

## 焊接304型不銹鋼在3.5% NaCl溶液中之腐蝕行爲

簡志宏\*、蔡育佑\*、黃燕飛\*、薛文景\*

### Corrosion behaviors of welded AISI 304 stainless steels in 3.5%NaCl solution

C. H. Chien\*, Y. Y. Tsai\*, Y. F. Huang\*, W. C. Say

#### 摘要

沃斯田鐵型不銹鋼粒間腐蝕的敏化溫度約在450°C至850°C之間，而不銹鋼在銲接過程中正在此溫度範圍間，為要瞭解銲接製程中，減少銲接入熱與銲道急冷這兩項因素在減少碳化物析出的效果，本文以ASTM A262-93a規範、配合直流極化掃描及交流阻抗法來評估改善不銹鋼銲接製程之可能性。實驗即由觀察銲道、熱影響區、及母材區之顯微組織圖中比較各區域之腐蝕電位、電流密度及交流總阻抗值進而發現銲接入熱量的減少與銲道急冷方式，對於改善銲道退化有著顯著的助益，本就結果顯示沃斯田鐵型不銹鋼銲接時對入熱量控制的程序有其顯著的必要性。

關鍵字：敏化、沃斯田鐵、銲接入熱、極化、交流阻抗。

#### ABSTRACT

The sensitization temperatures of austenitic stainless steel are between 450 and 850°C. However, it is inevitable that the Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) process has to be heated or cooled in this range. The ASTM A262-93a corrosion practice and effects of heat flow input and weld quench procedure on the sensitization are then studied. Corrosion behaviors are observed and shown from potentiodynamic polarization and AC impedance measurements. Minimized the input of heat flow seems to be the most effective for its corrosion resistance. The employed sensitization measurements and studying results suggest that heat-generation control will be crucial for AISI 304 stainless steel in GTAW welding.

Key word : Sensitization, Austenitic Stainless Steel, GTAW Heat Flow, Polarization, AC impedance.

---

\*國立台北科技大學材料及資源工程技術系  
Department of Materials and Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology

## 一、前言

不銹鋼由於具有光輝亮麗的外觀與優異的抗蝕及機械性質，因此被廣泛應用於海洋工業、石化工業、國防工業及民生工業[1-2]，這些不銹鋼從素材歷經成形、銲接等製程後而供使用，而銲接後不銹鋼之抗蝕性質變化卻是一直被研究與討論[3-6]。不銹鋼之所以有耐蝕效果是因含有鉻元素，其可在不銹鋼表面形成氧化鉻保護膜，使不銹鋼失去了化學活性達到鈍態 (passivation) [7,8]，但沃斯田鐵型不銹鋼在溫度約為450°C至850°C之間，鉻會與碳形成碳化鉻 (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)析出於晶界處，造成近晶界處之不銹鋼母材鉻含量減少，此現象稱為敏化 (sensitization) [5,9-11]，此時缺鉻區成為腐蝕反應的陽極，尚具鈍化特性之母材晶粒區則為陰極，兩者配合成為伽凡尼偶合，缺鉻區面積所產生的負面積效應遠小於母材，更加速了延晶界的腐蝕現象。

GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) 惰氣遮護鎢極電弧銲接是不銹鋼最常使用之銲接方法[1,12,13]，當不銹鋼受電弧加熱熔解後，再經冷卻、凝固而產生接合的過程，因局部加熱已達敏化溫度範圍之故，會於銲接處附近易產生材料之不連續性，意即於材料接合處會有銲道區、熱影響區及母材區三個區域產生，所以其防蝕之相關研究便相當重要。目前採取較多之防蝕方法為降低含碳量低於0.03%以下 (如AISI 304L)、添加Ti及Nb等穩定元素 (如AISI 321、347與348)、銲接完成後再對材料施予固溶熱處理 (加熱至1065~1120°C)，並以急冷方式冷卻、表面塗裝等。但前兩種方法屬於材料前製程，會提高材料取得成本，而熱處理後急冷在工件較大時不易操作，表面塗裝亦會增加工程成本；故本研究由減少銲接入熱量以抑制碳化鉻之生成、與利用銲道急冷方式降低經過敏化溫度區的時間來達到抑制銲道退化之成效。

