

# 破裂機構中應力腐蝕破裂和氫脆的 諧和效應

劉宏義<sup>1</sup>、周棟勝<sup>1</sup>、歐正章<sup>2</sup>

## Synergistic Effects of Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in Fracture Mechanism

*Horng-Yih Liou, Tung-Sheng Chou, and Jenq-Jang Ou*

### 摘 要

本文藉材料破損分析來探討應力腐蝕破裂(SCC)和氫脆(HE)兩者間之關連性。研究方法包括破斷面觀察、腐蝕生成物分析及內耗測試。結果發現：316不銹鋼保護管破裂以穿晶型態為主，破斷面有羽毛狀及劈裂狀破壞組織，表面腐蝕生成物大多為氯化物。而內耗實驗證實破裂管材具有較高的氫峰，且離破裂端愈近，氫峰愈強。綜合實驗結果，破壞機構主要為氯離子誘發孔蝕，或低pH值發生腐蝕溶解，破壞表面鈍化膜，而產生SCC特徵，控制裂縫起始過程；HE使原子鍵結失去結合力而變脆，參與裂縫傳播步驟。兩者關係具加成作用，並不互相排斥，故破斷面有明顯穿晶應力腐蝕破裂(TGSCC)特徵，卻同時含有較高之氫吸收量。

關鍵詞：應力腐蝕破裂、氫脆、破壞分析、內耗

### ABSTRACT

Roles of stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen embrittlement (HE) in fracture mechanism have been investigated in this paper. The experimental methods included fracture morphology observation, corrosion products analysis, and internal friction measurement. The results showed that the fracture mode of 316 stainless steel tube was transgranular type with feather-like and cleavage-like facets. The chloride was the main corrosion products on the failure surface. On the other hand, internal friction verified the high hydrogen peak and S-K peak in the rupture pipe. The closer the sample from rupture end, the stronger the intensity of hydrogen peak was. According to the results, the fracture mechanism could be divided into two parts. The initiation of crack was controlled by SCC, chloride corroding the passive film or low pH value inducing anodic dissolution. The propagation of crack was joined with HE, hydrogen decohering the bonding force of atoms. The relationship between SCC and HE was synergistic. Therefore, the failure tube demonstrated both TGSCC on the fracture surface and higher hydrogen content in the structure.

Key words: SCC, HE, Fracture analysis, Internal friction

---

<sup>1</sup>中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處

Steel and Aluminium R&D Dept., China Steel Corporation

<sup>2</sup>中國鋼鐵公司新材料研究發展處

New Materials R&D Dept., China Steel Corporation

表 1 原始管材和新管的化學成份分析

Table 1 Chemical Compositions (wt %) of original tube and new tube materials.

| Materials | C     | Si   | Mn   | P      | S      | Ni    | Cr    | Mo   | Cu   |
|-----------|-------|------|------|--------|--------|-------|-------|------|------|
| AISI 316L | <0.03 | <1.0 | <2.0 | <0.045 | <0.03  | 10/14 | 16/18 | 2/3  | ---  |
| Original  | 0.015 | 0.43 | 1.49 | 0.031  | 0.0038 | 10.8  | 16.5  | 2.01 | 0.34 |
| New       | 0.021 | 0.49 | 0.85 | 0.025  | 0.0028 | 12.1  | 17.1  | 2.27 | 0.31 |

表 2 廢氣氣體組成、溫度與流速

Table 2 Compositions, temperature, and velocity of waste gas.

| Condition | HCl    | SO <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | NOx    | Velocity | Temp. |
|-----------|--------|-----------------|----------------|------------------|--------|----------|-------|
| Gas       | 187ppm | 78ppm           | 11.00 %        | 26.40 %          | 117ppm | 150m/s   | 300°C |

## 一、前言

應力腐蝕破裂(SCC)和氫脆(HE)的分辨，對破壞科學家而言，常是件困擾的事。一般說來，SCC是由陽極反應所控制，伴隨著明顯或不明顯的陽極溶解過程，破斷面特徵為沿晶或穿晶劈裂面(Cleavage-like Facets)，有羽毛狀及二次裂縫等外觀<sup>(1,2)</sup>；HE是由陰極反應所主導，伴隨著明顯的氫釋出現象，破斷面特徵為劈裂或準劈裂面(Quasi-cleavage Facets)，有微孔洞、髮線及微裂紋等外觀<sup>(1,3)</sup>。雖然如此，氫脆化卻也是解釋SCC發生的一個重要模式，特別是在高強度鋼及一些特殊非鐵金屬（如：Ti、Zr、Nb、Ta及V），氫化物常是SCC發生之起源，它不但能阻礙差排的移動，增加材料發生脆性破壞的機會，且能提供脆性破裂進行的路徑，概任何人很難完全排除SCC裂縫尖端無應力引起的氫化物(Stress-induced Hydrides)形成<sup>(4)</sup>。有鑑於此，SCC及HE對材料破壞所扮演的角色，一直受到大家所重視及探討。

現以某公司事業廢棄物焚化爐之廢氣處理系統為例，其以半乾式反應器(Semi-dry Reactor)進行除酸，該製程係在反應器上方噴入石灰泥漿(Lime Slurry)。為求石灰泥漿噴入後能與廢氣均勻混合，乃在噴入石灰泥漿之插管外圍導入密封

空氣，並外罩保護管。此一保護管設計材質為316不銹鋼，經現場實際使用一個月後，發現破損情形相當嚴重。本研究即藉探討保護管破裂原因，分別從SCC及HE觀點，來說明兩者的關連性。

## 二、實驗方法

### (一)破裂現象分析

本保護管設計材質為316L不銹鋼，其成份經Spark分析如表1，對照AISI規範，可符合當初使用規格。接著進行破斷面表面及截面裂縫觀察，並以EDS及XRD作腐蝕生成物分析，探討破裂起始源。另外並偵測焚化爐廢氣氣體組成及操作條件，用來研判可能的腐蝕因子，如表2。

### (二)氫脆現象觀察

為了瞭解氫脆對保護管破裂扮演何種角色，故進行氫脆現象觀察，採用之方法為內耗(Internal Friction)量測。內耗測試為一種對組織敏感的量測工具。傳統上，除了做為一般鋼材中固溶碳、氮的測量外，亦可研究其他間隙原子在合金中的含量、間隙原子與差排的作用現象、晶界特性、記憶合金的相變化行為、防震合金的開發等，應用範圍相當廣泛。在不銹鋼方面的應用，

