

高溫成長氧化膜增進410不銹鋼抵抗 應力腐蝕破裂

顏秀崗、景勝男*

Improving Stress Corrosion Cracking Resistance of AISI 410 Stainless Steel By Thermally Grown Oxide Films S. K. Yen and S. L. Ging

摘 要

本研究係將AISI 410麻田散鐵型不銹鋼經各種不同熱氧化條件，形成以鐵或以鉻為主之氧化物膜，其中富鉻氧化膜則被認為是較具保護性之氧化物膜；經由浸泡實驗、氫擴散實驗及慢速拉伸之應力腐蝕試驗，發現試片在300°C經20分鐘氧化後，其在1 N H₂SO₄或0.6 M NaCl溶液中具有較優異之抗蝕性（比未處理者）；同時在0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S溶液中能提高抵抗應力腐蝕之能力；在氫擴散方面，此氧化物膜亦能減緩氧之擴散，而降低金屬中之氫濃度，使氫脆不易發生。而此性能之提高，我們認為主要是由於經如此處理之試片能在表層富鐵氧化物及基材金屬間形成一層富鉻層；當鐵氧化物面臨腐蝕環境而被侵蝕後，此富鉻層便暴露於環境中，展現其保護之特性，使腐蝕因子或氫擴散受到阻擋，達到抗蝕、抗應力腐蝕及抗氫脆之效果。

關鍵詞：410不銹鋼、氧化、富鉻層、氫擴散。

ABSTRACT

In this study, the AIS 410 martensitic stainless steel was oxidized to form an iron or chromium rich oxide film. The latter has been considered to be protective in some corrosive environment. Through immersion tests, hydrogen permeation tests, and slow-strain rate tests(SSRT), it was found that the specimen oxidized at 300°C for 20min was protective in 1 N H₂SO₄ or 0.6 M NaCl solutions and the elongation was increased in 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S solutions under the SSRT.

The oxide film also showed the retarding effect on hydrogen entry and reduced the hydrogen concentration in the metal substrate. It is suggested that those protective effects are due to some chromium-rich layer formed between the iron-rich oxide film and the metal substrate. After iron-rich oxide was etched by the corrosive solution, the chromium rich layer will face environments and show protective.

Key words: 410 stainless steel, oxidation, chromium-rich layer, hydrogen permeation

一、前言

AISI 410 不銹鋼為 400 系列麻田散鐵型不銹

中興大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Chung-Hsing University

* 中興大學機械工程研究所

Institute of Mechanical Engineering, National Chung-Hsing University

鋼(martensitic stainless steels)中，廣泛使用於抗蝕及高強度應用之鋼種^(1, 2)，其 Cr 含量約在 11.5-13.5 % 之間。在工業上主要應用於渦輪機葉片、閥及其它承受高應力、中度腐蝕環境之構件⁽³⁻⁵⁾；此外，經常用來取代普通碳鋼及低合金鋼使用於石油產物及天然氣環境中，因為麻田散鐵型不銹鋼較普通碳鋼及低合金鋼，於含有 CO₂ 氣體環境中具有較佳之抗蝕能力⁽⁶⁻⁹⁾。然而在含有非常少量 H₂S 環境中，極易發生氫脆(hydrogen embrittlement, HE)、應力腐蝕破裂(stress corrosion cracking, SCC)⁽¹⁰⁻¹⁵⁾；此外氯離子亦造成孔蝕(pitting)現象之發生^(3, 4, 16, 17)。有鑑於此，很多改善方法曾被提出，如抑制劑^(18, 19)、熱處理^(3, 9, 19, 20)以及被覆氧化物膜^(21, 22)，但是這些方法成本較高且費時，第一作者曾利用 Sea cure 肥粒鐵型不銹鋼以熱成長氧化膜之方法在材料表面生成一層緻密富鉻層，對抑制氫脆具有相當不錯之效果⁽²³⁾，對 304 不銹鋼以同樣方法處理，對於腐蝕之抑制亦有不錯之效果⁽²⁴⁾，所以本實驗也將利用此簡易且經濟的熱成長氧化物膜方法提高 410 不銹鋼抗蝕、抗氫脆、應力腐蝕之能力。

二、實驗方法

2.1 試片前處理

材料為厚度 0.78mm 之市售商用 410 不銹鋼（淬火後不再施予回火處理）其主要成份為 13.73 % Cr, 0.06 % C, 0.57 % S, 0.46 % Mn, 0.12 % Ni, 0.02 % P, 其餘為 Fe。為配合實驗上的需要，試片裁剪成各種形狀及尺寸，再以清潔劑清洗，並置於超音波振盪器中依序以丙酮、去離子水振盪 10 分鐘，去除表面油漬及雜質，最後於空氣中陰乾。

