

鋳合金 Zr702 在鹽酸溶液中之腐蝕性質研究 — Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 的影響

蔡憲文* · 蔡文達* · 李汝桐* · 張行** · 邱志揚** 著

Corrosion Behavior of Zr702 in HCl Solution—Effects of Fe^{3+} and Cu^{2+}

S. W. Tsai*, W. T. Tsan*, J. T. Lee*, H. Chang* & C. Y. Chu**

摘 要

本研究主要目的在於評估 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 等氧化性離子對 Zr702 在 HCl 溶液中之局部腐蝕性質的影響。

浸泡試驗之結果顯示，隨著 HCl 濃度及 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 濃度之增加，Zr702 之表面腐蝕形態愈形嚴重，且其重量改變量亦隨著增加。浸泡試驗後之試片表面可觀察到許多蝕孔及蝕溝，蝕孔或蝕溝之最大深度則與浸泡時間之平方根成正比。

ABSTRACT

The effects of Fe^{3+} and Cu^{2+} on the localized corrosion behavior of Zr702 in HCl solution were investigated. Surface morphology and weight change after immersion test indicated that the severity of corrosion increased with increasing concentration of HCl, Fe^{3+} or Cu^{2+} . Pits and grooves were observed. The maximum depth of pit or groove increased linearly with the square root of time.

一、前 言

鋳合金暴露於一般含氧環境中，會生成具保護性的緻密氧化膜，在攝氏三百度以下，此氧化膜可保護基材免於化學性侵害，所以鋳在大多數的酸（有機或無機）、鹼、鹽，均具有良好之抗蝕性，且優於不銹鋼及鎳基合金⁽¹⁾。另外鋳合金之基本物理性質，與一般構造用金屬比較，具有下列三項特點：(1)密度低於鎳基和鐵基合金；(2)熱膨脹率約為鈦的三分之二及316不銹鋼的三分

之一；(3)熱傳導率約為316不銹鋼之1.18倍。由於以上三項優點及其優異耐蝕性，故鋳為極佳之熱交換器使用材料，並逐漸應用於化學工業中。

熱交換系統是煉油過程中必要且普遍的設備，在反應槽內，熱交換器材料可能與接觸的原油或水發生反應而造成腐蝕現象，因此熱交換器材料之腐蝕性質為重要之研究課題。本研究採用非核能級之 Zr702 鋳合金，探討其在模擬煉油工業中常見之環境中之腐蝕性質，以了解鋳合金應用於煉油工業之熱交換系統中的可行性。

*國立成功大學材料科學及工程研究所

**中國石油公司煉製研究所

在石化工業材料的腐蝕問題中， Cl^- 和 H_2S 是最受重視的兩個物種，尤其它們對材料之局部腐蝕的影響更受關切。由鋯合金在 Cl^- 及 H_2S 環境中的浸泡試驗，得知 H_2S 並不會破壞鋯合金之鈍化膜而產生孔蝕^(2,3)。因與熱交換器材料接觸之原油或水可能先流經過其它鐵基或銅基所製之管線，而溶有 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 等氧化性離子， Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 之存在對鋯合金在操作環境中之腐蝕影響，是值得關切的課題。雖然鋯合金在含 Fe^{3+} 之 HCl 溶液中之孔蝕及應力腐蝕的性質已有少數文獻可提供參考^(3,4)，但是資料仍嫌不足。因此，本研究乃以 Zr702 合金在添加 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 之鹽酸溶液中，進行浸泡試驗，以瞭解不同濃度之 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 對鋯合金之局部腐蝕性質的影響。此外，並測量最大孔蝕深度，以瞭解 Zr702 在含 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 環境中，其孔蝕最大穿透深度與時間之關係。

二、實驗方法

1. 材料

本實驗所採用之材料為美國 Teledyne Wah Chang Albany (TWCA) 公司所生產之 Zr702 鋯合金板材（厚度為 0.2 公分）。表 1 為鋯合金之化學成份表，因鋯（Zr）和鈦（Hf）之化學及冶金性質相近，所以非核能工業所使用之鋯合金（Zr702）含有 4.5% 的鈦。圖 1 為以光學顯微鏡所觀察之 Zr702 板材之 LT 面（L 代表軋延方向，T 代表長橫軸方向）之金相組織，基本上為等軸晶結構，此為鋯合金之完全退火組織。

