

# 沃斯田不銹鋼之晶粒間腐蝕

吳 建 國

大同工學院材料工程學系副教授

## 一、前言：

約在五十年前就已經知道不銹鋼及其相關的鐵—鎳—鉻合金，容易受到一種不可疏忽的腐蝕性攻擊，即所謂的晶粒間腐蝕。那時候，Bain (1) 曾說：沃斯田不銹鋼少數缺點之一，乃是該種金屬暴露在 550 ~ 850 °C 適度的高溫中後，通常發現有導致晶粒間腐蝕的特性。此種特色對不銹鋼來講是巨大的技術與經濟沖擊，蓋不銹鋼之應用，通常須要優良而耐蝕性，而且晶粒間腐蝕對整體的機械及物理性損失也是不容忽視的。

因此各種試驗方法被發展來評估沃斯田不銹鋼之晶粒腐蝕性，其中也包括了 ASTM 標準(2)，本文除將介紹各種晶粒間腐蝕之形式、現象及機構，也將回顧各種試驗方法。

## 二、晶粒間腐蝕的形式與現象：

(一) 沃斯田不銹鋼的敏感化 (Sensitization)：

沃斯田不銹鋼，如 AISI 304 型 (也稱做 18-8 不銹鋼)，在 550 ~ 850 °C 間緩慢冷卻後，暴露在易腐蝕的環境，會造成嚴重的晶粒間破壞。這種現象稱敏感化，實際的意思也就是該金屬易受晶界腐蝕。晶粒間腐蝕發現甚早，早在 50 年前商用不銹鋼推出後馬上就發現，從那時候開始後就已經廣泛研究該

種腐蝕現象。雖不銹鋼種類之差異及研究者之多，沃斯田不銹鋼敏感化的晶粒界腐蝕觀察有下列之典型特色：

1. 敏感化發生是徐徐冷卻在 550 ~ 850 °C 範圍。
2. 速冷，即淬火經過該溫度範圍將可免除敏感化不銹鋼，所以把材料截面弄小，將能使材料冷卻速率整體一致。
3. 從高溫淬火後，再加熱到 550 ~ 850 °C 以使敏感化，敏感化之程度是依據其加熱時間、溫度與合金成份而定。
4. 沃斯田合金之敏感化，如含碳量增加時，敏感化也較嚴重。
5. 敏感化沃斯田不銹鋼的特色係碳化鉻 ( $Cr_{23}C_6$ ) 在晶界之存在，存在可能有連續或非連續形態兩種。

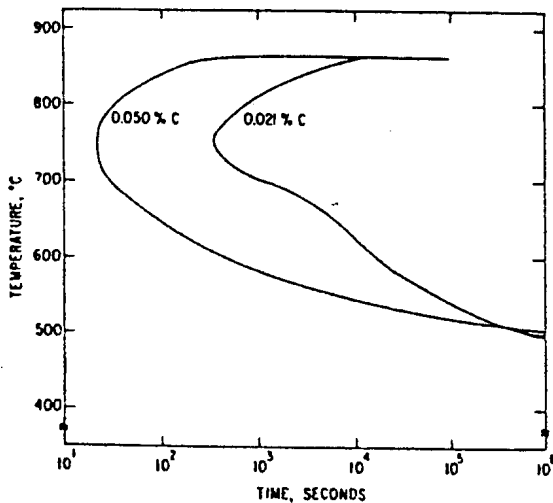
以上五項是敏感化之特色，詳細現象理論將於後解說。

(二) 敏感化沃斯田不銹鋼之現象：  
碳含量、溫度與時間的影響：

碳含量是沃斯田不銹鋼敏感化的最重要決定因素，商用不銹鋼含碳量易超出其溶解度限，所以通常之含有碳化物在其中，不論是這種熱力學平衡上所造成的，抑是而後因熱處理所造成的，時間和溫度兩者均是決定敏感化無情的變數。

Binder (3) 等人是第一個利用時間

、溫度、敏感化曲線 (Time Temperature Sensitivity Curve) 來說明碳含量對熱處理敏感化的影響。圖一顯示碳含量從 0.021 到 0.050 % 的不銹鋼 (18.5 % Cr, 11 % Ni 及 0.05 % N)，縱座標是等溫退火所採用的溫度，而橫座標則是等溫退火的時間，在本熱處理的時間、溫度圖內，曲線之左邊不造成敏感化，而右邊的熱處理則造成敏感化，暴露在沸騰的酸性硫酸銅溶液 ( $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) 七百小時 ( $2.52 \times 10^6$  秒) 以測定其敏感化程度，從圖中顯示出 500 °C 以下及 850 °C 以上，304 型不銹鋼未受敏感化，在 750 °C 時最易遭受敏感化，圖示中僅數分鐘，550 °C 則要數小時，當後面討論機構時才再解釋為何應會有此種現象。



