

硫代硫酸根離子對鎳基 690 合金於 1wt% 氯化鈉水溶液中之孔蝕性質影響研究

李永發 李汝桐 蔡文達 *

Effect of Thiosulfate Ion on Pitting Corrosion of Alloy 690 in 1wt% NaCl Solution

*Yung-Fa Lee, Ju-Tung Lee, Wen-Ta Tsai**

摘 要

本研究主要是以電化學量測方法，探討硫代硫酸根離子(0.001M~0.2M)對鎳基 690 合金於 1wt% 氯化鈉水溶液中之孔蝕性質的影響。

由實驗結果顯示；鎳基 690 合金在硫代硫酸鈉水溶液中，並無孔蝕現象發生。但在 1wt% NaCl 水溶液中，隨著硫代硫酸根離子的添加，則會降低其孔蝕起始電位值(E_{np})，但當添加的硫代硫酸鈉濃度超過某一臨界值時，其 E_{np} 值有再上升的趨勢；且當硫代硫酸鈉濃度超過 0.1M 時，就會有抑制孔蝕的效果發生。

此外，經 SEM 觀察及 EDS 分析蝕孔得知，硫代硫酸根離子的添加會使得蝕孔平均深度增加，同時在蝕孔內部並發現有硫元素的存在。這顯示硫代硫酸根離子對於孔蝕的成長扮演重要角色。

關鍵詞：鎳基 690 合金、硫代硫酸根離子、孔蝕。

ABSTRACT

Effect of $S_2O_3^{2-}$ on pitting corrosion of Alloy 690 in 1wt% NaCl solution was investigated using cyclic potentiodynamic polarization technique. The results showed that no pit was observed on Alloy 690 in the plain $S_2O_3^{2-}$ (0.001~0.1M) solution. The presence of $S_2O_3^{2-}$ ($\leq 0.01M$) in 1wt% NaCl solution led to a decrease in the pit nucleation potential (E_{np}) of Alloy 690 as compared with that without $S_2O_3^{2-}$ addition. However, there existed a minimum concentration of $S_2O_3^{2-}$, beyond which E_{np} increased with increasing the concentration of $S_2O_3^{2-}$ in NaCl solution. Furthermore, pitting corrosion was inhibited as the $S_2O_3^{2-}$ concentration reaching 0.1M. SEM micrographs showed that the pit depth increased with increasing $S_2O_3^{2-}$ concentration in 1wt% NaCl solution. EDS analysis also revealed the presence of sulfur within the pits. These results demonstrated that $S_2O_3^{2-}$ played an important role in pitting corrosion growth process of Alloy 690 in 1wt% NaCl solution.

Key words: Alloy 690, thiosulfate ion, pitting corrosion.

* 國立成功大學材料科學及工程學系

Department of Materials Science and Engineering National Cheng Kung University Tainan, Taiwan, R.O.C.

一、前言

傳統沃斯田鐵系不銹鋼由於具有適度的機械強度、破裂韌性與耐蝕性，因而在工業上成為用途相當廣泛的材料。但此系列之合金在熱加工時具有敏化（晶界鉻偏析）的敏感性，且在含氯離子的水溶液中容易發生局部腐蝕（如：孔蝕）及應力腐蝕（如：沿晶應力腐蝕）的問題^(1,2,3)。為了提高材料在含氯離子環境中之局部腐蝕及應力腐蝕抵抗性，鎳基 600 合金是取代沃斯田鐵系不銹鋼材料的一種選擇。

而近年來鎳基 600 合金已經被廣泛地使用於壓水式(Pressurized water reactors, PWRs)核能電廠之蒸汽產生器(steam generator)熱交換管材。雖然鎳基 600 合金被認為具有極佳的耐蝕性，尤其對於氯離子引發的應力腐蝕破裂具有免疫能力，並且在過去六十年中，成為取代沃斯田鐵系不銹鋼的替代品。然而，許多文獻^(4,5,6)指出，鎳基 600 合金仍然有銲接敏化的問題，在不適當的熱處理及腐蝕環境中，局部腐蝕及應力腐蝕仍無法避免。此外，運轉中的核能機組業已有許多鎳基 600 合金應力腐蝕破裂的案例發生^(7,8)。因此，具有更佳抗蝕性的鎳基 690 合金已經被考慮使用於核能電廠蒸汽產生器^(9,10)。

