

不銹鋼的沿晶腐蝕和應力腐蝕破裂

廖啟民* 論述

一、前言

不銹鋼是工業上廣泛應用的鋼種，與一般碳鋼相比，它具有很好的抗蝕性，然而它並不是真的“不銹”，只是相對而言，較不易腐蝕罷了。不銹鋼也與一般碳鋼一樣，會有孔蝕（Pitting）、間隙腐蝕（Crevice Corrosion）、沿晶腐蝕（Intergranular Corrosion, IGC），以及應力腐蝕破裂（Stress Corrosion Cracking, SCC）等等常見的腐蝕問題發生。由於採用不銹鋼的場合多半是為了倚重它的“不銹”，所以一旦結構中的不銹鋼發生腐蝕破壞時，其後果往往較為嚴重，輕者造成工場停工，財務損失，重者可能造成環境污染，甚至於損及人命。因此吾人應該對不銹鋼的腐蝕性質有所了解，並謀求解決之道，以期能防患未然，讓不銹鋼能充分發揮其最大的功能。

本文謹針對不銹鋼的沿晶腐蝕及應力腐蝕予以介紹。

二、沿晶腐蝕（Intergranular Corrosion, IGC）

2-1 沿晶腐蝕的起因

不銹鋼之所以“不銹”，主要是因為其含有足量的Cr，足以形成具有抗蝕性的保護膜，若Cr的含量太低，則將失去此功能。Osozawa和Engell⁽¹⁾曾以電化學方法探討Cr含量對於不銹鋼之極化行為的影響，圖1即為不同Cr含量之不銹鋼在H₂SO₄水溶液中的極化曲線，顯示出當Cr含量低於12%時，其鈍態電位區（Passive Potential Region）的寬度已明顯減小，且其鈍

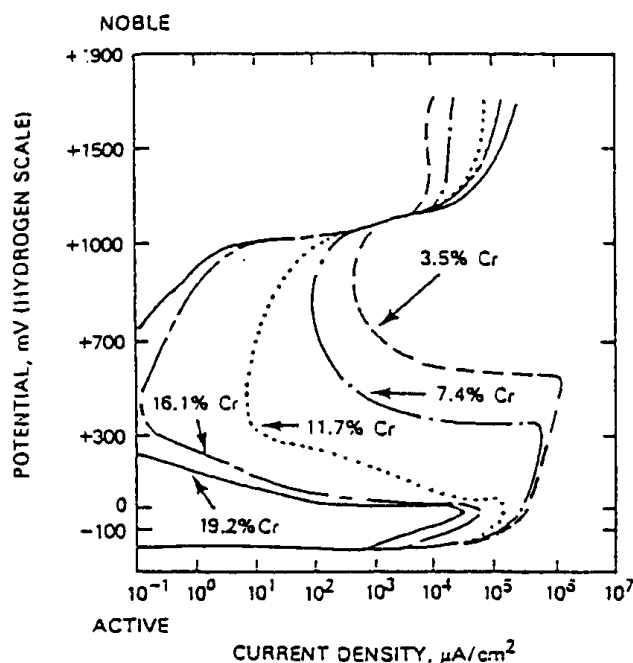


圖1 鉻含量對於Fe-Ni-Cr鋼在90°C，2N H₂SO₄水溶液中的陽極極化行為的影響。鉻含量範圍8.3%~9.8%⁽¹⁾

態電流密度（Passive Current Density）亦明顯提高，此時其抗蝕性已不符所需，因此鉻含量大於12%是不銹鋼保有其抗蝕性的基本條件。

不銹鋼之沿晶腐蝕的機構，目前最被廣為接受的是鉻缺乏理論（Chromium Depleted Theory）⁽²⁾，亦即是敏化（Sensitization）現象的發生。當不銹鋼發生敏化時，晶界上析出富鉻的碳化物（Chromium-rich Carbide）M₂₃C₆（M = Fe_{0.2-0.3}Cr_{0.8-0.7}）（或Cr₂₃C₆），由於每個碳原子將與3或4個鉻原子鍵結，因此若晶粒內的Cr無足量的補充時，位在晶界上之碳化物的周圍即會有Cr缺乏現象，而形成鉻缺乏區（Chromium Depletion Zone），此區域之鉻含量通常低於12

* 中國鋼鐵公司鋼鐵製品研究發展處

%，無法發揮其防蝕功能，因此一旦處於腐蝕性環境下，晶界上之低鉻區域相對於晶粒內之高鉻區域即呈現活性狀態而優先受到侵蝕，乃沿著晶界發生沿晶腐蝕，如圖 2 所示。

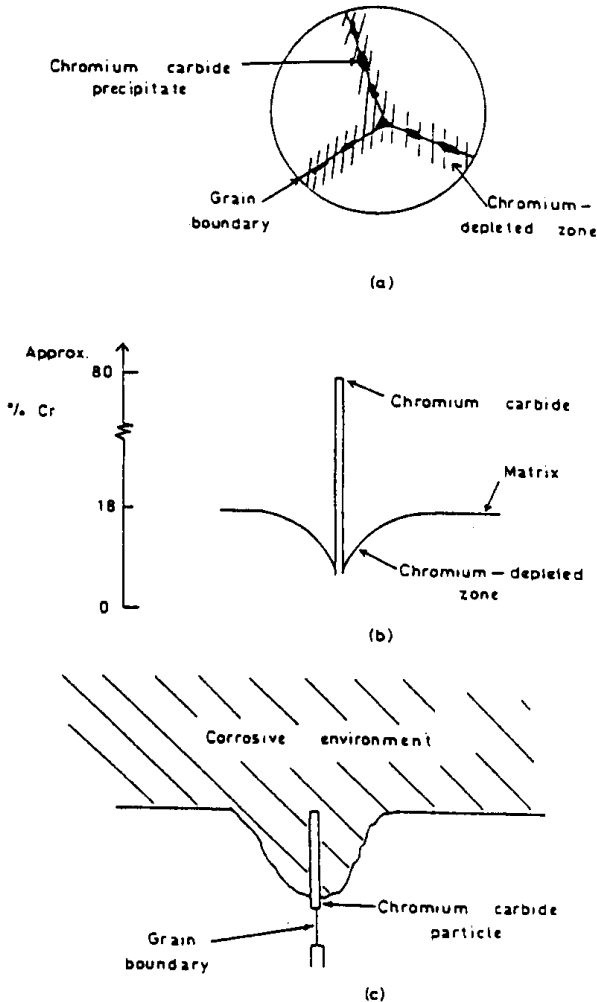


圖 2 敏化發生的示意圖

- (a) 碳化鉻在晶界上析出
- (b) 在碳化鉻附近形成鉻缺乏區
- (c) 在腐蝕環境中，鉻缺乏區優先受侵蝕

2-2 影響沿晶腐蝕的因素

不銹鋼的沿晶腐蝕是因為敏化現象所造成，由此影響敏化的因素即為影響沿晶腐蝕的因素。本文僅針對較為廣泛應用的沃斯田鐵不銹鋼 (Austenitic Stainless Steel) 和肥粒鐵不銹鋼 (Ferritic Stainless Steel) 的沿晶腐蝕影響因素作一探討。

2-2-1 溫度效應

根據文獻顯示，18Cr8Ni不銹鋼（典型的沃斯田鐵不銹鋼），敏化最容易發生的溫度區域有多種說法，Bain等人⁽²⁾認為是550℃～800℃，Cowan和Tedmon⁽³⁾認為是500℃～800℃，而Pande等人⁽⁴⁾則認為是430℃～870℃，不論如何，吾人均應避免沃斯田鐵不銹鋼在400℃～850℃間停留過久，以免敏化之發生，尤其677℃（1250°F）是一般認為Cr₂₃C₆析出最快的溫度。而肥粒鐵不銹鋼之敏化發生溫度一般認為在400℃～700℃之間。圖 3⁽³⁾即為沃斯田鐵不銹鋼及肥粒鐵不銹鋼的時間—溫度—敏化曲線（Time-Temperature-Sensitization Curve, TTS Curve），顯示沃斯田鐵不銹鋼的敏化溫度稍高於肥粒鐵不銹鋼，但肥粒鐵不銹鋼之敏化的發生則比沃斯田鐵不銹鋼快得多。