2. 浸泡實驗

浸泡實驗使用 Zr702 板材，測試環境為在

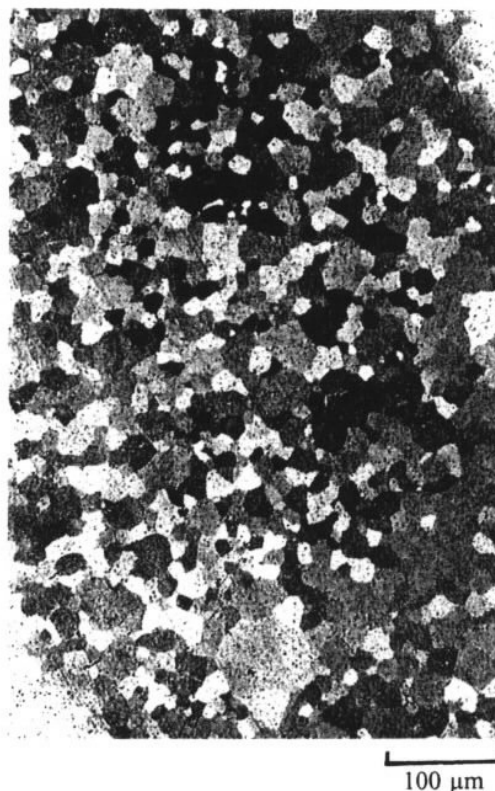


圖 1 Zr702 板材 LT 面之金相組織
Fig. 1 Metallograph of LT plane of Zr702

HCl 溶液中添加 FeCl_3 或 CuCl_2 ，以下列二種方式進行測試：

(1) 規格（1.5cm×3cm×0.2cm）之試片，以砂紙研磨至 #600，以蒸餾水清洗烘乾，並稱重計算面積，然後以懸吊方式浸泡於測試溶液中，測試環境分為下列六種：

- ① 4M HCl + 0.01M FeCl_3
- ② 4M HCl + 0.003M FeCl_3
- ③ 4M HCl + 0.001M FeCl_3
- ④ 4M HCl + 0.01M CuCl_2
- ⑤ 4M HCl + 0.003M CuCl_2

表 1 鋯合金之化學成分 (wt%)

Table 1 Chemical composition of Zr702 (wt%)

	Zr+Hf	Hf	Fe+Cr	H	N	C	Nb	O
Zr702	99.2	<4.5	<0.2	<0.005	<0.025	<0.05	---	<0.16

⑥ $4\text{M HCl} + 0.001\text{M CuCl}_2$

浸泡過程中，每十天取出一片試片，稱重並作表面觀察，然後以螺旋測微計量測試片的厚度；隨後再以 SiC 砂紙從 #600 依序小心研磨至 #1200 直到觀察不到蝕孔為止，並再次量測試片厚度，以前後量測厚度差計算最深蝕孔深度。螺旋測微計之精密度可達 $\pm 0.001\text{mm}(1\mu\text{m})$ 。

(2) 規格 ($5\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.2\text{cm}$) 之試片，以砂紙研磨至 #600，以蒸餾水清洗、烘乾，並稱重計算面積，然後懸吊於測試溶液中，測試環境分為下列八種：

- ① $3\text{M HCl} + 0.01\text{M FeCl}_3$
- ② $3\text{M HCl} + 0.005\text{M FeCl}_3$
- ③ $3\text{M HCl} + 0.01\text{M CuCl}_2$
- ④ $3\text{M HCl} + 0.005\text{M CuCl}_2$
- ⑤ $6\text{M HCl} + 0.01\text{M FeCl}_3$
- ⑥ $6\text{M HCl} + 0.005\text{M FeCl}_3$
- ⑦ $6\text{M HCl} + 0.01\text{M CuCl}_2$
- ⑧ $6\text{M HCl} + 0.005\text{M CuCl}_2$

在每一測試槽內放置三片試片，每隔十天取出試片稱重，然後重新置入測試槽內繼續浸泡。

上述之測試槽內均放置溶液二升，且溶液體積與試片面積比均大於 $25 (\text{ml}/\text{cm}^2)$ 。經上述試驗後之試片其表面形態則以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 加以觀察分析。

三、結果與討論

1. 重量變化與時間之關係

圖 2 為 Zr702 浸泡於含 Fe^{3+} 之 4M HCl 之重量改變相對時間之關係，圖中各點之值均為三個試片經浸泡試驗後之重量（包括腐蝕生成物）減去浸泡前之重量再除以試片表面積而得平均值。圖 2 中每一點分別代表不同之試片，此圖顯示所有之重量改變量均為負值，且溶液中並無沈澱產生，顯示 Zr702 除反應形成腐蝕生成物