選用高鉻之鎳基 690 合金的主要原因是因其具有 25~30wt% 的鉻含量，且其碳含量較鎳基 600 合金低，所以被認為不易發生敏化以及沿晶腐蝕和破裂。然而，根據文獻⁽¹¹⁾中指出，鎳基 690 合金在鹼性溶液中曾發生沿晶應力腐蝕。另外，在含氯離子及硫代硫酸根離子的水溶液中，鎳基 690 合金也無法完全避免孔蝕的發生⁽¹²⁾。在一些事故後的破損分析報告⁽¹³⁾顯示硫元素存在於水溶液中，與鎳基 690 合金的破損有關係。而在核電廠的蒸汽產生器之管路系統中，硫元素的主要來源是由脫礦物質系統中(demineralizer system)中的樹脂所釋

出，以及由冷凝管所滲透出的冷卻水中所含有的雜質帶入主冷卻器系統中。這些含有硫元素的不純物進入蒸汽產生器的熱交換管路系統後，於運作溫度壓力下，迅速分解出硫化合物，諸如：硫代硫酸根離子($S_2O_3^{2-}$)、次磺酸根離子($S_4O_6^{2-}$)等。如果在含上述硫氧離子之水溶液中也有氯離子的存在時，這些離子的交互作用，以及其對鎳基 690 合金發生孔蝕的關係，是值得加以分析研究的。

本研究即利用電化學方法，探討鎳基 690 合金在室溫下，1wt% NaCl 水溶液中，硫代硫酸鈉的添加對其孔蝕行為的關係，並分析硫代硫酸鈉濃度的影響。

二、實驗方法

本研究採用高鉻鎳基 690 合金(UNS NO6690)，其化學成分如表 1 所示。主要的測試環境是在 1wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度之 $Na_2S_2O_3$ (0.001M ~0.2M)進行電化學極化性質的測定。

試片之前處理步驟是先將合金 690 合金切割成 2cm × 2cm，並以碳化矽砂紙研磨至 #1000，接以銅導線後以樹脂膠塗抹表面，僅露出 1cm × 1cm 之測試面積。試驗前，先將氮氣通入溶液約 1 小時以除去水中的溶氧，避免氧氣在該環境中對試片之極化行為產生影響。極化曲線測定時，使用 EG&G Model 273 掃描式恆電位儀控制電位，參考電極為飽和甘汞電極，白金網為輔助電極。電位掃描前外加 -1200mV 電位 10 分鐘，進行表面陰極清洗。接著以 1mV/s 的掃描速率由 -1200mV 開始，由負電位往正電位方向掃描。實驗完成後，取出試片清洗，以光學顯微鏡(OM)與掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試片表面腐蝕型態、孔蝕密度及深度，並以能量分散光譜(EDS)作蝕孔內部元素定

