

不銹鋼的耐腐蝕性

陳鴻賓* 譯

摘要

本文對不銹鋼的化學腐蝕、電化學腐蝕過程及其影響因素，不銹鋼的鈍化現象，腐蝕形態及在各種介質中的腐蝕情況等問題進行了較全面、系統的論述，可供不銹鋼生產廠及使用單位參考。

造成鋼材表面產生腐蝕的過程，可以分為化學腐蝕和電化學腐蝕兩大類，其中電化學腐蝕所造成的損害最為嚴重。因此，一般鋼材雖具有一定的抗化學腐蝕能力，但抗電化學腐蝕能力均很差，因此容易造成腐蝕損傷。不銹鋼的最重要特性之一，即在許多環境下具有優異的抗電化學腐蝕能力。

一、化學腐蝕及其影響因素

最典型的化學腐蝕，是金屬在高溫下與氧發生反應，生成氧化物而消耗金屬，其氧化發展情況與所生成氧化膜的固著性和緻密性有很大關係，而氧化膜的性質又取決於溫度及鋼中合金元素的種類和含量。

普通鋼材在氧化氣氛中加熱至 600°C 以上時，自外層分別生成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 及 FeO 等三層氧化物，這些氧化物一般具有多孔性，並易於剝離，對鋼材的進一步氧化不具有保護作用。

當鋼中加入某些合金元素時，抗氧化性可顯著提高。

1. Cr 的反應

鋼中加入 Cr 後在表面生成密著性良好的 Cr_2O_3 ，及 $FeO-Cr_2O_3$ 等很薄的氧化物層，此層有如屏障一樣阻礙金屬與氧作用，從而有效避免氧化的進一步進行（見圖 1~3），可見 Cr 含量達 15% 以上，氧化速度急劇減小；達到 20~30%Cr 時，耐氧化性最高；但 Cr 含量過高會使機械性能變差。許多鋼中為使 Cr 含量盡量減少，而加入 Al、Si 和稀土元素。

Cr 是形成鈍化膜的最重要元素，其他元素有的雖然對鈍化膜的形成和保持有影響，但其本身並不能像 Cr 這樣為不銹鋼提供耐腐蝕性。

Cr 含量之影響：

10.5% Cr—可形成鈍化膜，但很微弱，僅在柔和的大氣環境下，具有耐磨蝕作用。

* 華新麗華電線電纜股份有限公司特殊鋼事業部副總經理，中國鋼鐵股份有限公司顧問。

不 銹 鋼 的 耐 腐 蝕 性

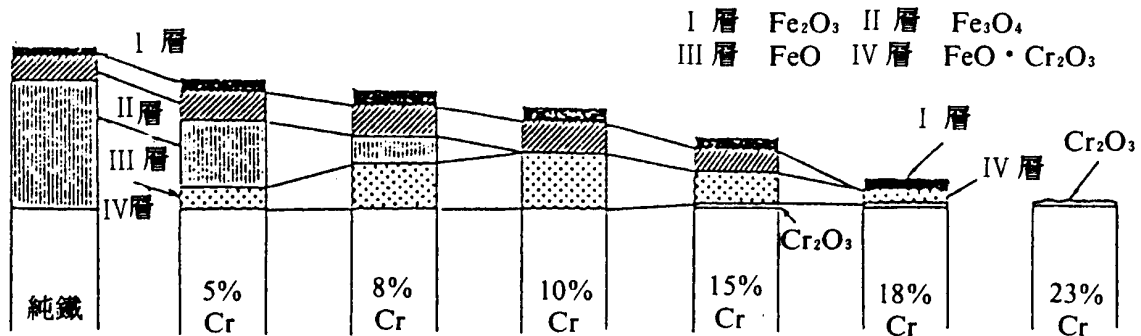


圖 1 在 1200°C 下經 2 小時氧化後各種 Fe-Cr 合金的表面銹層組成和結構⁽¹⁾

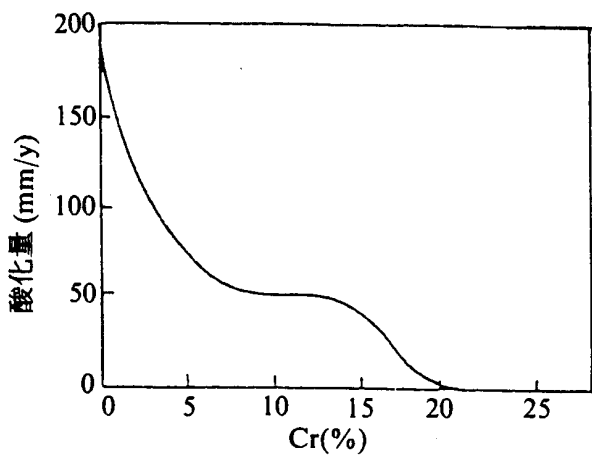


圖 2 鐵鉻合金的耐氧化性⁽¹⁾
(在空氣中於 1000°C 加熱 18 小時)

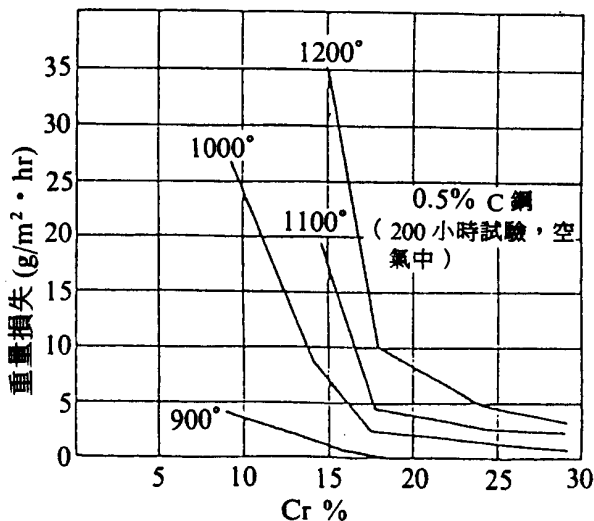


圖 3 鉻對鋼的耐氧化性之影響⁽¹⁾
(E. Houdremont Handbuch der Sonderstahlkunde)

17~20% Cr—Austenite 不銹鋼典型的含 Cr 量範圍，耐腐蝕性顯著提高。

26~29% Cr—新型 ferrite 不銹鋼的含 Cr 量範圍，鈍化膜的穩定性隨 Cr 含量增多而進一步提高。

但是，再進一步提高 Cr 含量將使機械性能、可加工作、焊接性和其他熱加工性能明顯惡化，因此，通常加入其他合金元素，並相對調整 Cr 含量來改善不銹鋼的耐腐蝕性。

2. Ni 的影響

不銹鋼中大量 Ni 的使用首先是為穩定 Austenite 組織，同時改善機械性能和可加工性能。

Ni 有利於促進鈍化膜的鈍化作用，尤其是在還原性氣氛中更有效。特別是提高不銹鋼在無機酸中的耐腐蝕性，但是，含 Ni 量提高到 8~10%，會降低不銹鋼之 SCC (Stress-corrosion cracking) 抗力，如再進一步提高 Ni 量，則 SCC 抗力上昇，現已用到 30% Ni; Ni 並有利於改善 ferrite 型不銹鋼在高濃度 MgCl₂ 溶液中之 SCC 抗力。

所有 Austenite 型不銹鋼於氯化物溶液中均存有裂縫敏感性，但 Ni 含量較高的 310, 314 鋼則較好，見圖 4。

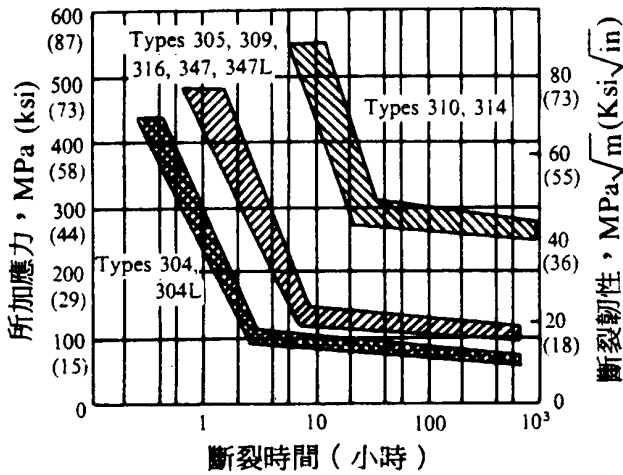


圖 4 在沸騰的氧化鎂中，Austenite 不銹鋼之抗應力腐蝕斷裂性能 (SCC)⁽²⁾

3. Mn 的影響

部份 Mn 取代 Ni 可以發揮類似於 Ni 的功能，但全部以 Mn 取代 Ni 的不銹鋼未得實際應用。Mn 與不銹鋼中 S 的作用，可形成 Mn 的硫化物，有利於改善耐腐蝕性，特別是抗孔蝕性。

