

# 熱處理對 2205 雙相不鏽鋼之晶界腐蝕影響研究

涂成一 李汝桐 蔡文達 \*

## Effect of Heat Treatment on the Intergranular Corrosion of 2205 Duplex Stainless Steel

Cheng-I Tu, Ju-Tung Lee, Wen-Ta Tsai\*

### 摘要

本研究是探討經熱處理後之 2205 雙相不鏽鋼， $\sigma$  相析出對晶界腐蝕的影響。研究結果發現：2205 雙相不鏽鋼經熱處理後， $\sigma$  相在  $\alpha/\gamma$  及  $\alpha/\alpha$  晶界析出；當溫度及時間增加時， $\alpha$  相中亦會析出  $\sigma$  相。 $\sigma$  相在  $\alpha/\gamma$  晶界析出時，其界面附近之  $\alpha$  相中有明顯的鉻缺乏現象。有關 2205 雙相不鏽鋼對晶界腐蝕的敏感性，可以 ASTM A262 Practice A 草酸電解試驗法作定性評估；而雙環電化學動電位再活化試驗法則可以進行定量分析。經熱處理之 2205 雙相不鏽鋼，在 25°C、pH=3、濃度 1M 之 NaCl 水溶液中進行極化曲線測試時，其孔蝕起始電位及孔蝕保護電位，隨  $\sigma$  相析出量的增加而下降。

關鍵字：2205 雙相不鏽鋼、 $\sigma$  相、晶界腐蝕、孔蝕。

### ABSTRACT

In this study, effect of  $\sigma$  phase precipitates on the intergranular corrosion and pitting corrosion of 02205 duplex stainless steels after heat treatment were investigated. It's found that precipitation of  $\sigma$  phase were found along the  $\alpha/\gamma$  and  $\alpha/\alpha$  grain boundaries after heat treatment;  $\sigma$  phase precipitates were found in  $\alpha$  phase when time and temperature were high enough. Chromium depletion on the aside of the  $\alpha/\gamma$  interface was more pronounced than that on the  $\gamma$  side. ASTM A262 Practice A oxalic acid etch test and double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) were used to evaluate the degree of intergranular corrosion in qualitative and quantitative manners, respectively. Cyclic potentiodynamic polarization measurements, in 1M NaCl solution of pH=3 at 25°C, revealed that Enp and Epp of 2205 duplex stainless steel decreased if  $\sigma$  phase precipitation occurred as compared with those of the solution annealed specimens and intergranular corrosion was observed after electrochemical testing.

Key words: 2205 duplex stainless steel,  $\sigma$  phase, intergranular corrosion, 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.

表 1 2205 雙相不銹鋼成分(wt%)  
Table 1 Chemical compositions of 2205 duplex stainless ste (wt%)

分光分析結果

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Fe
Bulk	0.24	0.53	1.58	0.028	0.002	22.15	3.11	5.28	0.19	Bal.

EDS 分析結果

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Fe
$\alpha$	0.019	0.6	2.2	-	-	26.7	4.2	3.4	0.1	Bal.
$\gamma$	0.027	0.4	2.8	-	-	21.6	2.5	6.2	0.3	Bal.

## 一、前 言

不銹鋼因碳化物在晶界析出，導致晶界附近的鉻缺乏（鉻含量低於 12%），而造成在水溶液環境中發生晶界腐蝕的現象，即稱為敏化(Sensitization)。文獻報導指出：沃斯田體系不銹鋼加熱至 510~790°C 之間後緩慢冷卻，會導致碳化鉻析出，造成晶界附近的鉻缺乏而發生敏化現象<sup>(1)</sup>。肥粒體系不銹鋼亦有敏化問題，當溫度從 955 °C 以上冷卻下來時，碳化鉻會在晶界析出，且因碳化鉻在肥粒鐵相析出速率較快，快速冷卻亦很難避免碳化鉻析出<sup>(2)</sup>。

雙相不銹鋼因其組織包含肥粒體相( $\alpha$ )和沃斯田體相( $\gamma$ )兩種相，是否亦有晶界腐蝕的問題，值得關切。文獻<sup>(3)</sup>指出，新型雙相不銹鋼中的碳含量很低(C<0.03%)，因此不會因碳化物析出造成嚴重的晶界腐蝕問題。但是溫度在 700~1000°C 之間時，會析出富鉻的  $\sigma$  相， $\sigma$  相是以共析反應(eudectoid reaction)的方式由  $\alpha$  相中析出<sup>(4)</sup>，其反應為  $\alpha \rightarrow \sigma$  派  $m + \gamma$ ，其中  $\gamma$  相是沃斯田體相。文獻中指出， $\sigma$  相的析出對雙相不銹鋼的耐蝕性質有很大的影響<sup>(5)</sup>。另外雙相不銹鋼中的氮含量增加，熱處理的過程亦可能造成氮化鉻(Cr<sub>2</sub>N)在晶界的析出，導致孔蝕的發生<sup>(6)</sup>。因此雙相不銹鋼之熱處理與其發生晶界腐蝕及孔蝕的關係，以及雙相不銹鋼對晶界腐蝕敏感性的評估方法，是值得探討