表 1 鎳基 690 合金之成份(wt %)
Table 1 Chemical composition (wt %) of Alloy 690 used

Fe	Ni	Cr	C	Si	Mn	S	Cu	Mo	Ti
8.73	60.65	29.7	0.022	0.35	0.29	0.001	0.02	0.02	0.2

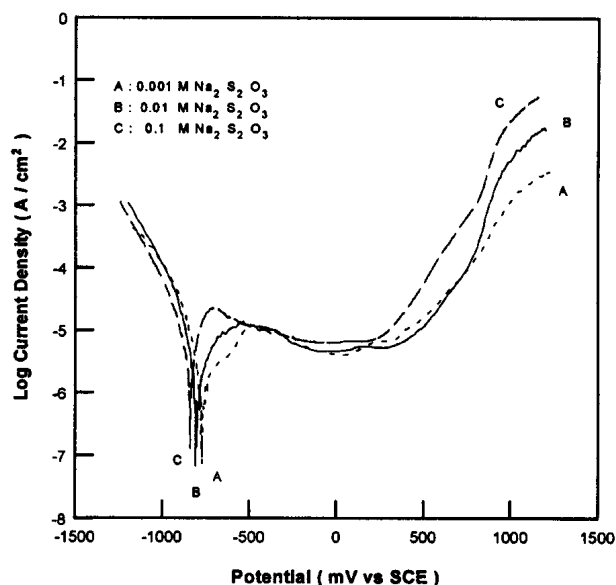


圖 1 鎳基 690 合金在 25°C，0.001M、0.01M、0.1M Na₂S₂O₃ 溶液中除氧狀態下之動電位極化曲線圖。
Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of Alloy 690 in sodium thiosulfate solution of various concentrations.

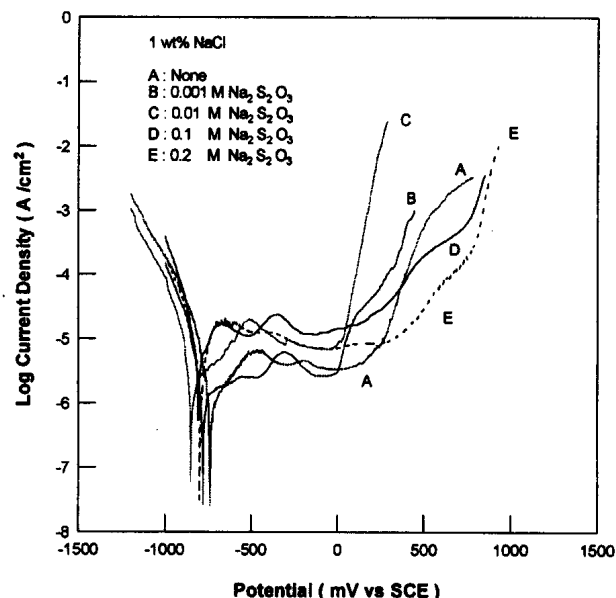


圖 2 鎳基 690 合金於 1wt% NaCl 水溶液中添加不同硫代硫酸鈉濃度之動電位極化曲線。
Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of Alloy 690 in 1wt% NaCl solutions with the additions of various sodium thiosulfate concentrations.

性分析。

三、結果與討論

圖 1 為鎳基 690 合金試片在常溫 0.1M、0.01M、0.001M Na₂S₂O₃ 溶液中除氧狀態下之動電位極化曲線，由圖中可發現，鎳基 690 合金在上述環境中，可以發生鈍化的現象，其鈍態區相當寬廣，而最低鈍態電流密度約為 6×10^{-6} A/cm²，雖然在 0.001M 及 0.01M 濃度時，其陽極極化曲線非常相似，但是當 Na₂S₂O₃ 的濃度增加至 0.1M 時，其鈍態電流密度略為增高，而過鈍態電位也略為降低。另外，腐蝕電位值(E_{corr})則隨著硫代硫酸根離子濃度上升而有下降的趨勢，似乎硫代硫酸根離子有抑制陰極反應的作用。

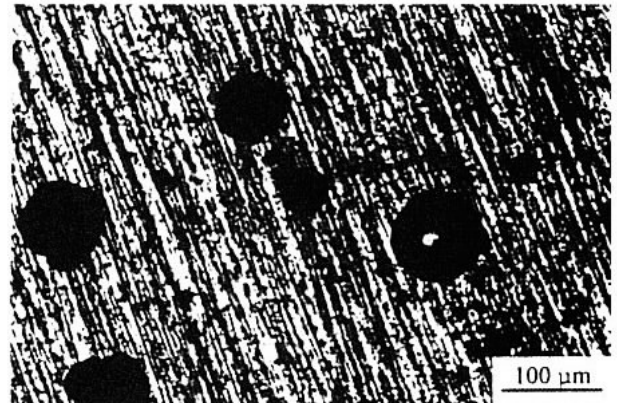
Yang⁽⁶⁾的研究指出，鎳基 600 合金於不同濃度硫代硫酸根離子水溶液中的電化學性質與鎳基 690 合金極為類似，即其 E_{corr} 值隨濃度增加而降低，而過鈍態電流密度則隨濃度增加而增加。