4. C 的影響

在不銹鋼耐腐蝕性方面，由於 C 與 Cr 的作用，生成部份碳化鉻而減少了 Cr 的作用，因此，C 的存在和量的增多均是不利的。

5. Mo 的影響

在有氯化物存在的介質中，Mo 與 Cr 相作用可有效的提高鈍化膜的穩定性，Mo 並顯著提高孔蝕和裂蝕的抗力。

6. N 的影響

提高 Austenite 不銹鋼的孔蝕抗力，減緩 Cr-Mo 之 σ 相形成，提高鋼的強度；N 可增加雙相的不銹鋼中 Austenite 組織的比例；減少 Cr 與 Mo 的偏析，並提高 Austenite 相的耐腐性。

7. Al 的影響

Al 比 Cr 對氧的親和力更強，可形成更為緻密的 Al_2O_3 保護膜（見圖 5, 6），但 Al 含量過高亦使機械性能變壞，因此須嚴格限制其添加量。在實用合金中， $>15\%$ Cr， $<3\%$ Al 用的較多；Cr 含量為 25% 左右的合金，加入 5~6% Al，抗氧化性極高，可作為各種電熱材使用。

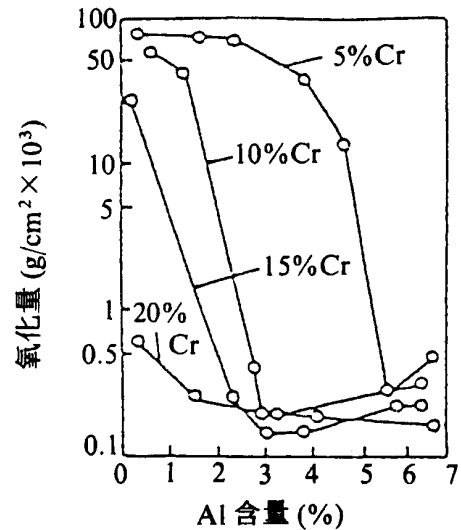


圖 5 Al 含量對 Fe-Cr 合金高溫抗氧化性能之影響⁽¹⁾

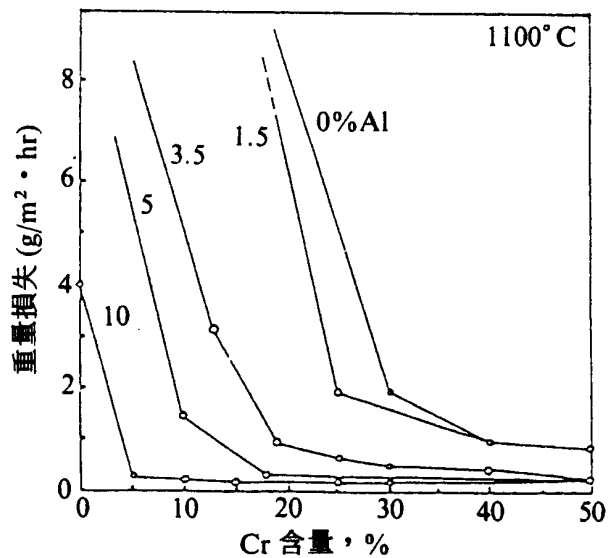


圖 6 Cr 和 Al 對 Fe-Cr 合金耐氧化性能之影響 (I. Kornilov)

8. Si 的影響

Si 加入 Fe-Cr 合金可以提高抗氧化性，近年來在 Austenite 系鋼中亦大量採用，將之與稀土元素共同添加於鋼，效果更為顯著（圖 7, 8）添加 3% 以上的 Si，耐氧化性可顯著提高。

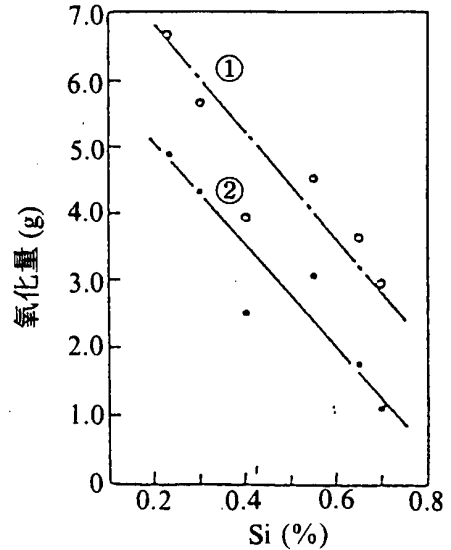
9. 稀土族元素的影響

鋼中加入 Cr, Al, Si 等元素，雖然對改善鋼材的抗氧化性十分有效，但是均同時產生機械性質、焊接性和成形性等方面的問題，為此在降低以上三類元素添加量，同時加入少量的稀土族元素，如：La, Ce, Y 等方法方面進行了大量的研究工作，並取得極大成功，特別是對在反覆加熱、冷卻的嚴苛工作環境下，具有很好的效果（見圖 9）。

二、金屬的電化學腐蝕

1. 腐蝕的電化學反應

不銹鋼的抗電化學腐蝕性，主要依靠其表面所形成的 Cr_2O_3 層。



① $H_2O:20\%, CO_2:15\%, SO_2:0.2\%, O_2:5$ 及 $10\%, N_2$: 其餘；
② $H_2O:20\%, CO_2:15\%, SO_2:0.2\%, O_2:5$ 及 $10\%, N_2$: 其餘。

圖 8 Si 對 SUS 304 氧化速度之影響⁽¹⁾

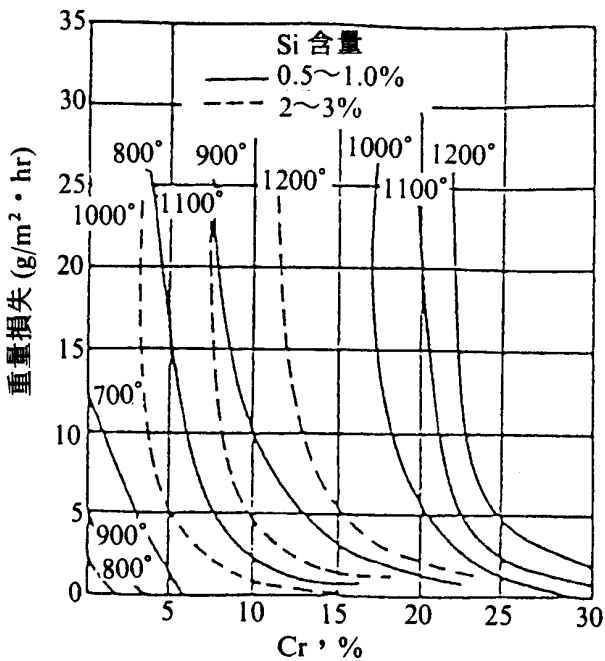


圖 7 Cr 與 Si 對鋼的耐氧化性之影響⁽¹⁾

E. Houdremont; Handbuch der Sonderstahlkunde

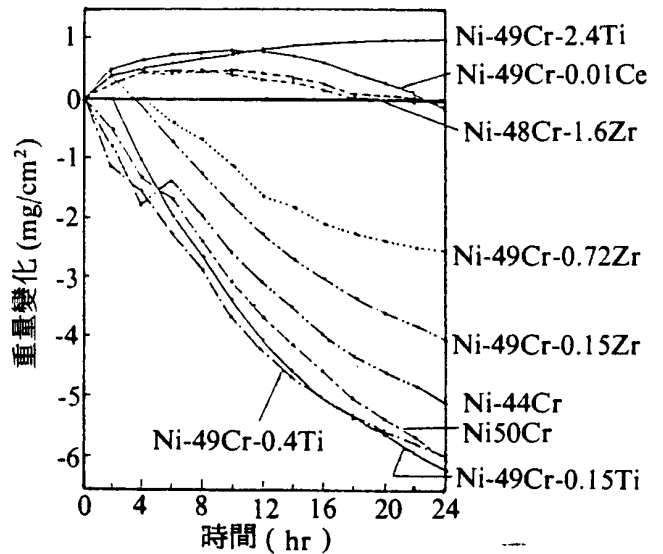
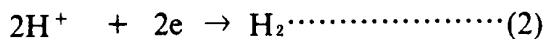


圖 9 稀土元素及 Zr, Ti 對 Ni-50Cr 合金在反覆加熱冷卻條件下耐氧化性能之影響⁽¹⁾ (1000°C 氧化, 每週期為 2 小時)

下面，從電化學反應過程來討論不銹鋼的耐腐蝕性和防腐條件。金屬均具有離子化傾向，並以離子狀態溶解於溶液中，以 Fe 為例，Fe 原子放出價電子(e)，形成陽極氧化反應，如下式所示