的課題。

ASTM A262 所規定之沃斯田體系不銹鋼晶界腐蝕測試方法，具有破壞性且不易定量化。故電化學動電位再活化法試驗(Electrochemical Potentiokinetic Reactivation, EPR)乃常用來定量評估不銹鋼或鎳基合金對晶界腐蝕的敏感性<sup>(7,8)</sup>。EPR 方法有單環(Single Loop)以及雙環(Double Loop)兩種測試方式，各有其適用的條件<sup>(9,10)</sup>。上述晶界腐蝕敏感性的評估方法，是否可以適用於雙相不銹鋼，如 2205 雙相不銹鋼，是值得深入探討的課題。

因此，本研究旨在探討 2205 雙相不銹鋼經熱處理後， $\sigma$  相析出對晶界附近鉻含量分佈影響，並以 ASTM A262 Practice A 中的草酸電解試驗法及雙環電化學動電位再活化試驗法(Double Loops EPR)來評估，2205 雙相不銹鋼經熱處理後之晶界腐蝕的敏感程度。其  $\sigma$  相析出與晶界腐蝕及孔蝕之間的關係，是本研究的重點。

## 二、研究方法及步驟

本研究所使用的材料為 2205 雙相不銹鋼板材，板厚 6mm，成分如表 1 所示。

### 熱處理

將 2205 雙相不銹鋼試片(2cm × 2cm)置於石英加熱管中，通入氮氣後，在 1100°C 進行 1 小時的

固溶處理(Solution Annealing)，然後水淬(WQ)。接著分別將固溶處理後之試片置於石英加熱管中，通入氮氣於：

- (a)840°C/20分鐘及1小時
- (b)740°C/20分鐘、1小時及4小時
- (c)640°C/20分鐘及4小時

等條件下進行熱處理後再加以水淬。

### 析出物分析觀察

試片表面經研磨拋光後，以  $4\text{ g KMnO}_4 + 4\text{ g NaOH} + 100\text{ mL H}_2\text{O}$  (Groesbeck's reagent) 溶液浸蝕 6 分鐘，清洗吹乾後，以光學顯微鏡(OM)及察試片表面  $\sigma$  相析出分佈的情形。並以 EDS 及 WDS 分析鉻在 2205 雙相不鏽鋼中的分佈。

### 草酸電解試驗

根據 ASTM A262 Practice A 規範，將 2205 雙相不鏽鋼試片研磨拋光後，在 1 升的草酸溶液 ( $10\text{ wt\% H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 中，將試片置於陽極，以白金為陰極，外加  $1\text{ A/cm}^2$  的電流密度浸蝕 40 秒。電解浸蝕後的試片，經清洗烘乾後以光學顯微鏡(OM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察表面金相。

### 雙環電化學動電位再活化法試驗

試片以碳化矽砂紙研磨至 #2000，接銅導線後以 AB 膠封塗表面，僅露出  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  見方之測試面積。測試溶液為  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{ M KSCN}$ 。測試前先通氮氣 1 小時，以除去溶液中的溶氧。使用 EG&G Model 273 掃描式恆電位儀控制電位，飽和甘汞電極為參考電極，白金網為輔助電極。以  $1.67\text{ mV/s}$  的掃描速率，從  $-400\text{ mV}$  開始往正電位方向掃描。當電位到達  $+250\text{ mV}$  時，往負電位方向回掃直至回到  $-400\text{ mV}$  時才停止掃描。從雙環 EPR 測試曲線中找出陽極峰電流密度(Peak Current

Density)；再活化峰電流密度  $I_r$  (Reverse Scan Current Density) 及初始陽極峰電流密度  $I_a$  (Initial Anodic Scan Current Density) 的比值，以評估 2205 雙相不鏽鋼對晶界腐蝕的敏感程度。另將試驗後試片取出，清洗烘乾後以光學顯微鏡(OM)觀察表面腐蝕形態。

### 電化學性質測試—循環極化曲線測試

試片準備及使用儀器和電化學動電位再活化法試驗相同。開始電位掃描前先外加  $-1500\text{ mV}$  電位 10 分鐘，進行表面陰極清洗。接著以  $0.5\text{ mV/s}$  掃描速率從  $-800\text{ mV}$  開始，由負電位往正電位方向掃描。當過鈍態區的電流密度達到  $10^{-2}\text{ A/cm}^2$  時，即往負電位方向回掃，直到與陽極極化曲線相交才停止掃描。將試驗後之試片取出加以清洗吹乾後，以光學顯微鏡(OM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試片表面腐蝕形態。

### 三、結果與討論

析出物觀察及鉻含量分佈分析經固溶處理及固溶處理後再經  $640^\circ\text{C}$  热處理之 2205 雙相不鏽鋼，均沒有  $\sigma$  相生成。而在固溶處理後再經  $740^\circ\text{C} 1$  小時以上，及在固溶處理後再經  $840^\circ\text{C} 20$  分鐘以上之熱處理則有  $\sigma$  相生成。圖 1 為 SA+ $740^\circ\text{C}/1\text{h}$  及  $4\text{h}$ ，SA+ $840^\circ\text{C}/20\text{min}$  及  $1\text{h}$  热處理後之 2205 雙相不鏽鋼，經 Groesbeck's reagent 溶液浸蝕後， $\sigma$  相析出的金相圖，圖中晶界處之黑點部位即為  $\sigma$  相。隨熱處理溫度及時間的增加， $\sigma$  相的析出量亦隨之增加。 $\sigma$  相會先在  $\sigma/\gamma$  及  $\alpha/\alpha$  晶界析出。因為  $\sigma$  相是  $\alpha$  相經共析反應所生成<sup>(4)</sup>，而晶界提供異質成核的位置，故在  $\sigma/\gamma$  及  $\alpha/\alpha$  晶界有較多的  $\sigma$  相生成。當熱處理溫度及時間增加時， $\alpha$  相中亦會析出  $\sigma$  相。表 2 為經 Groesbeck's reagent 溶液浸蝕後，不同熱處理條件之  $\sigma$  相析出的光學分析結果。以此溶液浸蝕後， $\sigma$  相受浸蝕而顯示其存在的位置。