2.2 熱氧化處理

試片經前處理後，於氧氣分壓 20kpa 之加熱爐中熱氧化處理，其處理條件如下：

(1) 氧化溫度：300 °C ~ 700 °C。

(2) 氧化時間：10min、20min、40min、2hr。

2.3 電化學實驗

工作電極為直徑 15mm 之試片，以石墨棒為輔助電極，飽和甘汞電極(SCE)為參考電極於室溫下模擬海水腐蝕環境(0.6M NaCl, PH = 5.8)，量測電化學性質，實驗操作前先通氮氣一小時，驅走水中溶解氧，由陰極向陽極掃描，掃描區間 -0.8V 至 0.5V，掃描速率為 1mv / sec。

2.4 浸泡試驗

將試片(16mm × 16mm)浸泡於以下幾種不同浸泡液三個月：(1)0.6 M NaCl。(2)0.1 N HCl 水溶液。(3)1 N CH₃COOH 水溶液。(4)1 N H₂SO₄ 水溶液。

2.5 氫擴散實驗

氫擴散實驗裝置如圖 1 所示。陰極充氫槽內裝 0.2 NCH₃COOH + 0.1 N CH₃COONa 水溶液，白金充當輔助電極，試片為(33mm × 33mm)工作電極，溫度控制在 30 °C，並以 microstat 供給一固定電流，電流密度為 50A / m²，測氫槽內裝 0.1 N NaOH 水溶液，飽合甘汞電極為參考電極，以 X-Y recorder 記錄氫原子通過試片之電流強度訊號。

2.6 應力腐蝕

將未處理、經過熱氧化處理(有氧化膜、磨除氧化膜)試片(參照 ASTM-E8 製作，標距 35mm，寬 4mm)作比較，於 0.6 M NaCl + 10⁻² M

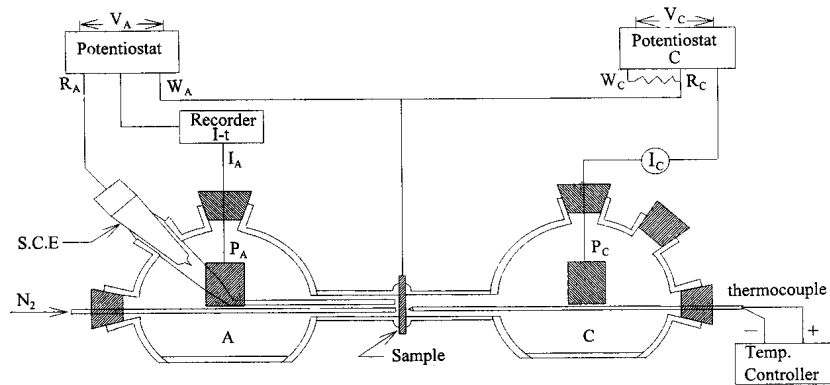


圖 1 氫擴散實驗設備圖；A：陽極測氫槽內裝 0.1 N NaOH 水溶液。C：陰極充氫槽內裝 0.2 N CH₃COOH + 0.1 N CH₃COONa 水溶液。W：工作電極。R：參考電極。S.C.E：飽和甘汞參考電極。P：白金輔助電極。

Fig. 1 Illustrations of Hydrogen permeation; A:anodic compartment contained 0.1 N NaOH solution, C:cathodic compartment contained 0.2 N CH₃COOH + 0.1 N CH₃COONa solution, W:working electrode, R:reference electrode, S.C.E:saturated calomel electrode, P:platinum electrode