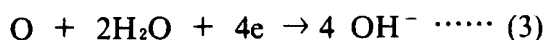


如果沒有相對的反應吸收這裡所放出的電子，該反應終將停止，但是，若 Fe 處於酸性溶液（如在 H₂SO₄ 溶液）中，則由於氫離子(H⁺)之大量存在，產生



吸收電子，形成 H₂。

而在含有氧的水溶液中（例如食鹽水溶液），則可產生下列反應：



式(2)及式(3)的吸收金屬放出之電子反應，稱為陰極反應，這樣，由(1)(2)或(3)式所構成的陽極反應或陰極反應的組合，就形成了鐵的電化學腐蝕（圖10）。

圖10顯示在金屬表面一部份形成電流，

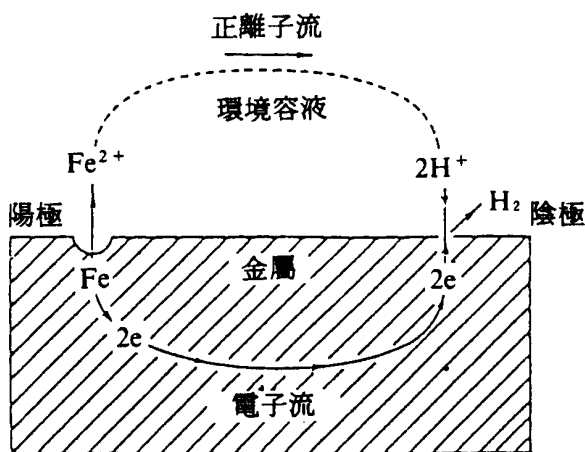


圖 10 陽極反應與陰極反應同時進行時之 銹蝕形成⁽¹⁾

在陽極消耗金屬，為腐蝕的主要階段，此過程的進行，電解質存在是必要條件。所謂電解質，就是含有電荷（離子）的溶液，在水中就含 H⁺ 及 OH⁻ 的大量離子（一滴水可含各300萬這種離子），在現實的腐蝕環境中，電解質包括從純水到強酸、強鹼、鹽水等等各種溶液。其作用原理與乾電池相同，故上述反應模型又稱為電化學腐蝕電池。顯然，陽極金屬受到腐蝕。

2.標準電池電位

處於同一電解質中的不同種類金屬或同一金屬上的不同部位，只要其電極電位不同，在兩部份之間產生電位差，就會發生電池及電化學腐蝕（圖11）。

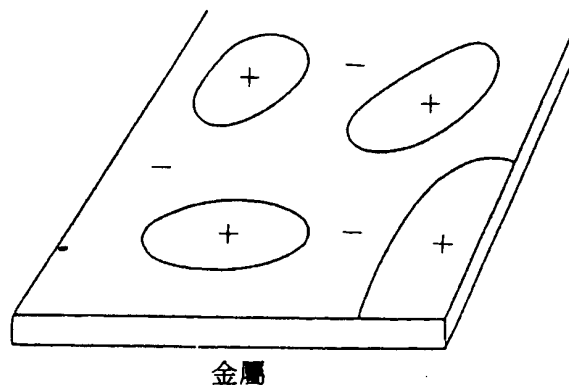


圖 11 在金屬表面元電池之構成（示意圖）

電解質中金屬電位的高低，可以用“標準電極電位” (normal electrode potential)來度量。它是指形成該金屬單位濃度離子溶液所具有的電位，其值以與氫的電極電位差表示，它表示該金屬在溶液中形成離子的難易程度，如鋁離子化傾向大，易於放出電子，其標準電極電位較氫低，為負值；而白金不易溶解，放出電子少，其標準電極電位為正值。

3.局部電池與濃差電池

1.局部電池

具有不同標準電極電位的兩種金屬，置於同一電解質（例如海水）中時，如用導線將兩者連接，則因有電位差，即形成電流，此時，電位低的金屬與電位高的金屬，有(2)或(3)式之反應，結果是電位低的金屬產生溶解（腐蝕）。此現象在同一金屬上亦可發生，表面各處原子排列、晶粒大小不同，雜質存在，晶格缺陷等，均可導至電極電位不同，而形成腐蝕電池。

這種局部電池反應分和腐蝕電流之關係，如圖12所示，開路時電位分別為 E_A 、 E_C ，閉路時，兩金屬間產生電流，電位亦發生變化，圖中 E_{corr} 即為電池閉路（短路）後金屬在不斷腐蝕過程中之電位，稱為腐蝕電位，此時的電流稱為腐蝕電流。

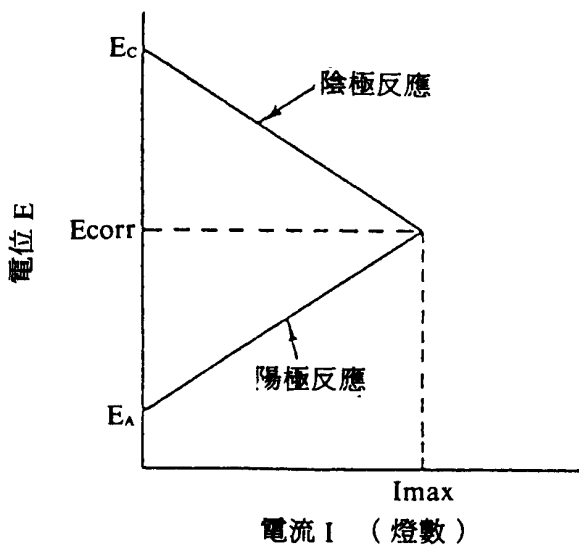


圖 12 局部電池之電位與電流

2.濃差電流

在溶液中金屬表面各部份濃度的差異，可形成濃差電池，在實際問題中，由於氧濃差或者通風差使金屬表面氧氣濃度高的部份

成為陰極，產生還原反應，氧氣不足部份成為陽極，產生溶解腐蝕，特別是陽極部份面積很小而陰極面積很大時（例如用普通碳鋼螺釘緊固大塊的不銹鋼板上），陽極腐蝕會很嚴重。

三、腐蝕環境的影響

1.腐蝕溶液的種類

如前所述，金屬浸入液體中將產生電位差，表 1 中左側幾種金屬的標準電極電位順序，但當將金屬浸入海水中時其電位高低順序發生改變，這反映溶液種類的影響（Pb 與 Sn, Zn 與 Al 等順序均有改變）。

表 1 各種金屬之電位序列⁽⁵⁾

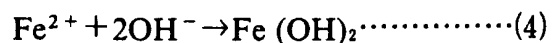
標準電極電位	海水中的電化腐蝕序列
Au	不銹鋼 (304)
Pb	Sn
Sn	Pb
Fe	Fe
Zn	Al
Al	Zn

2.溶液的 PH 值

由溶液中的腐蝕電位和當時的 PH 值，可判斷金屬的安定狀態，圖 13 為不銹鋼的實測腐蝕範圍圖，由該圖可見，18-8 不銹鋼處於酸性側的腐蝕區不大。圖 14 顯示在 NaCl 水溶液中 PH 值之變化對 18-8 不銹鋼腐蝕性況的影響。

3.水中氧的影響

水中溶解氧對金屬有氧化作用，按反應式產生 $(OH)^-$ ，它與 (5.1) 式中生成的 Fe^{2+} 相互作用，有



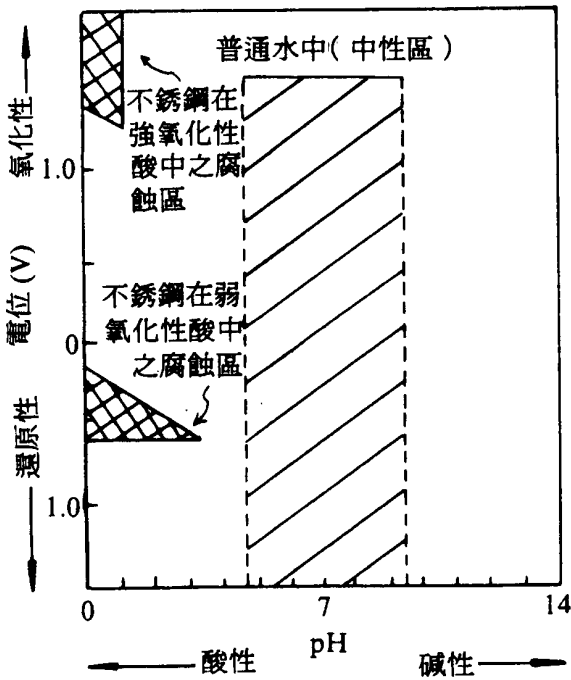


圖 13 不銹鋼之腐蝕區⁽⁴⁾

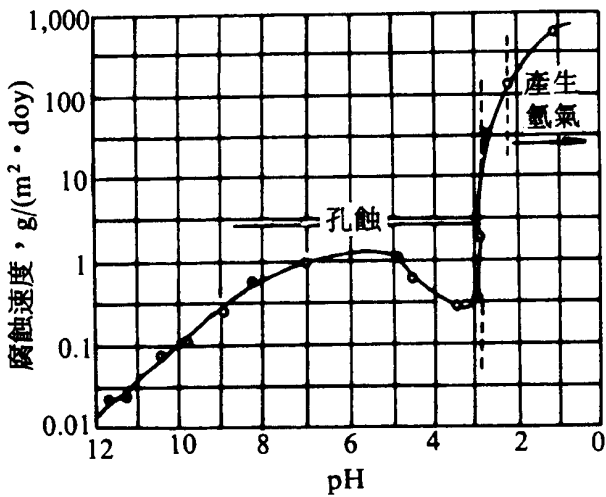


圖 14 18-8 不銹鋼腐蝕速度與 PH 值⁽⁶⁾之關係 (4% NaCl 溶液中, 90°C)