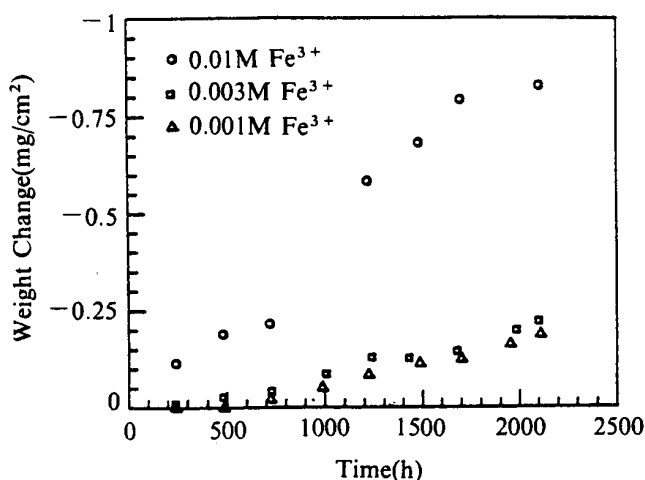


圖 2 Zr702 在含 Fe^{3+} 之 4M HCl 水溶液中經浸泡試驗之重量改變對時間之關係

Fig. 2 Variation of weight change with time of Zr702 in Fe^{3+} containing 4M HCl solution

外，大部分溶解於溶液中。由圖中可見 Zr702 之單位面積的重量減少量，隨著浸泡時間之增加而增加。同時，溶液中 Fe^{3+} 濃度越大其重量改變量越大，顯示 Fe^{3+} 濃度增加可使 Zr702 之腐蝕速率（圖 2 曲線斜率）增快。於含 Cu^{2+} 之 4M HCl 水溶液中，Zr702 之重量變化與時間之關係亦與其在 $4\text{M HCl} + x\text{M Fe}^{3+}$ 溶液中之情形類似，即單位面積的重量改變量，亦隨著浸泡時間之增加而增加，且較高之 Cu^{2+} 濃度亦使 Zr702 之腐蝕速率增快。

圖 3 為 HCl 及 Cu^{2+} 濃度對 Zr702 合金之單位面積重量變化相對於時間之變化關係圖，每一曲線代表相同之試片。由圖可見，在 6M HCl 溶液中，試片之重量變化隨時間之增加而增加，且 Cu^{2+} 離子濃度增加，腐蝕程度亦增加。由圖 3 的結果可進一步發現，在 6M HCl 濃度之溶液中的 Cu^{2+} 濃度增加為兩倍時，其重量改變量大約增加為兩倍。但在 3M HCl 溶液中，其重量變化與時間之關係並不明顯，且在 0.01M 以下， Cu^{2+} 離子對 Zr702 之腐蝕速率沒有明顯的影響作用。前述之結果顯示， HCl 濃度對重量

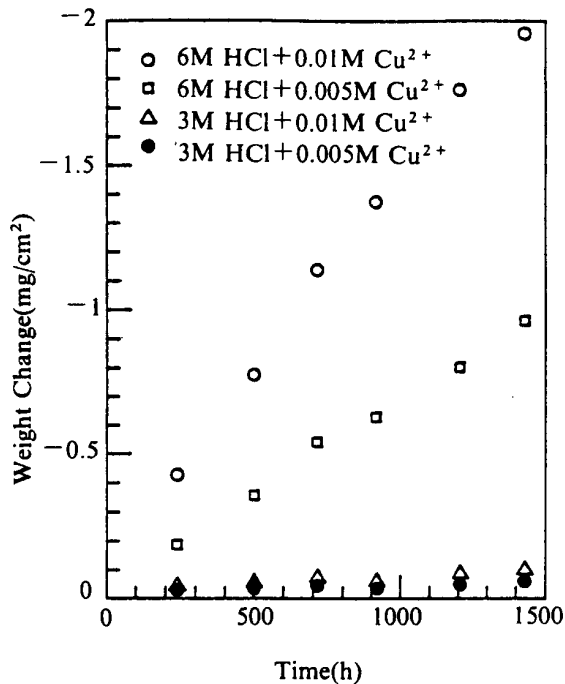
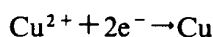
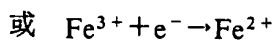


圖 3 Zr702 在含 Cu^{2+} 之 3M 及 6M HCl 水溶液中經重覆浸泡試驗之重量改變對時間之關係

Fig. 3 Variation of weight change with time of Zr702 in Cu^{2+} containing 3M and 6M HCl solutions

變化之影響大於 Cu^{2+} 濃度之影響。HCl 及 Fe^{3+} 離子濃度對 Zr702 之重量損失之影響亦如圖 3 之趨勢。

由上述之結果可知，當 HCl 濃度在 3M 之上時， Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 離子之存在有加速 Zr702 之腐蝕速率之作用，其原因可以圖 4 之極化曲線示意圖說明。Zr702 在 HCl 溶液中之陽極極化曲線有明顯之鈍化區⁽⁵⁾。圖 4 中之 a 線代表 Zr702 在 HCl 溶液中之陽極極化曲線。而當 HCl 溶液中含有 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 等氧化性離子時，下式反應可能發生：