特別是針對氫原子所引起的氫脆問題界定，極為方便有用。

內耗的量測一般係以定振幅自由衰減方式，來測得金屬材料內部因缺陷的存在，而造成反覆應力作用下，能量的損失。其表現在振幅值的減小，在特定溫度下，內耗值 $Q_T^{-1}$ 為<sup>(5)</sup>：

$$Q_T^{-1} = 1/n\pi \times \ln(A_0/A_n) \quad (1)$$

在此 $Q_T^{-1}$ 為溫度 $T$ 時之內耗值， $n$ 為量測之振動次數， $A_0$ 為起始振幅值， $A_n$ 為經過 $n$ 次衰減後之振幅值。研究上，一個完整的內耗弛豫峰(Relaxation peak)的解析，通常在求得一連串內耗值與溫度的關係後，再扣除背景阻尼(Background damping)，所得到的內耗峰將遵循以下之關係<sup>(6)</sup>：

$$Q_T^{-1} = Q_{\max}^{-1} \times \text{sech} \left[ H/R \times (1/T - 1/T_p) \right] \quad (2)$$

在此， $Q_{\max}^{-1}$ 為內耗峰高， $H$ 為活化能， $R$ 為氣體常數， $T_p$ 為峰值所在之溫度。

內耗峰值的高低正比於缺陷（諸如：間隙原子、空孔、差排等）的含量多寡，而活化能的求得則可決定缺陷的種類。傳統上，對於單一弛豫峰活化能的求得，可藉由變頻方式來解決，以及利用半高寬方式計算出<sup>(7)</sup>。然而，對於複合峰(Complex peak)而言，半高寬的界定並不容易。因此，在研究上可以內耗峰肩部數點內耗值代入公式(2)中，以最小平方差法求出其中某一單獨內耗譜，而後進行下一階段另一內耗譜的解析。此外，內耗的研究亦指出，內耗峰出現於 $\omega\tau = 1$ 之位置<sup>(8)</sup>。在此 $\omega (= 2\pi f, f$ 表振動頻率)為角頻率， $\tau$ 為弛豫強度(Relaxation strength) =  $\tau_0 \exp(-H/RT)$ 。因而可得：

$$\omega\tau = 2\pi f \tau_0 \exp(-H/RT) = 1 \quad (3)$$

研究上，定義頻率因子<sup>(9)</sup>：

$$f_0 = 2\pi \tau_0 = \exp(H/RT)/f \quad (4)$$

上述 $f_0$ 的求得，亦可作為決定缺陷種類的一種方式<sup>(10)</sup>。

本研究以日本真空公司之IFM-1500 M/L型倒扭擺內耗儀(Inverted Torsion Pendulum Internal Friction Measuring Equipment)測量破裂保護管不同部位及新管（成份如表1）之氫峰變化，以瞭解彼此間氫含量之多寡<sup>(11)</sup>。使用頻率為1 Hz，溫度變化範圍為 $-150 \sim 300^\circ\text{C}$ ，加熱速率為 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，圖1為破壞管子之取樣位置。除此之外，並取樣作電化學陰極充氫（條件如表3），以比較新舊保護管對氫原子之吸附親和力。

### 三、結果與討論

#### (一)破裂現象分析

圖2是使用約一個月即發生破裂之保護管外觀，整個保護管破損相當嚴重，從局部放大圖，可清楚看出管壁外側有極厚之腐蝕生成物，而內壁裂縫延伸相當明顯。若將破裂管材以濃硝酸清

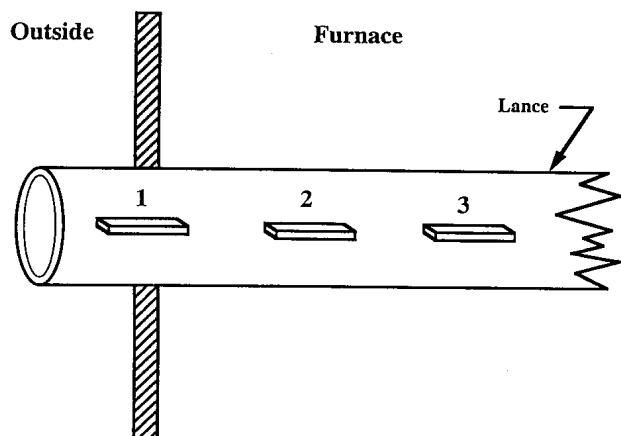


圖1 破裂管內耗測試片取樣位置示意圖  
Fig. 1 Schematic diagram of the locations for internal friction testing specimens in the failure tube.

表 3 保護管充氫條件

Table 3 Hydrogen permeation condition of protection tube.

| Test solution                                     | Current density      | Charge time |
|---------------------------------------------------|----------------------|-------------|
| 0.1M NaOH + 20mg/l As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20mA/cm <sup>2</sup> | 168hr.      |

洗腐蝕沉積物，可發現外側管壁破裂現象較內壁更為嚴重，且有許多微裂縫在外壁生成，裂縫附近常見微孔洞，類似孔蝕(Pitting)，但並未貫穿整個2mm厚之管壁。由此可知，裂縫的起始位置在管壁外側，且腐蝕孔洞應扮演重要角色，而裂縫是從外往內生長傳播。

圖 3 是保護管表面裂縫及橫截面裂紋金相，從裂縫傳播路徑看出其為穿晶破裂型態，且裂紋從橫截面外側向內呈樹枝狀傳遞。圖 4 是橫截面 SEM 金相，除了更清楚鑑別裂縫傳播為穿晶外，在試片外側裂縫起始位置也發現疑似孔蝕現象，此可能為裂紋起始之原因。