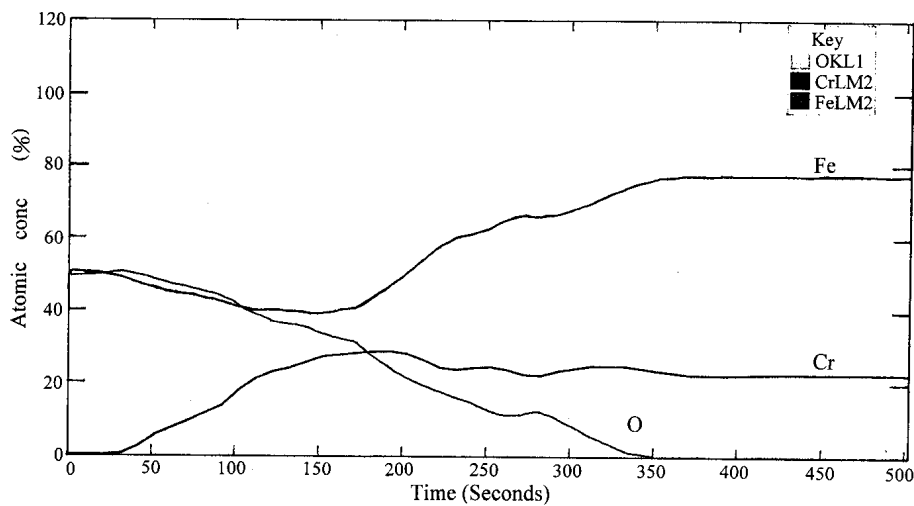


圖 2 300 °C-20min 氧化試片表層元素之縱深分佈圖。

Fig. 2 AES component depth profiles of specimen oxidized at 300 °C for 20 min

Na₂S 水溶液腐蝕環境，以 $\epsilon = 1.4 \times 10^{-6}$ 之應變速率作慢速拉伸試驗，以了解試片在同時承受張應力及腐蝕環境下之破壞情形。

2.7 歐傑電子儀分析

本實驗 AES 分析所使用離子槍能量為 3 Kev，放射電流 8mA，檢測速度約 1 Å / sec。

2.8 表面形態觀察

利用 OM、SEM 觀察各氧化條件生成氧化膜表面形態，經電化學實驗、浸泡實驗之腐蝕情形、應力腐蝕破斷形態，以比較各氧化處理條件氧化膜之表面形態及抵抗腐蝕、應力腐蝕破裂之能力。

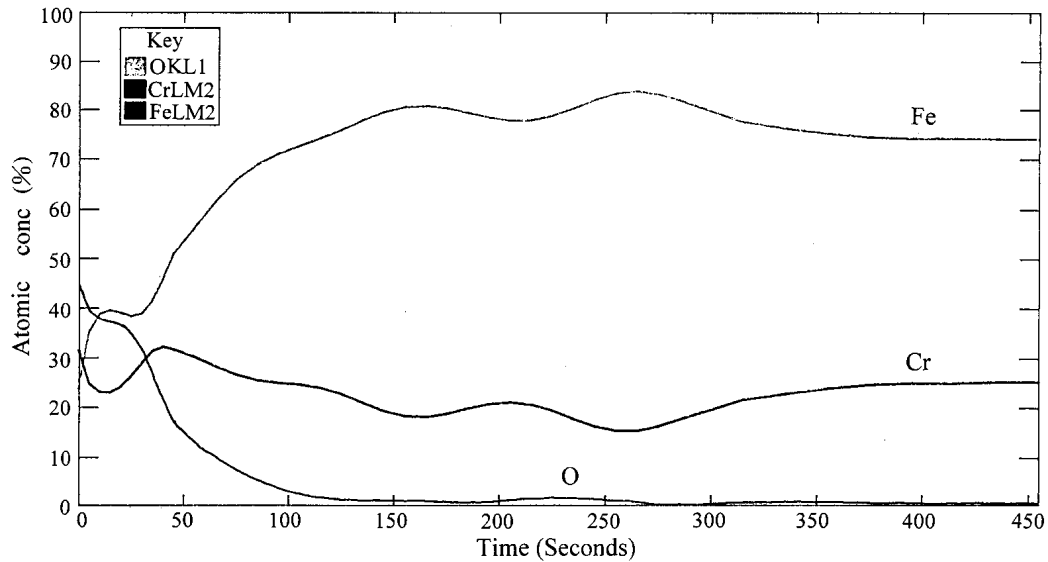


圖 3 圖 2 之試片 1 N H₂SO₄ 浸泡三個月後之表層元素之縱深分佈圖。

Fig. 3 AES component depth profiles of specimen in Fig. 2 after immersed in 1 N H₂SO₄ for 3 month.