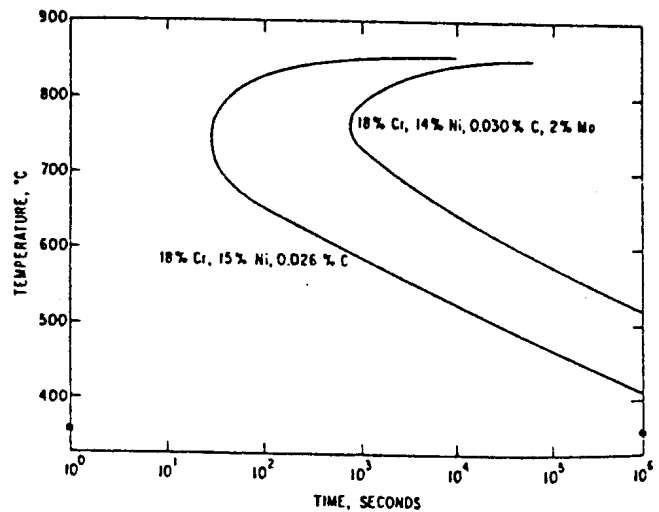
圖一 AISI 304 型不銹鋼含不同的碳量及在酸性硫酸銅液之測試 (3)

#### 合金元素之影響：

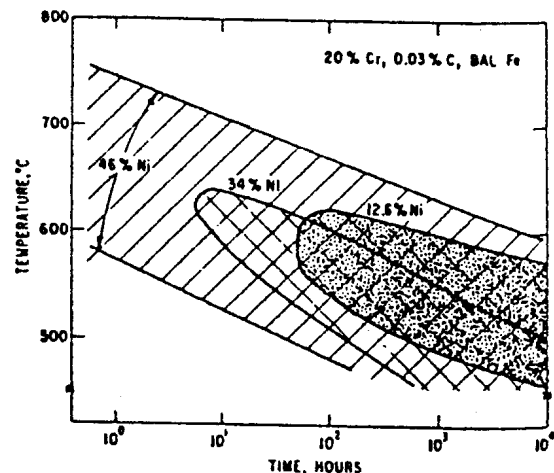
對合金元素的影響、時間、溫度、敏感化曲線圖也能用以表達之。使用該圖之最主要缺點是要經許多樣品及熱處理的冗長而乏味的實

驗及收集資料。

鉬對沃斯田不銹鋼的影響是良好的，可以減少敏感化程度，圖二亦是 Binder (3) 所編集的，鉬在其中的機構提供了抗蝕性外；抗腐蝕性亦增加，該項情形也並非完全無關，因為兩者俱為局部性腐蝕。對鏤來講，增加鏤含量，也增加敏感化趨勢性；Babakov (4) 等人聯合完成鏤含量變化的影響示於圖三。他們發現是因為解釋該沃斯田不銹鋼的碳溶解度因鏤含量增加而增加。

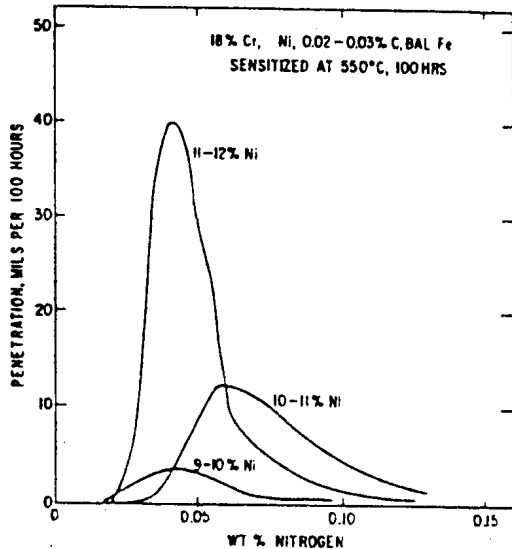


圖二 不銹鋼因含鉬量之不同在酸性硫酸銅液所做的敏感化測試 (3)



圖三 鏤含量對敏感化之影響 (4)

氮之影響更為顯著，Binder 發現 18% Cr，9~12% Ni，0.02~0.03% C 的沃斯田合金加熱於 500°C，一小時後，最劣的晶粒間滲透腐蝕的是含 0.04% N，參見圖四。



圖四 沃斯田合金，含 9~12% Cr，在酸性硫酸銅液測試含氮量對晶粒界滲透腐蝕的影響(3)

註：1000mils = 1 inch

當鎳缺貨時，錳可以考慮當做鎳的代替品，因為他們兩者皆是沃斯田穩定劑。許多型的不銹鋼中仍有 2~10% 的錳，但是錳不能完全取代鎳，因為鎳如加入增加，鉻之溶解度會降低，例如錳合金超過 10%，鉻之溶解度少於 18%，並且有第二相—肥粒鐵相會沈澱出來。最近聞悉清大合金實驗室已完成發展此類合金。

### 三) 穩定性不銹鋼 (Stabilized Stainless Steels) :

多數人相信敏感化的原因乃富鉻碳化物之析出於晶界，相對的晶界附近也造成鉻缺乏區，要緩和此種情勢就要添加某些比鉻更易與碳形

成碳化物的元素，也就是今天我們所稱不銹鋼穩定性 (Stabilized Stainless Steel) 觀念，AISI 321 型與 347 型不銹鋼因此而生，鈦及鈮是兩種最有效的穩定劑，它們通常加入量之碳含量的五到六倍 (重量比)，即與碳相當的摩爾量 (Equimolar Quantities)。

Babokor (4) 敘述添加鈦或鈮入，含鎳 12~40% 鎳之沃斯田合金，這些添加劑的效果會因鎳之含量而減少。而後，Costello (5) 等人也認為少量的硼 (0.0016%) 加入鈮穩定化不銹鋼 (Niobium-Stabilized Stainless Steel) 中會增加對焊接衰退 (Weld-Decay) 的抗阻，焊接衰退的原因也就是因為焊接部位的附近會有敏感化現象。