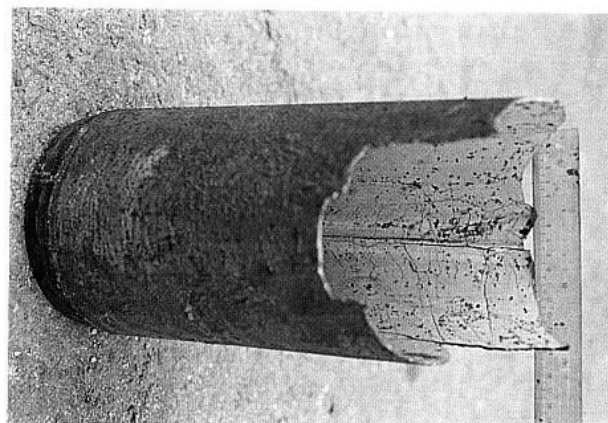
從上述試片傳播方向，可推論出裂紋之起始應與保護管外側所遭遇的焚化廢氣有關，由廢氣組成分析知道主要含有之氣氛包括：HCl、SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及NO<sub>x</sub>。對於孔蝕現象，以氯離子侵蝕性最強<sup>(12)</sup>，其次包括Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>...等離子，均有可能造成材料發生孔蝕<sup>(13)</sup>。而系統之pH值雖無量測，但由廢氣組成預估，其pH值在3以上，對於不銹鋼鈍化膜也有一定的破壞作用，故初估本系統腐蝕因子以HCl最值得注意。

圖 5 及圖 6 是保護管破斷面表面之SEM金相，除了穿晶破裂型態外，在試片外側也有少部份沿晶腐蝕現象（圖 5），同時破斷面也發現明顯之二次裂紋（圖 5 與 6）。細部觀察，破斷面有羽毛狀(Feather-like)及劈裂狀(Cleavage-like)破壞組織，此為穿晶應力腐蝕破裂(TGCC)之代表金相<sup>(2)</sup>，而局部地區也看到腐蝕生成物覆蓋其上。

圖 7 及圖 8 是保護管破斷面表面及其上腐蝕



(a)

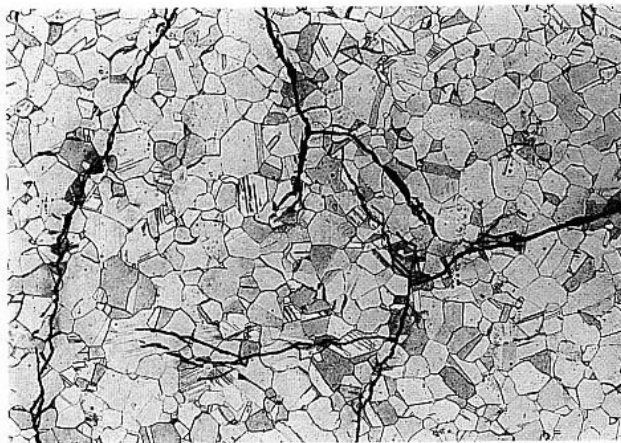


(b)

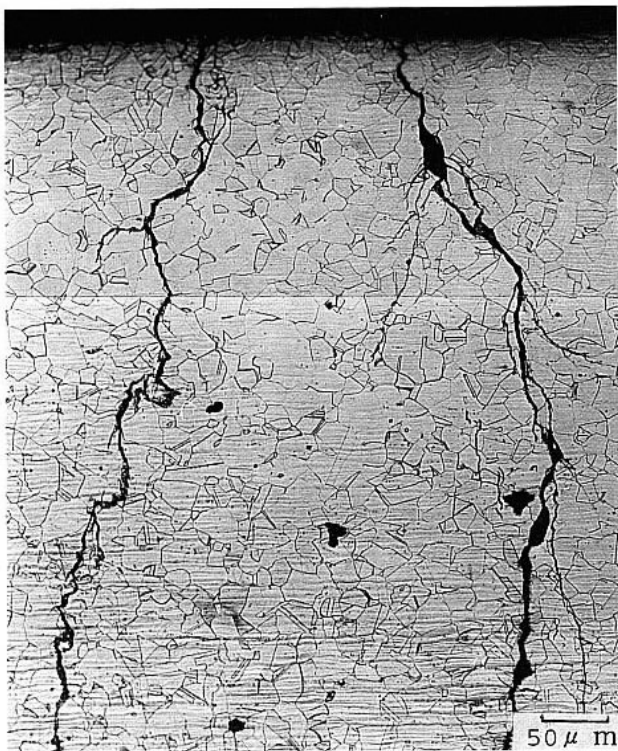
圖 2 (a)保護管破裂外觀，(b)局部放大圖

Fig. 2 (a) Appearance of failure protection tube after one month operation, (b) enlargement of (a).

生成物EDS分析，除了底材成份外，強度最高之Peak即為元素Cl，由此可證實先前發現之孔蝕特徵，確實和廢氣中之HCl含量有關。另將部份腐蝕生成物刮下，經由XRD分析，發現主要可能生成物為KFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O及FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O（如表 4），此除證實HCl為最重要腐蝕因子外，氣氛中SO<sub>2</sub>也有部份貢獻。



(a)



(b)

圖 3 (a)保護管表面裂紋，(b)橫截面裂縫傳播情形  
Fig. 3 Fracture micrographs of (a) surface and (b) cross-section areas in the protection tube.

從破裂現象分析結果看來，保護管之破壞過程可能如下：

(1)廢氣中HCl先誘使316L不銹鋼發生孔蝕或腐蝕溶解。(2)孔蝕生成或腐蝕溶解破壞鈍化膜，並結合適當之應力（在此可能為廢氣流動所產生

之振動應力或熱應力），使得SCC發生。(3)SCC傳播主要為穿晶型態，破斷面有典型羽毛狀及劈裂狀破壞組織。

概SCC是不銹鋼最常發生的破壞之一，當適當的材料、特定的環境再配合應力（主要為拉伸應力）作用下，即會發生SCC。常見的環境包括：鹵素離子（特別是 $\text{Cl}^-$ ）、鹼性（ $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ ）及多硫化酸（ $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ， $x=3-6$ ）等<sup>(14,15)</sup>。以含氯離子為例，316不銹鋼處於溫度超過 $50^\circ\text{C}$ 之水溶液，受應力狀態下，即容易發生SCC<sup>(16)</sup>。而保護管所處之 $300^\circ\text{C}$ 高溫環境，只要 $\text{Cl}^-$ 含量超過 $0.5\text{ppm}$ ，即有可能發生SCC，且pH值愈低，發生SCC之臨界溫度及氯離子濃度均會降低，直到溶解速率遠大於再鈍化速率，SCC發生可能性才又減少<sup>(17,18)</sup>。從保護管外側廢氣分析HCl含量高達 $187\text{ppm}$ ，只要適當的應力配合，發生SCC破裂的機率是極大的。