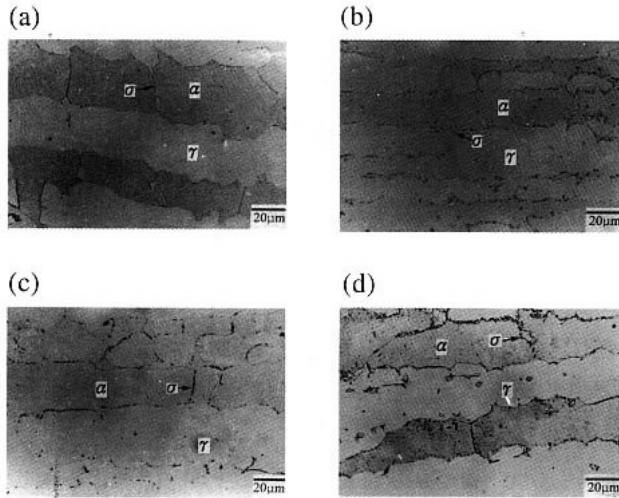
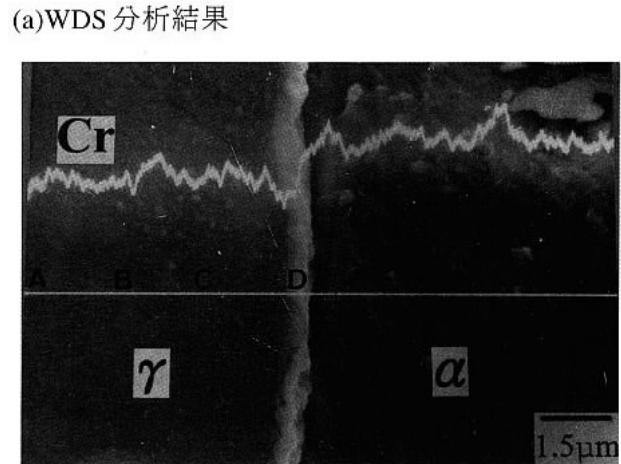


圖 1 2205 雙相不鏽鋼經 Groesbeck's 溶液浸蝕後之 OM  
金相(a)SA+740°C/1h, (b)SA+740°C/4h, (c)  
SA+840°C/20min, (d)SA+840°C/1h

Fig. 1 Optical micrograph of 2205 duplex stainless steel etched by Groesbeck's reagent, (a)SA+740°C/1h, (b)  
SA+740°C/4h, (c)SA+840°C/20min, (d)SA+840°C/1h

因  $\sigma$  相之鉻含量高，故  $\sigma$  相生成時，其周圍之  $\alpha$  相以及共析之  $\gamma$  相之鉻含量會降低。而在晶界析出  $\sigma$  相時，晶界會有鉻缺乏的現象發生。圖 2(a)是以 WDS 分析 SA+740°C/4h 熱處理後， $\alpha/\gamma$  界面附近鉻含量分佈圖。因析出的  $\sigma$  相之晶粒很小（如圖 1），其粒徑較電子束小，且鉻缺乏區範圍和電子束大小相近，所以 WDS 分析的結果僅是鉻含量於  $\alpha/\gamma$  界面間的分佈趨勢。以 EDS 在  $\alpha/\gamma$  界面，每隔約  $2 \mu\text{m}$  進行半定量鉻含量之分析結果示於圖 2(b)；依據 WDS 及 EDS 的分析結果可繪出鉻含量分佈趨勢圖（圖 2(c)）。由以上的分析結果可看出， $\alpha$  相中的鉻含量較  $\gamma$  相高，且  $\alpha$  相中鉻擴散層較為寬廣。這是因為  $\sigma$  相是由  $\alpha$  相分解所產生，且後續生成的  $\sigma$  相亦往  $\alpha$  相中成長，所以在  $\alpha$  相中有明顯鉻擴散現象。而  $\gamma$  相中原本的鉻含量較  $\alpha$  相少，且  $\gamma$  相中鉻的擴散速率也較慢，故當  $\sigma$  相生成時，從  $\gamma$  相所提供之鉻元素較  $\alpha$  相為少，因此其擴散層較窄。根據以上的分析，對於 2205 雙相不鏽鋼在  $\alpha/\gamma$  界面發生  $\sigma$  相析出時，鉻含量的分佈情



(b)WDS 分析結果

point	A	B	C	D	E	F	G
Cr	21.8	21.6	21.5	19.6	23.6	25.8	26.2

(wt%)

(c)