本研究即參考材料表面腐蝕現象近年來常用探討腐蝕的技術[14-18]，在直流極化掃描與交流頻率響應方向著手，藉由減少銲接入熱量及銲道急冷方式達到抑制不銹鋼銲道退化之效果。

## 二、實驗方法

實驗以AISI 304沃斯田鐵型不銹鋼為母材，再以惰性氣體鎢極電弧銲進行銲接試片之工作，並如表一所示得到三種不同銲接及冷卻程序之試片。式 (1) 為銲接入熱之計算公式<sup>[12]</sup>

$$\text{銲接入熱(Joule/cm)} = \frac{I(\text{電弧電流, 安培}) \times V(\text{電弧電流, 伏特}) \times 60}{V(\text{銲接速度, cm/min})} \dots (1)$$

(本實驗銲接條件：鎢棒  $\phi$  3.2mm、氬氣流量 12L/min、銲接電流為直流正極性210安培、電壓=30V、速度=45cm/min)。銲接後各試片以慢速金相切割機切割，將銅線以銀膠黏著於試片背部，再由冷鑲埋劑將試片鑲埋，只露出欲測試之試片表面。試片表面利用碳化矽砂紙由低號數磨至#600號數，經由1  $\mu$ m三氧化二鋁拋光粉拋光後，再將待測之試片置於無水酒精中以超音波震盪清洗，最後吹乾試片表面，以ASTM A262-93a 10%草酸試驗[19]、再進行直流極化掃描法及交流阻抗法測試腐蝕性試驗。試片與冷鑲埋接縫處微小細縫，以熱融膠塗抹於接縫處。

表一 各試片之銲接條件及銲接入熱量

Table 1. material used

| 試片編號 | 銲接次數 | 冷卻方式 | 銲接入熱<br>(Joule/cm) |
|------|------|------|--------------------|
| 1    | 2道   | 空冷   | 16800              |
| 2    | 2道   | 水冷   | 16800              |
| 3    | 1道   | 空冷   | 8400               |

### 2.1 ASTM A262-93a 10%草酸試驗與直流極化掃描測試

10%草酸實驗利用陽極氧化、陰極還原的電化學原理，將不銹鋼試片置於陽極，在草酸電解液中通以每1平方公分1安培之電流1.5分鐘，加速腐蝕之進行，腐蝕後再利用金相顯微鏡照相，觀看其顯微組織並與ASTM A262-93a規範中之金相組織照片作出比

較。

直流極化掃描測試以恆電位儀 (Potentionstat SI 1286) 送出一固定電壓範圍 [ -0.1V(v.s.OCP)~1.0V (v.s.SCE) ] 進行試驗, 實驗係以不銹鋼試片為陽極 (工作電極)、鉑片和鉑絲為輔助電極、飽和甘汞電極為參考電極、3.5% NaCl溶液為電解液, 試驗前電解液先充30分鐘氮氣以除溶液內氧氣, 且實驗進行中持續充氮氣, 而不銹鋼試片於測試前須於電解液中先浸泡約15分鐘, 使開路電位達穩定後再開始進行試驗, 掃描速率1mV/sec, 由實驗可得到極化曲線圖, 從圖中可判斷各試片之腐蝕程度。

## 2.2 交流阻抗測試

交流阻抗法由恆電位儀(Potentionstat EG&G 273A)送出5mV之微小電壓, 並提供交流訊號產生所需之振幅, 頻率響應分析儀(Frequency Response Analyzer SI 1255)提供一頻率範圍(105至10-2HZ), 測試不銹鋼試片浸於3.5% NaCl溶液中受頻率影響而產生之變化, 定時取出阻抗數據。將所有結果經由程式轉換成Bode圖, 分析比較其抗蝕性質變化之情形。