由上可知，不論從破壞分析及文獻資料比對，保護管因SCC而破壞是極明顯的。雖然如此，HE是否在本破裂現象中佔有一席之地，其扮演的角色為何，是破裂因子之一，亦或站在抑制的立場，值得進一步推敲，下節即針對HE之定位，繼續探討。

## (二)內耗試驗

圖 9 為反覆應力施加，不同測定溫度下因固溶原子存在所引起振動能衰減值(Damping Capacity)變化之內耗弛豫譜。其中編號 1, 2 及 3 為破裂保護管由外向內不同位置之試片，編號 T6-H-1 為保護管原始材料，T6-H-2 為新保護管材質。結果發現，產生破裂管件中具有二個內耗峰，在低溫（約 $-60^\circ\text{C}$ ）之弛豫峰(Relaxation Peak)，經計算其頻率因子 $f_0$ 為 $5 \times 10^{11}/\text{s}$ 、活化能為 $50\text{kJ}/\text{mole}$ ，乃為一典型的氫原子峰<sup>(19)</sup>，而高溫處（約 $70^\circ\text{C}$ ）則歸類於氫原子與差排所產生類似於碳鋼內碳原子與差排所形成柯氏氣團

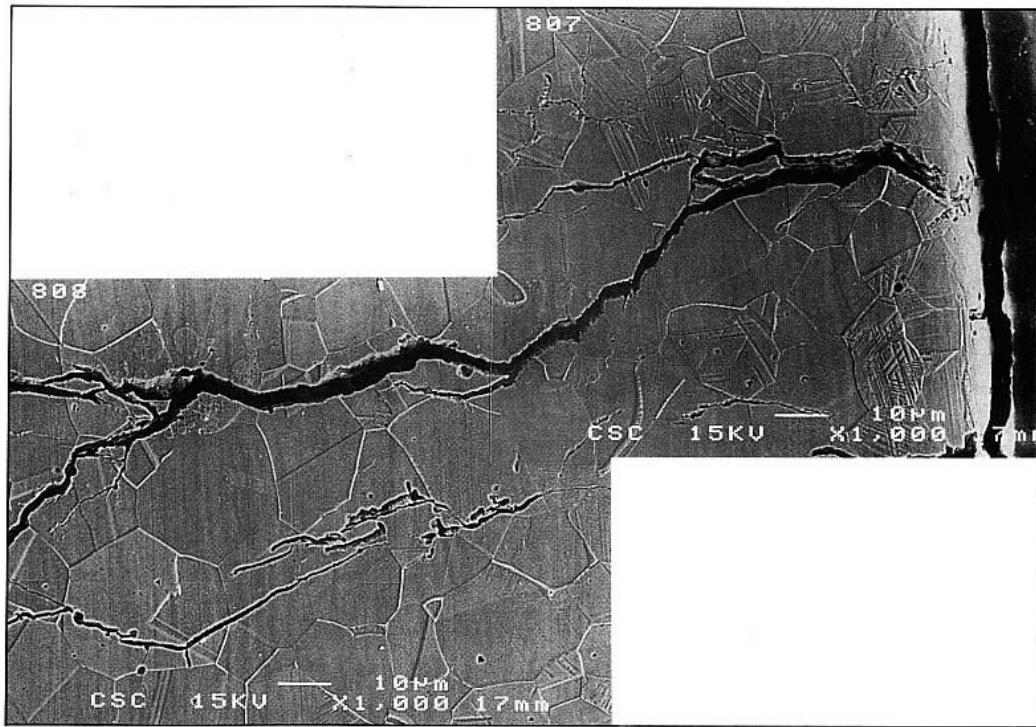


圖 4 保護管橫截面裂縫傳播SEM金相

Fig. 4 Cross-section SEM micrograph of the protection tube.

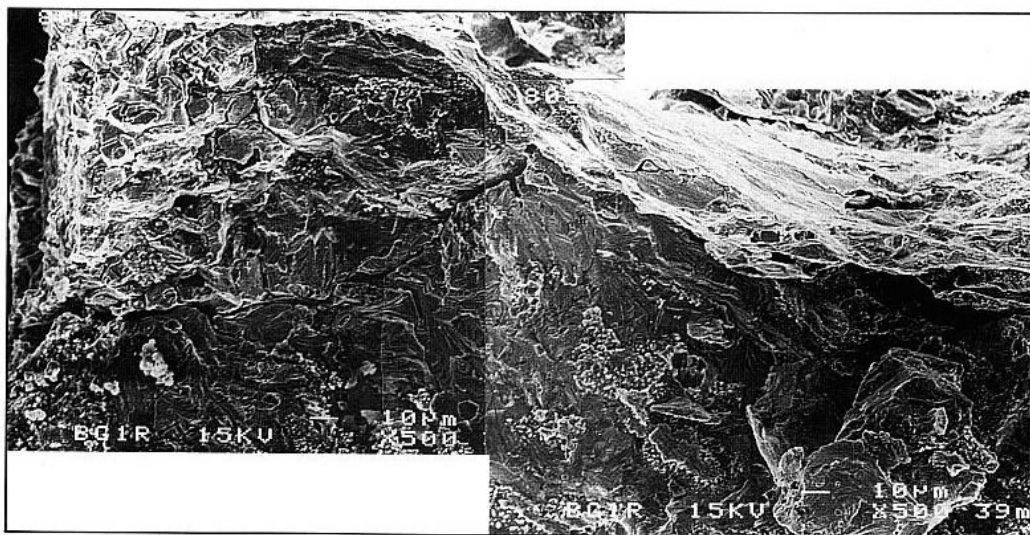


圖 5 保護管破斷面表面SEM金相

Fig. 5 Fracture surface of the protection tube.