上述兩反應之標準氧化還原電位分別為 +0.771V 及 +0.337V，其還原反應之極化曲線示意圖亦標示於圖 4。由混合電位理論 (mixed-

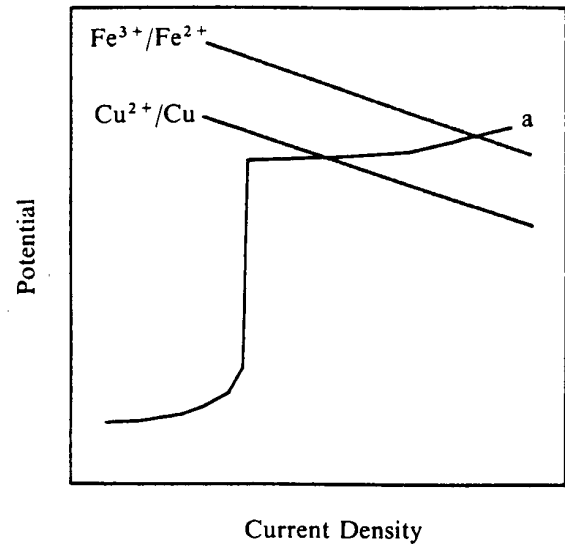


圖 4 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 對 Zr702 在 HCl 溶液中之腐蝕電位影響之示意圖

Fig. 4 Schematic diagram showing the effects of Fe^{3+} and Cu^{2+} on the corrosion potential of Zr702 in HCl solution

potential theory) 可預期 Zr702 之腐蝕電位可以大幅上升至過鈍化區，如圖 4 所示。因此在 HCl 水溶液中 Zr702 容易鈍化而具較佳耐蝕性，但當 HCl 溶液中添加 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 等氧化性離子時，Zr702 則會產生嚴重腐蝕的現象。

當浸泡時間相同時 Fe^{3+} 濃度對 Zr702 在 4M HCl 溶液中之重量變化的影響如圖 5 所示。由圖中結果可知，當 Fe^{3+} 濃度低於 0.003M 時， Fe^{3+} 濃度增加對 Zr702 之重量變化之影響較小。但在 Fe^{3+} 濃度高於 0.003M 時， Fe^{3+} 濃度增加對 Zr702 之重量改變的影響則較大，顯然此氧化性離子催化 Zr702 在 4M HCl 之腐蝕反應與其濃度有密切關係。圖 6 為 Cu^{2+} 濃度對 Zr702 在 4M HCl 溶液中之重量改變的影響。由圖中結果可得，Zr702 之重量改變量與 Cu^{2+} 濃度之對數值成線性關係，且隨著浸泡時間增加其平均腐蝕速率愈大，這種現象是否暗示在浸泡前於空氣中形成之氧化膜在 4M HCl 溶液中具有一定程度之穩定性則有待進一步的研究。

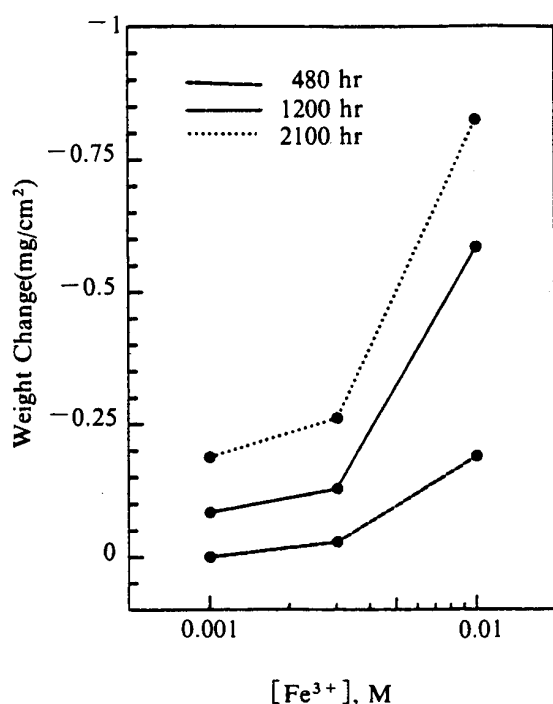


圖 5 Zr702 在含 Fe^{3+} 之 4M HCl 水溶液中經浸泡試驗之重量改變對 Fe^{3+} 濃度之關係

Fig. 5 Effect of Fe^{3+} concentration on the weight change of Zr702 in 4M HCl solution

