋼鋸接衰弱探討，鋸接與切割，Vol.5 (1994) p37。
5. 王繼敏，不銹鋼與金屬腐蝕，(科技圖書，台北，1992) p129。
6. S. Kou, Welding Metallurgy, (John Wiley & Sons, N.Y.1987) p372.
7. C. P. Chou, J. E. Spruiell, E. E. Stansbury and C. D. Lundin; Chinese Journal of Materials Science, Vol. 18A (1986) p67.
8. S. Ahmad, M. L. Mehta, S. K. Saraf, and I. P. Saraswat: Corrosion, Vol. 41(1985) p363.
9. H. Tuthill, and R.E. Avery: Public Work, (Nov. 1994) p49.
10. A.P. Majidi and M. A. Streicher: Corrosion, Vol.40 (Aug. 1984) p393.
11. K. Tanno, H. Yashiro, Y. Kawamura, K. Umegai, and N. Kumagai: Corrosion, Vol.49 (April 1993) p319.
12. R.Pascali, A. Benvenuti, and D. Wenger: Corrosion, Vol.40 (Jan. 1984) p21.
13. 吳金生，楊家興，腐蝕電化學測試技術及其應用，化工技術，Vol. 5 (1993) p65。
14. 魏豐義，劉宏義，電化學技術在腐蝕案例的分析，化工技術，Vol. 5 (1993) p53。
15. ASTM Designation: A262-93A, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.