(Cottrell Atmosphere) 之 S-K 峰 (Snoek-Köster Peak)<sup>(20)</sup>。

對於氫原子與差排作用而產生的 S-K 峰，曾

於肥粒鐵系不銹鋼的研究中被報導過<sup>(21)</sup>。而 Igata 等人<sup>(22)</sup>對於沃斯田鐵系不銹鋼的內耗研究亦發現，充氫後的 304 不銹鋼經冷加工後，所測得的

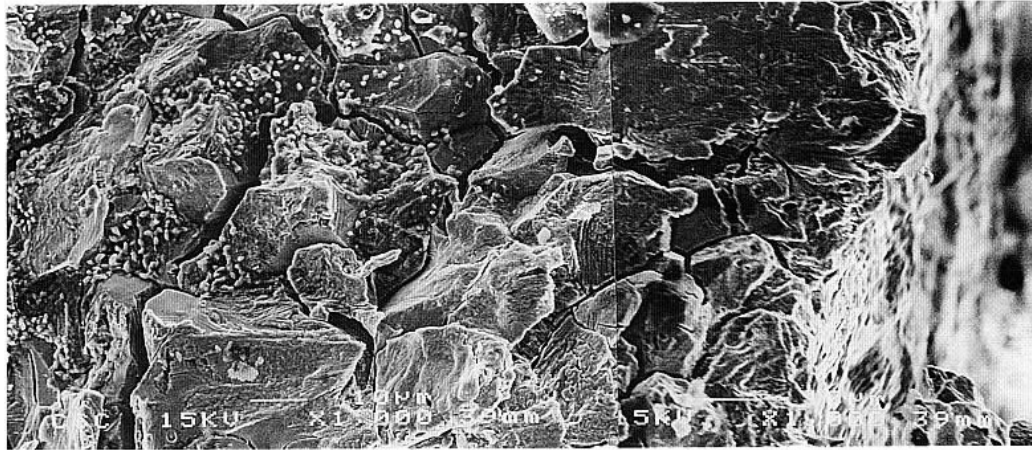


圖 6 保護管破斷面表面SEM金相  
Fig. 6 Fracture surface of the protection tube.

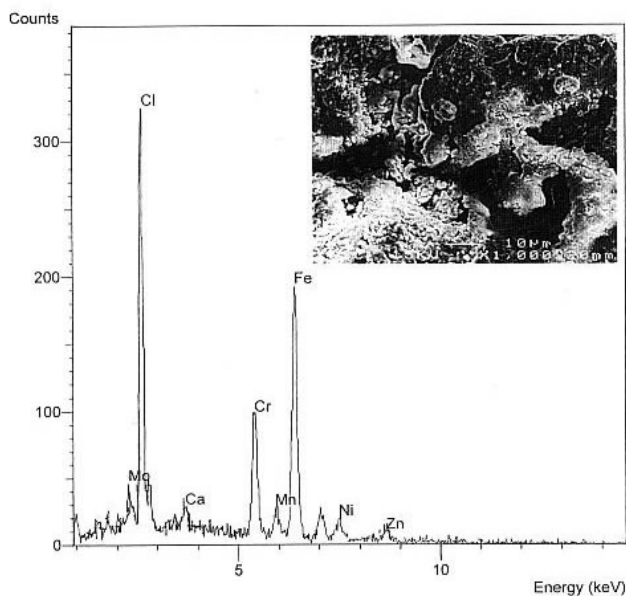


圖 7 保護管破斷面SEM/EDS分析  
Fig. 7 SEM/EDS spectrum of the fracture surface in the protection tube.

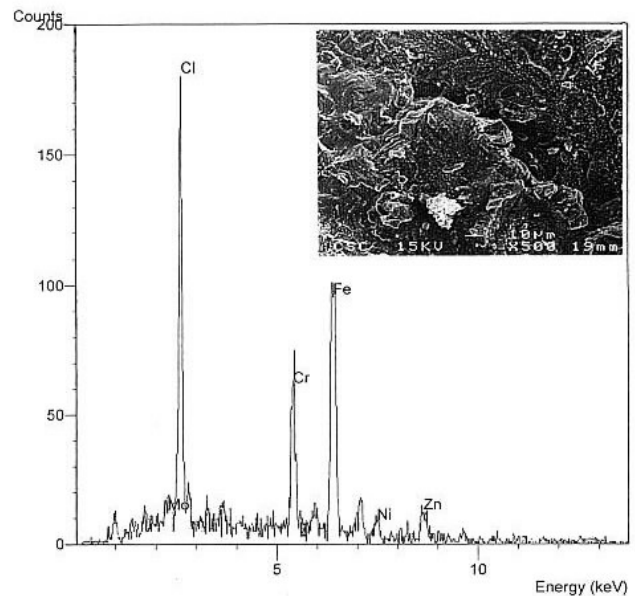


圖 8 保護管破斷面腐蝕生成物SEM/EDS分析  
Fig. 8 SEM/EDS spectrum of the corrosion product on the fracture surface.

內耗峰溫，明顯地高於原有的氫峰，其原因乃是由於氫原子與差排之束縛能高於氫原子之擴散活化能所致<sup>(23)</sup>。於本研究中，70°C附近之內耗峰即可歸納為此種S-K峰。

進一步分析位置 1，2 及 3 之弛豫峰變化（表 5），發現此二峰和取樣位置有依存性。愈

進入爐內，保護管之峰高愈強，位置 3 之 H Peak ( $4.9 \times 10^{-3} \text{ Q}^{-1}$ ) 約為位置 1 之 H peak ( $3.3 \times 10^{-4} \text{ Q}^{-1}$ ) 的 15 倍，而 S-K Peak 也達 6.5 倍。此表示愈近內部，愈有較強的氫滲透力與產生較多量應力誘發差排之機會，使得峰高上升，而可能原因和保護管內端受較高之氣體流量及熱應力有

表 4 保護管破斷面表面腐蝕生成物X光繞射分析

Table 4 XRD analysis of corrosion product on the surface of failure tube.