所生成之 $Fe(OH)_2$ 最初為白色，進一步氧化後變為灰色，赤褐色，黑色。

圖 15 為水中溶解的氧對普通鋼材腐蝕速率的影響。在氧濃度很低時，隨其濃度增大，腐蝕速率加大，達到某一濃度之後，腐

蝕反而減緩。這是由於在鋼材表面形成了保護膜，遮蔽金屬與液體的接觸，屬於一種“鈍化”作用。

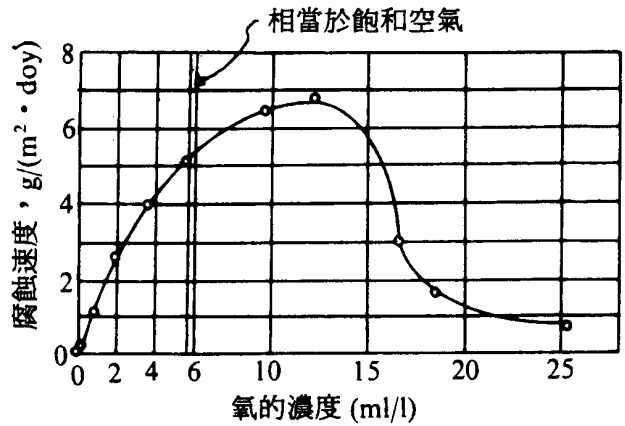


圖 15 氧濃度對普通鋼腐蝕的影響 (於緩慢流動的蒸餾水中, 25°C, 實驗 48 小時)⁽⁷⁾

4. 水流速度的影響

在金屬表面有水流的情況下，隨水流速的增大，氧氣量增多。按(3)式，腐蝕速度應按比例增大，當水流速度足夠大時，金屬表面氧可達過剩，使金屬鈍化，腐蝕速度反而降低。

但是，水流的影響經常呈現複雜的情況，如在金屬與液體間發生氣泡生成、崩壞，甚至表面損傷，可造成渦穴腐蝕 (cavitation)、(erosion) 等；有懸濁物混入時，亦會產生機械作用，加速腐蝕過程。幸而，不銹鋼有良好的鈍化膜，具有很高的耐渦穴腐蝕性，因此廣泛用於水力發電機，蒸氣透平葉片，泵軸及船用螺旋槳等。

圖 16 給出各種鋼耐渦穴腐蝕性的實驗數據。

5. 高溫的影響

不銹鋼表面有緻密的鉻氧化物層，具有

優良的耐氧化性，適合在加熱爐等高溫環境下使用。

圖 17 為鋼中 Cr 含量對耐高溫氧化的影響。

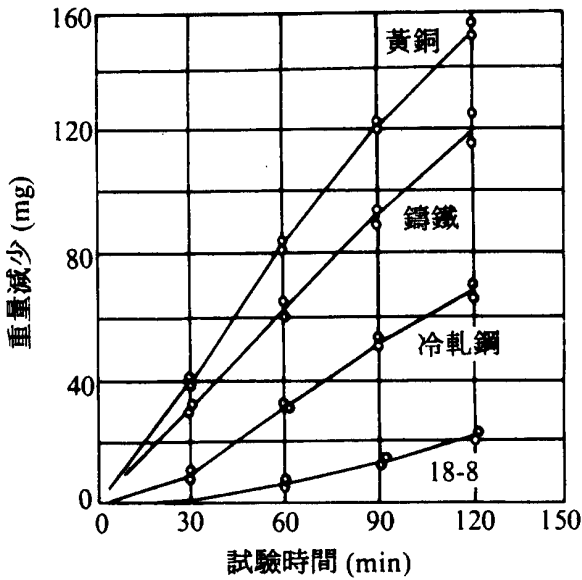


圖 16 各種金屬材料之抗 Cavitation and Erosion 性能之比較 (實驗中採用劍橋自來水，室溫) (8)

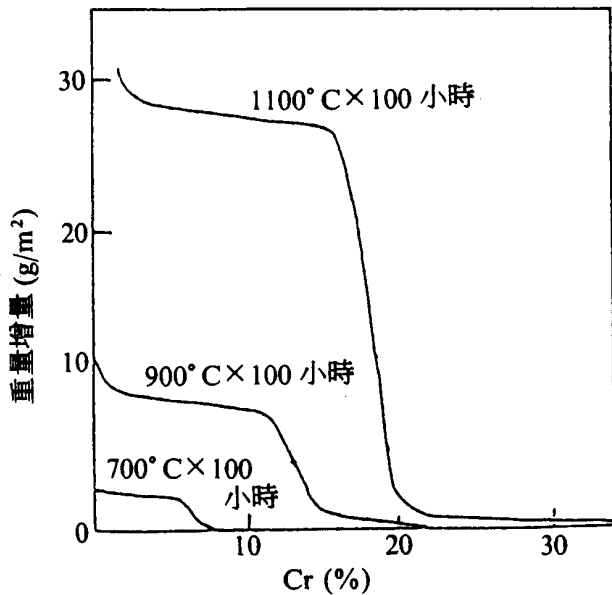


圖 17 Cr 含量對鋼氧化之影響 (9)

四、不銹鋼的鈍化現象

1. 鈍化膜

實驗顯示，在可溶解鐵的硝酸中，不銹鋼可近如白金一樣完全不腐蝕、不溶解，這是由於不銹鋼中 Cr 或 Cr-Ni 在表面生成強固、安定的鈍化膜。也就是不銹鋼具有不易在氧化劑中溶解的特性。

圖 18 為含鉻量對 Fe-Cr 合金在大氣中耐腐蝕情況的影響。由圖可見隨含鉻量增加，耐腐蝕性急劇增加，達 10% Cr 以上時，在工業地區曝露十年，幾乎不發生任何腐蝕現象。

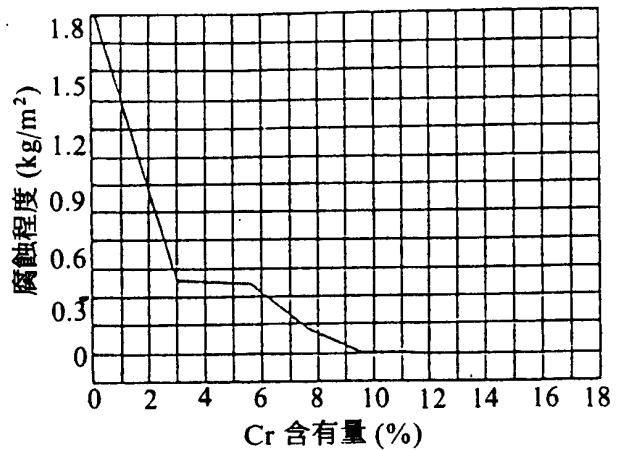


圖 18 Fe-Cr 鋼在大氣中的耐銹性 (0.1% C 鋼，工業地區經過 10 年後測得)

根據最新的研究結果，在不銹鋼的表面上形成有厚度為 1~3nm 鉻一氧一氫氧根結合而成的薄膜，此膜在 H₂O 的作用下，成為以水化的氧、氫氧化鉻化合物為主體的緻密且具柔軟性的構造物。它是一層具有光澤，且非常穩定的膜，在中性水溶液及硝酸中非常安定，當受到外力作用時一部份被破壞時，會有再生的能力。

圖 19 為電位與電流密度的關係，稱為

陽極極化曲線。當電位低時，(1)式之溶解反應順利進行，電極間產生較大電流，這個區域為活性態；如陽極電位再昇高，則電流急劇減小。(1)式之溶解反應可達停止，此區域為“鈍化態”。