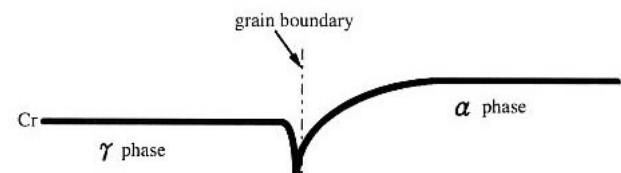


圖 2 (a)(b)2205 雙相不鏽鋼經 SA+740°C/1h 热處理後，  
WDS 及 EDS 之鉻含量分析結果(c)鉻在  $\alpha/\gamma$  界面附  
近分佈趨勢圖

Fig. 2 Cr content analysis of 2205 duplex stainless steel after  
SA+740°C/4h heat treatment (a)WDS (b)EDS (c)Sche-  
matic of Cr distribution in  $\alpha/\gamma$  interface

形，可以圖 3 之示意圖表示。

### 晶界腐蝕程度測定

2205 雙相不鏽鋼經草酸電解試驗後，依熱處理條件的不同，其金相組織（圖 4，圖 5）可分為三類：

- (a) 階梯構造(Step Structure)：晶界上沒有溝渠(Ditch)出現。
- (b) 雙重構造(Dual Structure)：除了階梯狀的晶界外，另有溝渠出現，但是沒有一顆晶粒完全被

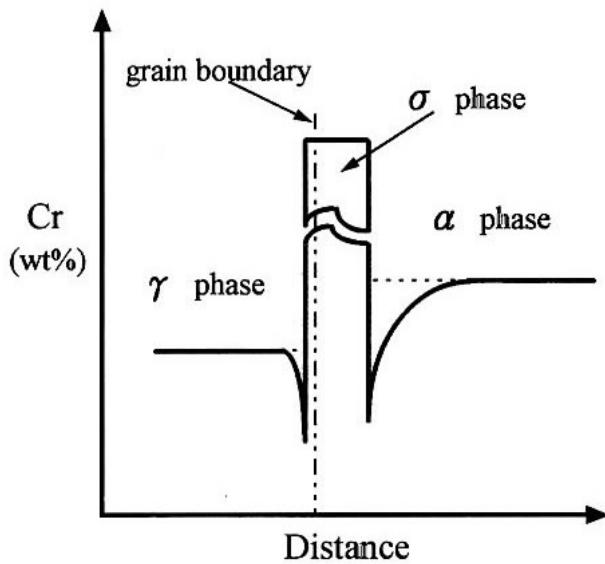


圖 3 2205 雙相不銹鋼經熱處理後， $\sigma$  相析出時，在  $\alpha/\gamma$  界面鉻含量分佈示意圖

Fig. 3 Schematic of Cr distribution in  $\alpha/\gamma$  interface during  $\sigma$  phase precipitated

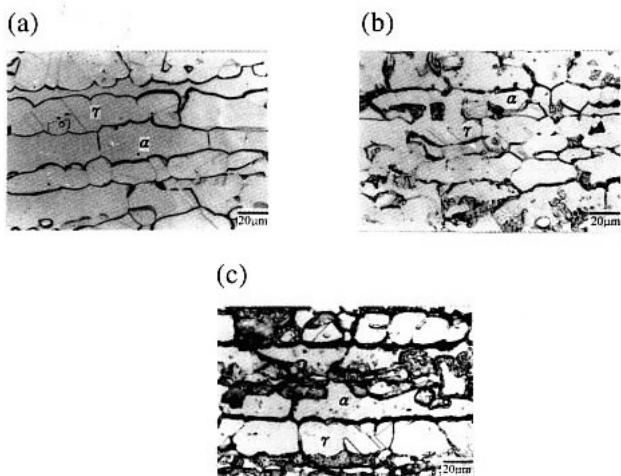


圖 4 2205 雙相不銹鋼之草酸電解後 OM 金相，(a)SA, (b)SA+740°C/20min, (c)SA+740°C/4h

Fig. 4 Optical micrograph of 2205 duplex stainless steel electroetched in oxalic acid, (a)SA, (b)SA+740°C/20min, (c)SA+740°C/4h

溝渠圍繞。

(c) 溝渠構造(Ditch Structure)：一顆以上的晶粒完全被溝渠圍繞。

2205 雙相不銹鋼經 1100°C 固溶處理 1 小時的試片，經草酸電解試驗後具有階梯構造（圖 4

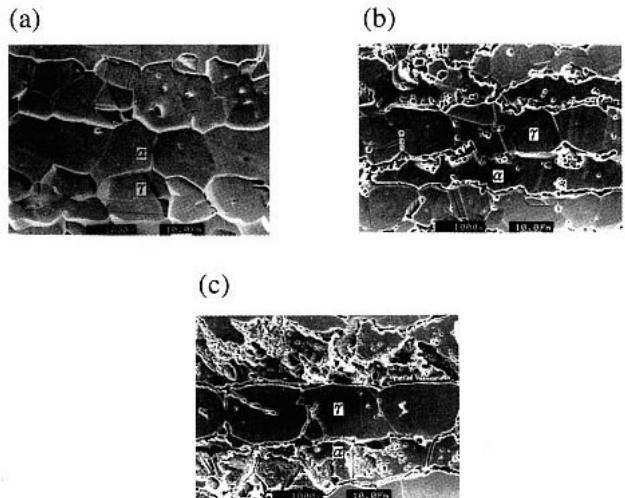


圖 5 2205 雙相不銹鋼之草酸電解後 SEM 金相，(a)SA, (b)SA+740°C/20min, (c)SA+740°C/4h

Fig. 5 Scanning electron micrograph of 2205 duplex stainless steel electroetched in oxalic acid (a)SA, (b)SA+740°C/20min, (c)SA+740°C/4h