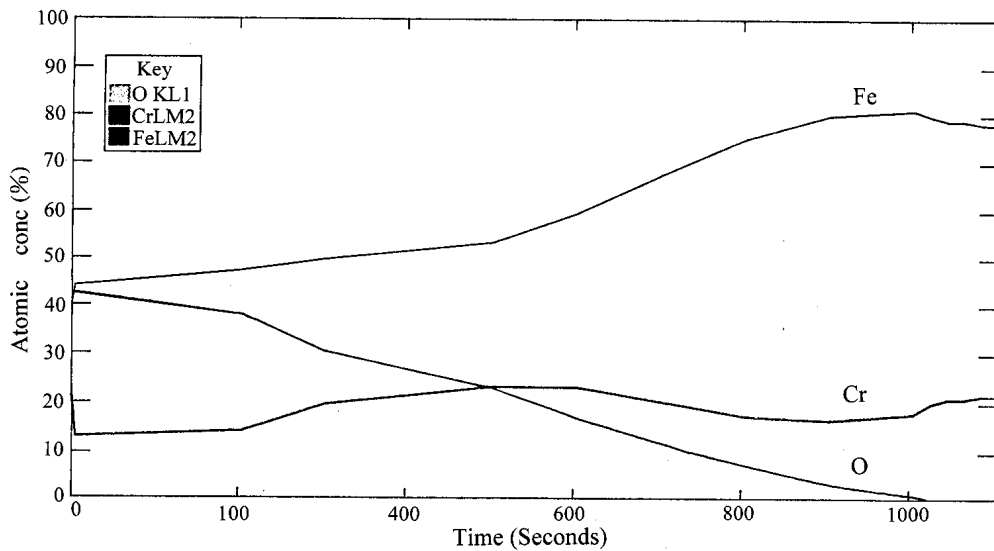


圖 4 500 °C-10min 氧化試片表層元素之縱深分佈圖。

Fig. 4 AES component depth profiles of specimen oxidized at 500 °C for 10 min.

2.9 原子吸收光譜(AAS)分析

利用 Z-8100 原子吸收光譜儀量測經浸泡液腐蝕之離子濃度，以了解被腐蝕試片主要成分，並驗證試片經浸泡腐蝕後之 AES 表面成分元素分析結果。

三、結果與討論

3.1 組成與結構分析

圖 2 為 300 °C-20min 氧化處理之歐傑電子分析(AES)元素縱深分佈圖，顯示氧化膜之厚度約為 200 Å，在最外層的 100 Å，Fe 佔了極大之

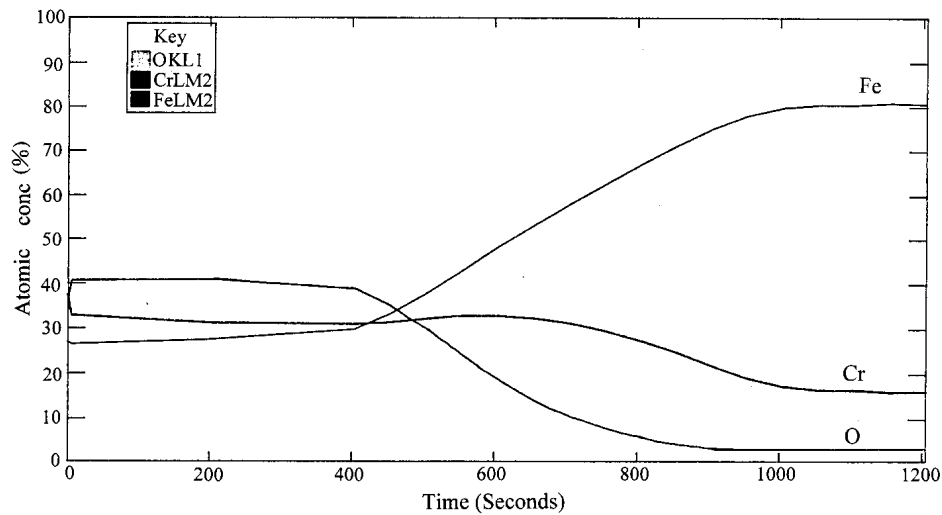


圖 5 700 °C-10min 氧化試片表層元素之縱深分佈圖。

Fig. 5 AES component depth profiles of specimen oxidized at 700 °C for 10 min.