圖 20 為 Fe-Cr 合金中 Cr 含量對陽極極化曲線的影響。

2. 合金成份對鈍化特性的影響

在 Fe-Cr 合金中，隨着 Cr 含量增加，

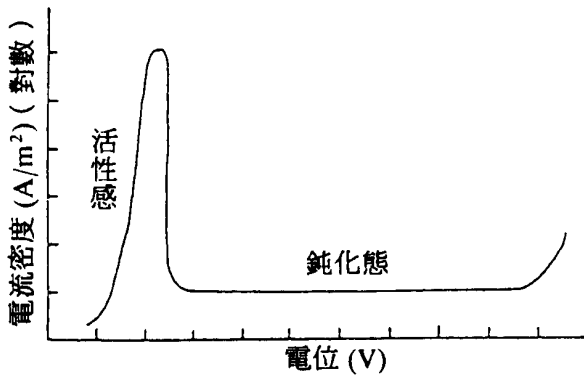


圖 19 不銹鋼在酸性溶液中的陽極極化曲線

活性態區域的最大陽極電流，以及鈍化態區域的陽極電流均顯著減小。這顯示不銹鋼易由活性態轉入鈍化態，而且可以穩定的維持在鈍化態。

為提高耐腐蝕性，必須越過活性態的峰值區域，而此峰值越小，反應的能量就越小，不銹鋼中加入 Ni, Mo, Cu 等元素，有良好的效果。

圖 21 示出上述元素對 18-8 不銹鋼耐硫酸腐蝕性的影響。

3. 氯離子等對鈍化膜的破壞作用

不銹鋼在一般的中性水溶液中使用，幾乎不發生腐蝕，但是，如溶液中含有 Cl^- 等鹵族元素離子，則會使不銹鋼表面之鈍化膜發生局部破壞，生成腐蝕孔洞；如有拉應力作用，亦可產生裂縫。

Cl^- 等造成鈍化膜破壞的原因，主要是它與鈍化膜中不穩定部份之氧或氫氧根發生置換反應，生成氯化鹽類，造成薄膜的局部溶解區，成為進一步腐蝕的起點。

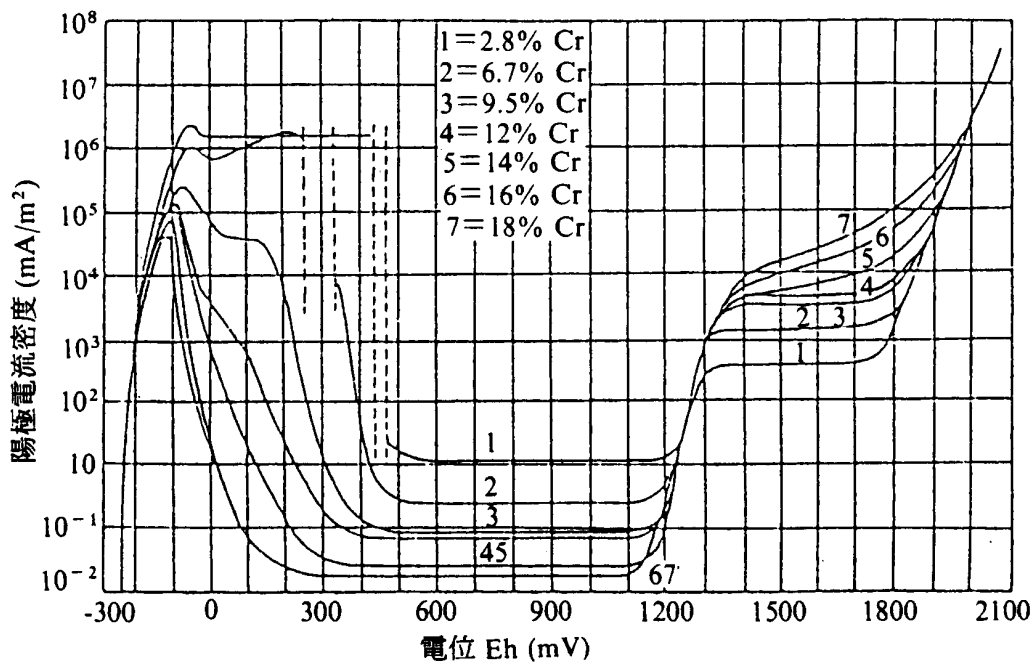


圖 20 Fe-Cr 合金的陽極極化曲線 (10% 硫酸中) (10)