(a)。經 SA+740°C/20min 及 SA+640°C/20min 之熱處理，經草酸電解試驗具有雙重構造（圖 4 (b)）。在 SA+840°C 热處理 20 分鐘以上、SA+740 °C 热處理 1 小時以上及在 SA+640°C 热處理 4 小時後，經草酸電解試驗具有溝渠構造，而呈現  $\alpha/\gamma$  及  $\alpha/\alpha$  晶界腐蝕的現象（圖 4(c)）。但由圖 4 中亦可發現，沃斯田體相內之晶界( $\gamma\gamma$ )並無腐蝕的現象發生。圖 5 為不同熱處理條件下，草酸電解試驗後之 SEM 金相圖。由圖中可以更明顯看出 2205 雙相不銹鋼階梯構造、雙重構造及溝渠構造的差異。圖 5(a)為固溶處理後之草酸電解試驗金相，圖中可見到  $\alpha/\gamma$  晶界為階梯構造， $\gamma$  相較  $\alpha$  相為低，而在  $\alpha/\alpha$  及  $\gamma\gamma$  晶界則無階梯狀構造。圖 5(b)為 SA+740°C/20min 热處理後之草酸電解試驗金相，在  $\alpha/\gamma$  晶界有階梯狀的晶界外，另有在  $\alpha/\gamma$  及  $\alpha/\alpha$  晶界有溝渠出現，但沒有一顆晶粒完全被溝渠圍繞。圖 5(c)為 SA+740°C/4h 热處理後之草酸電解試驗金相，圖中沿著  $\alpha/\gamma$  及  $\alpha/\alpha$  晶界有溝渠構造，且  $\alpha$  相中有明顯腐蝕的現象。而在  $\gamma$  相中可明顯看到雙晶，晶粒內和  $\gamma\gamma$  界面則無明顯腐蝕現象。經草酸電解浸蝕後

表 2 2205 雙相不鏽鋼經不同熱處理後，Groesbeck's reagent 溶液浸蝕與草酸電解試驗之金相觀察結果

Table 2 Results of micrographic observation of 2205 duplex stainless steel with different heat treatments after etching processes in Groesbeck's reagent and oxalic acid

熱處理條件	浸蝕方法	Groesbeck 溶液 浸蝕金相	草酸電解 浸蝕金相
Solution Annealing		-	階梯
SA+840°C/20min WQ		$\sigma$	溝渠
SA+840°C/1h WQ		$\sigma$	溝渠
SA+740°C/20min WQ		-	階梯／溝渠
SA+740°C/1h WQ		$\sigma$	溝渠
SA+740°C/4hs		溝渠	階梯／溝渠
SA+640°C/20min WQ		-	溝渠
SA+640°C/4h WQ		-	階梯／溝渠

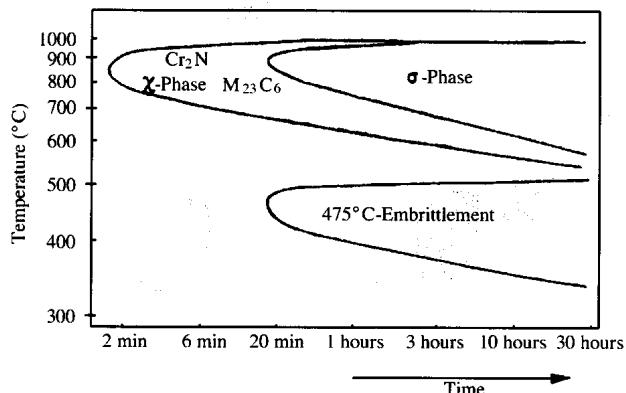


圖 6 2205 雙相不鏽鋼之時間溫度轉變圖<sup>(11)</sup>  
Fig. 6 Time-temperature-transformation diagram of 2205 duplex stainless steel<sup>(11)</sup>

之結果亦列於表 2。

上述三種金相組織與沃斯田體系不鏽鋼經草酸電解後之金相相似。依 ASTM A262 Practice A 之試驗方法，晶界之碳化物是會被優先浸蝕的相，故經敏化後之不鏽鋼金相會呈現雙重構造或溝渠構造。但是在本研究中所探討的 2205 雙相不鏽鋼而言，其碳含量相當低(0.024wt%)，因此經熱處理後，析出碳化鉻的密度以及程度皆會大幅降低，所以溝渠的形成與碳化鉻的析出應無關係。但是如圖 1 所示，2205 雙相不鏽鋼在經過熱處理後，特別是  $\alpha/\gamma$  及  $\alpha/\alpha$  晶界中可以發現  $\sigma$  相的析出。上述溝渠的形成，可能是因為  $\sigma$  相溶解的結果。另外也如前述， $\sigma$  相也可以在  $\sigma$  相中以均質成核的方式