| d(A)   | Intensity<br>(%) | KFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | FeCl <sub>3</sub> | FeCl <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O | FeCl <sub>2</sub> * 2H <sub>2</sub> O |
|--------|------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|        |                  | I/I100(%)                          |                   |                                       |                                       |
| 7.8635 | 100              | 90                                 |                   |                                       |                                       |
| 5.3217 | 12.8             |                                    |                   | 80                                    |                                       |
| 4.0101 | 15.4             | 40                                 |                   | 100                                   |                                       |
| 3.9271 | 20.7             | 2                                  |                   |                                       |                                       |
| 3.5752 | 19.3             |                                    |                   | 2                                     | 7                                     |
| 3.497  | 14.9             | 60                                 |                   | 25                                    | 7                                     |
| 3.1618 | 17               |                                    |                   |                                       | 8                                     |
| 3.976  | 18.5             | 100                                | 3                 | 65                                    |                                       |
| 2.9316 | 17.9             |                                    |                   |                                       |                                       |
| 2.867  | 20.2             |                                    |                   |                                       | 45                                    |
| 2.718  | 22               |                                    |                   | 8                                     | 90                                    |
| 2.6653 | 27               |                                    | 100               | 16                                    | 25                                    |
| 2.5976 | 17.9             |                                    |                   | 1                                     |                                       |
| 2.5393 | 43.5             |                                    | 2                 |                                       |                                       |
| 2.3661 | 19               |                                    |                   |                                       | 12                                    |
| 2.2073 | 6.9              | 2                                  | 2                 | 40                                    | 5                                     |
| 2.1055 | 13.6             | 30                                 | 40                | 35                                    | 45                                    |
| 2.0169 | 14.6             | 5                                  | 2                 | 2                                     | 35                                    |
| 1.9589 | 7.8              | 1                                  | 32                | 1                                     |                                       |
| 1.7873 | 8.4              |                                    |                   | 6                                     | 14                                    |
| 1.7631 | 9.9              |                                    |                   | 2                                     | 9                                     |
| 1.6921 | 11.3             |                                    | 6                 |                                       | 20                                    |
| 1.6198 | 11.9             |                                    | 16                |                                       | 18                                    |
| 1.5805 | 14               |                                    |                   |                                       | 4                                     |
| 1.5476 | 7.4              |                                    |                   |                                       | 4                                     |
| 2.5135 | 11.2             |                                    |                   |                                       | 7                                     |
| 1.4875 | 17.8             |                                    | 6                 |                                       | 6                                     |
| 1.0952 | 6.6              |                                    | 2                 |                                       |                                       |

關。上述發現，似乎暗示氫原子的吸附現象極為明顯，可能為破裂的原因之一。為了進一步瞭解並確認原始材料在使用前是否已含有較多氫原子，而於運轉中加速氫的捕捉(Trapping)，乃比較原始材料和新保護管材料在使用前之氫峰。結果發現，二者之H Peak及S-K Peak均不明顯(圖9)，顯示破裂管材具有較高之氫峰是在保護管運轉中吸附氫原子所造成，此現象證實氫原子也在此次破裂成因中扮演一定之角色。

另一方面，為比較新舊保護管材質對氫的吸附能力，乃以電化學陰極充氫後再經內耗試驗比較，結果如圖10。原始保護管材質(HC-A)經滲

氫後具有較高的H-Peak及S-K Peak(表6)，顯示原保護管材料對氫原子的親和力較新保護管鋼材強，可能原因為新管316L不銹鋼含有較高之鎳含量，對於延緩或阻礙氫原子擴散有幫助<sup>(24)</sup>，故舊管材料發生氫脆的敏感性也會較高。因此，雖然高氫吸收量並不代表一定會發生氫脆，但應有輔助加成之效果。

Walter等人<sup>(25)</sup>將各種材料對氫環境的敏感程度分為4類，(1)嚴重氫脆敏感性：包括高強度鋼、(2)普通氫脆敏感性：如壓力容器及油管等次高強度鋼與鈦合金、(3)輕微氫脆敏感性：如300系沃斯田鐵不銹鋼、鈹銅合金及純鈦、(4)不敏感性

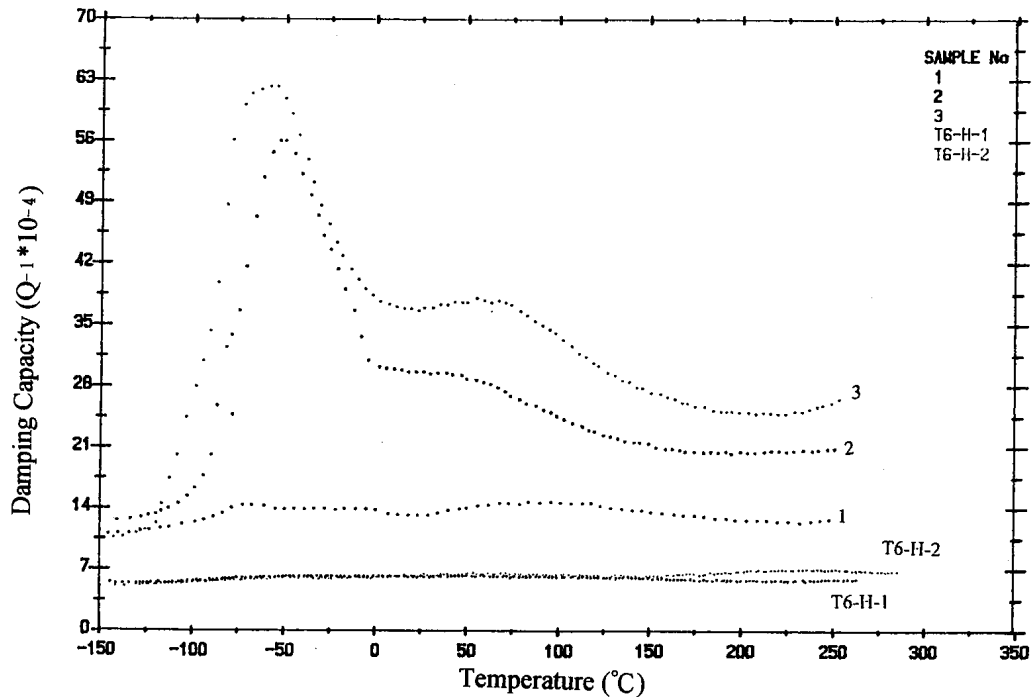


圖 9 破裂管不同位置、原始管及新管之內耗弛豫譜

Fig. 9 Internal friction relaxation spectra of failure tube (1, 2, and 3), original tube (T6-H-1), and new tube (T6-H-2).