表 1 極化曲線測試結果
Table 1 Results of polarization tests

	Ecorr	Icorr	Ep	Epp	βa	βc
Unoxidized	-0.34	0.37	0.10	-0.33	2.62	0.23
300 °C— 10min	-0.22	0.08	0.02	-0.33	1.94	0.12
300 °C— 20min	-0.20	0.63	0.16	-0.26	2.01	0.19
300 °C— 40min	-0.20	0.17	0.11	-0.26	1.36	0.17
300 °C— 2hr	-0.19	0.24	0	-0.33	0.36	0.18
400 °C— 10min	-0.23	0.10	0.01	-0.30	0.46	0.16
400 °C— 40min	-0.25	0.25	-0.04	-0.34	0.18	0.21
400 °C— 2hr	-0.27	0.07	-0.08	-0.35	0.24	0.16
500 °C— 10min	-0.25	0.28	-----	-0.34	-----	0.23
500 °C— 40min	-0.28	0.09	-----	-0.39	-----	0.24
500 °C— 2hr	-0.29	0.25	-----	-0.39	-----	0.23
600 °C— 10min	-0.28	0.36	-----	-0.35	-----	0.22
600 °C— 40min	-0.28	0.38	-----	-0.37	-----	0.26
600 °C— 2hr	-0.27	0.39	-----	-0.39	-----	0.28
700 °C— 10min	-0.15	0.14	-----	-0.33	-----	0.18
700 °C— 40min	-0.16	0.20	-----	-0.29	-----	0.19
700 °C— 2hr	-0.22	1.36	-----	-0.28	-----	0.19

Ecorr(V) : corrosion potential

Icorr($\mu A / cm^2$) : corrosion current density

Epp(V) : protection potential

Ep(V) : pitting potential

比例，分別為 40 % ~ 50 % 不等，和 O 之比例約為 1 : 1，顯示其主要組成可能為 FeO；在氧化

物膜最表層 30Å 之深度，並未發現 Cr 元素，超過 30Å 之深度後，Cr 才開始呈線性增加分佈，

表 2 浸泡試驗測試結果
Table 2 Results of Immersion tests

	3.5wt % NaCl	1 N CH ₃ COOH	0.1 N HCl	1 N H ₂ SO ₄
Unoxidized	E	A	B	B
300 °C— 10min	★ F	C	B	B
300 °C— 20min	★ F	C	B	★ D
300 °C— 30min	★ F	C	B	★ D
300 °C— 40min	★ F	C	B	B
300 °C— 2hr	★ F	C	B	B
400 °C— 10min	★ F	C	B	B
400 °C— 40min	G	C	B	B
400 °C— 2hr	G	C	B	B
500 °C— 10min	G	C	B	B
500 °C— 40min	G	C	B	B
500 °C— 2hr	G	C	B	B
600 °C— 10min	G	C	B	B
600 °C— 40min	G	C	B	B
600 °C— 2hr	G	C	B	B
700 °C— 10min	G	C	B	B
700 °C— 40min	G	C	B	B
700 °C— 2hr	G	C	B	B

A : no corrosion

B : serious corrosion

C : oxide film peeled off but no further corrosion

D : oxide film peeled off and slight corrosion

E : serious pitting

F : oxide film partly peeled off and slight pitting

G : iron dust and large-area pitting found on the specimen

★ : corrosion resistance improved obviously

約在 200 Å 有最大的 Cr 含量 32 %，此時 Fe 和 Cr 之比例已由金屬基材之 7.3 : 1 轉變成爲 1.4 : 1，顯然二者之間其組成結構已有了相當大之差異。400 °C-10min 氧化試片之 AES 分析得到的表面元素縱深分佈曲線類似於 300 °C-20 min 氧化試片，但是氧化膜厚度則增加爲 300 Å。圖 3 爲經過 300 °C-20min 氧化的試片浸泡於 1 N H₂SO₄ 溶液三個月之 AES 分析所得元素縱深分佈曲線圖，顯示氧化物表層之 Cr 含量約爲 30 %，遠高於 Fe 含量 23 %，和圖 2 比較可發現原先最表層之鐵氧化物層已被腐蝕。圖 4 爲 500 °C-10min 氧化之 AES 分析結果，顯示氧化膜厚度約 500 Å，較 300 °C-20min 之膜厚約增加 300 Å，可見氧化溫度愈高，氧化反應速率愈快，同時氧化膜表層 Cr 含量也提高至 13 %，顯示 Cr 在較

高溫環境下氧化反應速率之提昇比 Fe 快。圖 5 爲 700 °C-10min 氧化之 AES 分析結果，而 Cr 含量成爲 34 %，Fe 則爲 27 %，顯見當氧化溫度提高至 700 °C 時，Cr 已比 Fe 有較高之氧化反應速率。

3.2 電化學測試

410 不銹鋼經 300 °C、400 °C、500 °C、600 °C、700 °C 溫度，各種不同時間氧化，於 0.6 M NaCl 水溶液，室溫下以動態極化分析所得之腐蝕特性列於表 1，顯示經氧化處理後，腐蝕電位 (E_{corr}) 較未處理者均由較活性(active) 電位往貴重(noble) 區域移動；由各氧化溫度區間來看，300 °C 氧化處理者之腐蝕電位相若，隨著氧化時間增加稍爲變得較貴重，而在 400 °C-700 °C 氧化