析出，圖 5(c)中可以看出，在  $\alpha$  相中有密度極高之點狀侵蝕的現象，即可以推測是  $\sigma$  相被侵蝕的痕跡。根據上述結果所顯示，隨著  $\sigma$  相析出量的增加，2205 雙相不鏽鋼對晶界腐蝕的敏感性增加。因此草酸電解試驗固然可以用來評估不鏽鋼由碳化鉻析出而造成晶界腐蝕的程度，亦可以應用在因  $\sigma$  相析出而造成雙相不鏽鋼晶界腐蝕程度的定性評估。但是當  $\alpha$  相大量分解成  $\sigma$  相及  $\gamma$  相時（較高的溫度或較長的熱處理時間），則因  $\sigma$  相不只局限存在於晶界，甚至以塊狀的形式存在；故以草酸電解浸蝕後，晶界腐蝕的現象會因  $\sigma$  相的量之增加，逐漸轉變為選擇性（ $\sigma$  相）侵蝕的特徵。

表 2 中經 SA+640°C/4h 热處理之 2205 雙相不鏽鋼，以 Groesbeck's reagent 溶液浸蝕後，並沒有觀察到  $\sigma$  相析出，但是草酸電解試驗卻是溝渠構造，此可能是草酸電解試驗對於  $\sigma$  相析出的鑑別率相當高的緣故。另外氮化鉻( $\text{Cr}_2\text{N}$ )在本研究所採用的熱處理條件下，亦有析出的可能性。由 2205 雙相不鏽鋼的時間—溫度—轉變圖(Time-Temperature-Transformation diagram)(圖 6)<sup>(11)</sup>可知，經 640°C/4h 热處理可能析出的是  $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$  及  $\chi$  相。因為會產生  $\chi$  相的量極少<sup>(12)</sup>；而在 700°C 以下， $\text{Cr}_2\text{N}$  的析出自由能比  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  的低<sup>(13)</sup>，且 2205 雙相不鏽鋼的氮含量為 0.19wt%，而碳含量僅 0.024wt%。由此推斷，造成 640°C/4h 热處理後

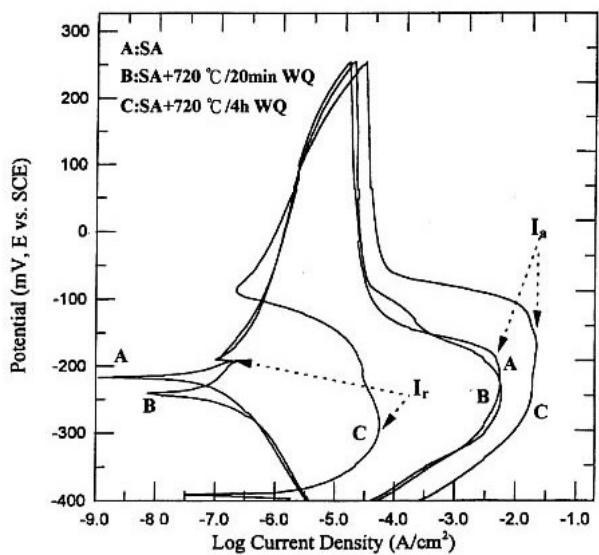


圖 7 2205 雙相不銹鋼在  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M KSCN}$  溶液中，經雙環試驗後之極化曲線圖

Fig. 7 Double loops EPR test curves of 2205 duplex stainless steel in  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M KSCN}$  solution

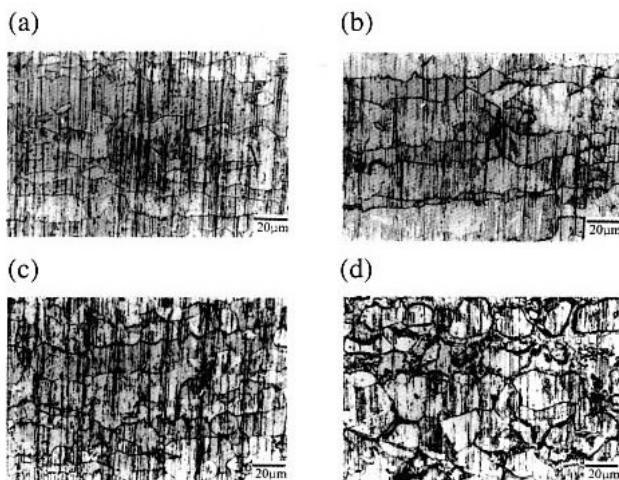


圖 8 2205 雙相不銹鋼經雙環試驗後之 SEM 金相，(a) SA, (b) SA+740°C/20min, (c) SA+740°C/4h

Fig. 8 Optical micrograph of 2205 duplex stainless steel after double loops EPR test, (a)SA, (b)SA+740°C/20min, (c) SA+740°C/4h