不 銹 鋼 的 耐 腐 蝕 性

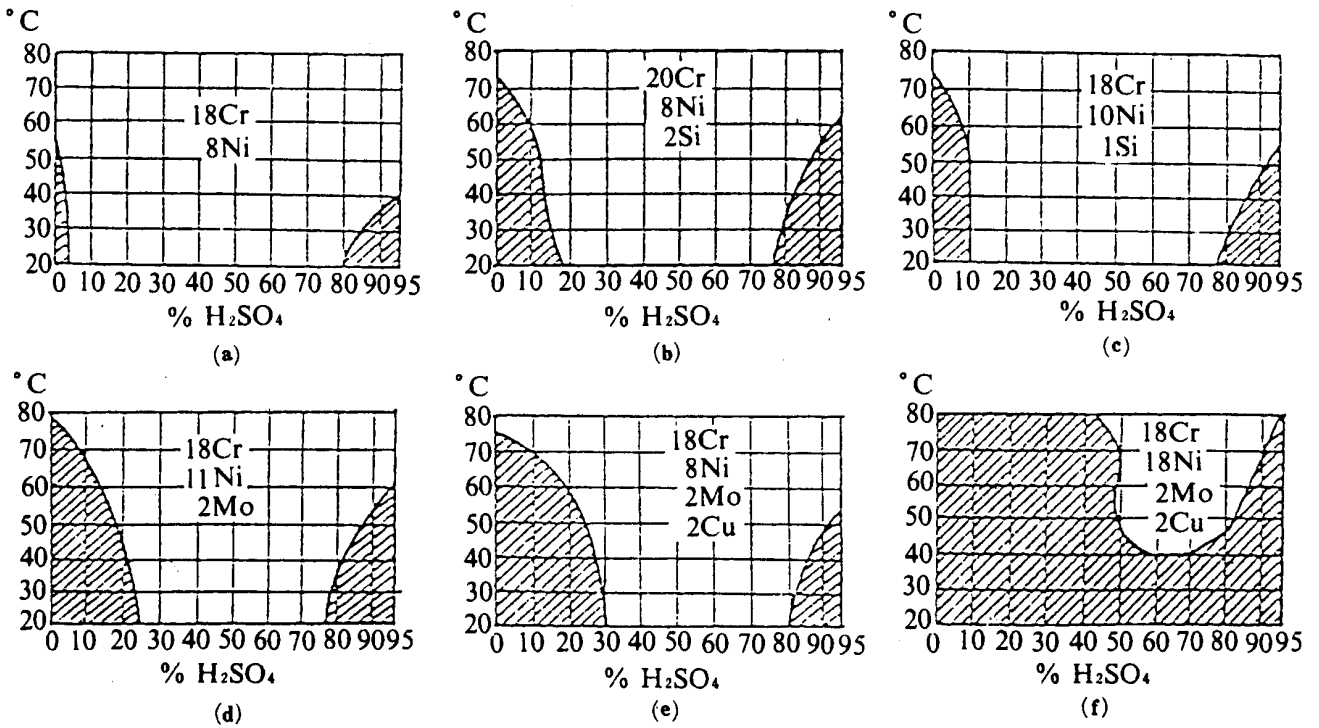


圖 21 各種 18-8 不銹鋼之耐硫酸腐蝕性 (圖中斜線部份表示腐蝕速率在 0.1 mm/year 以下)⁽¹¹⁾

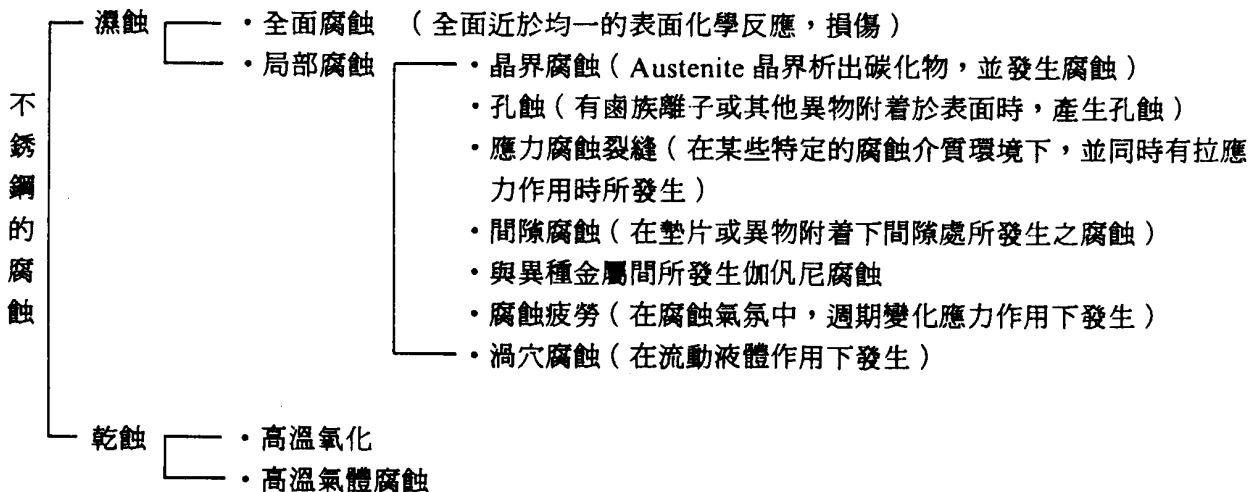
五、不銹鋼的腐蝕形態

1. 不銹鋼腐蝕形態分類

不銹鋼表面因有鈍化膜保護，在大多數環境中均具有優良的耐腐蝕性能，但是，在某些介質條件下，鈍化膜並不能完全保護使

不銹鋼不發生腐蝕；相反的，隨不銹鋼種和外界條件的變化，會出現不同形態的腐蝕。

就大的分類，可分為濕式腐蝕和乾蝕，濕式腐蝕即前述溶液中所發生的電化學腐蝕；而在高溫中發生的氧化等，稱為乾蝕。各類腐蝕的特性，如下表所示。



2. 大氣中的腐蝕

在普通的大氣環境中，不銹鋼並不發生腐蝕，但在潮濕的空氣中，表面會出現紅銹，這可能是由於空氣中的異物附着，亞硫酸氣或含鹽物所造成的點蝕。

在有污染的大氣中，建議選用 SUS316 級不銹鋼。

3. 水中的腐蝕

蒸餾水幾乎無腐蝕作用，自來水與河水中含有氯離子，會產生孔蝕；在工業用水中，特別是加熱時，在密閉容器內易於產生孔蝕及應力腐蝕裂縫，此時要特別針對水質採取對策。

對含有游離硫酸、硫酸鐵等氧化金屬鹽的情況，通常採用 SUS 304 級不銹鋼即可；

當游離硫酸量多，氧化物少時，使用含 Mo 之 SUS 316 級不銹鋼；

在鍋爐水中如不含氯離子，普通鋼亦不發生腐蝕，在高溫高壓鍋爐中可採用 Austenite 不銹鋼，但要特別注意氯離子所引起的腐蝕事故；

原子爐反應器與高溫水相接觸，亦會產生腐蝕問題。

4. 海水中的腐蝕

海水本身雖為中性溶液，但因它是強電解溶液，金屬在其中的電化學腐蝕速度受其氧含量、生物附着物、溫度和流速等影響很大，特別是在受到污染的港灣地區，海水中的腐蝕十分嚴重。

在海水中，不銹鋼產生點蝕，由於表面附着物有促進腐蝕作用，所以海水流速大於 2m/sec 對減少腐蝕是有利的。

海水中有時可使用 SUS 304，而用 SUS 316 級不銹鋼效果更好。

5. 中性鹽及鹼性鹽中的腐蝕

這類鹽包括：硝酸銨、硫酸銨、氯化銅、硫酸鎂、重鉻酸鉀、碳酸鈉、硝酸鈉、苯酚蘇打、磷酸鈉、硫化鈉等。

這些鹽均是強氧化劑，對 Austenite 不銹鋼不產生腐蝕。

6. 酸性鹽中的腐蝕

這類鹽包括：硫酸鋁、硫酸銅、硫酸鐵、硫酸錳、硫酸鎳、過硫酸鉀、硫酸鋅等。

這些鹽之酸性低，腐蝕性弱，不銹鋼在這類鹽中，於廣泛的溫度和濃度範圍內均具有良好的耐腐蝕性，尤其是加 Mo 的 SUS 316 鋼在高溫及高濃度下耐腐蝕性十分良好。

7. 鹵素鹽中的腐蝕

鹵素離子可破壞不銹鋼的鈍化膜，產生嚴重的孔蝕，在某些情況下亦可造成激烈的全面腐蝕。在某一臨界溫度以上，孔蝕急劇發生，鋼中加入 Mo (如 SUS 316) 時，臨界溫度升高。溫度進一步提高時，由於氧的溶解量減少，孔蝕亦會減少。各種不銹鋼在氯化物中的腐蝕情況，幾乎不發生全面腐蝕而發生孔蝕和應力腐蝕。對氯化物中宜特別注意此一腐蝕。

8. 各種無機酸中的腐蝕

不銹鋼在不同無機酸中的腐蝕與無機酸的種類、濃度和溫度有關，如文獻(11)中第八表所示。

(1) 鹽酸

無論鹽酸的濃度如何，不銹鋼與之接觸後鈍化膜立即遭到破壞而產生腐蝕。在溫度較高的中、強鹽酸中，產生氫的同時，腐蝕過程十分迅速，即使在冷鹽酸中，不銹鋼也不耐腐蝕。

在含有少量鹽酸的混合液中產生孔蝕。

(2) 硫酸

SUS 316 級不銹鋼在常溫時於濃度 20% 以下及 85% 以上的硫酸中，具有良好的耐腐蝕性，高溫時，腐蝕速度增大，但是如硫酸中添加硫酸鐵、硫酸銅、硝酸、鉻酸或氧時，不銹鋼則有良好的耐腐蝕性。

添加 Mo, Cu, Si 等元素的不銹鋼，對硫酸的耐腐蝕性較高，如前面圖 21 所示。

(3) 硝酸

Austenite 不銹鋼在各溫度下對各種濃度的硝酸均具有十分良好的耐蝕性，這是由於硝酸促進鈍化膜的產生，因此不銹鋼廣泛用於製造硝酸或含有硝酸的化學劑之容器。

一般，在硝酸沸點以下使用 SUS 304, SUS 347，在沸點以上之高溫、高壓情況下，使用 SUS 309S (25Cr-12Ni)，或 SUS 310 S (25Cr-20Ni) 等加 Nb 的鋼種，加入 Nb 具有防止硝酸的晶界腐蝕作用，因此須經焊接的不銹鋼製硝酸容器，使用 SUS 247, SUS 309S+Nb, SUS310S+Nb 等材料。

加 Mo 的不銹鋼（如 SUS 316, SUS 317 等），不能改善對硝酸的耐腐蝕性。鉻的碳化物析出，反而導至晶界腐蝕（晶界析出情況可以用 65% 硝酸的沸騰實驗檢查）。

不銹鋼對硝酸與硫酸混合液之耐腐蝕性良好，除混合硫酸外，加入磷酸或醋酸也有同樣的效果；相反地，在鹽酸或氟酸的混合液用於酸洗不銹鋼之用。

(4) 磷酸

在一定溫度以下，磷酸對不銹鋼的腐蝕很小，但在磷酸處理裝置中，加入 2~3% 氟酸，使不銹鋼的耐腐蝕性顯着降低，其中特別嚴重的是晶界腐蝕問題，目前用於磷酸製造裝置的耐蝕材料是採用低含碳並加 Nb 的 25Cr-25Ni-3Mo 鋼。

(5) 亞硫酸

SUS 304 級鋼在亞硫酸中產生孔蝕，而使用含 Mo 的 SUS 316 級鋼可使情況改善，因此 SUS 316 級用於製造產生含有亞硫酸氣的燃燒氣集室或烟道等裝置。上述氣體中含有水份時會生成硫酸，此時，採用含有 Cu 的 SUS 316 JI 效果良好。

在造紙工業中，亞硫酸紙漿用蒸餾器的襯裏及熱亞硫酸溶液的循環系統，使用含 Mo 的 SUS 316 及 SUS 317 不銹鋼來製造；蒸氣噴射器、預熱器等之內層，用 SUS 304 或 AISI 308、SUS 347 等來製造。

在含有硫酸的亞硫酸環境，腐蝕性極強，此時應採用 20~30%Ni—19~20%Cr—2~3%Mo 3~4%Cu 等不銹鋼；當裝置需要焊接，要採用含碳極低的材料，以避免在焊接中產生二次晶界腐蝕。

9. 鹼中的腐蝕

18-8 不銹鋼對氫氧化胺及苯胺，吡啶、脂肪酸等有機化合物具有良好的耐腐蝕性，SUS 304 鋼用於製造氨的蒸餾裝置。

不銹鋼在強鹼溶液中的耐蝕情況，見表 2。由表可見，SUS 304 在 50% 濃度 NaOH 溶液中，至沸點溫度仍具有良好的耐腐蝕性（隨溫度與濃度昇高，腐蝕速度提高）。當不銹鋼中有應力時，有時在 NaOH, KOH 溶液中會發生應力腐蝕破裂。

10. 有機化合物中的腐蝕

(1) 在一般情況下，如有機酸中不含有無機酸或鹵化物，不銹鋼並無重要的腐蝕問題存在。主要是，它們溶解於水時，離子化傾向很小，是不良的電解質，故不會引起嚴重的電化學腐蝕，但常常會引起不銹鋼表面顏色和純淨度的變化，此亦值得注意。