表 3 未處理試片於 303, 313 及 323K 的擴散係數及表面氫濃度。

Table 3 Diffusivity (D_M) and hydrogen surface concentration of specimen permeater at 303, 313, and 323K (specimen area = 3.14 cm², thickness = 0.078 cm)

Temperature (K, T)	Diffusivity, D_M ($\times 10^{-8}$ / cm ² / s)	Surface Conc. C_M^H ($\times 10^{-5}$ mole / cm ³)
303	1.2	7.5
313	1.6	5.5
323	2.4	3.9
$D = D_0 e^{-Q/RT}$ $D_0 = 8.7 \times 10^{-4}$ cm ² / s, $Q = 6.8$ Kcal / mole		

表 4 在 300 ~ 700 °C 不同氧化處理條件下，鋼材的氫擴散係數及穩定狀態的滲透電流值。

Table 4 Diffusivity (D) and steady state permeation current I_∞ of specimens oxidized at 300 °C ~ 700 °C for 10min ~ 2hr (measured at T = 30 °C, specimen area = 3.14 cm², thickness = 0.078 cm)

	$D (\times 10^{-8} / \text{cm}^2 / \text{s})$	$I_\infty (\mu A)$
Unoxidized	1.2	3.5
300 °C — 10min	1.0	2.2
300 °C — 20min	0.9	1.7
300 °C — 40min	0.9	2.2
300 °C — 2hr	0.9	2.8
400 °C — 10min	0.9	1.8
400 °C — 40min	0.9	2.8
400 °C — 2hr	1.0	2.0
500 °C — 10min	0.7	2.5
500 °C — 40min	0.9	1.3
500 °C — 2hr	0.9	4.1
600 °C — 10min	0.9	2.2
600 °C — 40min	1.2	4.1
600 °C — 2hr	1.3	2.5
700 °C — 10min	1.9	2.9
700 °C — 40min	2.2	2.7
700 °C — 2hr	2.3	2.6

處理其腐蝕電位則隨著時間之增長而變得較具活性。在孔蝕電位 E_p 則僅有 300 °C-20min、40min 稍有提昇，其餘則比未處理低。由圖 2、圖 3 之 AES 元素縱深分佈圖可了解，當易腐蝕

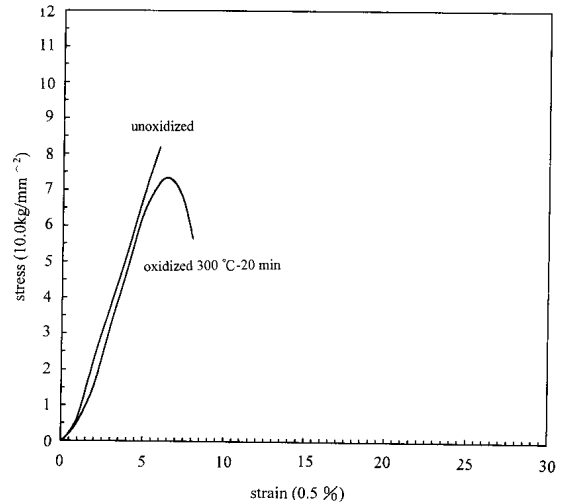


圖 6 未氧化試片及 300 °C-20min 氧化處理試片在 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S 溶液中之應力應變曲線圖。

Fig.6 Stress-strain curves of specimens tensile tested in 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S solution

之表面層鐵氧化物被浸蝕後，底材因暴露較高含鉻之表層而相對抗孔蝕，在保護電位方面也有類似之結果。

3.3 浸泡試驗

由(1)0.6 M NaCl 水溶液、(2)1N 醋酸水溶液、(3)1N H₂SO₄ 水溶液(4)1 N HCl 水溶液浸泡三個月，發現不同之腐蝕情形，顯示不同氧化條件生成之氧化物膜抵抗腐蝕環境之能力有所差異，表 2 為浸泡試驗結果。其中以 300 °C 氧化處理 10min、20min、30min、40min、120min 在 0.6 M NaCl 溶液之表現最為優異，另外在 1 N H₂SO₄ 中氧化 20min 及 30min 也顯著表現抗蝕特性，與前述抗蝕特性之結果與原因相似。