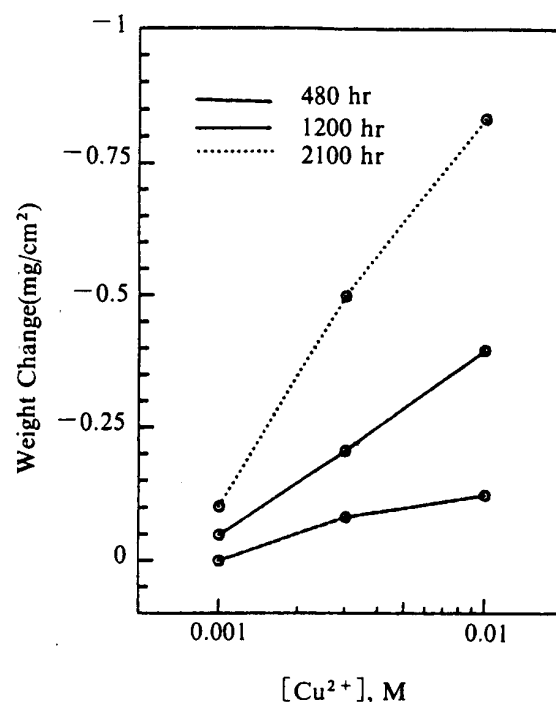


圖 6 Zr702 在含 Cu^{2+} 之 4M HCl 水溶液中經浸泡試驗之重量改變對 Cu^{2+} 濃度之關係

Fig. 6 Effect of Cu^{2+} concentration on the weight change of Zr702 in 4M HCl solution

2. 腐蝕形態的觀察

由圖 7 與圖 8 為重覆浸泡試驗之試片表面腐蝕形態，由照片中之試片表面可觀察到黑色的腐蝕區。較高濃度的 Fe^{3+} 及 Cu^{2+} 造成較嚴重之表面腐蝕，且較高濃度之 HCl 亦造成較嚴重之表面腐蝕。Zr702 之腐蝕區隨浸泡時間增長而逐漸擴大。比較圖 7 與圖 8 發現浸泡於 6M HCl+ Cu^{2+} 溶液中之試片的表面腐蝕程度較浸泡於 6M HCl+ Fe^{3+} 溶液中試片嚴重，但在 3 M HCl 溶液中其情形則相反。腐蝕形態之變化與前述重量損失的試驗結果相當吻合，比較圖 3 與圖 8 即可見一斑。

圖 9 為浸泡試驗後以 SEM 觀察之試片表面腐蝕形態，由相片中可明顯看出在試片表面有腐蝕生成物沈積其上，同時亦可觀察到一些蝕孔。將試片表面之腐蝕生成物以毛刷清除，並經超音波震盪 5 分鐘後再於 SEM 下觀察可以發現試片

表面有許多蝕孔以及呈條狀的蝕溝；這些蝕溝可能是由小蝕孔逐漸成長並互相連接而形成。圖 10 為 Zr702 在含 Fe^{3+} 之 4M HCl 溶液中浸泡一段時間後之表面腐蝕形態，局部腐蝕是主要的特徵。圖 11 為試片剖面金相之一例，由此圖可見局部腐蝕侵蝕之深度。

3. 最大孔蝕深度與時間之關係

由前節之觀察結果可見局部腐蝕是 Zr702 在含 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 之 HCl 溶液中主要的腐蝕形態，Zr702 在此環境中之使用壽命顯然由此局部腐蝕速率來決定。量測局部腐蝕的深度與時間之變化關係可以預測穿孔的速率。

圖 12 為 Zr702 浸泡於含 Fe^{3+} 之 4M HCl 溶液中，其最大蝕孔或蝕溝深度相對於時間之關係，圖中之縱軸與橫軸均為對數座標。由圖中可見，溶液中含 Fe^{3+} 的濃度越高，Zr702 之最大蝕孔深度越大。同時，最大蝕孔深度亦隨時間之