在上述各環境下量測後之試片，以光學顯微鏡(OM)觀察，並無觀察到孔蝕發生的現象。亦即硫代硫酸根離子並不會促成鎳基 690 合金孔蝕的發生。

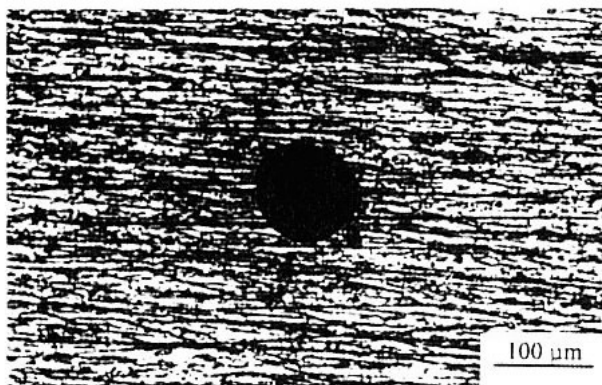
圖 2 為鎳基 690 合金於 25°C 除氧下分別在 1wt% 的 NaCl 水溶液中，添加不同濃度的 Na₂S₂O₃ 之動電位極化曲線圖，由圖中得知在不同濃度的 Na₂S₂O₃ 添加下，其鈍態區有隨著濃度增加而變窄的趨勢，但當濃度逐漸增加則鈍態區有再變寬的現象。而試片經清洗後以光學顯微鏡觀察發現，



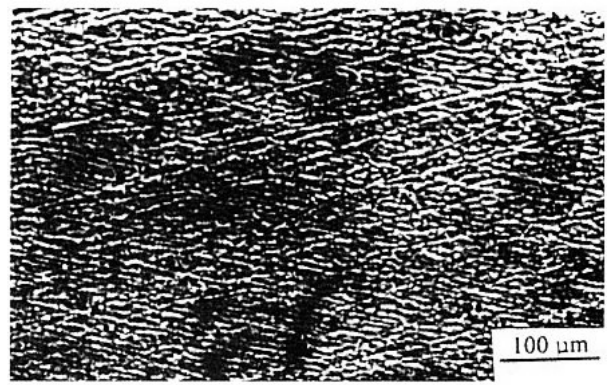
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 3 以光學顯微鏡(OM)觀察在 1wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度之硫代硫酸鈉(a)0.001M(b)0.01M(c)0.1M(d)0.2M，經動電位極化曲線測試後試片表面腐蝕型態。

Fig. 3 Micrographs of corrosion pits on Alloy 690 after polarization tests in 1wt% NaCl solution with the additions of (a)0.001M, (b) 0.01M, (c)0.1M and (d)0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

表 2 以 OM 觀察各環境下動電位極化曲線量測後，試片表面是否產生蝕孔。

Table 2 The results of OM observation whether pits were formed after potentiodynamic polarization curves measurements

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ \ NaCl	None	1wt%
None		○
0.001M	×	○
0.01M	×	○
0.1M	×	○
0.2M		×

○：發生孔蝕 ×：未發生孔蝕

在添加 0.001M、0.01M、0.1M 濃度的硫代硫酸鈉中，皆有孔蝕的發現，而添加 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 於

1wt% NaCl 水溶液中，測試結束之後試片經光學顯微鏡觀察並無蝕孔的發現。如圖 3 所示。

表 2 為上述各環境中，試片經動電位極化曲線量測後，以光學顯微鏡觀察表面是否發生孔蝕所繪製之圖表。表中畫×者表示在此環境下未發生孔蝕現象，而畫○者則表示發生孔蝕。