表 2 SUS 304 鋼對苛性鈉的耐腐蝕性

NaOH %	溫度 °C	腐蝕率 mpy
100	400	68
60~100	260	170
73	120~160	110
73	110	45
70	90~115	27
70	70	3
50	143	10
50	65	0.1
50	58	0.1
30	65	<0.1
30	20	<0.1
22	55	<0.1
14	88	<0.1

當有機化合物中存在鹵酸時，在水中會發生分解，產生與鹵酸同樣的孔蝕，應力腐蝕或全面腐蝕。

一部份有機化合物具有腐蝕性，如在乙醛、酸酐、鹼化物中會發生不同程度的腐蝕。

(2) 醋酸

通常用 SUS 304 或 SUS 316 級不銹鋼製造處理醋酸的裝置。在純醋酸中，於不同濃度及溫度（至沸點）範圍內均無嚴重腐蝕問題，但為避免焊接結構件的晶界腐蝕，要採用低碳或安定化的鋼材。

對工業用醋酸而言，因含有少量氧化劑或氯化物等鹽類，腐蝕過程較為複雜，而且，當含有蟻酸時，腐蝕變得激烈。

(3) 乳酸

在乳酸食品生產中，廣泛使用不銹鋼一般使用 SUS 304，但對乳酸濃縮裝置使用加 Mo 的 SUS 316 (2~3%Mo), SUS 317 (3~4%Mo)，以避免發生孔蝕。

(4) 其他有機酸

對一般有機酸，在常溫條件下，採用 SUS 304，高溫下，使用含 Mo 的 SUS 316, SUS 317。

對脂肪酸的蒸餾馬來酸 (malein) 及鄰苯二酸 (phenol) 之蒸發設備，使用 SUS 317。在石油行業及樹脂塑膠製造中，用於處理苯酚 (phenol) 的設備由 SUS 316 來製造，苯酚的貯存器，可用 SUS 304 來製造，對熱環烷基 (naphthene) 酸，使用 SUS 316。

(5) 食品

含有醋酸，檸檬酸、馬來酸 (malein)、酒石酸及乳酸等食品的製造裝置由 SUS 304 或 SUS 316 鋼製造。在食品製程中有添加食鹽的場合使用 SUS 316，用上述不銹鋼容器貯藏食品，無污染問題。

11. 乾蝕 (高溫腐蝕)

不銹鋼在有高溫氣體，熔融金屬和熔融鹽類存在的使用環境下，所發生的腐蝕與前述溶液中的電化學腐蝕不同，為化學腐蝕，如在空氣中的高溫氧化就是最突出的例子。

此外，水蒸汽、二氧化碳、亞硫酸氣等氧化介質亦造成腐蝕問題；硫化氫、一氧化碳、碳氫化合物、氫、氨、氮等還原或輕微氧化介質，也會造成腐蝕。

(1) 氧化

不銹鋼在高溫的空氣中，形成氧化銹層，它對防止進一步氧化具有保護的作用，而鋼中的 Cr 含量對此層在一定溫度下的抗氧化能力具有決定性的作用。

但是，當環境溫度時而升高時而降低時，此銹層會產生開裂而失去保護作用。為減少此種開裂，鋼中加入 Ni 是十分有效的，因為隨含 Ni 量增加，鋼的熱膨脹係數減小，在高溫下鋼中 Ni 含量增加，在同樣條件下鋼的氧化腐蝕減小。

空氣的污染也會促進腐蝕，例如，在 900°C 下當空氣中含 CO 和水各 5% 時，18-8 不銹鋼的腐蝕增為 10 倍；含亞硫酸氣體與水各 5% 時，腐蝕增至 8 倍，僅含 5% 水時，腐蝕亦增至 7 倍。

(2) 水蒸氣

在 320°C 以下各種 Austenite 不銹鋼對水蒸氣均具有十分優異的耐腐蝕性。304 型和 347 型鋼在 910°C 下，經過 500 小時的短期試驗，未觀察到腐蝕現象⁽¹¹⁾，有報告指出，25-20, 25-15-2 W 鋼在 950°C 下亦不發生蒸氣腐蝕。

其他有關實驗結果為：347 型鋼在 600°C 下經 7500 小時腐蝕率為 0.011mpy (腐蝕生成物除去後之重量減少)；304 鋼，經 1500 小時，腐蝕率小於 0.2mpy。

(3) 硫化物

在各種環境下，即使含有少量的硫，對腐蝕即有明顯的作用，亞硫酸氣體，硫化氫及硫蒸氣腐蝕效果最明顯，其中硫蒸氣和硫化氫比亞硫酸氣體更嚴重。

• 亞硫酸氣體

在 590~870°C 間，用氧及亞硫酸混合氣體實驗 (實驗時間 24 小時) 顯示 316Nb 的腐蝕情況，與混合氣體比例無關；在 640~655°C 條件下，經過 142 天的化學設備的耐蝕性試驗，結果是軟鋼的腐蝕率為 48.9mpy, 316 Nb 為 4.9mpy。

• 硫化氫

在一般的工業環境下，硫化氫含量很低，一般低鉻鋼即具有足夠的耐腐蝕性，但是，在高壓下，硫化氫的存在會造成鋼材的迅速腐蝕。

為避免生成由硫化氫所導至的腐蝕，鋼中的 Cr 含量要達到 17% 以上，為此，18-8 不銹鋼在此領域中得到廣泛之應用，圖 22

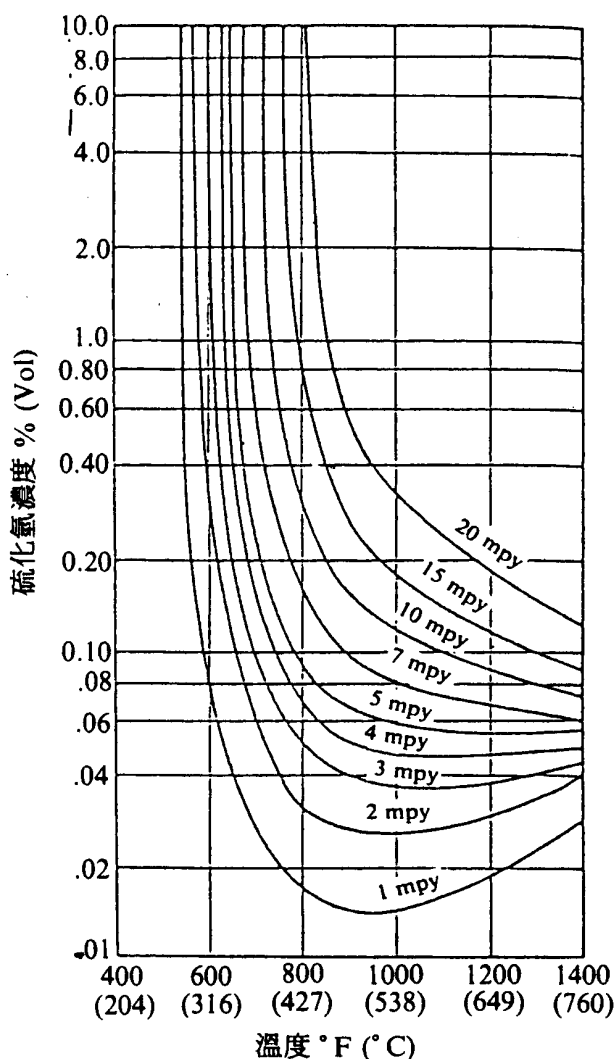


圖 22 硫化氫及溫度對氫氣 (12~35 kg/cm²) 中 Cr-Ni Austenite 不銹鋼耐腐蝕性之影響⁽¹¹⁾

為硫化氫量及溫度對 18-8 鋼腐蝕情況的影響。

• 硫蒸氣

硫蒸氣對 Austenite 鋼的腐蝕嚴重，在硫的沸點 (700°C) 以上，採用 25-20 (SUS 310S) 鋼，對 220°C 以下的液態硫介質，可採用一般 Austenite 鋼。

(4) 烟道氣體

烟道氣體中一般含有亞硫酸氣體、硫化

氫及一定量的硫，它們對不銹鋼的腐蝕情況與上述硫化物腐蝕大體相同。

但是，烟道氣體常含有燃燒灰，其腐蝕特性與熔融鹽之腐蝕密切相關，對此，將在後面論述。

值得注意的是，由於燃燒情況不同，烟道氣體時而具有氧化性，時而具有還原性。

(5) 滲碳

在不銹鋼的製程中，如經過高溫滲碳氣氛的作用（如 CO，甲烷等），會造成滲碳。

但高碳不銹鋼，在氧化環境下易生晶界腐蝕，因此應盡量避免採用。在一定的滲碳氣氛和溫度下，不銹鋼的滲碳效果與其化學成份有關。

(6) 氮

氮原子在高溫、高壓下很容易擴散進入鋼中，在一定條件下形成各種內部缺陷和產生內壓。但是，它們對 Austenite 不銹鋼的侵害作用一般很小。

(7) 氨

氨對不銹鋼的腐蝕作用比較複雜，在高溫下，氨可分解為原子態氮和氫，原子氮滲入鋼中與 Cr, Fe, Al, Ti 或其他元素發生反應可生成脆性的氮化層。Austenite 不銹鋼在氨氣氛中的行為隨溫度、壓力和濃度而有很大不同。在 500°C 的純氨中，腐蝕十