$\text{Cr}_2\text{N}$  析出是有可能的。有關熱處理對於 2205 雙相不銹鋼之相變化的影響，將在後續研究中加以進一步探討。

圖 7 為 SA、SA+740°C/20min 及 SA+740°C/4h 三種不同熱處理後雙環電化學動電位再活化曲線

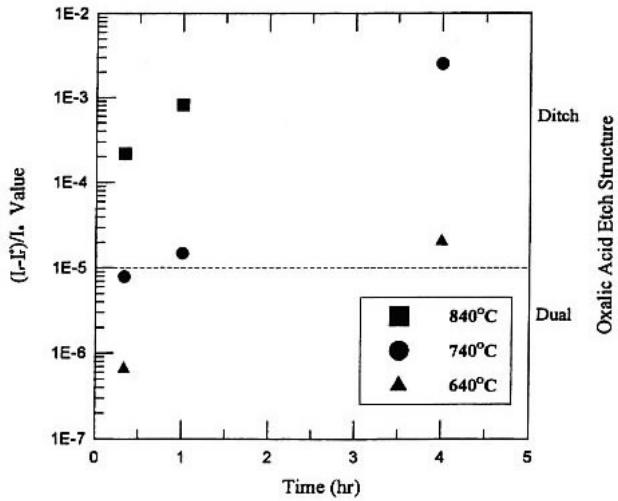


圖 9 2205 雙相不銹鋼經不同熱處理後，草酸電解試驗之金相構造與雙環 EPR 試驗之陽極峰電流密度比之關係圖

Fig. 9 Effect of heat treatment on oxalic acid etch structure and anodic peak current density ratio in EPR test

圖中可見初始陽極峰電流密度  $I_a$  值變化不大，而再活化峰電流密度  $I_r$  值隨敏化程度的增加而增加。Majidi 等人<sup>(14)</sup>指出，敏化之 304 不銹鋼其  $I_a$  值和敏化程度無關， $I_r$  值則隨敏化程度增加而變大。因雙環電化學動電位再活化所測得之  $I_r$  值，主要是與局部區域（如晶界等）之鉻含量有關。若鉻含量高，則  $I_r$  值低，反之則  $I_r$  值高。對於經熱處理之 2205 雙相不銹鋼而言，因  $\sigma$  相的析出所伴隨的晶界（ $\alpha/\gamma$  或  $\alpha/\alpha$ ）鉻缺乏，與 304 不銹鋼經敏化熱處理的結果相同。因此雙環動電位再活化法亦可以用來評估雙相不銹鋼之晶界腐蝕敏感性。圖 8 是經電化學動電位再活化法試驗後之表面金相。圖中顯示 2205 雙相不銹鋼經測試後，具有浸蝕的效果，可以顯現晶界的位置；在晶界有明顯腐蝕的現象，且隨  $\sigma$  相析出程度的增加，晶界腐蝕程度亦增加。由此可顯示電化學動電位再活化法試驗可以用來評估 2205 雙相不銹鋼的晶界腐蝕程度。圖 9 為雙環 EPR 測試及草酸電解試驗的結果比較。假設固溶處理後 EPR 測試之  $I_r$  值為  $I_r^\circ$ ，

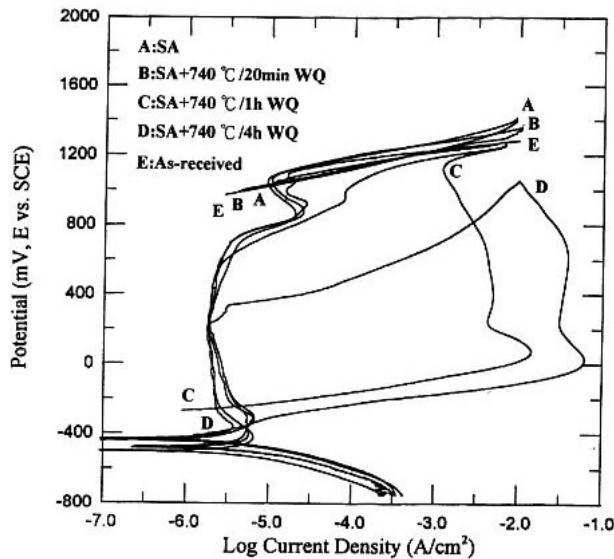


圖 10 2205雙相不銹鋼經不同熱處理後，在 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=3$ 濃度 $1\text{M}$ 之 $\text{NaCl}$ 水溶液中之極化曲線圖

Fig. 10 Cyclic potentiodynamic polarization curves of 2205 duplex stainless steel with different heat treatment in  $1\text{M NaCl}$  of  $\text{pH}=3$  at  $25^{\circ}\text{C}$

則 $(I_r - I_r^\circ)/I_a$ 比值在 $10^{-5}$ 以下為雙重構造，在 $10^{-5}$ 以上為溝渠狀構造。經由以上試驗結果得知，草酸電解試驗法可以定性評估 2205 雙相不銹鋼的晶界腐蝕程度，而雙環電化學動電位再活化試驗法則可以對 2205 雙相不銹鋼的晶界腐蝕程度作定量的分析。但是當 $\alpha$ 相分解成 $\sigma$ 相及 $\gamma$ 相之相變化程度較深時，草酸電解與雙環 EPR 則無法鑑別晶界腐蝕及塊狀選擇性侵蝕的差異。

## 極化曲線測試結果

圖 10 為 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}$ 不同時間熱處理之 2205 雙相不銹鋼在 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=3$ 、濃度 $1\text{M}$ 之 $\text{NaCl}$ 水溶液中之極化曲線圖。經 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 及 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ 熱處理之極化曲線，其孔蝕起始電位( $E_{np}$ )及孔蝕保護電位( $E_{pp}$ )隨熱處理時間的增加有明顯下降的趨勢。而未經熱處理原材、固溶處理及 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/20\text{min}$ 熱處理三者，其 $E_{np}$ 及 $E_{pp}$ 值則無明顯變化。觀察試驗後的表面金相發現，原材、固溶處理及 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/20\text{min}$ 熱處理之試片表面均無晶界