在 1wt% NaCl 水溶液中，經動電位極化曲線測試後，鎳基 690 合金發現有蝕孔。由圖 2 之極化曲線顯然可以發現硫代硫酸根離子在濃度為 0.1M 以下時，可以促進其在 1wt% NaCl 水溶液中之孔蝕敏感性（其孔蝕電位下降）。此一事實顯示硫代硫酸根離子本身不會引起孔蝕的發生，但是在

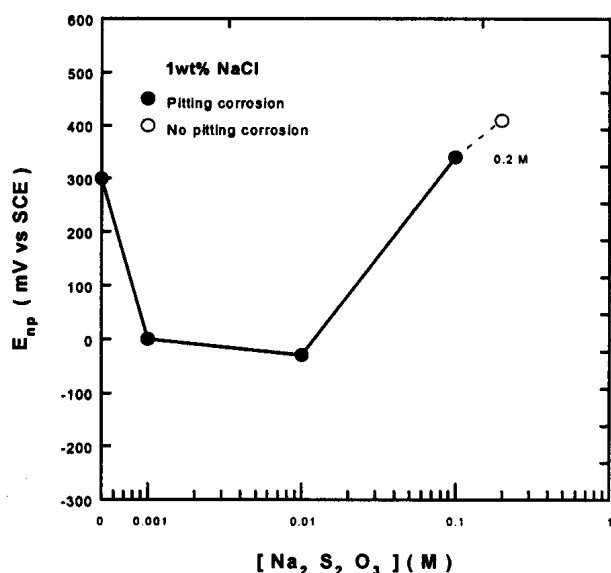


圖 4 在 1wt%NaCl 水溶液中， E_{np} 值與 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度的關係圖。

Fig. 4 Effect of sodium thiosulfate concentration on the E_{np} of Alloy 690 in 1wt%NaCl solution.

可以誘發孔蝕的水溶液中（例如：含 Cl^- 之水溶液），硫代硫酸根離子卻可以加速或催化孔蝕的發生。

另外，實驗的結果同時顯示另一有趣的現象，亦即當硫代硫酸根離子的濃度較高時(0.2M)，孔蝕卻獲得抑制。由上述的結果可以看出，硫代硫酸根離子在含 Cl^- 的水溶液中的作用相當複雜，即在低濃度時可以促進孔蝕而在高濃度時則扮演孔蝕抑制劑的角色。

圖 4 為在 1wt% NaCl 水溶液中， E_{np} 值與 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度的關係圖。由圖中可看出在低濃度時，其孔蝕起始電位(E_{np})隨著 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的添加量增加有下降的趨勢。Azim⁽¹⁴⁾等學者認為由於硫代硫酸根離子經由失衡反應(disproportional reaction)，而生成吸附的硫或硫化物，這將促進金屬表面的活化並進一步促成孔蝕的發生。但隨著 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的添加超過某一臨界濃度時，其 E_{np} 值有再上升的趨勢。有關 E_{np} 值隨硫代硫酸根離子濃度增加而增高的原因可能有二，即 (一) 試片表面被硫

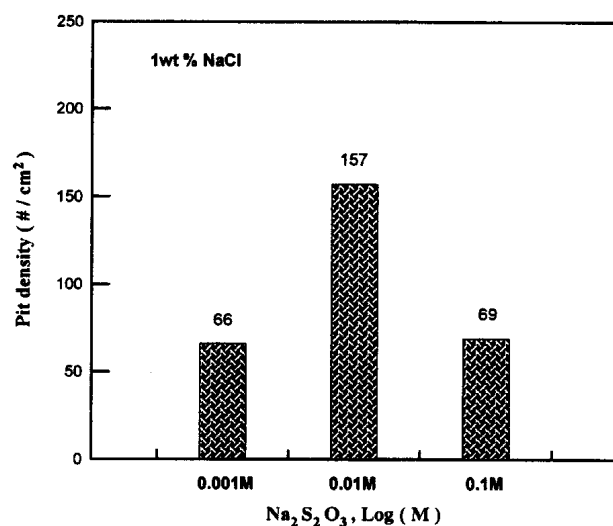


圖 5 在 1wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度硫代硫酸鈉經動電位極化曲線量測後，試片表面蝕孔平均密度。

Fig. 5 The average pit density on Alloy 690 after polarization tests in 1wt% NaCl solution with sodium thiosulfate additions.