## 三、 結果與討論

不同銲接冷卻程序之不銹鋼試片 (試片1至試片3) 經ASTM A262-93a 10%草酸試驗後, 可得到如圖1所示的銲道區、熱影響區與母材本質區金相組織圖。各試片的銲道區皆呈現規範中之Interdendritic ditches組織 (圖2), 屬於 $\gamma$ 相沃斯田鐵 (白色區域) 與 $\delta$ 相肥粒鐵 (黑色區域) 結構, 由於相界能量較高, 所以碳化鉻大部份析出在肥粒鐵與沃斯田鐵的交界上, 肥粒鐵在沃斯田鐵基地中又為不連續性的網狀結構, 縱使有有碳化鉻析出, 也未造成明顯之晶界腐蝕現象。而各試片母材區由於離銲道較遠, 無受熱影響, 金相組織呈現規範中之Step structure組織, 皆無晶界腐蝕的現象。

1號試片是高入熱量且以空冷方式所製作的試片, 熱影響區的金相組織圖呈現規範中之Ditch structure組織, 熱影響區之晶界部份完全被腐蝕, 延晶界腐蝕已相當嚴重, 原因即為受熱影響而帶來的敏化問題, 受高入熱量影響後, 空冷時經過敏化溫度範

圍有足夠之時間使碳化鉻析出於晶界, 造成近晶界處鉻含量下降, 致使無法形成氧化鉻保護膜達抗蝕效果。若將銲道急冷快速通過敏化溫度範圍, 使鉻元素無太足夠時間與碳元素結合, 可避免過多的碳化鉻形成, 因此對於不銹鋼敏化問題的解決, 有不小之幫助。2號試片即是高入熱量但以水急冷方式所製作的試片, 熱影響區的金相組織只有近銲道區域呈現規範中之Ditch structure組織, 延晶界腐蝕明顯較1號試片改善, 且範圍縮小。銲接入熱量的減少, 對於不銹鋼敏化的問題亦有相當程度之助益。3號試片為低入熱量並以空冷方式所製作的試片, 較1號試片減少一半之入熱量, 熱影響區的金相組織只有近銲道區之一小部份呈現規範中之Dual structure組織, 延晶界腐蝕已有相當程度之改善。

圖3為1號試片於3.5% NaCl溶液中的直流極化曲線圖, 比較後可明顯看出熱影響區的腐蝕電位與孔蝕電位最低、鈍態電流密度最大, 耐蝕性質最差, 而銲道區及熱影響區之曲線則差異不大, 此結果與作ASTM A262-93a 10%草酸試驗相符合。圖4則為2號試片於3.5% NaCl溶液中的直流極化曲線圖, 在圖中熱影響區的極化曲線較銲道區及母材區偏向右下方, 所以銲道退化問題仍存在於銲道急冷的試片, 但與非銲道急冷的1號試片相較下, 其熱影響區的曲線明顯偏向左上方, 因此銲道急冷方式對減緩銲道退化現象仍有一定程度貢獻。而圖5則為3號試片於3.5% NaCl溶液中的直流極化曲線圖, 圖中三個區域的極化曲線已相當接近, 銲道退化問題已明顯改善。若將各試片的熱影響區極化曲線相比較 (圖6), 則可發現以低入熱量方式製作之試片抗蝕性質較佳, 由此可知以低入熱量方式銲接不銹鋼對敏化現象改善最大。

圖7與圖8為各試片熱影響區、母材於3.5% NaCl溶液浸漬1小時與768小時之Bode圖, 從圖中可看出, 不論浸漬時間多久, 304不銹鋼母材在Bode圖中的總阻抗值為最高, 其次為3號試片熱影響區, 再來為2號試片熱影響區, 1號試片熱影響區之值最低, 而低入熱量試片熱影響區之抗蝕性質與304不銹鋼母材差異不大, 此結果也與直流極化試驗結果相符。實驗結果可看出: (1) 比較304不銹鋼母材與1號試片熱影響區之結果發現, 以高入熱量與慢速冷卻方式銲接304