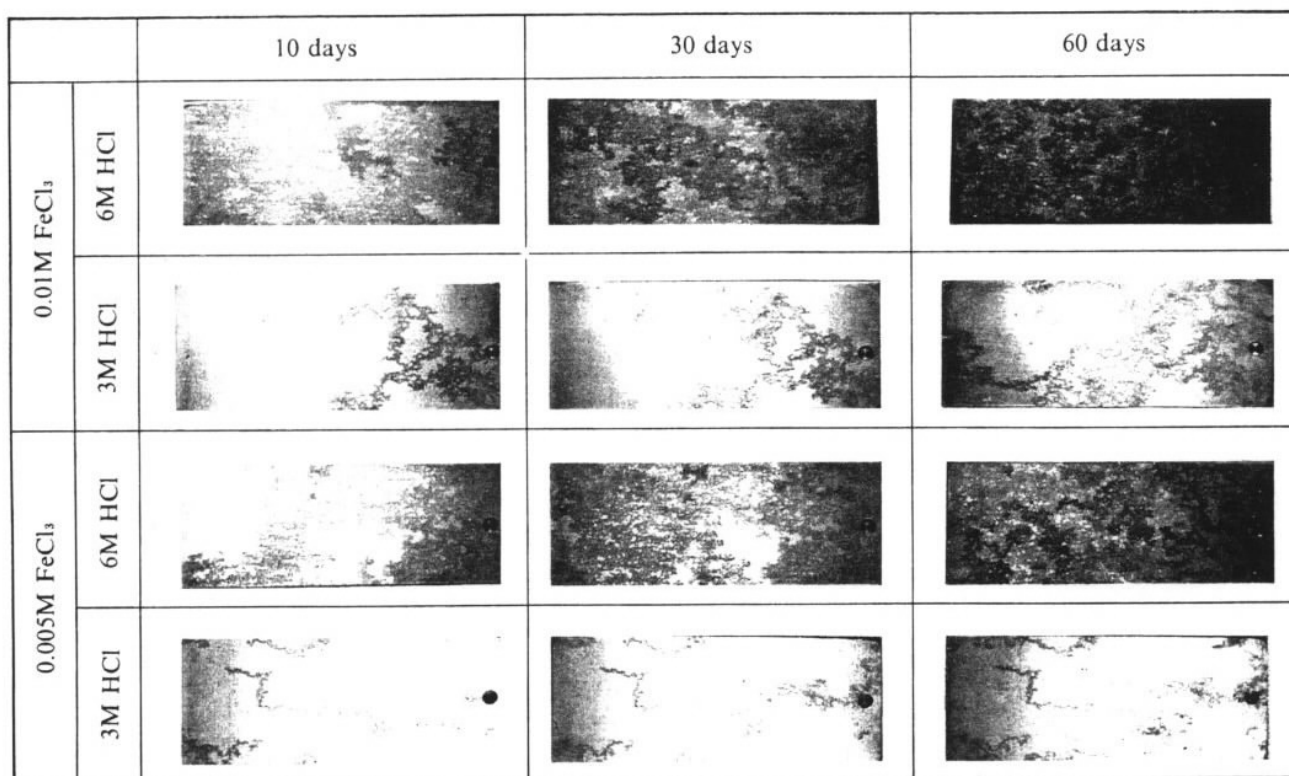


圖 7 · Zr702 在含 Fe^{3+} 之 HCl 水溶液中經重覆浸泡試驗後之表面局部腐蝕形態

Fig. 7 Surface morphology showing localized corrosion of Zr702 in Fe^{3+} containing HCl solutions, after repeated immersion for various days