表 5 破裂管不同位置之氫峰及氫一差排峰值

Table 5 Hydrogen peak and S-K peak values of failure tube in different locations.

| Sample | H peak, $Q^{-1}$     | S-K peak, $Q^{-1}$   |
|--------|----------------------|----------------------|
| 1      | $3.3 \times 10^{-4}$ | $3.1 \times 10^{-4}$ |
| 2      | $4.2 \times 10^{-3}$ | $1.3 \times 10^{-3}$ |
| 3      | $4.9 \times 10^{-3}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ |

：鋁合金、穩定態沃斯田鐵不銹鋼（321、347不銹鋼）及銅。從分類結果得知，保護管316L不銹鋼之氫脆敏感性應甚低，屬於輕微敏感程度，而內耗測試會發現較高的氫峰，推斷與廢氣中含有78ppm  $SO_2$ 有關。概硫化物和As、 $CN^-$ 及P等離子均屬於氫分子毒化物<sup>(26)</sup>，其會阻礙 $H + H \rightarrow H_2$ 反應，使得較多量之氫原子有機會擴散進入材料內部，故雖然氫原子在316L不銹鋼本身之擴散速率不快，仍可藉由 $SO_2$ 促進較多的吸附機會，使

得吸收量增加，間接使氫脆發生機會提高。

### (三)保護管破裂機構

本次保護管破裂現象，從破斷面特徵觀察及分析，HCl扮演重要角色，屬於因孔蝕或腐蝕溶解破壞鈍化膜，而發生之穿晶應力腐蝕破裂(TGSCC)。常見的破裂機構為保護膜破裂模式(Film Rupture Model)<sup>(27)</sup>，如圖11(a)。保護膜破裂原因可能為高氯離子存在而產生孔蝕，並引發應力腐蝕破裂；或低pH環境（系統pH值約3以上）而使鈍化膜不易存在，滿足滑移溶解(Slip-dissolution)機構<sup>(28)</sup>。而從內耗實驗結果，卻又證實氫原子吸收之重要性，滿足氫原子擴散至材料內部，造成原子鍵結失去結合力而變脆之去結合模式(Decohesion Model)<sup>(29)</sup>，如圖11(b)。兩者機構雖然有先天上之差異，但對保護管破裂現象似乎扮演加成之效果，此和文獻中所提競爭模式有

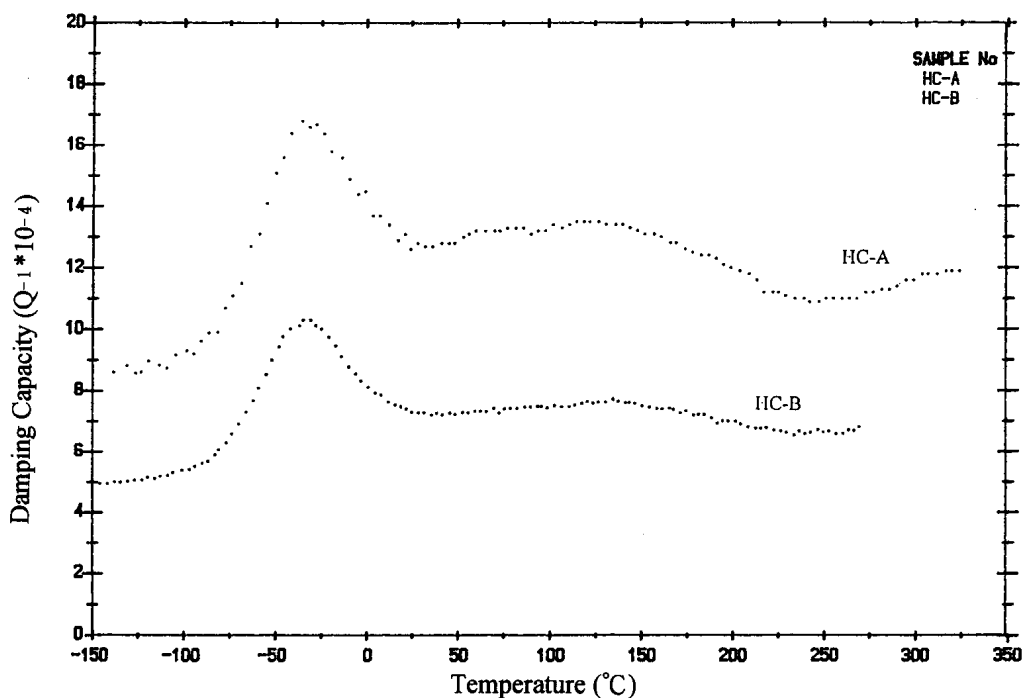


圖10 原始管材及新管經滲氫處理後之內耗弛豫譜

Fig. 10 Internal friction relaxation spectra of original tube (HC-A) and new tube (HC-B) after hydrogen permeation treatment.

表 6 原始管材及新管經滲氫處理後之內耗峰值

Table 6 Hydrogen peak and S-K peak values of original (HC-A) and new tube (HC-B) after hydrogen permeation treatment.

| Sample | H peak, $Q^{-1}$     | S-K peak, $Q^{-1}$   |
|--------|----------------------|----------------------|
| HC-A   | $9.5 \times 10^{-3}$ | $3.7 \times 10^{-4}$ |
| HC-B   | $4.8 \times 10^{-4}$ | $1.6 \times 10^{-4}$ |

所不同<sup>(27,28)</sup>。且從貢獻的程度上判斷，保護膜破裂模式對於裂縫的起始源較重要，因為從破斷面可發現氫離子導致的孔蝕，及低pH值溶解底材生成之腐蝕產物現象。而去結合模式對於裂縫的傳播現象較重要，因破裂愈嚴重位置，氫峰愈強，材料脆化愈嚴重。故整個破裂過程，SCC主要控制裂縫起始步驟，而HE參與裂縫傳播階段，但兩者關係並不互相排斥，此可從破斷面SCC特徵較明顯，卻同時又含有較高之氫吸收量看出。

#### 四、結 論

1. 從破裂現象分析，廢氣中HCl是最重要的腐蝕因子，其先誘發316L不銹鋼保護管發生孔蝕或腐蝕溶解，破壞表面鈍化膜，產生SCC特徵。
2. 從內耗測試結果，破裂保護管具有較高之氫峰，且氫峰愈高，破裂愈嚴重，顯示氫脆現象有助於裂縫之傳播。
3. 從整個破壞機構推論，SCC主要控制裂縫起始，而HE參與裂縫傳播，且兩者互相加成，使破裂加速進行。