代硫酸根離子所吸附而遮蔽，並使 Cl^- 不易佔據試片表面的位置；(二) 失衡反應使試片表面的鹼性增加。有關硫代硫酸根離子對於金屬材料之孔蝕的影響機構，仍有待更進一步的分析。

另外，Ho 和 Yu 的研究中⁽¹⁵⁾指出鎳基 600 合金在氯化鈉水溶液中添加硫代硫酸根離子亦有類似現象。他們認為在低濃度的條件下，硫代硫酸根離子對鎳基 600 合金能藉著表面吸附的硫化物，加速金屬離子的移除而溶解。在高濃度的情況下，氫離子的消耗速率增加，使孔蝕中的溶液酸化困難，這將使得孔蝕起始被抑制。綜上所述，硫代硫酸根離子在含 Cl^- 的水溶液中對於鎳基合金（不論 600 或 690 合金）的孔蝕影響作用極為相似。

圖 5 為在 1wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，且經動電位極化曲線量測後，試片表面以光學顯微鏡量測其表面蝕孔之平均密度關係圖。由圖 5 可知，在含 0.01M 硫代硫酸根離子的 1wt% NaCl 水溶液中，其孔蝕密度（157 個/ cm^2 ）較其濃度為 0.001 或 0.1M 時為高。與圖 4 比

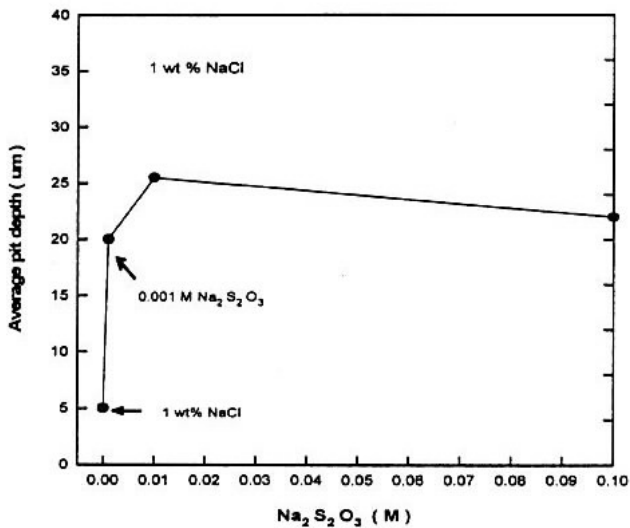


圖 6 在 1wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度硫代硫酸鈉經動電位極化曲線量測後，試片表面蝕孔平均深度。
Fig. 6 Effect of sodium thiosulfate concentration on the variation of average pit depth on Alloy 690 after polarization tests in 1wt% NaCl solution.

較，極化特性的變化顯然主要是反應在孔蝕密度，或孔蝕起始位置的多寡，而其關係也是容易理解的。

圖 6 為在 1wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 經動電位極化曲線量測後，試片表面以光學顯微鏡量測其表面蝕孔之平均深度關係圖。圖中可發現，硫代硫酸鈉的添加促進其蝕孔的平均深度，這說明硫代硫酸根離子於氯化鈉水溶液中除了可以促進鎳基 690 合金孔蝕萌芽的效果之外，亦可以加速其蝕孔的成長。

圖 7、8、9 為 1wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，經電化學測試後以 SEM 觀察其產生之蝕孔，並以 EDS 分析蝕孔內部，由圖中得知蝕孔內部有少量的硫化物存在，間接可以說明硫代硫酸根離子對於孔蝕的影響。

四、結 論

1. 鎳基 690 合金在三種不同硫代硫酸根離子濃度（0.001M、0.01M、0.1M）水溶液中，其動電



(b)