3.4 氫擴散實驗

表 3 為未處理試片於 30 °C、40 °C、50 °C 之擴

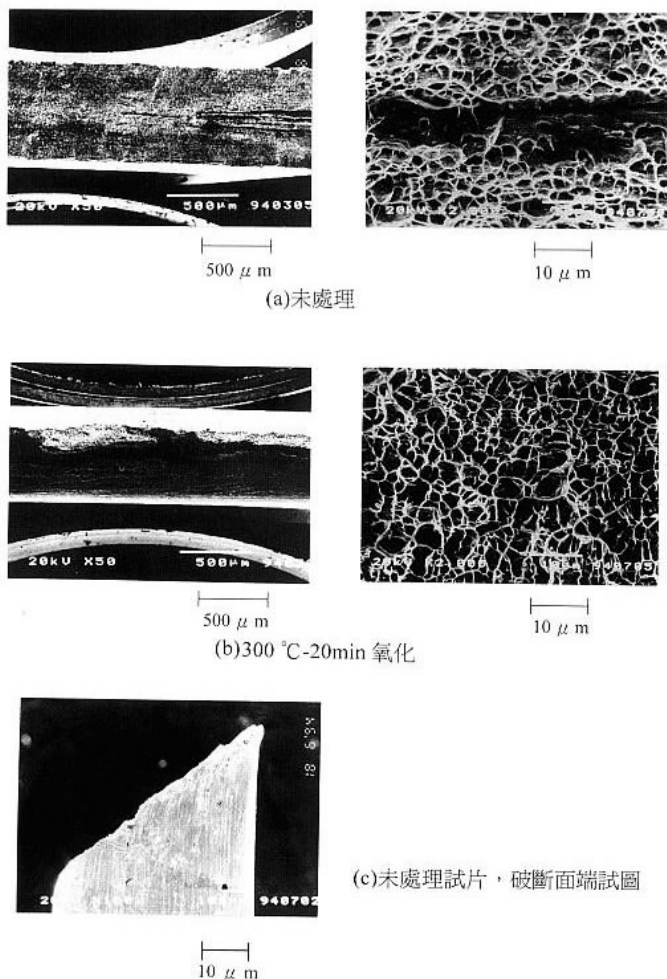


圖 7 圖 6 試片之拉伸斷面圖。(a)未氧化試片，(b) 300 °C-20min 氧化，(c)未氧化試片之側視圖。

Fig.7 Fractography of specimens in Fig.6; (a) unoxidized, (b) oxidized for 20 min, (c) side view of unoxidized

散係數及表面氫濃度，顯示隨著溫度升高，其擴散係數有增加之趨勢；表面氫濃度則隨著溫度之升高而有變小之趨勢。表 4 各氧化處理條件下之氫擴散實驗結果，經 300 °C、400 °C、500 °C 熱氧化處理對氫擴散係數有降低之效果，顯示氧化膜能減緩氫之擴散，由於氧化層厚度約在 150 埃 ~ 600 埃間，相對於基材非常的薄，因此緩和氫擴散之效果雖有，卻不顯著。但 600 °C 及 700 °C 熱處理時間愈長反而提高擴散係數，此擴散係數

之提高可能是由於基材晶體結構由麻田散鐵轉變成為肥粒鐵基，後者為此成分之穩定相，其擴散係數約為前者之 2 ~ 4 倍⁽²⁵⁾。

3.5 應力腐蝕

圖 6 則為改變環境於 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S 溶液中之慢速拉伸結果，未處理試片顯示無明顯降伏點，在其彈性限區域內即行斷裂，呈現典型脆性材料之應力—應變曲線，其破斷強度高達 83kg / mm²，比在空氣中拉伸之抗拉強度 75kg / mm²(破斷強度 54.6kg / mm²)顯著提高，伸長率則由空氣中拉伸之 4.1 % 變成 3.5 %，顯示 410 不銹鋼對硫應力腐蝕破裂非常敏感。而 300 °C-20min 氧化處理者在 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S 溶液和在空氣中慢速拉伸其結果則幾乎相同。圖 7(a)為未處理試片於 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S 溶液中拉伸之斷面破斷表面形態，顯示無頸縮現象，斷面較為平坦；由側面觀察可發現呈 45° 方向斷裂，在破斷邊緣亦可發現數條裂縫，且已有局部腐蝕之現象，如圖 7(c)所示；圖 7(b)發現 300 °C-20min 氧化者於相同環境拉伸之斷面破斷形態類似於相同處理在空氣中拉伸之斷面形態；由其(a)、(b)之斷面可看出，未處理試片顯示局部脆性撕裂；300 °C-20min 氧化試片之破斷形態則呈現微孔聚合 (microvoid coalescence)，為一典型延性破斷，顯然對硫應力腐蝕較不具敏感性。由以上結果顯示，氧化處理中以 300 °C-20min 之氧化處理最為優異，不但顯著改善抗蝕性能，同時也能減緩氫擴散並在 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S 溶液中提高抗應力腐蝕及氫脆之能力，其性能之提升主要係由於介在鐵氧化物與金屬基材間形成一富鉻層，而此富鉻層能阻止氫之擴散抵抗腐蝕，所以也就能在 0.6 M NaCl + 10⁻² M Na₂S 溶液中抵抗應力腐蝕。