不銹鋼試片，會使其抗蝕性質大大降低（嚴重銲道退化）。（2）比較3號試片熱影響區（低入熱量,慢速冷卻）、2號試片熱影響區（高入熱量,快速冷卻）與1號試片熱影響區（高入熱量,慢速冷卻）之結果發現，以減少入熱量與銲道急冷方式銲接試片對銲道退化改善都有正面之幫助，而以減少入熱量方式之助益最為顯著。

#### 四、結論

以減少銲接入熱量與銲道急冷兩個方式來改善銲接後不銹鋼的敏化，透過ASTM A262-93a 10%草酸試驗可看出，將低入熱量銲接之304不銹鋼以空冷方式維持緩慢冷卻，能非常有效的減少熱影響區範圍，若僅以銲接後水急冷方式處理試片，而不減少其入熱量，熱影響區範圍也是會縮小，但其縮小程度不及以減少銲接入熱量方式處理之試片。置於3.5% NaCl溶液中之直流極化掃描與交流阻抗試驗之腐蝕測試結果可看出，低入熱量方式銲接304不銹鋼，其抗蝕性質遠優於高入熱量之試片；而以銲接後急冷處理之試片，其抗蝕性質也會提升，但提升幅度不如以低銲接入熱量方式處理之試片。由本研究可知，減少銲接入熱量以減少碳化鉻之生成，對於沃斯田鐵型304不銹鋼銲道退化的情況，最有抑制之現象。因此控制焊接程序與次數是非常重要的，以便達到降低入熱量的要求。

#### 五、參考文獻

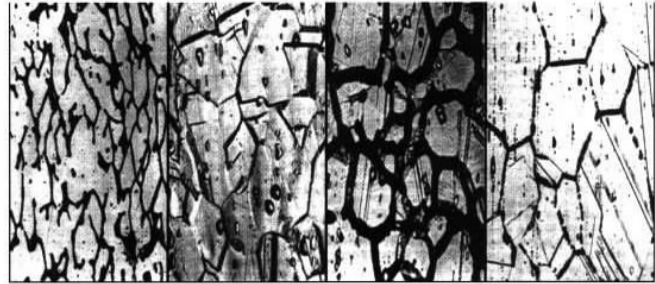
1. 大森仁平, 吉武進也., “不銹鋼、耐熱鋼熔接技術”, 復漢出版社賴耿陽譯(1977)
2. 陳鴻濱., “不銹鋼冶金技術概論”, 工業材料(1995) p.58
3. 邱江明., “不銹鋼的種類與特性”, 工業材料(1995) p.78
4. L. Karlsson, S. Rigdal, and S. L. Andersson., “Welding of Highly Alloyed Austenitic and Duplex Stainless Steels”, *Welding in the World*(1997) p.99
5. C.-A. Teoro, and S. Wolynec., “Sensitization and Tunneling Corrosion of Austenitic Type 347 Stainless Steel”, *Corrosion*(1998) p.121
6. Edward A. Loria., “Intergranular Corrosion and End-Grain Pitting in Type 304 Stainless Steel by Various Test Methods”, *Corrosion*(1981) p.481
7. Ingemar Olefjord, and Bengt-Olof Elfstrom., “The Composition of the Surface During Passivation of Stainless Steels”, *Corrosion*(1982) p.46
8. S. Zakipour, and C. Leygraf., “Critical Film Composition for the Initiation of Crevice Corrosion of Type 304 and 316 Stainless Steels”, *Corrosion*(1981) p.363
9. J. H. Qiu., “Effect of Ceramic Heat Insulating Paste on Degree of Sensitisation of AISI Type 304 Stainless Steel”, *British Corrosion Journal*(1998) p.318
10. E. Angelini, B. De Benedetti, G. Maizza, and F. Rosalbino., “Sensitization Phenomena on Aged SAF 2205 Duplex Stainless Steel and Their Control Using the Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test”, *Corrosion*(1999) p.606
11. 簡志宏, 薛文景., “304不銹鋼敏化後處理之抗蝕行為研討”, 88年度防蝕年會論文集 p.181(台灣, 溪頭)
12. 周長彬., “銲接學”, 全華科技圖書股份有限公司(1991)
13. R. I. Hsieh, Y. T. Pan, and H. Y. Liou., “The Study of Minor Elements and Shielding Gas on Penetration in TIG Welding of Type 304 Stainless Steel”, *J. of Materials Engineering and Performance*(1999) p.68
14. Z. Fang, Y. S. Wu, L. Zhang, and L.Q. Li., “Application of the Modified Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Method to Evaluate Intergranular Corrosion Susceptibility of Stainless Steels”, *Corrosion*(1998) p.339
15. J. B. Lee., “Development of an Etching Technique for Determining the Intergranular Corrosion Resistance of Type 430 Stainless Steel”, *Corrosion*(1981) p.98
16. Y.-J. Kim., “Effect of Noble Metal Addition on Electrochemical Polarization Behavior of Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction on Type 304