### (四) 碳化物形態：

敏感化不銹鋼之碳化鉻  $Cr_{23}C_6$  析出於晶界，其種類有異並複雜，碳化物之存在有連續與不連續兩種，組成亦有異且可能達到四分之一的鉻能被其它物所取代，因此有一更較通用的化學式  $M_{23}C_6$  可以說明，其中 M 是鉻及鐵。

縱合 (6-15) 多位研究結果，觀察及結論有關碳化物的形態有下：

1. 碳化物不是連續性膜狀，以典型薄且複雜之樹枝狀較為認同。
2. 碳化物並非完全  $Cr_{23}C_6$ ，而以  $(Fe_{0.2-0.3}, Cr_{0.7-0.8})M_{23}C_6$  表示較宜。
3. 並非所有碳元素以碳化物析出存在，只有二分之一以下的機會，還要看熱處理的溫度、時間而定。

### (五) 機構與模式：

晶粒間腐蝕有三種主要模式被提到

### 1. 鉻缺乏理論 ( Chromium Depletion Theory ) :

(1) 定性模式 ( Qualitative Model ) 。

(2) 定量模式 ( Quantitative Model ) 。

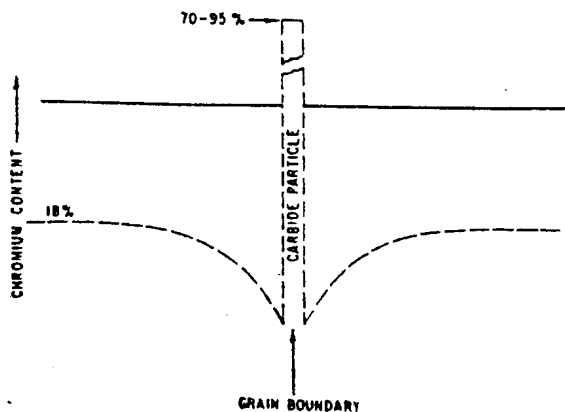
### 2. 貴電位碳化物理論 ( Noble Carbide Theory ) (12,13)

### 3. 偏析理論 ( Segregation Theory )

三種理論中，鉻缺乏理論是最古老並最被接受的理論，Bain (1) 等人是第一個建議該理論，並已經連續採用四十年之久的定性模式，後來更有修訂的定量理論。科技社團們還不太喜歡後兩者之理論，因為它們並不完全適用於敏感化狀況，所以也不再在本文中評敘了。

鉻缺乏理論：

前面已提過，此理論乃 Bain (1) 等人所發展出來，本模式解說當碳化鉻在晶界析出時同時晶界有鉻缺乏區出現，圖五可用以說明之，並根據以下假設。



圖五 晶界之碳化鉻析出而造成鉻之缺耗現象

(1) 要生成有保護及鈍化作用薄膜的不銹鋼，至少要含 12 % Cr 。

(2) 合金體內含有 18 % Cr 時，其碳化物析出可以有高達 95 % Cr，且其周圍的合金母體則有鉻缺乏區 ( 因消耗入  $Cr_{23}C_6$  ) 。

(3) 當熱處理敏感化期間，鉻在晶界從合金母體 ( Matrix ) 體擴散 ( Bulk Diffusion ) 到鉻缺乏區是相當慢，以致難以補充其所消耗掉的鉻。

(4) 假如鉻含量消耗到低於 12 % 時，保護膜不再生成，以致造成該區之優先腐蝕。

Bain 的模式很清楚的指出，當敏感化降低時，必須一要降低碳含量或者增加鉻含量，或者兩者同時進行，且實際與理論相符合。本理論也推測，加入與碳成化合物的元素也減少敏感化；另外熱處理的溫度也很重要，某溫度範圍碳化鉻不會形成，或者鉻能很快擴散到鉻消耗區，敏感化就不能形成。

### 三. 晶粒間腐蝕測試方法：

晶粒間腐蝕測試法至在多本書 ( 18-21 ) 及研討會 ( 22, 23 ) 中以主題討論，ASTM 標準試驗方法也頗多，對使用者來講，實在很難決定要採用那一種方法，因此將各種試驗方法給予一個比較，試驗方法大體來講可以分成兩大類：