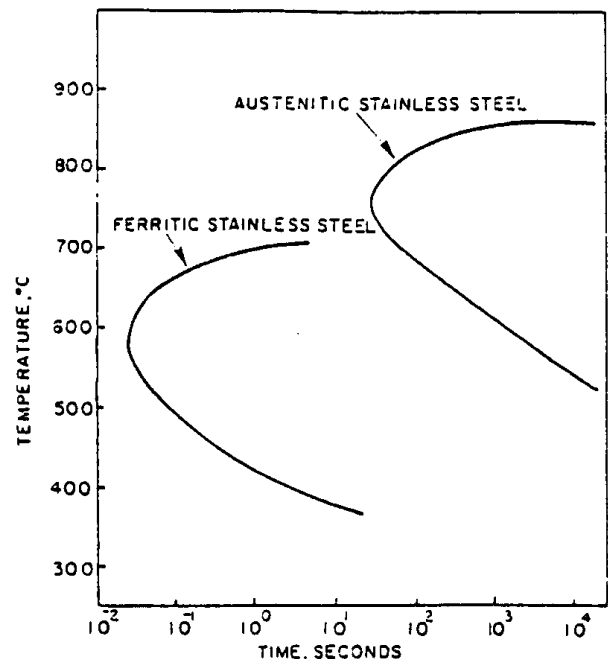


圖 3 沃斯田鐵和肥粒鐵不銹鋼的時間—溫度—敏化 (TTS) 曲線⁽³⁾

2-2-2 合金元素效應

(1) C

碳化物是沿晶腐蝕的起因，因此C是造成不

銹鋼之沿晶腐蝕的最有害元素。圖 4⁽⁵⁾ 為 304 不銹鋼和 304L 不銹鋼（低碳）之 TTS 曲線，明顯指出低碳之 304L 的敏化現象要比較高碳的 304 不銹鋼緩和得多。圖 5⁽⁶⁾ 是 304 不銹鋼在 650°C 加熱 2 小時後，以 Huey Test 評估碳含量對 304 不銹鋼之腐蝕速率的影響，顯示當含碳量 $> 0.03\%$ 時，腐蝕速率即明顯上升，而在極低碳狀況下，腐蝕速率則很低。圖 6⁽⁷⁾ 是碳在 Fe-18%Cr-8%Ni 合金中的溶解度曲線，指出沃斯田鐵在 800°C 以下之溶碳量約為 0.03%，因此若沃斯田鐵不銹鋼的含碳量高於 0.03%，則當其冷卻至溶解度線以下之溫度時即會析出 $Cr_{23}C_6$ ，這也是何以 L 級之低碳不銹鋼（304L、316L）之碳含量規定要小於 0.03% 的原因。此外，亦有學者認為若要完全

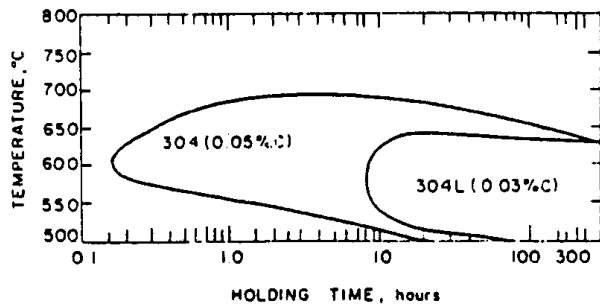


圖 4 304 和 304 L 不銹鋼的 TTS 曲線⁽⁵⁾

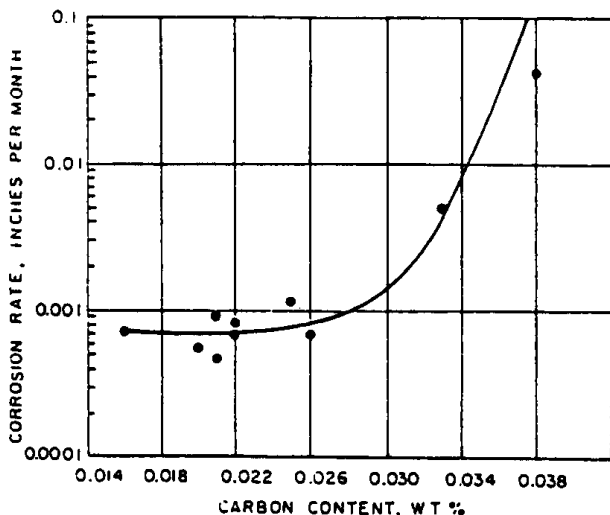


圖 5 經 650°C，2 小時熱處理之 304 不銹鋼，碳含量對其在 Huey Test 中之重量損失的影響⁽⁶⁾

避免不銹鋼的敏化，則碳含量應低於 0.02%⁽⁸⁾。

對肥粒鐵不銹鋼而言，由於其對碳的溶解要比沃斯田鐵低，因此碳含量低於 0.03% 仍無法有效抑制敏化，而需要更低之碳含量才能避免之。

(2)N

文獻資料指出，在 304 不銹鋼中添加 N，會緩和敏化的發生，而使其 TTS 曲線向右移⁽⁹⁾。Briant 等人⁽¹⁰⁾ 及 Mulford 等人⁽¹¹⁾ 認為 N 的添加效應可能藉下述四種機構之一來解釋：(i) 阻礙 $Cr_{23}C_6$ 的凝核或生長 (ii) 改變與 $Cr_{23}C_6$ 維持平衡狀態時 Cr 的活性 (Activity) (iii) 使合金較容易鈍化，因此要使沿晶腐蝕發生所需要的鉻缺乏度要更高 (iv) 抑制淬火時產生麻田散相。Mozhi 等人⁽¹²⁾ 研究 N 的添加對 304 不銹鋼敏化的影響，指出添加 0.16% 的 N 可使敏化的發生受到最大阻礙，他們認為 N 之所以可以阻礙敏化的發生，是因為 N 可使晶界附近的 Cr 濃度升高（圖 7），而使鉻缺乏的程度減低。

(3)Cr/ Ni

基本上，Cr 可增加 C 在沃斯田鐵中的溶解度

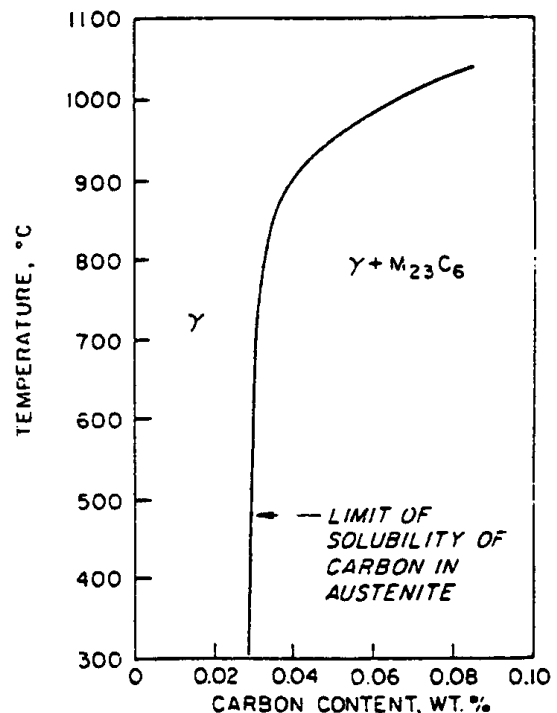


圖 6 碳在 Fe-18%Cr-8%Ni 合金中的溶解度⁽⁷⁾

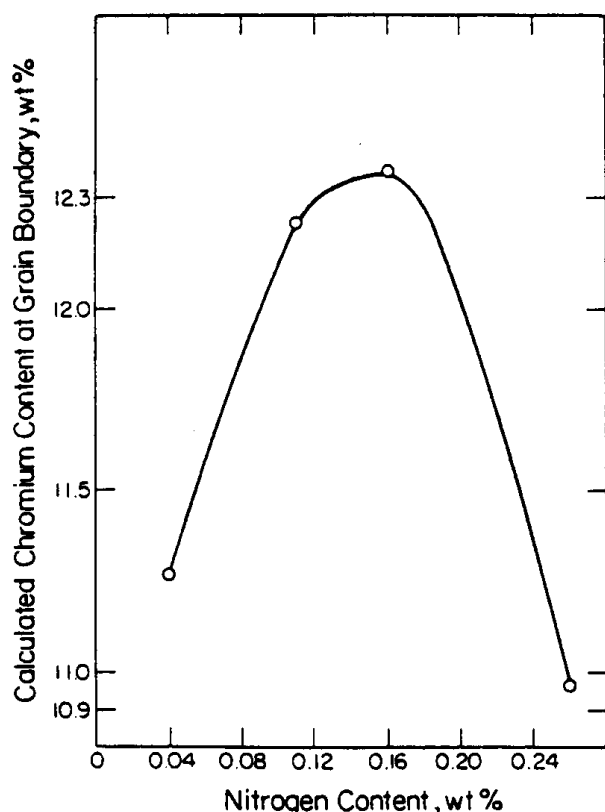


圖 7 在碳化鉻界面上，計算之鉻濃度與碳含量的關係。(600°C) ⁽¹²⁾

，而Ni則會減低之，因此Cr、Ni和C三元素間要有適當的配比才能避免敏化的發生。圖8 ⁽¹³⁾即為避免敏化所需之Cr、Ni和C的含量，顯示當Cr含量增加時，臨界C含量愈高，而Ni含量增高時，臨界C含量愈低。亦即，Ni有促進敏化作用，而Cr則有抑制敏化的效果。