Stainless Steel in High-Temperature Water ” ,  
Corrosion(1999) p.456

17. D. C. Silverman and J. E. Carrico.,  
“ Electrochemical Impedance Technique-A Practical  
Tool for Corrosion Prediction ” , Corrosion(1987)  
p.280

18. B. Kinsella, Y.J.Tan, and S.Bailey.,  
“ Electrochemical Impedance Spectroscopy and  
Surface Characterization Techniques to Study Carbon  
Dioxide Corrosion Product Scales ” , Corrosion(1998)  
p.835

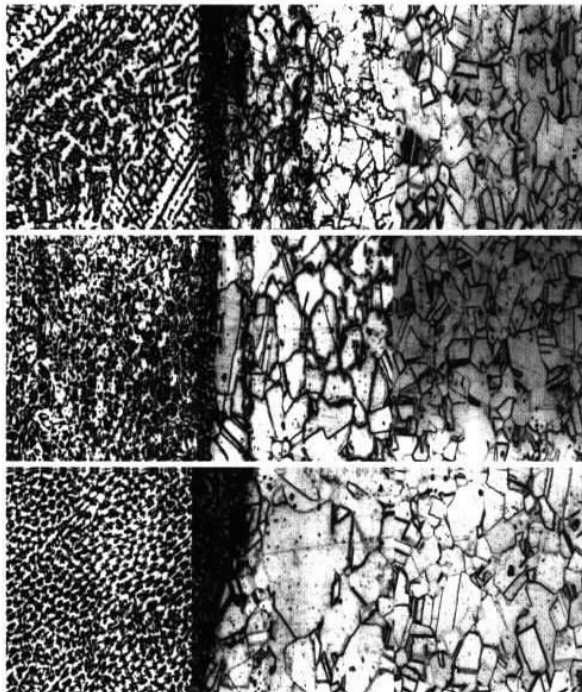
19. ASTM A262-93a Standard Practices for Detecting  
Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic  
Stainless Steels ,1993.



Interdendritic ditches (250X) Step structure (500X) Ditch structure (500X) Dual structure (250X)

圖2 ASTM規範之金相組織圖 ( X 200倍 )

Fig.2 The microstructures of ASTM designation A262



銲道區 熱影響區 母材區

圖1 各試片金相組織圖 ( 1號-上, 2號-中, 3號-下 ) (200X)

Fig.1 The microstructures of welded zone of AISI 304  
stainless steels after oxalic acid etch test