(一) 化學試驗法：

1. 65 % 硝酸試驗法 ASTM A 262-C 。

2. 硫酸鐵— 50 %  $H_2SO_4$  試驗法 ASTM A 262-B 。

3. 硫酸銅— 硫酸試驗法。

4. 氟酸— 硝酸試驗法。 ASTM A 262-D 。

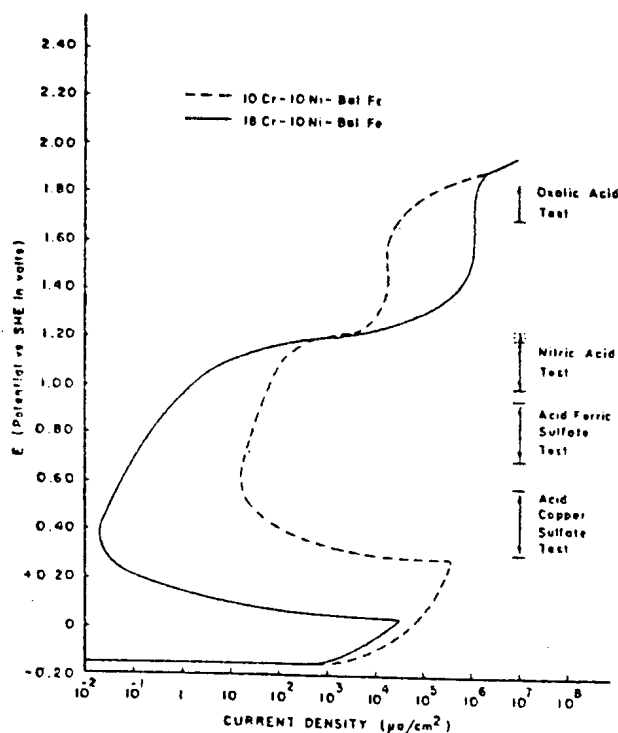
表一 綜合晶粒間腐蝕測試法

名稱	使用溶液	試驗步驟	定量測試	電位V,SHE	選擇之溶解
1. 硝酸法	65wt% HNO <sub>3</sub>	五次48小時沸騰溶液浸置，每次溶液換新	五次試驗 單位面積 重量損失	+ 0.99~ + 1.20V	1. 耗銘區 2. σ相 3. Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
2. 酸性硫酸鐵法 (Streicher法)	50wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 25g / 1 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	120小時之浸漬沸騰液	單位面積之 重量損失	+ 0.7~ 0.9V	1. 耗銘區 2. σ相
3. 酸性硫酸銅試驗法	16wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100g / 1 CuSO <sub>4</sub> (+ 金屬銅)	72小時之浸置沸騰液	1. 彎曲樣片 2. 電阻改變 3. 抗張力改變	0.30~ 0.58V	耗銘區
4. 硝酸氟酸法	10% HNO <sub>3</sub> + 3% HF	70°C液浸置4小時	比較經退火 與試樣之重 量損失	304型腐 蝕電位+ 0.14~ 0.54V	1. 耗銘區 2. 非σ相 3. 含鉬鋼
5. 草酸浸漬法	100g H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O + 900 ml H <sub>2</sub> O	在1A/cm <sup>2</sup> 陽極浸漬1.5分鐘	放大250倍 或500倍以 勘察表面形 狀	+ 1.7~ 2.00V或 更高	各種碳化 物
6. 陽極極化法	2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	從腐蝕電位往 上以10mv/ min增加電位 ，-0.2V~ + 1.2V	極化圖判斷	304型之 腐蝕電位 -0.1~ 0.2V	耗銘區
7. 恒電位浸蝕法	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 及各種添加劑	定電位	金相觀測	各種溶液 不同電位	耗銘區
8. 電位動力反應法	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01N KCNS	從鈍態電位到 靜止電位	積分活化尖 峰	—	耗銘區
9. 掃描參考電化學法	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1N KCNS	掃描試片表面	電位改變	—	耗銘區

(二)電化學試驗法：

1. 10 % 草酸試驗法 ASTM A262-A。
2. 陽極極化試驗法 ( Anodic Polarization Tests )
3. 恒電位浸蝕法 ( Potentiostatic Controlled Potential Etching Methods )
4. 電化學電位動力反應技術 ( Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Technigue )
5. 掃描參考電化學基礎 ( Scanning Reference Electrochemical Technigue )

圖六為兩種不銹鋼在還原性酸的極化曲線圖，18 % Cr之合金為304型不銹鋼，含鉻量較多，10 % Cr者含鉻較少，可相當於表示高鉻合金之鉻消耗區成份，不同化學品試驗讀出不同電位；也因而有不



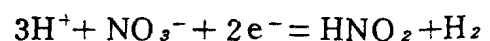
圖六 敏感化不銹鋼在不同電位之化學試驗法以理解母體與晶粒間之溶解動力

同均勻腐蝕速率 ( $i_{matrix}$ )，與不同晶粒間腐蝕速率 ( $i_{deplete}$ )。晶界之實際成份，此處使用10% Cr為合理假設、合金組成、試液濃度、試液溫度、特定陰離子、陽離子等對晶粒間腐蝕的影響，所有影響應各別表示，但圖六是一個電化學觀念例子的理解，常用試驗法亦列於表一，它的使用、解釋及價值緊接著討論。

硝酸試驗 ( Huey 試驗 )：

硝酸試驗在美國使用普遍，且有ASTM標準A262-68說明測定晶粒間腐蝕，本法最初是Huey ( 24 ) 所創用，所以又稱Huey試驗法。簡單來說，該法是以已知重量且有20 ~ 30cm<sup>2</sup>表面積的試樣浸入600ml的沸騰65 wt % HNO<sub>3</sub>溶液，容器採用附有回流凝結器 ( Reflux Condenser ) 的一升燒瓶，48小時的浸置後取出再稱重量及更新溶液，如能反覆五週期48小時的試驗，每次及五次平均的腐蝕速率可以測定。ASTM標準並未告訴我們如何運用已知的定量數據來判斷晶粒間腐蝕的傾向性若何，Streicher ( 25 ) 認為每次腐蝕的速率繼續增加者，則有該患。Fontana及Greene ( 26 ) 建議304型不銹鋼之腐蝕速率低於18 mpy者未受該患，但304 L型敏感化於1250°F，1小時後腐蝕速率是24 mpy。