(4)Mo

Binder等人⁽⁸⁾認為沃斯田鐵中添加Mo可有助於抗敏化性質的提升，圖9 ⁽⁹⁾即為添加2% Mo可使沃斯田鐵不銹鋼的TTS曲線向右移。此外Cihal⁽¹⁴⁾認為Mo對於有效鉻含量(Effective Chromium Content) Cr^{eff} ，有促進效果。

(5)Ti/ Nb

Ti和Nb與C的親和力大於Cr與C，因此Ti和Nb的添加，可形成TiC和NbC，因而避免或減少Cr與C的結合，而抑制敏化的發生。添加Ti和Nb的沃斯田鐵不銹鋼分別為321和347不銹鋼，

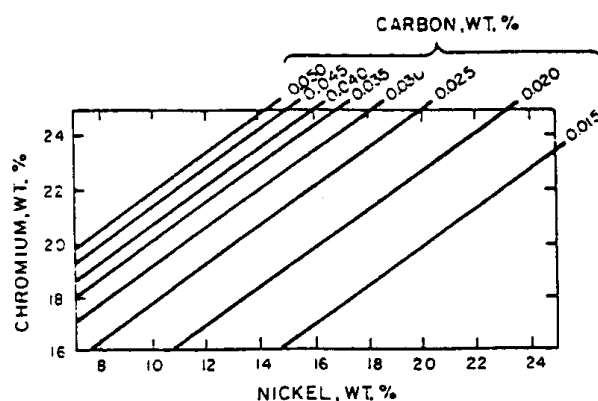


圖 8 不銹鋼經650°C，1小時敏化後在 Strauss Test 中，鉻和鎳含量對於避免沿晶腐蝕所需之碳量的影響 ⁽¹³⁾

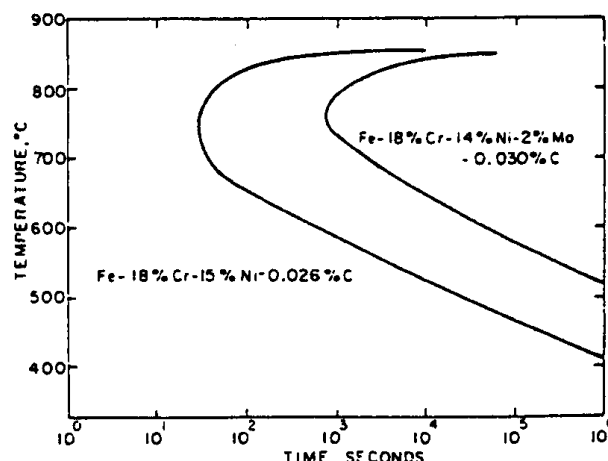


圖 9 鉬含量對於沃斯田鐵不銹鋼在 Strauss Test 中敏化行為的影響 ⁽⁹⁾

此種加入穩定元素Ti、Nb的不銹鋼稱為穩定化不銹鋼 (Stabilized Stainless Steel)

(6)Si

Si可降低不銹鋼的抗敏化性質，尤其是含有Mo時。但是高含量的Si可避免未敏化之不銹鋼受到含有 Cr^{+6} 之 HNO_3 的侵蝕。

(7)B

B對敏化的效應尚無定論，仍需進一步研究。

2-2-3 冷作 (Cold Work)

一般而言，冷作會降低敏化程度，因為變形會提供晶粒內許多碳化物的析出點 (Precipitation Sites)，使碳化物的析出均勻分佈，而不集中

在晶界上。然而Henthorne⁽¹³⁾指出冷作會促進麻田散鐵的生成，而麻田散鐵會優先受侵蝕。此外，冷作亦會促進含Mo之不銹鋼的 σ 相析出在晶界上，因此以冷作來減輕沿晶腐蝕必須特別小心。

2-2-4 晶粒大小

有些證據顯示晶粒大者容易發生沿晶腐蝕^(15,16)因為與小晶粒相比時，大晶粒的單位晶界面積所含的C含量較高，較易形成網狀的碳化物；而小晶粒因為晶界總面積較大，故析出的 Cr_{23}C_6 較不易連續，因此敏化程度較低。

2-3 沿晶腐蝕的避免之道

為了避免不銹鋼發生沿晶腐蝕，吾人可採下述數種方法：

2-3-1 降低含碳量

降低含碳量可減少 Cr_{23}C_6 的析出量，因此IGC的程度即可減輕。對沃斯田鐵不銹鋼而言，C含量最好低於0.03%，而肥粒鐵不銹鋼則最好低至0.01%。

2-3-2 添加穩定化元素

C與Cr的結合使得Cr無法發揮其抗蝕性，若能使C不與Cr結合，則Cr即可使不銹鋼的防蝕特性充分發揮，Ti與Nb的添加即為了發揮此種取代析出的功能。由於Ti及Nb與C的親和力大於Cr，因此添加Ti和Nb的不銹鋼經過適當的穩定化熱處理即可使TiC和NbC優先於 Cr_{23}C_6 析出，因而使基體中有足量的Cr可發揮其防蝕功能。

Ti的分子量為48，Nb為93，C為12，因此理論上若所有的C均完全與Ti或Nb結合成TiC或NbC時，所需之Ti/C和Nb/C比值分別為4和7.9，然而，由於其他元素，如O、N、S等亦會與Ti和Nb結合，因此能與C結合的有效Ti含量， Ti^{eff} ，和有效Nb含量， Nb^{eff} ，便比Ti和Nb的總含量為少。Samans⁽¹⁷⁾即認為 $\text{Ti}^{\text{eff}} = \text{Ti}^{\text{total}} - 0.07$ ； $\text{Nb}^{\text{eff}} = \text{Nb}^{\text{total}} - 0.04$ ，因此在實際的應用中，Ti和Nb的添加量均大於理論值，其中，321不銹鋼之Ti/C ≥ 5 ，Streicher⁽¹⁸⁾更建議Ti/C的理想值是6~8；而347不銹鋼之 $(\text{Nb} + \text{Ta}) / \text{C} = 10$ 。

除了適當的Ti/C和Nb/C比例外，必須讓穩定化不銹鋼的TiC和NbC有足夠量的析出才能發揮其穩定化的作用，因此在大約900°C的穩定化熱處理，使得TiC和NbC充分析出是有必要的。

2-3-3 熱處理

沃斯田不銹鋼敏化現象的消除可以藉著高溫固溶化處理（Solution Treatment）（1040°C~1080°C），將 Cr_{23}C_6 溶解，而後快速冷卻避過 Cr_{23}C_6 容易析出的溫度區域（400°C~850°C），如此可有效抑制沃斯田鐵不銹鋼的敏化。然而，同樣的方法並不能應用於肥粒鐵不銹鋼，否則反而會促進敏化的發生。適當的方法是在高溫（~800°C）加熱或在700~900°C區域中緩冷，使得晶粒中的Cr擴散至 Cr_{23}C_6 附近而補足原先缺乏的Cr。也就是說，對沃斯田鐵不銹鋼而言，熱處理的目的是避免 Cr_{23}C_6 的析出；而對肥粒鐵不銹鋼而言，熱處理的目的不是避免 Cr_{23}C_6 的析出，而是讓晶粒內部的Cr有足夠時間擴散至 Cr_{23}C_6 附近的鉻缺乏區以補足所缺乏的Cr。

沃斯田鐵不銹鋼和肥粒鐵不銹鋼之去敏化（Desensitization）熱處理之所以不同是因為：①C在肥粒鐵中的溶解度遠低於在沃斯田鐵中，而且從肥粒鐵中析出 Cr_{23}C_6 的速率快於從沃斯田鐵中析出（如圖3所示），因此從高溫快速冷卻至室溫仍無法避免肥粒鐵不銹鋼敏化。②Cr在肥粒鐵中的擴散速率比在沃斯田鐵中快，因此肥粒鐵在800°C維持，有助於晶粒中的Cr擴散至晶界附近以補足原先鉻缺乏區所缺少的Cr。事實上，若使沃斯田鐵不銹鋼在敏化溫度區域內保持長久時間，亦會有敏化自癒（Self Heal）現象，然而這是種不切實際的作法。

2-4 敏化程度的評估方法

若能於不銹鋼之使用前評估出其敏化的程度，則有助於防患沿晶腐蝕及沿晶應力腐蝕於未然，可免因為材質的選用不當而造成事後的腐蝕破壞。因此不銹鋼之敏化程度的評估是有必要的，底下即介紹幾種評估方法，將其區分為兩大類：