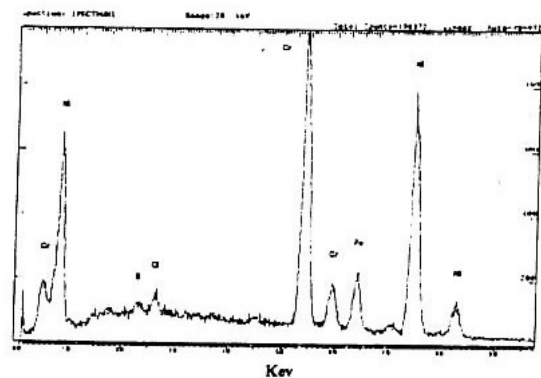


圖 7 鎳基 690 合金於 1wt% NaCl 水溶液中添加 0.001M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，經電化學測試後，(a)以 SEM 觀察所產生之蝕孔，(b)並以 EDS 分析蝕孔內部。

Fig. 7 (a) The SEM micrograph and (b) EDS data of pit formed on Alloy 690 after polarization test in 1wt% NaCl solution with the addition of 0.001M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

位極化曲線並無明顯差異，且測試後以光學顯微鏡觀察試片表面並無孔蝕現象的發生。

2. 鎳基 690 合金在 1wt% NaCl 水溶液中，硫代硫酸根離子的添加（0.001M、0.01M），會降低其孔蝕起始電位值（ E_{np} ）。但當濃度超過臨界濃度時，其 E_{np} 值有再上升的趨勢。且當持續添加硫代硫酸鈉濃度超過 0.1M 時，則有抑制孔蝕發生的效果。

3. 硫代硫酸根離子對鎳基 690 合金於 1wt% NaCl 水溶液中之孔蝕成核與成長扮演重要的角色。

五、誌 謝

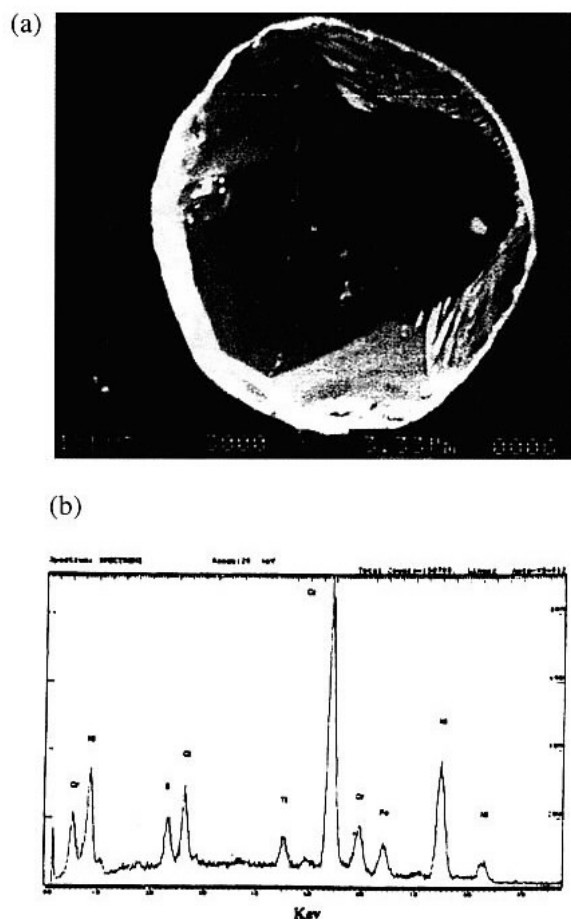


圖 8 鎳基 690 合金於 1wt% NaCl 水溶液中添加 0.01MNa₂S₂O₃，經電化學測試後，(a)以SEM觀察所產生之蝕孔，(b)並以EDS分析蝕孔內部。
Fig. 8 (a)The SEM micrograph and (b)EDS data of pit formed on Alloy 690 after polarization test in 1wt% NaCl solution with the addition of 0.01M Na₂S₂O₃.