本試驗法腐蝕機構似乎有兩種影響可能，即氧化還原反應同時發生在該浸置時：



Streicher同時報告中指出，退火沃斯田不銹鋼在硝酸法試驗時

的腐蝕電位較高是+ 1.00 到 + 1.20 V，從圖六中可以看出，上端電位，腐蝕速率亦快。晶粒間腐蝕導致晶粒之損害與移動，而形成大量重量損失。另一種解釋法說晶粒之鉻溶解後以  $\text{Cr}^{6+}$  形式，以不銹鋼之電位因它的強氧化態而更趨正值。同時碳化物也會被溶解掉而增加  $\text{Cr}^{6+}$  之濃度，假如在硝酸試驗時，每 48 小時不更換溶液，因  $\text{Cr}^{6+}$  濃度之累積而腐蝕速率對退火材料也會因而增加。

含鉬之 316 L 型，Hastelloy -C 型在硝酸法試驗時腐蝕速率很高，即使免受晶粒間腐蝕也是相當驚人。含鉬合金形成之  $\sigma$  相可能由顯微鏡測出，該項溶解速度之快，可能加速生成  $\text{Cr}^{6+}$ ，更而加速腐蝕，以顯微鏡下的  $\sigma$  相，也可能在 321，347 型不銹鋼中出現，在本試驗法中受到晶體間腐蝕。

總之，本試驗法因三種因素造成晶粒間腐蝕的嚴重現象，三種因素有鉻消耗、碳化鉻存在及  $\sigma$  相。本法條適合於使用合金於硝酸或其它強氧化性液中時先行試之，另則可以考核其熱處理及碳化物等組成是否合宜。因為本法最後是求得重量損失數據，可供做標準試樣之比較。

酸性硫酸鐵試驗：

ASTM A262-C 是用酸性硫酸鐵法測試晶粒間腐蝕性，及 ASTM G28-71 是供做高鎳合金測試用。本法是一周期包括 120 小時的浸置在 50wt %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及 25 g/升試劑級的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液，試驗表面積約 5 ~ 20  $\text{cm}^2$ ，

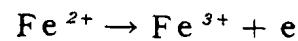
600 ml 試液倒入有 Allihn 凝結器的 Erlenmeyer 燒瓶中，試樣使用前先秤量，試驗完後再秤量。

ASTM 試驗法並未告訴如何判斷晶粒間腐蝕是否發生，所以 Streicher (27, 28) 又發展一比例法來報告該結果。

$$\frac{\text{試樣重量損失 (g/公寸}^2\text{)}}{\text{退火試樣重量損失 (g/公寸}^2\text{)}}$$

假如比例值高於 1.5 ~ 2.0，表示其已受到晶粒間腐蝕。假如試驗是慣例的工作，可採用最高值之退火試樣重量損失，304 型材料當腐蝕速率大於 0.0025 英寸/月時，可考慮是晶粒間腐蝕。

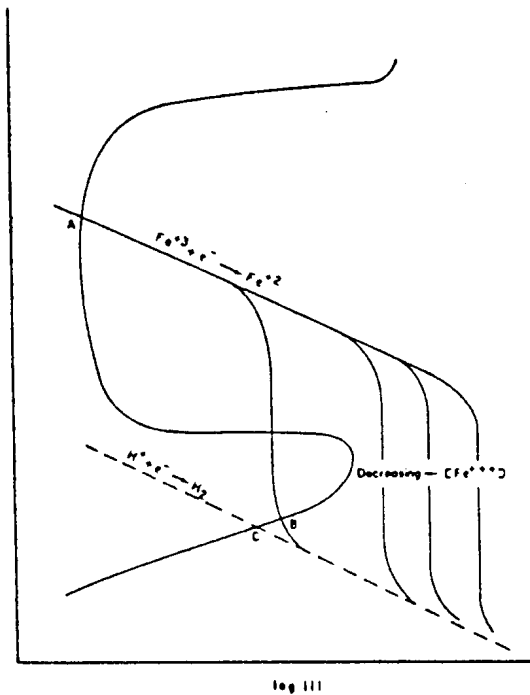
以電化學觀點來看，試驗方法包括浸置試樣到一強酸溶液，還原氧化電位是由下反應而定。



當腐蝕發生後，倒入一些  $\text{Fe}^{2+}$  入溶液，由於  $\text{Fe}^{3+}$  之還原，開始之腐蝕電位相當於溶液之還原氧化電位，+ 0.80 ~ 0.85 V，SHE。易或不易受晶粒間腐蝕的材料重量損失之差是可測出的，尤其受害者之晶粒脫落與損害，本法所使材料之脫離率是使用硝酸法之兩倍，均勻腐蝕速率亦較硝酸法為高，約為 4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  比 12  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。很明顯地，50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 25 g/升  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中，材料不生成保護膜。

當  $\text{Fe}^{3+}$  離子在溶液中有足夠的量時，易受晶粒間腐蝕的電位會維持在 0.80 ~ 0.85 V，SHE 之間。如果  $\text{Fe}^{3+}$  濃度太低時，腐蝕電位能墜落到極化曲線之活化區，整個試樣會活化腐蝕同時放出氫氣。在硝酸試驗法時加  $\text{Cr}^{6+}$  與本法相反，反而驅向於反鈍化區。發生於標準試驗的活化腐蝕影響，試樣之重量損失超過 2 克，溶液顏色將由原先之黃色轉變成無色，假如強敏感