一為酸液試驗 (Acid Test)，一為電化學試驗。

2-4-1 酸液試驗 (Acid Test)⁽¹⁸⁾

酸液試驗的各種方法是ASTM用以評估沃斯田鐵不銹鋼敏化的標準，然而肥粒鐵不銹鋼亦可應用此些方法來評估，這些方法包括有：①Oxalic Acid Etch Test ②Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test ③Nitric Acid Test ④Nitric-Hydrofluoric Acid Test ⑤Copper-Copper Sulfate-Sulfuric Acid Test。其中Oxalic Acid Etch Test是基本的評估方法，各種沃斯田鐵不銹鋼若能通過此方法的標準，則毋須再接受其他四種熱酸試驗 (Hot Acid Test)，否則即需要根據各種材質而分別進行特定的熱酸試驗。Oxalic Acid Etch Test 是以10%草酸為電解質，電流密度為 $1A/cm^2$ ，對試片進行電解浸蝕，而後以250X或500X光學顯微鏡觀察浸蝕表面，將表面形態分為：①Setp Structure ②Dual Structure ③Ditch Structure ④Isolate Ferrite ⑤Interdendritic Ditch ⑥End-Grain Pitting I ⑦End-Grain Pitting II 七種。各種鋼種根據此七種型態分類，若為不合格 (Nonacceptable)，則再進行特定的熱酸試驗。表1即為各種鋼種經Oxalic Acid Etch Test後，必須再進行特定熱酸試驗的不合格浸蝕組織。表2則為Oxalic Acid Etch Test及四種熱酸試驗之試驗條件，評估方式及應用的鋼種一覽表。

2-4-2 電化學試驗 (EPR Test)

EPR Test是Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test的縮寫，其原理是將試片施以一正電位，使其置於鈍態區，而後電位朝反方向掃描，此時通過表面的電量與試片敏化程度有相對關係⁽¹⁹⁾。EPR Test的試驗溶液是0.50M H_2SO_4 + 0.10M KSCN，溫度 $30.0 \pm 1^\circ C$ 。EPR Test可分成三種方式：(i) Single Loop Test (ii) Double Loop Test (iii) Simplified Test。

(1) Single Loop EPR Test (SL-EPR Test)

圖10⁽²⁰⁾為304和304L不銹鋼的SL-EPR Test示意圖，試片表面經過研磨，拋光至 $0.1 \mu m$ 程度後，置於試驗溶液中，溫度 $30.0 \pm 1^\circ C$ ，在其腐蝕電位 (Corrosion Potential, E_{corr}) (約 $-400mV$ v.s.SCE) 下保持2min，而後將電位加至 $+200mV$ v.s.SCE保持2min，之後電位以 $6V/hr$ 之速率下降，直到 E_{corr} 為止。此一再活化 (Reactivation) 過程會使鉻缺乏區之晶界鈍化膜優先破壞，使得電流增大，因此在E-log I曲線 (圖10) 中即有明顯的電流高峰出現。由於電位之掃描速率固定，因此此一loop的面積乃正比於電量Q，Q與鉻缺乏區的總面積有關。Q與晶界面積 (Grain Boundary Area, GBA) 可轉換成單位晶界面積所通過的電量， Pa 。 $Pa = Q / GBA$ ，其中

$$GBA = A_s [5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696X)]^{(21,22)}$$

.....(1)

A_s 是試片之表面積，X為根據ASTM Practice E112⁽²³⁾的晶粒大小編號。此 Pa 值即是用以評估敏化程度的參數，如表3所示，當與Oxalic Acid Etch Test的結果相比較時， $Pa \leq 0.10$ 相當於Step Structure當 $Pa = 0.4 \sim 10.0$ 時相當於Dual Structure，而當 $Pa > 10.0$ 時，相當於Ditch Structure。

(2) Double Loop EPR Test (DL-EPR Test)

此方法是1982年，Akashi等人⁽²³⁾簡化SL-EPR Test而發展的新方法，其試片準備毋須至

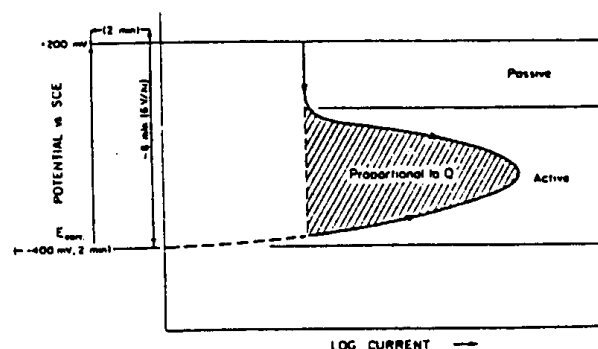


圖10 AISI 304和304L不銹鋼的單迴路 EPR Test (SL-EPR Test) 的示意圖⁽²⁰⁾

表 1 各鋼種經草酸電解浸蝕後浸蝕組織與應配合之特定熱酸試驗之關係

ASTM A262-79

Oxalic Acid Etch Test (Practice A)					
鋼種	試片狀態	浸蝕組織	鋼種	試片狀態	浸蝕組織
304	as-received	ditch	316	as-received	ditch
316	as-received	ditch	317	as-received	ditch
317	as-received	ditch	316 L	as-received	dual
304 L	敏化處理 *	ditch	317 L	as-received	ditch
316 L	敏化處理 *	ditch	316 L	敏化處理 *	dual
317 L	敏化處理 *	ditch	317 L	敏化處理 *	ditch
Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test			Nitric-Hydrofluoric Acid Test		
(Practice B)			(Practice D)		
鋼種	試片狀態	浸蝕組織	鋼種	試片狀態	浸蝕組織
304	as-received	ditch	316	as-received	ditch
304 L	敏化處理 *	end-grain II	317	as-received	ditch
316 L	敏化處理 *	ditch	316 L	敏化處理 *	ditch
317 L	敏化處理 *	ditch	317 L	敏化處理 *	ditch
Nitric Acid Test			Copper-Copper Sulfate-Sulfuric Acid Test		
(Practice C)			(Practice E)		

* 敏化處理：675°C/ 1 hr.

不銹鋼的沿晶腐蝕和應力腐蝕破裂

表 2 酸液試驗的試驗條件及評估方式

試驗名稱	試驗環境	試驗時間	評估方式	可被侵蝕之物體	可實施之鋼種
Oxalic Acid Etch Test (Practice A)	10 wt% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 電流密度：1 A/cm ² 溫度：R.T.	1.5 min	浸蝕組織	不同之碳化物	304, 304 L*, 316, 316 L*, 317, 317 L*, 321*, 347*
Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test (Practice B) (Streicher Test)	50% H_2SO_4 + 2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溫度：沸騰	120 hr	g/m ² ·hr	鉻乏區	304, 304 L*, 316, 316 L*, 317, 317 L*
Nitric Acid Test (Practice C) (Huey Test)	65% HNO_3 溫度：沸騰	5 次 48 hr 每階段均換新溶液	g/m ² ·hr (0.54 g/m ² ·hr)	鉻乏區 σ 相 碳化物	304, 304 L*
Nitric-Hydrofluoric Acid Test (Practice D) (Warren Test)	10% HNO_3 + 3% HF 溫度：70°C	2 次 2 hr	g/m ² ·hr 註：與固溶化試片（未敏化）之比，比值應 < 1.5	含 Mo 不銹鋼之鉻乏區	316, 316 L*, 317, 317 L*
Copper-Copper Sulfate-Sulfuric Acid Test (Practice E)	100 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 100 ml H_2SO_4 + H_2O 至 1000 ml 試片與 Cu 充分接觸	24 hr	彎曲後之外觀	鉻乏區	304, 304 L*, 316, 316 L*, 317, 317 L*, 321*, 347*

*：應施以 675°C/1 hr 之敏化處理

0.1 μm 拋光，僅須以 SiC 砂紙研磨至 100-grit 即可。圖 11^(*) 即為 DL-EPR Test 的示意圖。304 和 304L 不銹鋼從 E_{corr} ($\sim 400\text{mV}$ v.s. SCE)，以 6V/hr 的掃描速率朝正電位方向掃描直到 +300mV v.s. SCE，隨即以相同速率反向掃回，在朝正向掃描過程中會有 Anodic Loop，而有一最大電流 I_a ；而反向掃描的 Reactivation Loop 會有最大電流 I_r ， I_r/I_a 比值即是評估敏化程度的參數，此比值愈大則敏化度愈高，反之則敏化程度低。表 3 是三種 EPR Test 與 Oxalic Acid Test 比較關係，當 $I_r/I_a \leq 0.001$ 時相當於

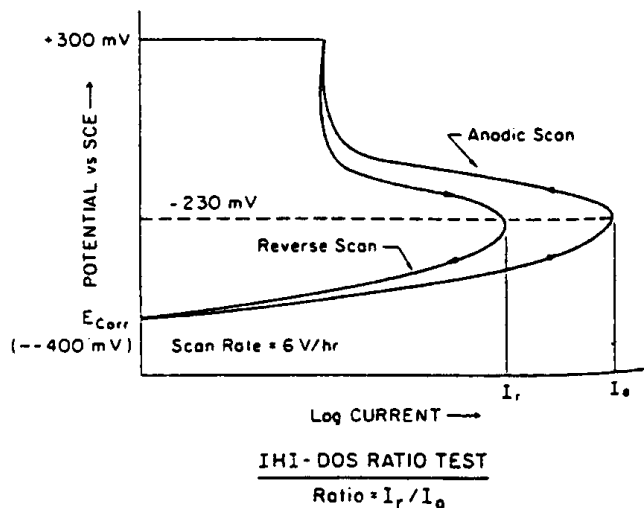


圖 11 雙迴路 EPR Test (DL-EPR Test) 的示意圖
。評估標準為 I_r/I_a ^(*)

表 3 AISI 304和304 L 不銹鋼在 EPR Test 中的評估標準

Oxalic Acid Etch Structure	Equivalent Values in EPR Tests		
	Single Loop (P_a , coulomb/cm ²)	Double Loop ⁽²⁾ ($I_r: I_a$, ratio)	Simplified ⁽²⁾ ($I_r: A_s$, A/cm ²)
Step	$\leq 0.10^{(1)}$	≤ 0.001	$\leq 10^{-5}$
Dual	0.4 to 10.0	0.001 to 0.05	10^{-5} to 0.001
Ditch	> 10.0	> 0.05	> 0.001

Key: I_a —maximum current of anodic loop, I_r —maximum current of reactivation loop,
 A_s —area of specimen (cm²).