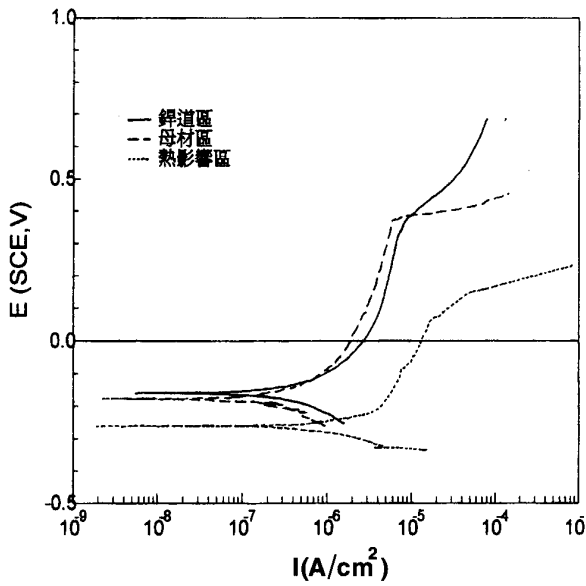


圖3 高入熱量之1號試片於3.5%NaCl溶液中極化曲線圖

Fig.3 Anodic polarization curves of No.1 specimen in 3.5% NaCl solution

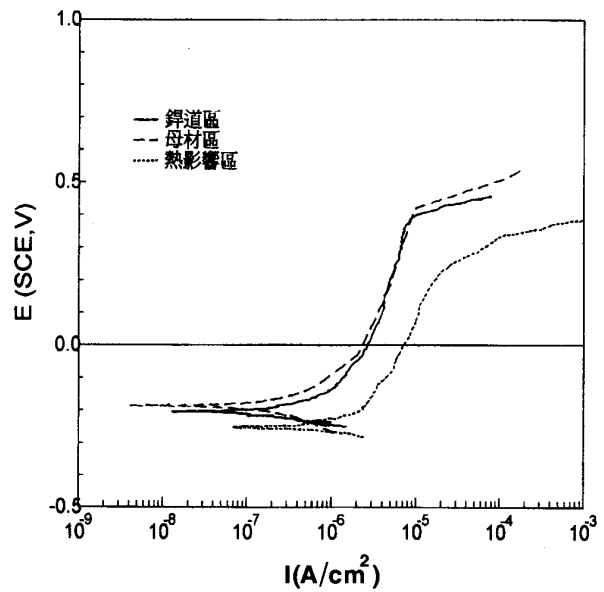


圖4 高入熱量之2號試片於3.5%NaCl溶液中極化曲線圖

Fig.4 Anodic polarization curves of No.2 specimen in 3.5% NaCl solution

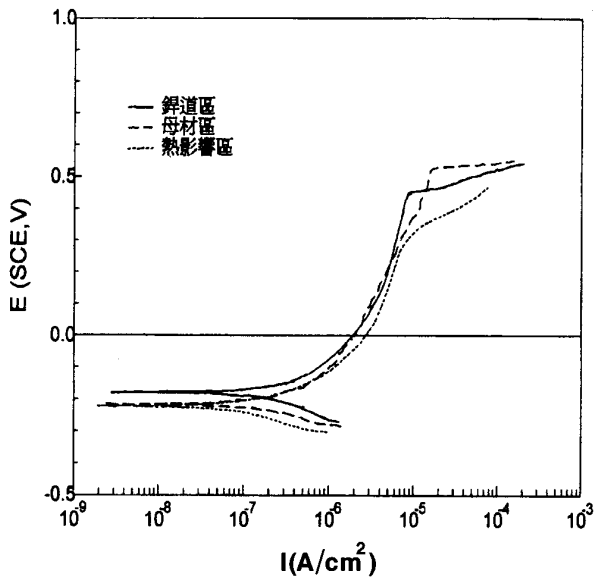


圖5 低入熱量之3號試片於3.5%NaCl溶液中極化曲線圖

Fig.5. Anodic polarization curves of No.3 specimen in 3.5% NaCl solution