化樣品與退火控制試樣，同時放入相同燒瓶，易晶粒間腐蝕者傾向於活化，而已控制之樣片也活性腐蝕，以致本法試驗無效。圖七用以解釋該活化過程，當 $Fe^{3+}$ 濃度減少，陰極還原曲線橫過陽極曲線之活化「鼻」處，所以腐蝕電位與溶解速率將可由在點C處之 $H^+$ 還原動力決定之。



圖七 因 $Fe^{3+}$ 之消耗，腐蝕電位降低，腐蝕速率增加

三價鐵離子之硫酸鐵選擇性溶解 $\sigma$ 相，與溶解鉻消耗區相若。不像硝酸試驗法，硫酸鐵不能溶解碳化鉻，321及347型的 $\sigma$ 相會。

酸性硫酸銅試驗（Strauss試驗法）

本法起源於蘇聯與歐洲，而後美國人Strauss(29)加以發揚之。本試驗法詳述於ASTM Designation A393-63及A262-68E，將試片浸置於沸騰6wt%  $CuSO_4$  + 16wt%  $H_2SO_4$ ，72小時之久。A262-68法中是以試片用化學伽凡尼（Galvanic）接觸銅碎片，A

393-63法係將試片彎曲後，觀察其破裂性，電阻改變、或抗拉力改變等，如有下列情形將視為晶粒間腐蝕之傾向性，①破裂或罅隙出現，②電阻降低1%以上，③最終抗拉強度降低。

圖六已經顯示在酸性硫酸銅液之腐蝕電位在+0.30~0.58V，SHE，在該電位範圍，非敏感化不銹鋼之腐蝕速率最低， $10^{-1}\mu A/cm^2$ 或更低。換句話說，鉻消耗之材料的腐蝕速率是 $10\mu A/cm^2$ 或更高。嚴重的鉻消耗區含鉻量可能少於7wt%，腐蝕速率更高達 $10^5\mu A/cm^2$ ，以致導向於大量的晶粒間浸蝕與少許的均勻腐蝕。缺耗鉻帶的腐蝕露出的 $1\mu m$ 厚度被溶解帶，就好像磚牆間的膠泥被剝掉一樣。膠泥如脫落，磚形就可暴露出來，敏感化材料在試驗後，有少許重量改變，其可能不足以判斷材料性質，但電阻與抗拉強度可改變較多，試驗後往往外表看不出，可以再彎曲後看看比較。

硝酸—氟酸法：

依據ASTM Designation

A262-64T Practice D的硝酸—氟酸法，溶液採用10%  $HNO_3$  - 3%  $HF$ ，70°C，以二小時為一週期，共需二週期，每次需更換新溶液使用。試樣採用二來源，一為所要試者，一為實驗室退火試樣且經草酸試驗法顯示階梯狀結構者。假兩者試驗後重量損失之比例大於1.5者，是有受晶粒間腐蝕之傾向者。

圖六示沃斯田不銹鋼腐蝕電位在+0.14~0.54V，SHE，高鉻合金可能在此活化腐蝕，如此母體維持鈍態時，晶界腐蝕激裂，因此



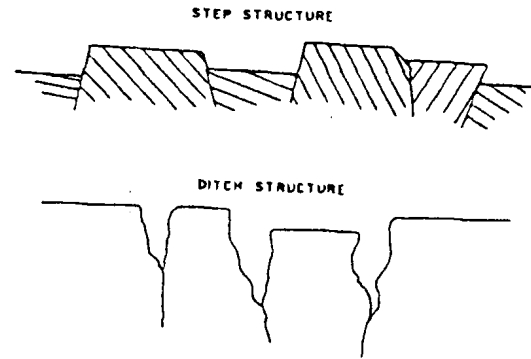
無良好行為之還原氧化系統電位之設定，每次加熱後腐蝕電位與速率會增加。

HNO<sub>3</sub> - HF通常使用於需要快速知曉結果時，可查覺是否有碳化鉻之析出而有鉻缺乏區，ASTM Designation A262-68 建議本法僅適用於含鉬不銹鋼，如 316，316 L 沃斯田不銹鋼。

草酸試驗法：

本法係由 Streicher(30) 發展出來的使用電解浸漬法以絕對的將未敏感化材料分辨出來。假如試樣能通過本試驗，該材料即可接受，但如在本法中失敗，則須再經過其它試驗法。草酸試驗法包括了用 100 g 的 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 混 900ml 蒸餾水以 1 A/cm<sup>2</sup> 高電流來電解浸漬研磨經 3 / 0 砂紙（或更細）之試樣，溫度是室溫，時間經過 1.5 分鐘，整個步驟是根據 ASTM Designation: A262-68 Practice A。然後再將浸漬後試樣以 250 X 或 500 X 下觀察其表面結構是階梯狀、溝狀或雙重俱有。雙重或階梯狀表面結構表示該材質可接受，如出現溝狀結構，進一步的試驗需要再做以確定其之晶粒間腐蝕性。

草酸試驗法電位操作範圍在 + 2.00 V，SHE 以上，碳化物在晶界析出會被發現，在高電位時碳化鉻之溶解速率至少要比母體快十倍。因此有溝狀結構出現，梯狀結構乃由於不同結晶方向的不同母體有不同溶解速率。雙重結構是由於碳化鉻之存在但非連續環繞著晶粒，梯狀與溝狀之結構圖均在圖八中示出，任何碳化鉻析出於晶界可用本法試出，良好的材料很快就能測出，但仍不能測出 σ 相。