(1) With pitting in material having a "step" structure, P_a values may reach 2.0 coulomb/cm².

(2) These values are for materials that have an ASTM grain size of about 3.5.

Step Structure，當 $I_r/I_a = 0.001 \sim 0.05$ 時，相當於 Dual Structure，而當 $I_r/I_a > 0.05$ 則為 Ditch Structure。

(3) Simplified EPR Test (S-EPR Test)

根據 Majidi 和 Streicher 的研究，SL-EPR Test 中的 Q 與 DL-EPR Test 中的 I_r 有正比關係，如圖 12⁽¹⁹⁾ 所示，當掃描速率為 6V/hr 時，其關係為 $Q_{\text{(coulomb)}} = 63_{\text{(sec)}} \times I_r_{\text{(A)}}$ 。因此 I_r 可用以取代 Q 的量測。此外，在 DL-EPR Test 中， I_r/I_a 比值幾乎完全相依於 I_r ，因此若不考慮表面狀況，則幾乎不必進行陽極掃描 (Anodic Scan)。基於上述二理由，乃發展出結合 SL 和 DL Test 且較為簡便的方法—Simplified EPR Test。

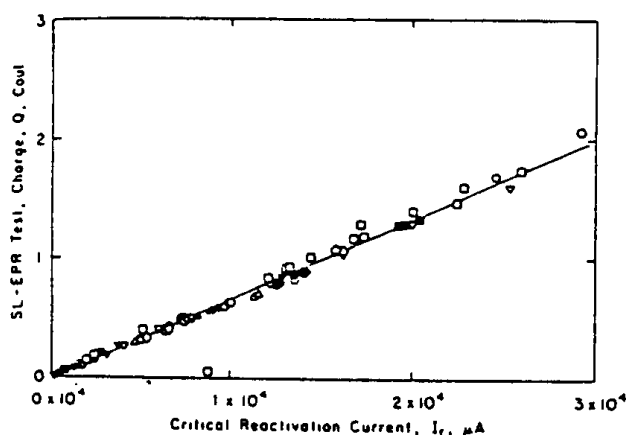


圖 12 不同敏化程度的 AISI 304 和 304 L 不銹鋼之 SL-EPR Test 中的電量 Q 與 DL-EPR Test 中的最大再活化電流 I_r 之間的關係⁽¹⁹⁾

S-EPR Test 的試片亦只需研磨至 100-Grit，而為了得到 $0.1 \mu\text{m}$ ，乃在 -230mV v.s. SCE 處保持 2min。此一電位是 DL Test 之陽極掃描時，最大電流所在的電位 (圖 11)，在此電位下，表面之清潔速率最快。圖 13 即為 S-EPR Test 的示意圖，試片在 E_{corr} ($\sim -400\text{mV}$ v.s. SCE) 保持 2min，而後電位加至 -230mV v.s. SCE 維持 2min，再將電位提高至 $+200\text{V}$ v.s. SCE 保持 2min，接著電位以 6V/hr 之速率下降，直到 E_{corr} 為止。 I_r/A_s (A/cm²) 之值即為敏化程度的評估標準。由表 3 可知 I_r/A_s (A/cm²) 之值 $\leq 10^{-5}$ 時，相當於 Step Structure， $I_r/A_s = 10^{-5} \sim 0.001$ 時，相當於 Dual Structure，而當 $I_r/A_s > 0.001$ 時則為 Ditch Structure。

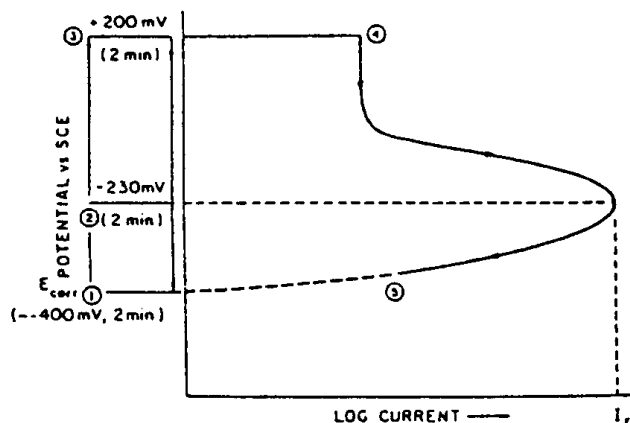


圖 13 AISI 304 和 304 L 不銹鋼的簡化 EPR Test (S-EPR Test) 示意圖

(4)三種方法之比較

表 4 是三種 EPR Test 和 Oxalic Acid Etch Test 之實驗裝置，實驗條件及評估標準的比較關係。三種 EPR Test 均能提供量化的數據，而 Oxalic Acid Etch Test 則只能提供定性資料。

三種 EPR Test 中，以 SL-Test 的實驗裝備

、試片準備、評估標準的計算最為麻煩，且孔蝕會影響其評估數據的正確性，因此此一方法較不可取。相對之下，S-Test 則最為簡便，實驗裝置簡單、試片準備容易，亦不須複雜之計算，且孔蝕亦不影響實驗結果，因此是個值得採用的方法。

表 4 AISI 304 和 304 L 不銹鋼敏化程度之偵測方法—SL-, DL-, S-EPR Test 和草酸電解浸蝕試驗後之組織的比較

Category	Test Method			
	SL-EPR	DL-EPR	S-EPR ⁽¹⁾	Oxalic Acid Etch ⁽¹⁾
Equipment				
A. Electrochemical	Potentiostat and scanner ⁽²⁾ with coulometer	Potentiostat and scanner ⁽²⁾ with current measurement	Potentiostat and scanner ⁽²⁾ with current measurement	EMF with ammeter and rheostat
B. Reference Electrode	Calomel electrode	Calomel electrode	Calomel electrode	Not required
C. Microscope	Required ⁽³⁾	Required ⁽³⁾	Required ⁽³⁾	Required ⁽⁴⁾
D. Solution	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN	10% oxalic acid (source is a dry powder)
E. Source of Heat	Required	Required	Required	Not required
Temperature Control (°C)	30 ± 1	30 ± 1	30 ± 1	Not required
Actual Testing Time	10 min	17 min	12 min	1.5 min
Measurement of Surface Area	Required for calculation of P _a	Not required	Required	Estimate required for control of current density
Assessment Method	Calculation of P _a from Q-value and grain size	Calculation of I _T :I _a (normalized) ⁽⁵⁾	Calculation of I _T /cm ² (normalized) ⁽⁵⁾	Classification of etch structures
Surface Finish	1-μm	100-grit	100-grit	600-grit
Grain Size Measurement	Required for calculation of P _a	In some cases	In some cases	Not required
Pitting	Must be monitored	Not a problem	Not a problem	Not a problem
Detection of Malfunction	Can be complex ⁽⁶⁾	Can be complex ⁽⁶⁾	Can be complex ⁽⁶⁾	Readily detected by absence of etch

Key: SL—single loop, DL—double loop, and S—simplified, EPR tests.

(1) As described in ASTM A 262-Practice A.

(2) Portable, commercial electronic instruments and test cells are available to carry out these tests on plants.

(3) A microscope is required to locate the heat-affected zone (SL, DL, S) to measure the grain size.

(SL; in some cases DL and S) and to assess the EPR etch structure for evidence of pitting (SL).

(4) A microscope is required to classify etch structures and, when desired, to provide a photographic record.

(5) In some cases normalization for grain size is desirable.

(6) Malfunctions of calomel electrode, electronic instrument: masking of test surface by gas bubbles, absence of passivation.