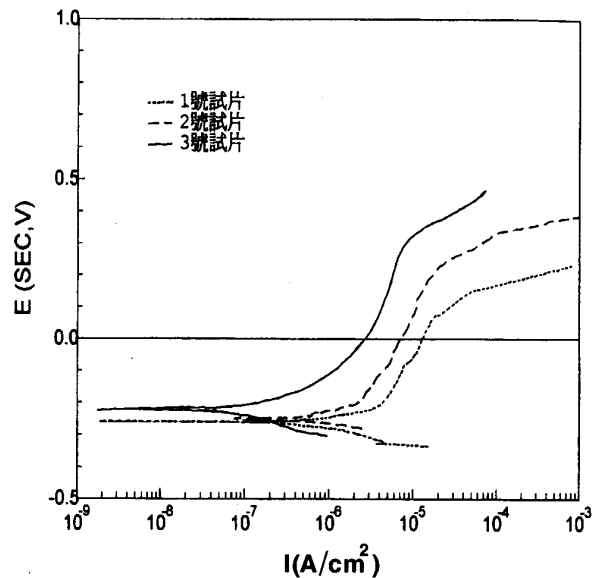


圖6 各試片熱影響區在3.5%NaCl溶液中極化曲線圖

Fig.6 Anodic polarization curves of HAZ of various specimen in 3.5% NaCl solution

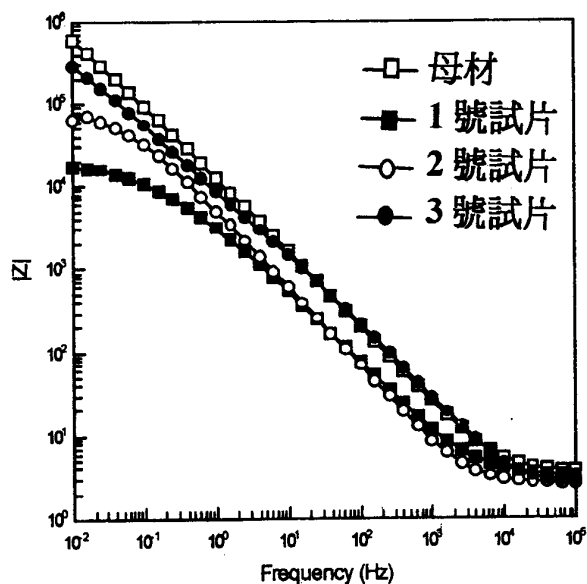


圖7 各試片熱影響區、母材於3.5%NaCl溶液浸漬1小時之BODE圖

Fig.7 Bode plots of HAZ in 3.5% NaCl solution after 1 hour

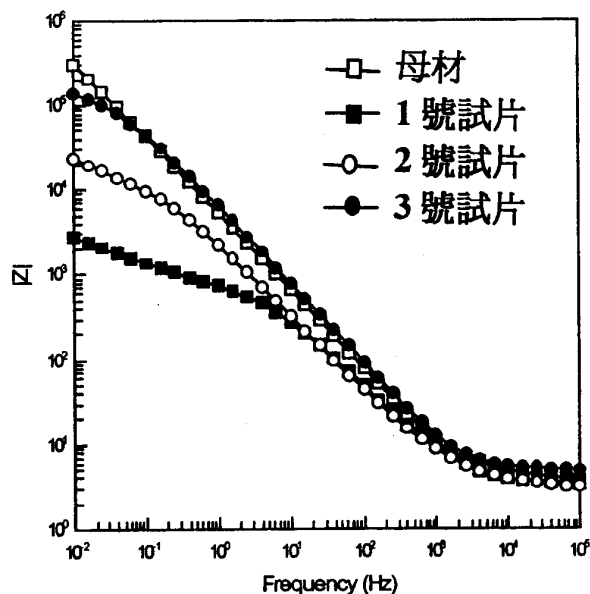


圖8 各試片熱影響區、母材於3.5%NaCl溶液浸漬768小時之BODE圖

Fig.8 Bode plots of HAZ in 3.5% NaCl solution after 768 hour