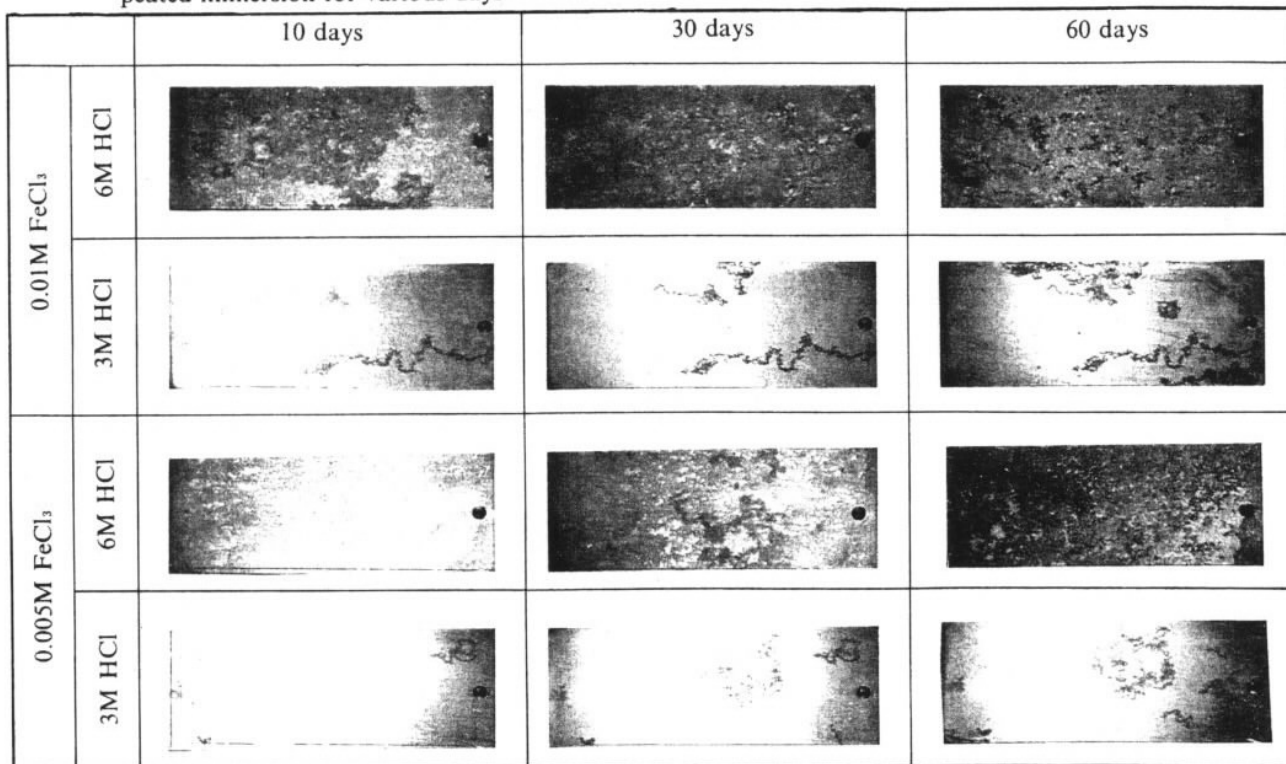
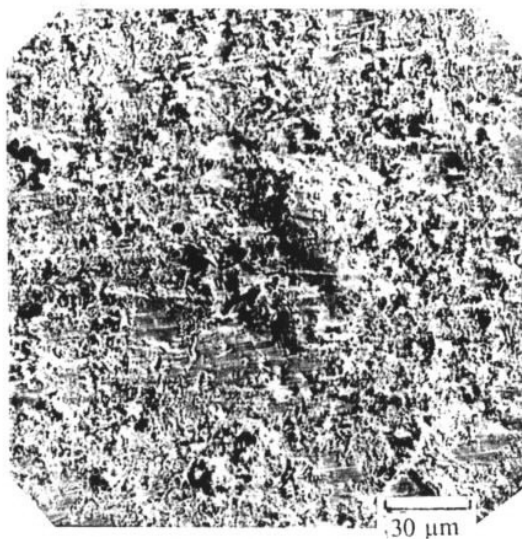
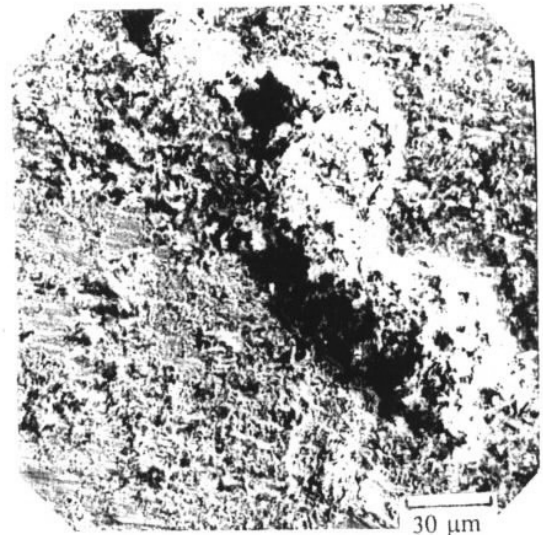


圖 8 Zr702 在含 Cu^{2+} 之 HCl 水溶液中經重覆浸泡試驗後之表面局部腐蝕形態

Fig. 8 Surface morphology showing localized corrosion of Zr702 in Cu^{2+} containing HCl solutions, after repeated immersion for various days



(a) 3M HCl+0.01M FeCl_3



(b) 3M HCl+0.01M CuCl_2

圖 9 試片表面局部腐蝕區之 SEM 金相觀察

Fig. 9 SEM micrograph showing localized corrosion morphology

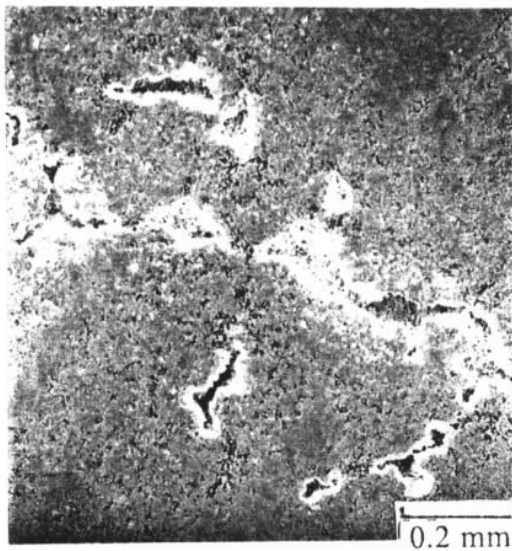


圖 10 Zn702 在含 Fe^{3+} 之 4M HCl 水溶液中之蝕孔形態

Fig. 10 Morphology of pitting corrosion of Zn702 in Fe^{3+} containing 4M HCl solution