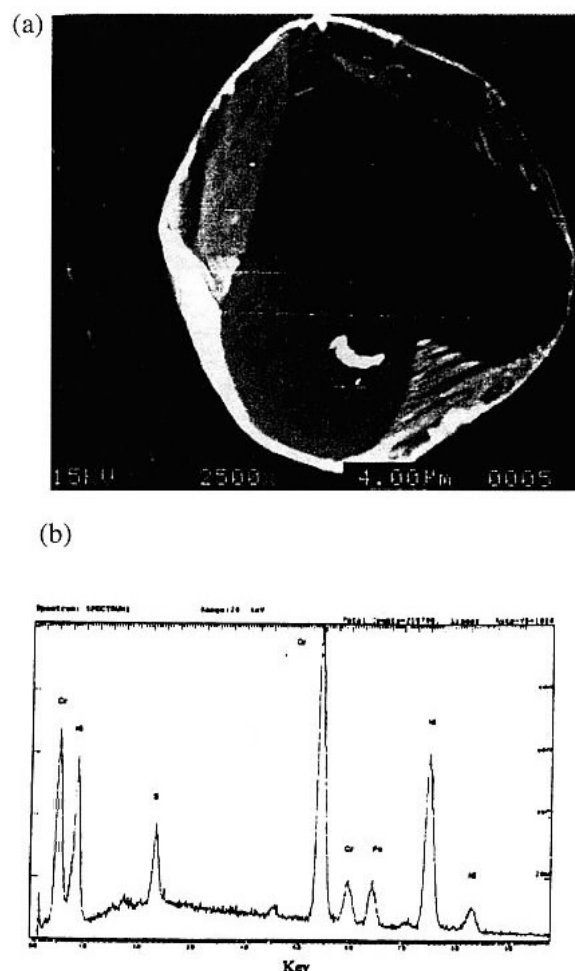


圖 9 鎳基 690 合金於 1wt% NaCl 水溶液中添加 0.1MNa₂S₂O₃，經電化學測試後，(a)以SEM觀察所產生之蝕孔，(b)並以EDS分析蝕孔內部。
Fig. 9 (a)The SEM micrograph and (b)EDS data of pit formed on Alloy 690 after polarization test in 1wt% NaCl solution with the addition of 0.1M Na₂S₂O₃.

本研究承蒙國科會經的支持（計畫編號 NSC 85-2216-E-006-026），在此由衷感謝。

六、參考文獻

1. E.C. Bain, R.H. Abron and T.J.M. Rutherford Trans. Am. Soc. Steel Treat., Vol. 21, 481 (1933).
2. G. Elund, J. Electrochem. Soc., Vol. 121, 467 (1974).
3. Z. Szklarska-Smialowska, Pitting Corrosion of Metals (NACE, Houston, TX, 1986), p. 185.
4. R. Bandy, R. Roberge, and R.C. Newman, Corrosion, Vol. 39, 391(1983).
5. D. Choi and G.S. Was, Corrosion, Vol. 46, 100(1990).
6. I.J. Yang, Corrosion, Vol.49, 576 (1993).
7. Newsletter on Three Mile Island Unit 1, Nuclear News, Vol.25, 47(1982).
8. 核能實務與理論，行政院原子能源委員會，55，(1993)。
9. J.Kocourek, Nuclear Engineering International, Vol. 39, 22 (1994).
10. G.P. Yu and H.O. Yao, Corrosion, Vol.46, 391 (1990).
11. J.M. Sarver, J.V. Monter and B.P. Migcin, Metallurgical Transactions A, Vol. 20A, 5 (1989).
12. D. Choi and G.S. Was, Corrosion, Vol. 46, 100 (1990).
13. R.C. Newman, R. Roberge, and R. Bandy, ASTM 821, 310(1984).
14. A.A. Abdul Azim, N.N. Giris, and I.M. Ghay, 13th International Co-rrosion Con-gress, 070, p. 1(1996).
15. J.T. Ho, and G.P. Yu, Corrosion, Vol. 48, 147 (1992).