三、應力腐蝕破裂 (Stress Corrosion Cracking, SCC)

應力腐蝕的發生必須同時具備3個條件：①會被應腐蝕侵蝕的材料②會侵蝕該材料的環境③應力（拉伸應力）的存在。下文將介紹一些不銹鋼較容易發生應力腐蝕的環境，影響的因素，以及應力腐蝕的試驗方法。

3-1 氯裂 (Chloride Cracking)

不銹鋼在含有鹵素離子的環境中常會發生SCC，而尤其以在氯化物（chloride）環境中最為常見，因此將氯離子引起的應力腐蝕通稱為氯裂，以區別由其他離子引起的斷裂。一般而言，室溫之下發生氯裂的機會較小，但仍有許多實驗顯示室溫下也會發生。Cl⁻濃度愈高，以及溫度愈高，則氯裂愈易發生，圖14⁽²⁵⁾即是18-10沃斯田鐵不銹鋼在不同溫度下，SCC發生的時間與氯離子濃度的關係，顯示溫度與氯離子濃度愈高，則會促進SCC的發生。此外較高的應力^(26,27)以及敏化的發生^(28,29)均會促進之。

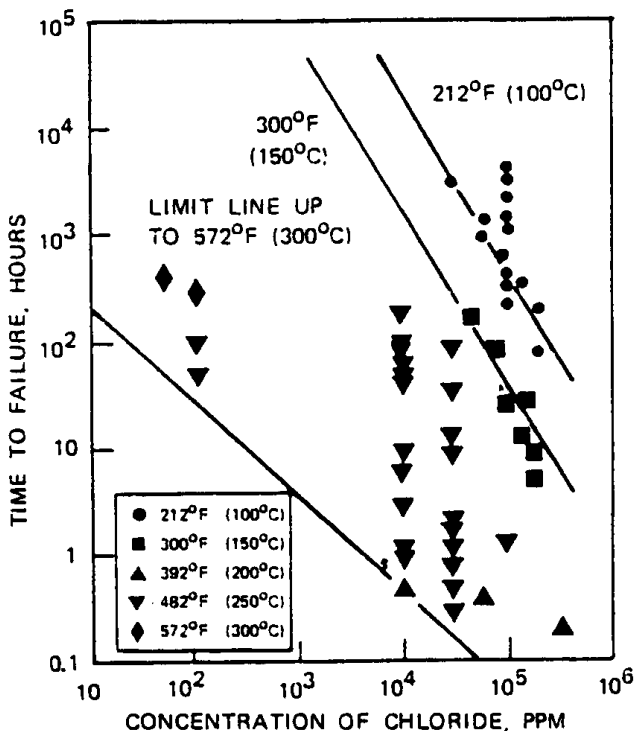


圖14 18%Cr-10%Ni 沃斯田鐵不銹鋼之破斷時間、溶液中氯化物濃度及試驗溫度的關係⁽²⁵⁾

3-1-1 沃斯田鐵不銹鋼的氯裂

沃斯田鐵不銹鋼的顯微組織及合金元素均會影響其氯裂的性質，這些效應將分別敘述如下：

(1)顯微組織：

沃斯田鐵中若有 δ 肥粒鐵存在，則可以提高抗氯裂的性質，因為 δ 肥粒可以阻止裂縫的生長。為了提高抗SCC性質，適量的肥粒鐵是有助益的。冷作可以使部分沃斯田鐵變態為麻田散田，亦有助於提升抗氯裂性質，例如圖15⁽³⁰⁾即為冷作量對321不銹鋼在42%MgCl₂和40%CaCl₂溶液中的SCC行為的影響，隨冷作量的提高，其抗SCC性質亦提升。敏化亦會使沃斯田不銹鋼的抗氯裂性質變差，且可能改變破裂形態而成為沿晶應力腐蝕破裂(Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)。Kowaka和 Kudo⁽¹³⁾研究指出敏化的304不銹鋼在高濃度的MgCl₂環境中（例如45%MgCl₂），其破裂形態為穿晶應力腐蝕破裂(Kransgranular Stress Corrosion Cracking, TGSCC)，而在較低濃度下（例如20%MgCl₂）則為IGSCC。一般均認為沃斯田鐵不銹鋼的氯裂形態為TGSCC，而敏化的試片則可能為IGSCC。此外亦有學者認為氯裂的起始（Initiation）可能與硫化物（Sulfide）的存在有關⁽²⁸⁾。

(2)Ni

圖16⁽³²⁾和圖17⁽³⁴⁾是Ni含量對於含Cr 18

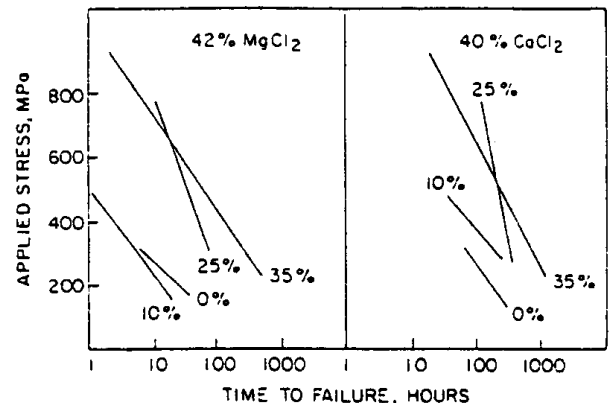


圖15 冷作量（%）對於321不銹鋼在沸騰之MgCl₂和CaCl₂水溶液的破裂敏感度的效應⁽³⁰⁾

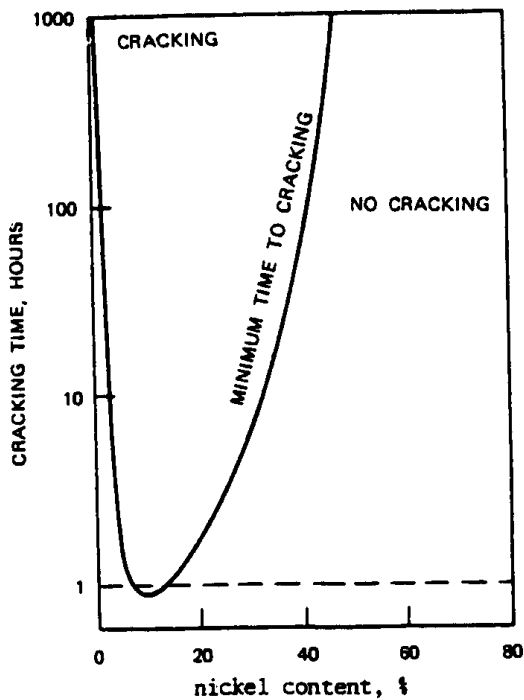


圖16 鎳含量對於含18-20%Cr之不銹鋼在沸騰之42% $MgCl_2$ 水溶液之破斷敏感度的影響⁽³⁸⁾

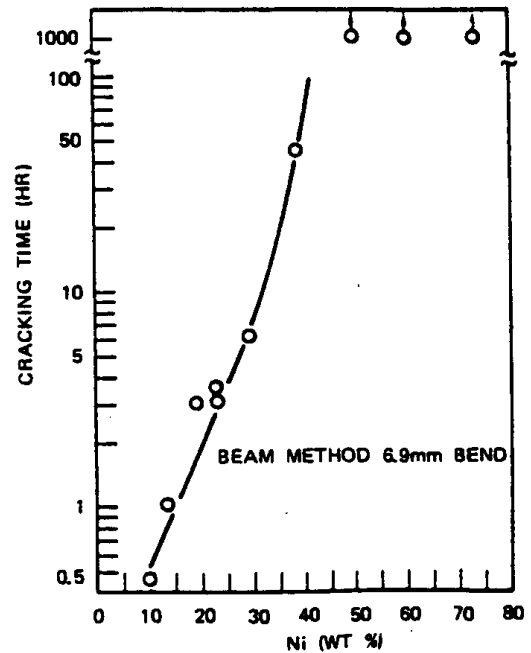


圖17 鎳含量對於18Cr-(10~75)Ni不銹鋼在沸騰之 $MgCl_2$ 水溶液中之SCC敏感度的影響⁽³⁴⁾

~20%的不銹鋼在沸騰之 $MgCl_2$ 水溶液中的氯裂的效應，顯示當Ni含量>10%時，可有效抑氯裂。學者認為Ni的添加可提高沃斯田鐵疊層堆積能（Stacking Fault Energy）⁽³⁸⁾因此可使裂縫的起始和生長較為困難。

(3)Cr

學者對Cr的效應有不同的觀點，基於Truman和Perry⁽³⁶⁾的研究結果顯示Cr的添加量在12~25%之間有害，而添加量大於或小於此範圍則有益。然而Staehle等人⁽³⁷⁾則認為Cr的添加量在10~15%間可有效抑制沃斯田鐵的氯裂，而若>15%則有害。Kowaka等人⁽³⁴⁾的結果與後者相似，圖18即為其研究結果。