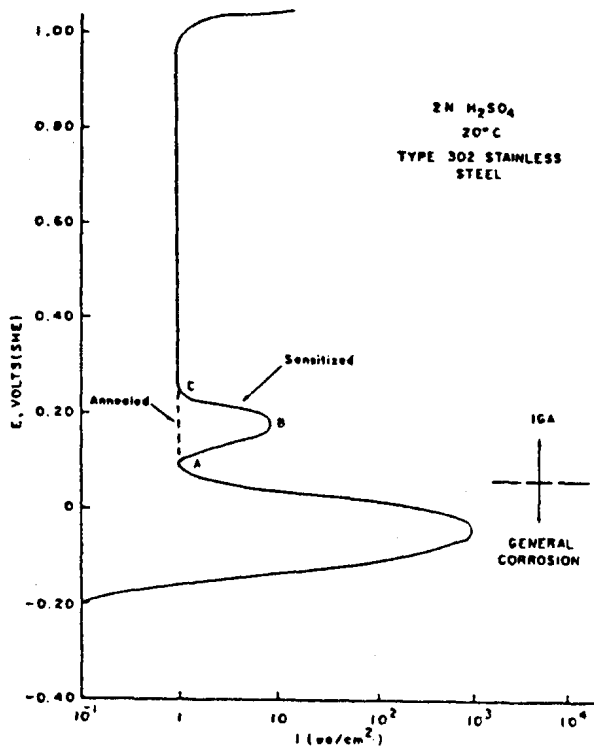


圖八 截面圖所示之梯狀與溝狀結構

陽極極化試驗法：

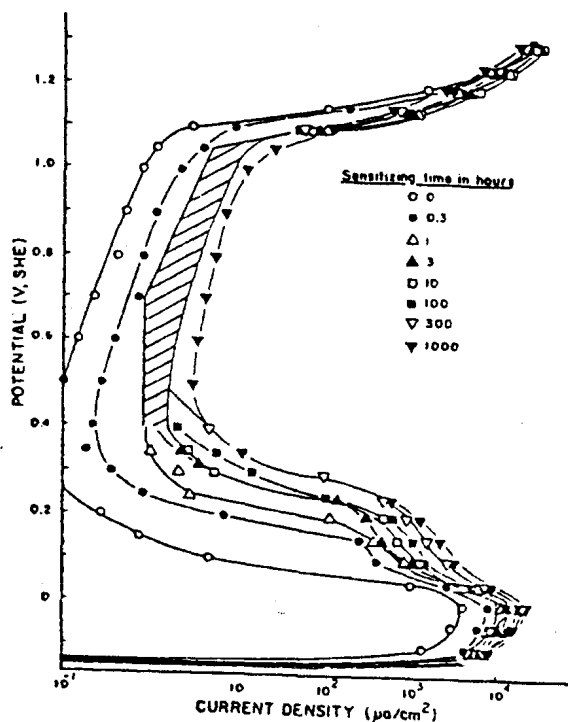
因為腐蝕過程之電化學性質可用來合理地測試晶粒間腐蝕。以恒電位法（31）測試某指定電位的電流密度可供參考決定是否受晶粒間腐蝕，例如 18-8 不銹鋼，如有敏感化之處理，經 24 小時 650 °C 後，浸置於 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的陽極極化曲線在 + 0.14 ~ 0.24 V，SHE 又有一第二活化尖峰活化電流出現，而在退火材料與添加鉬之不銹鋼中沒有發現本現象（圖九）。圖六中顯示在以電位時，鉻消耗區是活性腐蝕而母體為鈍性。在陽極極化圖試驗時，活化尖峰電流之形狀與大小可換算成敏感化程度。

18 Cr, 9 Ni, 0.05 % C 不銹鋼熱處理於 650 °C 時間不同在 90 °C 之 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液之電位、鈍態電流密度之不同，示於圖十，其鈍態電流之每點穩定態電流記錄有的甚至定時到 24 小時。高電流者為敏感化嚴重者，低電流者係退火材料，以定電位法設於 + 0.300 V，SHE 時，可分辨不同敏感化之合金，但設定時間短就無法有效。



圖九 陽極極化曲線圖，退火與敏  
感化材料在 2N  $H_2SO_4$  溶  
液 (31)

註：IGA—晶粒間腐蝕



圖十 304 不銹鋼敏感化時間對陽極  
極化曲線之影響，2N  $H_2SO_4$

恒電位浸蝕法：

Grooch (33) 發展一種固定電  
位浸蝕法來分析敏感化程度，Fr-  
ance 及 Greene(34) 運用恒電位一  
金相觀測技術來預測 18-10 沃斯田  
不銹鋼在硫酸中之使用情形，將試  
驗固定於某電位溫度及濃度一段時  
間後觀測晶粒間腐蝕之金相圖。

電化學電位動力反應技術：

草酸法對定量分析並不佳，僅  
能藉顯微鏡觀測表面形狀，其它方  
法費時較多，約 120 ~ 240 小時左  
右，Clark(35) 因此發展電化學電  
位動力反應技術，本法之試樣極化  
曲線圖係由鈍態區 (+20 mV SCE  
) 以 6v/小時掃描到腐蝕電位，  
電解液係 1N  $H_2SO_4$  + 0.01N  
KCNS，將整個活化尖峰積分起來  
可做為評估敏感化程度。