#### 誌 謝

作者感謝許瑞民君協助試片準備、林傑山君協助內耗實驗、李繼淵君協助SEM/EDS操作及黃土城君協助XRD操作。

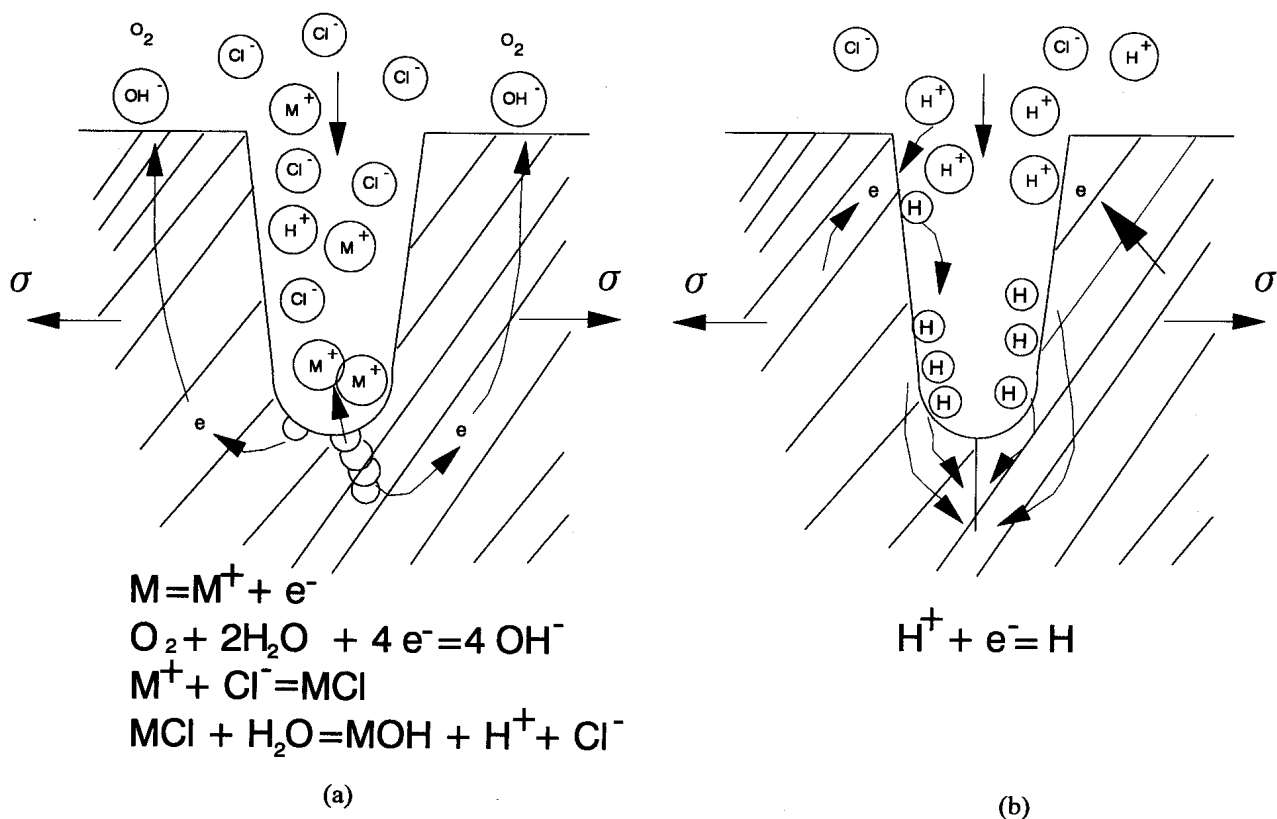


圖11 (a)應力腐蝕；(b)氫脆破裂機構之示意圖

Fig. 11 Schematic diagrams of fracture mechanisms for (a) SCC and (b) HE model.

## 參考文獻

1. R.W. Staehle, F.H. Beck, and M.G. Fontana, Corrosion, 15(1959)51.
2. L. Engel and H. Kingels, in: An Atlas of Metal Damage, (1983)105.
3. L. Engel and H. Kingels, ibid, P.121
4. D.A. Vanghn, D.I. Phalen, C.L. Peterson, and W.K. Boyd, Corrosion, 9(1963)315.
5. 市山正, 吉田育之, 內部摩擦第133委員會, 第95回研究會資料, (1980)2.
6. K. Aoki, S. Sekino, and T. Fujishima, Tetsu-to-Hagane, 48, 2(1962)156.
7. A.S. Nowick and B.S. Berry, in: Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York, (1972)62.
8. ibid, p.55.
9. K. Tanaka, M. Ryonai, and M. Yamada, J. Appl. Phys., 52, 6(1981) 3992.
10. N.R. Quick and H.H. Johnson, Metall. Trans. A, 10(1979)67.
11. 周棟勝, 礦冶, 39, 3(1995)89.
12. M.G. Fontana and N.D. Greene, in: Corrosion Engineering, (1978)51.
13. Z. Szklarska-Smialowska, in: Pitting Corrosion of Metals, NACE, (1986)201.
14. 廖啓民, 不銹鋼技術研討會報告專輯, (1989)64
15. E.I. Meletis and R.F. Hochman, Corrosion Science, 26, 1(1986)63.
16. "Corrosion Protection of Steel", Steel Today Tomorrow, 98(1988)4.
17. D.R. Mclutryre, in: Experience Survey Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Water, MTI Publication, 27(1990)18.
18. S. Bernhardsson et al, Corrosion' 81, NACE, 1981, Paper No.124.
19. S. Asano, M. Shibata, and R. Tsunoda, Scripta

- Metall., 4(1980)377.
20. Y. Iwasaki and K. Hashiguchi, Transactions ISIJ, 23(1982)243.
21. S. Asano and S. Tamaoka, Scripta Metall., 20(1986)1151.
22. N. Igata, H.B. Chen, and K. Miyahara, ibid, 16(1982)169.
23. A.J. Kummick and H.H. Johnson, Acta Metall., 28(1980)33.
24. M.G. Fontana and N.D. Greene, as ref. 12, (1978)115.
25. R.J. Walter, R.P. Jewett and W.T. Chandler, Materials Sciences and Engineering, 5(1969)98.
26. R.D. Mccright, "Stress Corrosion cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", eds. by R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. Mccright, and J.E. Slater, NACE, 1977, p.306.
27. E.N. Pugh, in: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE, (1973)37.
28. R.W. Staehle, in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, NATO, (1971)223
29. A.R. Troiano, Trans, ASM, 52(1960)54.