(4)N和P

沃斯田鐵中加N會加速氯裂，但對於真空熔煉鋼種則能改善之，學者⁽³⁸⁾認為這是因為真空熔煉使得那些會促進SCC的V-A族元素含量降低所致。

P亦是對沃斯田鐵不銹鋼之抗SCC性質有害的元素，圖19⁽³⁹⁾即為N與P對18Cr-13.5Ni合金

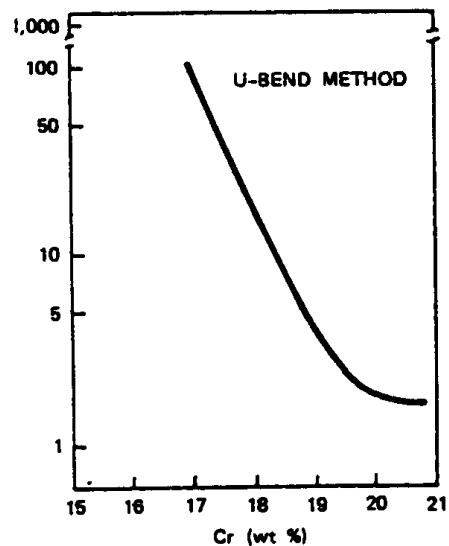


圖18 鉻含量對於Fe-Cr-10Ni合金在沸騰 $MgCl_2$ 水溶液之SCC的效應⁽³⁴⁾

在154°C $MgCl_2$ 水溶液環境中之SCC的共同效應，可見N或P的量增加均會促進SCC。

(5)其他V-A族元素

As, Sb, Bi等其他V-A族元素亦對沃斯田鐵不銹鋼的SCC有害。

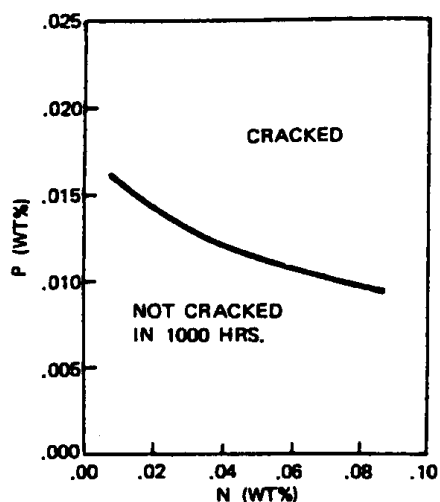


圖19 N和P對於18Cr-13.5Ni合金在沸騰 $MgCl_2$ 水溶液之 SCC 的效應⁽³⁴⁾

(6)C

Staehle⁽⁴⁰⁾和Sedriks⁽²⁸⁾均認為C的添加大多可改善SCC性質，但也有些例子顯示有害。圖20⁽³⁴⁾即顯示C的添加可抑制18Cr-10Ni不銹鋼之氯裂。而較近的研究亦多贊成C對抑制SCC是有益的。

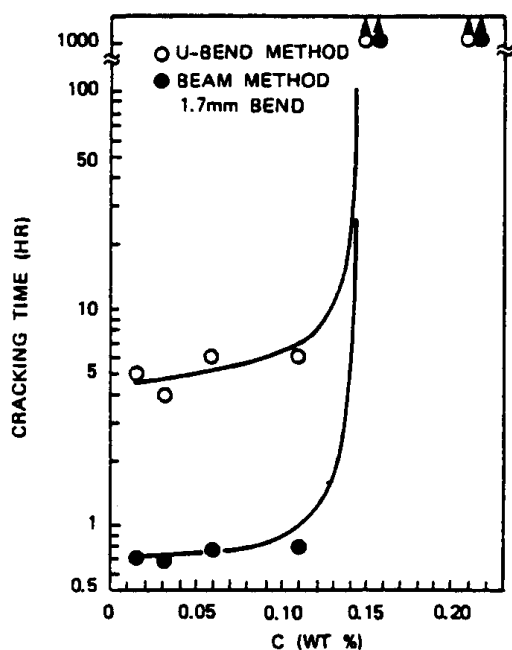


圖20 C對於18Cr-10Ni不銹鋼在沸騰 $MgCl_2$ 水溶液中之 SCC 敏感度的效應⁽³⁴⁾

(7)Si

Si的添加改善SCC性質，圖21⁽³⁴⁾則可明顯指出Si對18Cr-12.5Ni不銹鋼在沸騰之 $MgCl_2$ 水溶液中的SCC有改善效果。

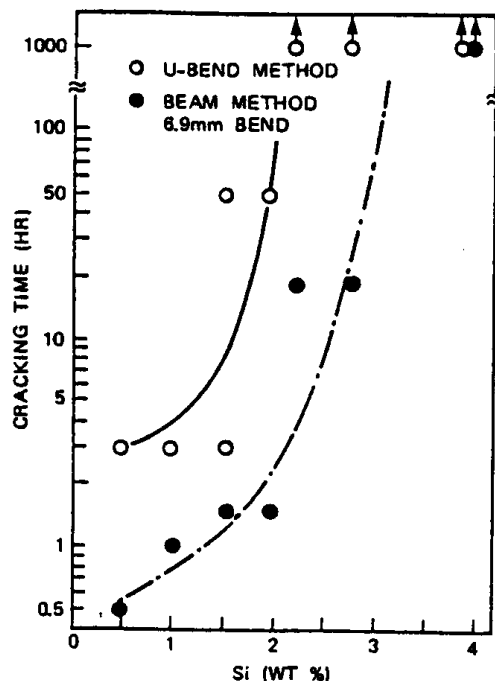


圖21 Si對於18Cr-12.5Ni不銹鋼在沸騰 $MgCl_2$ 水溶液中之 SCC 敏感度的效應⁽³⁴⁾

(8)Mo

Mo的效應因含量而不同，當添加量大於5%時，Mo是有益元素，但當添加量小於4%時，則促進SCC。Kowaka⁽³⁴⁾的研究亦顯示添加少量的Mo是有害的，如圖22所示。

(9)S

S的效應尚未有定論，早先的研究認為MnS會優先溶解而使裂縫起始，因此有害；但近來研究逐漸認為S可能是有益的。

(10)Mn

Staehle⁽⁴⁰⁾認為低含量的Mn (0.1~4%) 有害。

Theus和Staehle⁽⁴¹⁾將各種元素對不銹鋼和高鎳基合金的氯裂，鹼裂和高純度水中之破裂的效應整理成表5，綜合上述諸元素的效應顯示在

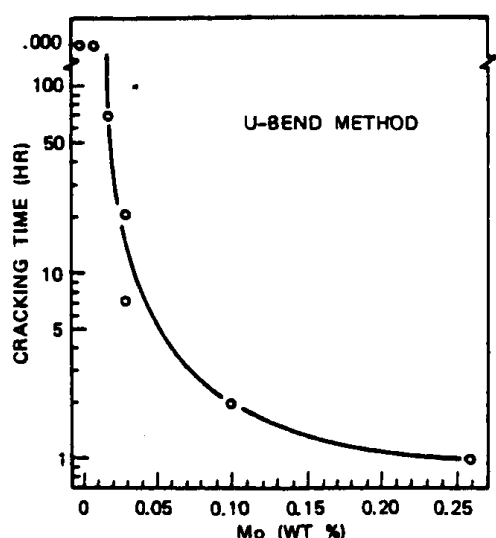


圖22 Mo對於18Cr-10Ni不銹鋼在沸騰 $MgCl_2$ 水溶液中的 SCC 敏感度的效應

影響沃斯田鐵不銹鋼的氯裂性質中，有益的元素為Al、Be、C、Si、Cd、Zn、Cu、Ni；有害的元素為N、P、Mn、Au、Ir、Mo、Pd、Pt、Re、Rh、Ru、Ti、W、Ag；而尚未定論且因情況而異的元素為 Mo、S、Co、V、Cr。

3-1-2 肥粒田鐵不銹鋼的氯裂

(1)顯微組織：

大致上而言，會使肥粒鐵之延性降低的組織即是促進肥粒鐵不銹鋼氯裂的組織⁽⁴¹⁾，因此碳氮化合物（Carbonitride）（促進高溫脆性）、

α' 相（促進475°C脆化）和冷作均會降低肥粒鐵不銹鋼的抗氯裂性質。

(2)合金元素：

Cu、Ni、Mo、Co、Ru、C和S的添加均有害肥粒鐵不銹鋼的抗氯裂性質。

3-2 鹼裂（Caustic Cracking）

不銹鋼在鹼性環境下亦可能發生SCC，稱為鹼裂（Caustic Cracking），鹼裂所需的鹼不一定來自NaOH，任何的鈉鹽水解，高溫分解或化學反應而產生了OH⁻都可能導至鹼裂，因此KOH和LiOH亦會造成鹼裂。