掃描參考電化學技術 (SRET)：

Vyas 及 Issaes(36) 發展了另  
外一種迅速電化學方法來分析敏感  
化，且為非破壞試驗法，試液採用  
1N  $H_2SO_4$  + 0.1N KCNS，參考  
電極掃描試片表面，電位之記錄於  
X - Y 記錄器上，可用以判斷試片  
表面局部區域之腐蝕情形。

四、結論：

本文回顧各種沃斯田不銹鋼之晶  
粒間腐蝕，敏感化機構以鉻缺耗模式  
最受重視，晶粒間腐蝕測試法也一一  
介紹，新發展的電化學方法也在文中  
提到，科技儀器技術之發展對未來研  
究更為有利瞭解晶粒間腐蝕現象。

參考文獻

1. E. C. Bain, R.H. Aborn,  
and J.B. Rutherford, Trans.  
Am. Soc. Steel Treating 21,  
481 (1933).

2. ASTM. A-262-75 and A-708-75.
3. W. O. Binder, C. M. Brown, and R. Franks, ASM Trans. Quart. 41, 1301 (1949).
4. A.A. Babakov, Yu. V. Zakharov, F.L. Levin, and A.I. Golovin, Zashita Metallov. 5,332 (1969).
5. T.M. Costello, K.E. Pinnow, and A. Moskowitz, Materials Protection 1969 (November), P. 15.
6. R. J. Bendure, L.C. Ikenberry, and J.H. Waxweiler, Trans. TMS AIME 221, 1032 (1961).
7. E.F. Koch and K.T. Aust, Acta Met. 5,405 (1967).
8. K.T. Aust, E.F. Koch, C.S. Tedmon, Jr., and D.A. Vermilyea, Met. Trans. 1,2340 (1970).
9. E.M. Mahla and N.A. Nielsen, ASM Trans. Quart. 43,290 (1951).
10. H. Hatwell, Third Coll. de Met. Corrosion, P. 185(1960).
11. R.O. Steiner and P.S. Trozzo, Met. Prog. 71,108 (1957).
12. R. Stickler and A. Vinckier, ASM Trans. Quart. 54,362 (1961).
13. R. Stickler and A. Vinckier, Corrosion Sci. 3,1 (1963).
14. R.N. Younger, R.G. Baker, and R. Littlewood, Corrosion Sci. 2,157 (1962).
15. K.T. Aust, J.S. Armijo, and J.H. Westbrook, ASM Trans. Quart. 59,544 (1966).
16. K.T. Aust, Trans. TMS AIME 245,2117 (1969).
17. K.T. Aust, J.S. Armijo, E.F. Koch, and J. H. Westbrook, ASM Trans. Quart. 61,270 (1968).
18. I.A. Levin, ed., Intercrystalline Corrosion and Corrosion of Metals Under Stress, State Scientific Technical Press for Machine Building Literature, Moscow (1960) (Translation available from Consultants Bureau, New York)
19. L. Colombier and J. Hochmann, Stainless and Heat-Resisting Steels, St. Martin's Press, New York (1965), P.168.
20. G.L. Shvarty and M.M. Kristal, Corrosion of Chemical Apparatus, State Scientific Technical Press for Machine Construction Literature, Moscow (1958) (Translation available from Consultants Bureau, New York).
21. F.B. Pickering, ed., The Metallurgical Evolution of Stainless Steels, American Society for metals, Ohio (1979).
22. ASTM Special Technical Publication No. 93, Symposium on Evaluation Tests for stainless Steels (1950).
23. ASTM Special Technical Publication, No.369, Advances in the Technology of Stainless Steels and

- Related Alloys (1965).
24. W.R. Huey, Trans. Am. Soc. Steel Treating 18,1126 (1930).
  25. M.S. Streicher, J. Electrochem. Soc. 106,161 (1959).
  26. M.G. Fontana and N.D. Greene, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York (1967), P. 142.
  27. M.A. Streicher, Corrosion 20,57(t)-72(t)(1964).
  28. M.A. Streicher, ASTM Bulletin No.229, P.77-86(1958).
  29. ASTM Designation: A393-63, Recommended Practice for Conducting Acidified Copper Sulfate Test for Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel.
  30. M.A. Streicher, ASTM Bulletin No. 188, pp.35-38 (1953).
  31. L. Clerbois, F. Clerbois, and J. Massart, Electrochem. Acta 1,70 (1959).
  32. K. Osozawa, K. Bohnenkamp, and H. J. Engel, Corrosion Science 6,421 (1966).
  33. T.G. Gooch and D.C. Willingham, Weld decay in Austenitic Stainless Steels, Weld. Inst., Cambridge, 1975.
  34. W.D. France and N.D. Greene, Corrosion Sci. 8,9 (1968).
  35. W. I. Clark, V.M. Remero and J.C. Dank NACE Corr. Conf. Paper No.180, San Francisco, Calif. March 1977.
  36. B. Vyas and M. S. Isaacs, From Intergranular Corrosion of Stainless Steels., ASTM

STP 656, R.F. Steigerwald, Ed., ASTM, 1978, pp 133-145.