四、結 論

1. 經熱氧化處理顯示能提升腐蝕電位，但是在保護電位方面僅 300 °C-20、40min 二者明顯提升，其它溫度系列則隨著氧化時間增加而變得較活性(active)；孔蝕電位方面僅 300 °C-20min 變得較貴重(noble)，其餘皆相若或較差；在較低溫度(300 °C、400 °C)氧化者存在明顯鈍態區，惟隨著氧化時間增加，鈍態行為逐漸消失，而 500 °C-700 °C 氧化者極化曲線則已無鈍態行為。
2. 利用熱成長氧化膜法可有效抑制 1 N H₂SO₄ 腐蝕，經由 AAS 分析發現溶解之鉻、鐵相對離子濃度比為 1 : 17，顯然被溶解之主要成分為鐵氧化物，由 AES 分析亦顯示經浸泡腐蝕三個月後，氧化膜表層的鉻含量高達 30 %，顯示 H₂SO₄ 腐蝕至含有較高鉻含量之一定深度即不再繼續侵蝕下去，此較高的鉻含量應為抑制腐蝕之主要因素。
3. 部份經氧化處理之試片，如 300 °C-20min、400 °C-10min 對氫擴散也有抑制之效果，以 300 °C-20min 熱氧化處理，證實可改善 410 不銹鋼硫應力腐蝕破裂敏感性。

參考文獻

1. R. S. Treseder and T. M. Swanson, Corrosion, 24 (1968) 31.
2. A. J. Sedricks, Corrosion of Stainless Steels, John Wiley and Sons, New York (1979).
3. D. A. Moreno and M. F. L. de Mele, Corrosion, 47 (1991) 2.
4. A. Atrens, Corrosion, 39 (1983) 483.
5. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons, New York (1964) 299.
6. A. K. Agrawal, W. N. Stieglmeyer and J. H. Payer, Mat. Perf., 26(1987)24.
7. A. Cigada, T. Pastore, P. Pedferri, Corros. Sci., 27(1987)1213.
8. D. S. Burns, Mat. Perf., 15(1976)21.
9. R. D. Kane and M. Watkins, Corrosion, 33 (1977) 231.
10. W. Y. Chu., Journal of Chinese Corrosion Engineering, 6 (1992)17.
11. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion. (1992)248.
12. M. Saenz de Santa Maria and A. Turnbull, Corros. Sci., 29(1989)69.
13. A. Turnbull and M. Saenz de Santa Maria, Corros. Sci., 29(1989)89.
14. R. Ravetti, Materials Science & Engineering, 38 (1979)175.
15. J. Oredsson and S. Bernhardsson, Mat. Perf., 22 (1983)35.
16. Y. Yoshino and A. Ikegaya, Corrosion, 41 (1985) 105.
17. G. Fierro and G. M. Ingo, Corrosion, 45 (1989) 814.
18. R. Agrawal and T. K. G. Namboodhiri, J. Applied. Electrochem., 22 (1992)383.
19. R. Agrawal and T. K. G. Namboodhiri, Corros. Sci., 30 (1991) 37.
20. C. A. Zaffe and C. E. Sims, Trans. AIME 145 (1941) 225.
21. T. L. Walzk and J. S. Sheasby, Corrosion, 39 (1983) 502.
22. J. G. Nelson and G. T. Murry, Metall. Trans., 15 (1984) 597.
23. S. K. Yen, and H. C. Shih, Proceeding of the 1992 Annual conference of the Chinese Society-for Materials Science (1992) 646.

- 24.Y. J. Wu , 中興大學碩士論文 (1993) 50 。
- 25.S. K. Yen and Y. C. Tsai, to be published in J.
Electrochem. Soci.143 (1996) 2736.