增加而增加。由蝕孔成長之動力學模式⁽⁶⁾可知蝕孔之深度與時間的幕次方成正比，即

$$d = kt^n$$

其中， d 為蝕孔深度

k 為常數

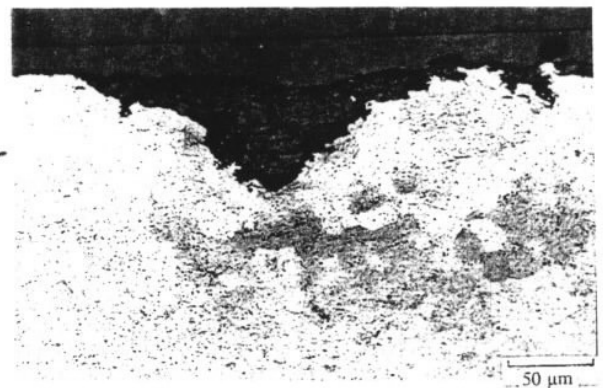


圖 11 Zn702 在含 Fe^{3+} 之 4M HCl 水溶液中局部腐蝕之縱切面

Fig. 11 Cross section micrograph showing pitting corrosion of Zn702 in Fe^{3+} containing 4M HCl solution

t 為浸泡時間

將上式以對數表示如下：

$$\log(d) = k' + n \log(t)$$

因此蝕孔深度之對數值與時間之對數值成線性關係，此線性之斜率 n 為上式之次方數，至於截距 k' 值則與材料及環境有關。圖12中之迴歸線斜率 n 值均大約在0.5左右，因此 Zn702 在 4M HCl 溶液中之最大蝕孔或蝕溝深度與時間的 $1/2$

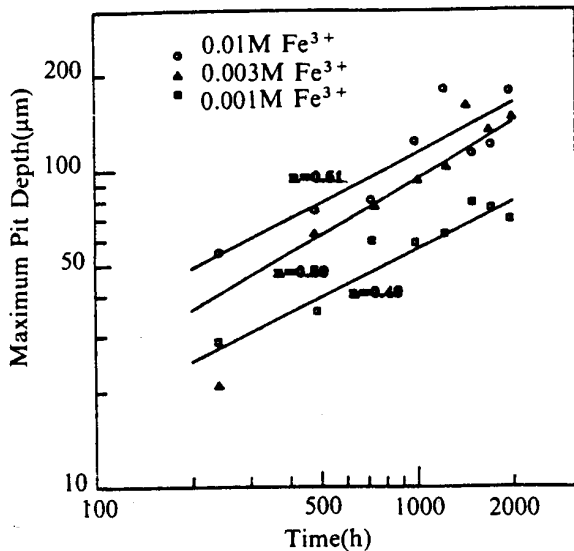


圖 12 Zr702 在含 Fe^{3+} 之 4M HCl 水溶液中之最大蝕孔深度相對時間之關係

Fig. 12 Variation of maximum pit depth with time of Zr702 in 4M HCl solution containing various concentration of Fe^{3+}

次方成正比。此結果與中碳鋼在含 Cl^- 離子之孔蝕成長情形類似⁽⁷⁾。換言之，前述孔蝕成長之動力學模式亦可應用於 Zr702 在 HCl 溶液中之局部腐蝕之成長速率之預測。至於此局部腐蝕發生之機構是否與物種之擴散有關則有待深入的分析。

四、結 論

1. 浸泡試驗之結果顯示，Zr702 合金在 HCl 水

溶液中之腐蝕與 HCl 、 Cu^{2+} 及 Fe^{3+} 之濃度有密切關係。隨著此三種物種之濃度增加，其表面腐蝕程度及腐蝕重量變化亦趨於嚴重。

2. 浸泡試驗之試片表面均可觀察到蝕孔或蝕溝，且其最大深度與時間之平方根成正比。

五、誌 謝

本研究承蒙中國石油公司煉製研究所之支持始得完成，在此特申謝意。

參考文獻

- (1) T. L. Yau and R. T. Webster, Metals Handbook (ASM), Vol. 13, Corrosion, p.707, 1987.
- (2) T. L. Yau, Corrosion, Vol. 38, p.615, 1982.
- (3) T. L. Yau and M. Maguire, Corrosion, Vol. 40, p. 289, 1984.
- (4) T. L. Yau and M. Maigure, Corrosion, Vol. 41, p. 397, 1985.
- (5) 蔡憲文、蔡文達、李汝桐、張行、邱志揚，1992年中華民國防蝕工程學會年會論文集，台北，1992年8月13日，p.15。
- (6) Z. S. Smialowska, in "Pitting Corrosion of Metals", published by National Association of Corrosion Engineers, p.113, 1986.
- (7) G. Herbsleb and H. J. Engell, Werkst. Korros., Vol. 17, p.365, 1966.