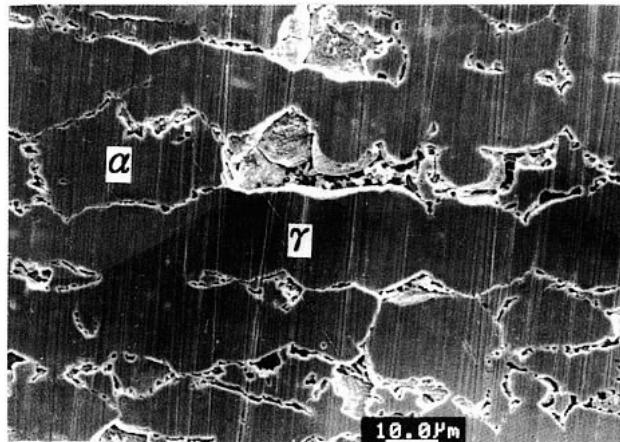


圖 11 2205 雙相不銹鋼經 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ 熱處理後，在 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=3$ 濃度 $1\text{M}$ 之 $\text{NaCl}$ 水溶液中，極化曲線測後之 SEM 金相圖

Fig. 11 SRM micrograph of 2205 duplex stainless steel heat treated at  $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ , after cyclic potentiodynamic polarization test in  $\text{NaCl}$  of  $\text{pH}=3$  at  $25^{\circ}\text{C}$

腐蝕發生。而經 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 及 $\text{SA}+740^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ 熱處理的試片表面，在 $\alpha/\gamma$ 及 $\alpha/\alpha$ 晶界有晶界腐蝕現象， $\alpha$ 相中亦有孔蝕的情形（圖 11）。圖 11 中類似晶粒剝落的大蝕孔是因為沿 $\alpha/\gamma$ 及 $\alpha/\alpha$ 晶界的嚴重晶界腐蝕，使得試片在經超音波振盪清洗後， $\alpha$ 相剝離所造成。而發生腐蝕的位置和前面討論 $\sigma$ 相析出的位置相符。但是在極化曲線所採用的電位範圍內，發生晶界腐蝕的原因，主要是因為 $\sigma$ 相析出，造成晶界附近鉻缺乏，使得此鉻缺乏區成為發生孔蝕較敏感的區域，並因此而導致極化曲線中 $E_{np}$ 及 $E_{pp}$ 的下降。

## 四、結論

1. 2205 雙相不銹鋼經熱處理後， $\sigma$ 相在 $\alpha/\gamma$ 及 $\alpha$ 晶界析出，當熱處理溫度及時間增加時，亦會在 $\alpha$ 相中析出；其在 $\alpha/\gamma$ 界面附近之 $\alpha$ 相中有明顯的鉻缺乏現象。
2. 草酸電解試驗法可定性評估 2205 雙相不銹鋼的晶界腐蝕程度。雙環電化學動電位再活化試驗法可定量評估 2205 雙相不銹鋼的晶界腐蝕程度。
3. 經熱處理之 2205 雙相不銹鋼，在 $25^{\circ}\text{C}$ 、

pH=3、濃度 1M 之 NaCl 水溶液中進行極化曲線測試時，其孔蝕起始電位( $E_{np}$ )及孔蝕保護電位( $E_{pp}$ )，隨  $\sigma$  相析出量的增加而出下降。

## 誌 謝

本研究承蒙國科會經費的支持（計劃編號：NSC82-0241-P006-009-Z），在此由衷感謝。

## 參考文獻

1. R.A. Lula, Stainless Steel, (American Society for Metals, Ohio, 1986), p.139.
2. R.A. Lula, *ibid.*, p.147.
3. K. Ravindranath and S.N. Malhotra, Corrosion Science, Vol. 37, 1995, p.121.
4. J.K.L. Lai, K.W. Wong, D.J. Lin, Materials Science and Engineering, A203, 1995, p.356.
5. M.E. Wilms, V.J. Gadgil, J.M. Krougman and F.P. Ijsseling, Corrosion Science, Vol. 36, 1994, p.871.
6. A.J. Sedriks, Corrosion, Vol. 42, 1986, p.376.
7. A. Mignone, A. Borello, and A. La Barbera, Corrosion, Vol. 38, 1982, p.390.
8. A. Roelandt and J. Vereecken, Corrosion, Vol. 42, 1986, p.289.
9. M. Akashi, T. Kawamoto, F. Vmemura, Corrosion Engineering, Vol. 29, 1980, p.163.
10. W.L. Clarke, R.L. Cowan, W.L. Walker, Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, ASTM, STP 656 (ASTM, Philadelphia, 1978), p.99.
11. P. Merino, X.R. Novoa, G. Pena, E. Porto, and L. Espada, Materials Science and Technology, Vol. 9, 1993, p.168.
12. J.-O. Nilsson, Materials Science and Technology, Vol. 8, 1992, p.685.
13. V. Cihal, Intergranular Corrosion of Steels and Alloys, (Tykko, New York, 1984), p.90.
14. Azar P. Majidi and Michael A. Streicher, Corrosion, Vol. 40, 1984, p.584.