3-2-1 沃斯田鐵不銹鋼的鹼裂

(1)Ni：

含高Ni之合金可抗除氣狀態的鹼裂；但在含氧之鹼性環境中，高Ni之合金反而較低Ni合金容易發生鹼裂。

(2)Cr：

在較低Ni合金中添加Cr，可提高充氧環境之抗鹼裂性質，而在較高Ni合金中，Cr的添加則有害。

(3)Mo：

Mo的添加有害不銹鋼的抗鹼裂性質。

(4)Si：

Si的添加有益提高不銹鋼的抗鹼裂抗力。

根據表5⁽⁴¹⁾顯示對不銹鋼的抗鹼裂性質中，

表5 合金成份對不銹鋼和高鎳合金在氯化物水溶液、鹼性水溶液及高純度水中的抗應力腐蝕性的影響⁽⁴¹⁾

	Chloride			Caustic			High Purity Water		
	Beneficial	Detrimental	Variable	Beneficial	Detrimental	Variable	Beneficial	Detrimental	Variable
Stainless Steels	Al, Be, C Si, Cd, Zn Cu, Ni	N, P, Mn Au, Ir, Mo Pd, Pt, Re Rh, Ru, Ti W, Ag	Mo, S Co, V Cr	Cr, Ni, Si	Mo	C ⁽¹⁾	Ni, N?		Si
High Nickel Alloys	No cracking observed in acid chloride solutions			Cr ⁽²⁾	Cr ⁽²⁾ , C Nb	P ⁽¹⁾ , S W ⁽¹⁾ Mo ⁽¹⁾ V ⁽¹⁾	Nb, V, W Ti	Al?, Ti? Nb?, Mn?	C ⁽¹⁾ S ⁽¹⁾ P ⁽¹⁾

(1) No effect observed.

(2) Opposite results reported by 2 reports.

有益的元素是Cr、Ni、Si，而有害的是Mo，而C則尚無定論。

3-2-2 肥粒鐵不銹鋼的鹼裂

敏化以及475℃脆化(α' 相)均有害肥粒鐵不銹鋼的抗鹼裂能力。

3-3 多硫化酸(Polythionic Acid)中的破裂

另一種不銹鋼常見的SCC是發生在含多硫化酸(Polythionic Acid, $H_2S.O_x$, $X=3\sim6$)的環境中，這種物質多為 H_2S 、金屬硫化物、水、空氣或氧共作用而生成，尤其在石化工廠中，停機時最容易生成，而造成機器設備損壞。此種破裂多發生在敏化的不銹鋼上。此種破裂可藉下述方法來防制：⁽⁴²⁾

- ①避免敏化的發生
- ②避免水的存在。例如在停機時，利用露點-23℃以下的乾燥空氣吹反應槽或管路。
- ③避免空氣或氧氣的進入。例如用氮氣來充塞停機時的反應槽或管路。
- ④停機時用鹼液清洗內壁。例如利用0.5%氨水或1~2%碳酸鈉溶液。但要注意的是清洗液中，氯離子含量不應高於50ppm，以免發生氯裂。而氨水也比碳酸鈉要好，因為碳酸鈉解離後可能會形成NaOH而提高鹼裂的可能性。

3-4 不銹鋼的應力腐蝕試驗方法

ASTM規格中並未對不銹鋼的應力腐蝕試驗方法作特別之規範，因此各種應力腐蝕試驗方法，只要合適，均可應用於不銹鋼的測試。

應力腐蝕的試驗方法很多，常見的有：U型試片、C-ring、定負荷拉伸試驗，4點彎曲試驗，慢應變速率拉伸試驗，以及各種破壞力學試片，如DCB、WOL、CT試片的試驗等等。

參考文獻

- (1) K. Osozawa and H. J. Engell, Corrosion Science, Vol. 6, p. 389, 1966.
- (2) E. C. Bain, R. H. Aborn, and J. B. Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel Treating, Vol. 21, p. 481, 1933.
- (3) R. L. Cowan, and C. S. Tedmon, "Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys",

- Advanced in Corrosion Science and Technology, Vol. 3, Plenum Press, New York, p. 293, 1973.
- (4) C. S. Pende, M. Suenaga, B. Vyas, H. S. Isaacs and D. F. Harling, Scripta Metallurgica, Vol. 11, p. 681, 1977.
 - (5) A. John Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, John Wiley and Sons, p. 129, 1979.
 - (6) J. J. Heger and J. L. Hamilton, Corrosion, Vol. 11, p. 22, 1955.
 - (7) C. Husen and C. H. Samans, Chem. Eng., Vol. 27, p. 178, 1969.
 - (8) W. O. Binder, C. M. Brown, and Russel Franks, Trans. of the A.S.M., Vol. 41, p. 1301.
 - (9) J. J. Eckenrod, C. W. Kovack, ASTM STP-679, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, p. 17, 1979.
 - (10) C. L. Briant, R. A. Mulford, E. L. Hall, Corrosion, Vol. 38, No. 9, p. 468, 1982.
 - (11) R. A. Mulford, E. L. Hall, C. L. Briant, Corrosion, Vol. 39, No. 4, p. 132, 1983.
 - (12) T. A. Mozhi, W. A. T. Clark, K. Nishimoto, W. B. Johnson, and D. D. Macdonald, Corrosion, Vol. 41, No. 10, p. 555, 1985.
 - (13) M. Henthorne, "Intergranular Corrosion in Iron and Nickel-Base Alloys", Localized Corrosion-Cause of Metal Failure, ASTM STP-561, p. 66, 1972.
 - (14) V. Cihal, Intergranular Corrosion of Cr-Ni Stainless Steel, Presented at Unieux Conference, May 5, 1969.
 - (15) M. A. Streicher, Corrosion, Vol. 20, p. 57t, 1964.
 - (16) H. D. Newell, Trans. Amer. Soc. Steel Treating, Vol. 19, p. 673, 1932.
 - (17) C. H. Samans, Kazuhisa Kinoshita, and Iwao Matsushima, Corrosion, Vol. 33, No. 8, p. 271, 1977.
 - (18) ASTM A262-79 Standard Recommended Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels.
 - (19) M. Prazak, Corrosion, Vol. 19, No. 3, p. 75t, 1963.
 - (20) A. P. Majidi, M. A. Streicher, Corrosion, Vol. 40, No. 8, p. 393, 1984.
 - (21) W. L. Clarke, V. M. Romero, J. C. Danko, Corrosion/77, paper No. 180, NACE, Houston, Texas, 1977.
 - (22) Pennsylvania, 1978.
 - (23) M. Akashi, T. Kawamoto, F. Umemura, Corros.

不銹鋼的沿晶腐蝕和應力腐蝕破裂

- Eng. Vol. 29, p. 163, 1980.
- (24) A. P. Mgijidi, M. A. Streicher, Corrosion, Vol. 40, No. 11, p. 584, 1984.
- (25) A. J. Sedriks, J. of the Institute of Metals, Vol. 101, p. 225, 1973.
- (26) B. E. Wilde, Corrosion, Vol. 25, p. 359, 1969.
- (27) W. L. Clarke and G. M. Gordon, Corrosion, Vol. 29, p. 1, 1973.
- (28) C. S. Tedmon, Jr. D. A. Vermilyea, and J. H. Rosolowski, J. Electrochem. Soc., Vol. 118, p. 192, 1971.
- (29) H. R. Copson, and G. Economy, Corrosion, Vol. 24, p. 55, 1968.
- (30) J. E. Truman, "The Effects of Composition and Structure on the Resistance to Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels", British Nuclear Engineering Society Symposium on Effects of Environment on Material Properties in Nuclear System, paper No. 10, Institute of Civil Engineers, London, July, 1971.
- (31) M. Kowaka and T. Kudo, Trans. Jap. Inst. Met., Vol. 16, p. 385, 1975.
- (32) R. F. Overman, Corrosion, Vol. 22, p. 48, 1966.
- (33) H. R. Copson, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Interscience, New York, 1959.
- (34) M. Kowaka, and J. Fujikawa, The Sumitomo Search, Vol. 7, p. 10, 1972.
- (35) P. R. Swann, Corrosion, Vol. 19, p. 102, 1963.
- (36) J. E. Truman, and R. Perry, British Corrosion Journal, Vol. 1, p. 600, 1966.
- (37) R. W. Staehle, J. J. Roynela, T. L. Raredon, E. Serrate, C. R. Morin, and R. V. Farrar, Corrosion, Vol. 26, p. 451, 1970.
- (38) A. V. Ryabchenkov, and V. I. Gerasimov, Protection of Metals, Vol. 6, p. 130, 1970.
- (39) H. E. Johnson, and J. Leja, J. Electrochem. Soc., Vol. 112, p. 638, 1965.
- (40) R. M. Latanision, and R. W. Staehle, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, R. W. Staehle, A. J. Forty, and D. Van Rooyen, NACE, Houston, p. 214, 1969.
- (41) A. John Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, John Wiley & Sons, p. 168, 1979.
- (42) 蔣英立, 技術與訓練, 10卷5期, p.54, 1985。