分劇烈，此時應採用高 Ni 合金代替不銹鋼。

(8) 鹵素氣體

一般而言，Austenite 不銹鋼對鹵素的耐腐蝕性很差，由表 3 可見，乾燥氯及氯化氫連續作用下，不銹鋼的極限溫度約為 320°C；由圖 23 亦可見，含 0.4% 水份的潮濕氯氣較 370°C 的乾燥氯腐蝕更嚴重。而表 4 顯示氟對不銹鋼的腐蝕比氯腐更劇烈，氟對不銹鋼連續作用的極限溫度為 245°C。

12. 熔融金屬中的腐蝕

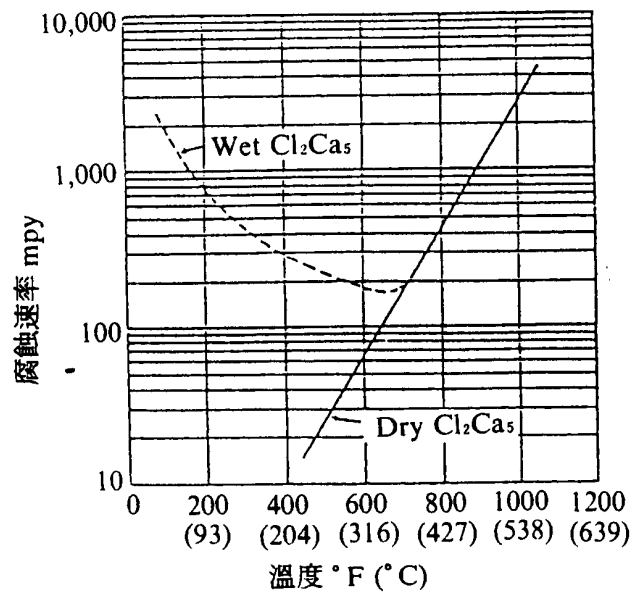


圖 23 在濕、乾鹵素氣體中 18-8 不銹鋼的腐蝕⁽¹¹⁾

表 3 高溫乾氯及氯化氫對不銹鋼之腐蝕

氣 體	AISI 型	各腐蝕速率下之大致溫度，°C				
		30 mpy	60 mpy	120 mpy	600 mpy	1200 mpy
氯	316	320	340	400	450	480
氯	304	290	320	340	400	450
氯化氫	316	370	370	480	590	650
氯	309Cb	340	400	450	570	620
氯	304	340	400	450	590	650

不 銹 鋼 的 耐 腐 蝕 性

表 4 高溫氟之腐蝕

AISI 型	腐蝕速率 mpy								
	190° C	246° C	299° C	349° C	399° C	449° C	499° C	582° C	649° C
347	無	1,700	2,500	6,100	9,500	—	—	—	—
309Cb	無	無	900	5,500	7,900	—	—	—	—
310	無	無	370	410	6,700	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	8	23	60	350	190

不銹鋼在熔融金屬中的腐蝕與水溶液氣體中的腐蝕不同，它是以固體金屬與熔融金屬間的固溶反應為主體的過程，此外，熔融金屬中氧、氮和碳等不純物的存在，對腐蝕過程亦有很大影響。

影響熔融金屬中腐蝕的因素，除溫度、溫度梯度外，溫度變化，流動速度，熔融量與表面積之比亦很重要。

(1) Na 與 Na-K 合金

Austenite 不銹鋼常在此類合金的熔融狀態下工作，表 5 和表 6 為各種不銹鋼在這兩類液態金屬中腐蝕情況的實驗數據。

值得注意的是，在熔融 Na 中，如有 0.2% 以上氧存在，腐蝕會急劇加速，含氧量高於 0.1% 時，氧化鈉會造成不銹鋼的晶界腐蝕，並形成脆化的表面層；此外，熔融鈉中如含有碳化物，則會造成不銹鋼的滲碳。

(2) 鉛

熔融鉛對多數金屬均具有較高的溶解度，因此會造成破壞作用，此外，鉛中可迅速溶解氧，在未加密封的容器中放置的融鉛，氧可大量進入其表面，在鉛槽上以碳氫化合物加以保護時，其界面對不銹鋼的滲碳。

一般，在 870° C 以下，可使用 Cr-Ni 不銹鋼，對大型的鉛槽應採用 15Cr-35Ni (ACI型 HT) 或 18Cr-67Ni (HX) 的鑄件。

表 5 液體鈉造成之腐蝕[11]

AISI 型	腐蝕速率
303	<0.1
304	<0.1
321	<0.1
347	<0.1

表 6 高溫熔融 NaK 對不銹鋼之腐蝕[11]

AISI 型	NaK 中 Na 量 (重量) %	溫度 °C	試驗時間 hr	腐蝕速率 mpy
302	56	199	144	0.1
302	56	602	144	G
303	56	602	144	0.3
304	20	760	200	0.6
304	56	827	500	1
316	56	602	144	G
316	20	760	200	0.2
321	20	538	200	0.5
347	56	199	144	<0.1
347	56	602	144	G
310	56	602	144	G
310	20	760	200	0.8

註：G=0.1~0.7 mg/cm²/mo

(3) 其他低熔點金屬

文獻⁽¹¹⁾中第 22 表給出各種低熔點金屬對不銹鋼的腐蝕性，及各種不銹鋼作為其容器可使用的溫度上限。

13. 熱處理用鹽類中的腐蝕

(1) 氯化物

在熱處理高溫鹽爐中，通常採用氯化鉬，氯化鉀和氯化鈉等鹽類，以單獨或其混合物加熱至熔融狀態。做為熱介質，當這些鹽未受污染，品質純淨時，並無腐蝕作用，但若發生氧化和品質不純，則將對容器造成腐蝕。

其容器用材，建議採用 ACIHT (15Cr-35Ni) 型不銹鋼及 HW (12Cr-60Ni) 型合金。

(2) 硝酸鹽和亞硝酸鹽

低溫熱處理爐，廣泛採用硝酸鉀和硝酸鈉的混合鹽作為加熱介質，其容器在 430°C 以下可用鑄鐵或普通鋼材；430°C 以上應使用合金鋼，如用 Austenite 鋼則將十分耐用。

(3) 氰鹽

熔融氰鹽具有滲碳或滲碳—氮化作用，因而具有較強的腐蝕性。其容器選用抗滲碳及氮化材料，一般可用 AISI 330 (15Cr-35Ni) 或 15Cr-60Ni 合金。

14. 燃燒產物中的腐蝕

在鍋爐或燃燒器內的金屬部位，燃料燃燒後造成的灰份或熔融鹽將附着其表面，而造成激烈的腐蝕。據分析，造成腐蝕的最主要物質是 V_2O_5 或其與燃料中的 Na_2SO_4 混

合物，僅含有 50 ppm 鈾的燃燒，就可造成不銹鋼件的嚴重腐蝕。

硫酸鹽中含有少量氯化物（如 0.3%），即會造成嚴重腐蝕，但較 V_2O_5 為輕。

實驗顯示增加鋼中的 Cr 特別是加入 Si 對提高耐 V_2O_5 腐蝕有效，加 Ni 無作用，但是高 Cr，高 Si 鋼脆性大，加工性能很差，採用困難。

參考文獻

- (1) ステンレス協會，ステンレス鋼の材料選擇と溶接。成型資料集（第 V 編），1985 年。
- (2) Metals Handbook, Vol. 1, Tenth Edition.
- (3) 佐藤數男：化學と工業，26 (1984), 259。
- (4) 久松敬弘：日本金屬學會會報，20 (1981), 3。
- (5) 伊藤，竹村：ステンレス，7 (1983), 17。
- (6) H. H. Uhlig, Corrosion Handbook (1953), John Wiley & Sons, Inc.
- (7) H. H. エーリック：腐蝕反應とその制御 (1980), 88, 産業圖書。
- (8) 同上，(1980), 103, 産業圖書。
- (9) 小若正倫：材料，26 (1977), 1244。
- (10) H. Fischer, K. Hauffe u. W. Wiederholt: Passivierende Filme und Deckschichten (1956), 276, Springer-Verlag.
- (11) 平浩着，ステンレス講座，日本工業出版。
註：本文主要內容來自文獻⁽¹¹⁾。