

表面塗裝對 A516 壓力容器用鋼及 304 不銹鋼在 400°C 模擬海水環境下之抗腐蝕性質研究

游金清¹、開物^{1,*}、劉展東²、開執中²、陳文源³

Effect of surface coating on the corrosion behavior of A516
pressurized-vessel steel and 304 stainless steel at 400°C in a simulated
NaCl-containing atmosphere

C. C. Yu¹, W. Kai^{1,*}, C. T. Liu², J. J. Kai², and W. Y. Chen³

摘 要

本研究主要探討表面塗裝改質對 A516 壓力容器用鋼及 304 不銹鋼在 400°C 模擬海水環境之抗蝕性能。研究結果顯示，在模擬含 NaCl 之水汽環境下，兩式鋼材經表面塗裝之腐蝕動力學皆遵守拋物線定律，而 A516 鋼材之腐蝕速率較 304 不銹鋼略快。兩式鋼材經表面塗裝改質後之腐蝕生成物皆含有氧化矽 (SiO₂) 及氧化鈦 (TiO₂)，並含有微量的氧化鈦鐵 (Fe₂TiO₅)。

關鍵詞：A516 壓力容器用鋼；304 不銹鋼；氧化矽；氧化鈦；氧化鈦鐵。

ABSTRACT

The effect of surface coating on the corrosion behavior of A516 pressurized-vessel steel (A516) and 304 stainless steel (304SS) at 400°C in a simulated NaCl-containing environment. was investigated. The results showed that the corrosion kinetics at 400°C for both steels obeyed the parabolic rate law. The corrosion rate of A516 was slightly faster than that of 304SS. The scales formed on both A516 and 304SS consisted of SiO₂, TiO₂, and minor Fe₂TiO₅.

Keywords: A516 pressurized-vessel steel ; 304 stainless steel ; SiO₂, TiO₂, FeTi₂O₅.

1 國立台灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, 20224, Taiwan, Republic of China.

2 國立清華大學工程與系統科學系

Department of Engineering and System Science, National Tsing-Hua University., Hsinchu, 30050, Taiwan, Republic of China.

3 柏林股份有限公司

BERLIN Co. LTD., Kaohsiung, 81233 Taiwan, Republic of China.

* 連絡作者 (TEL:02-2462-2192 ext.6403)

一、前言

大氣腐蝕是泛指材料在空氣環境中所發生的一種腐蝕現象^[1-2]，其發生主要是因為大氣中的氧氣、水氣及大氣中的污染物與金屬材料的表面發生相互作用，使得該材料發生腐蝕的現象。此外，在沿海區域內的大氣環境中除了相對濕度較高外，更含有大量且細微的氯化鈉(NaCl) 粒子^[3-4]，而這些微小的粒子常會伴隨著水氣附著在金屬材料表面上並分解成氯離子(Cl⁻)及鈉離子(Na⁺)，進而與材料發生相互作用，加速材料的腐蝕。本實驗室曾對 A516 壓力容器用鋼(以下簡稱 A516)及 304 不銹鋼(以下簡稱 304SS)之母材、銲道及熱影響區在 200~400°C 模擬海水環境下做抗腐蝕性質研究，研究結果顯示 A516 及 304SS 在母材、銲道及熱影響區各溫度間的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，溫度越高腐蝕速率越快，整體而言，母材的腐蝕速率最慢、銲道次之、而熱影響區最快，A516 於各溫度間的腐蝕速率皆比 304SS 為快，且鍍鹽試片比未鍍鹽試片之腐蝕速率要快。

然而在鋼材表面進行塗裝改質可有效降低鋼材之腐蝕速率且有助於鋼材之抗蝕性能，本研究特別選用柏林公司所提供 500°C 耐熱漆(Heat Resistant Primer, 500°C)，其乃是利用聚矽氧樹脂配合耐熱性防銹顏料所組成之耐熱防銹漆，可用在鍋爐、發電機、煙囪、化學工廠等高溫設備，且附著性及防銹性佳，並可耐熱至 500°C，耐水及耐油性良好，施工容易。因此，希望藉由表面塗裝耐熱漆來改善兩式鋼材在 400°C 模擬海水環境下的腐蝕性質。

二、實驗步驟

本實驗所使用的鋼材是由中國鋼鐵公司提供，計有 A516 及 304SS 兩種，化學成分如表 1 所示，而實驗中所用之 500°C 耐熱漆其主要之化學成分如表 2 所示^[5]。

而實驗試片則是利用快速砂輪切割機先裁切成適當的大小，再用放電加工機於試片適當處鑽一小孔，以利試片在實驗中的掛取，然後將鑽完洞的試片用砂紙研磨試片至 180 號，並將所有試片之重量控制在 0.5~1.0 克而試片面積控制在 3 平方公分。試驗前，先將已完成表面研磨處理的試片放置於丙酮溶液內，並使用超音波震盪機反覆震盪及清洗試片約 3 分鐘，再使用吹風機吹乾，使測試試片的表面保持潔淨後，即可製作表面塗裝。首先需在室溫下將試片浸入耐熱漆中，浸完後的試片置於室溫下 6 小時始可風乾，而塗裝完成的試片需經過 250°C 預熱 1 小時即製作完成，完成後的塗裝試片其膜厚需控制在 80 μm 下才不致發生龜裂、剝離等現象。圖 1 為塗裝完成後之橫截面圖，從圖可知膜厚約在 20 μm 左右；而完成後的塗裝試片即可放入模擬含 NaCl 水汽環境之玻璃管中進行 400°C 腐蝕測試，而整個腐蝕實驗的裝置及動力學之量測皆載於文獻^[6]中。

完成實驗後的腐蝕試片是利用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察腐蝕物的表面型態，並配合 X-光元素分佈圖(X-ray maps)來做定點定量的分析；同時，利用 X-光繞射分析儀(XRD)來分析腐蝕物的相組成。

三、結果

3.1 腐蝕動力學實驗

表面塗裝改質之 A516 及 304SS 試片在 400°C 模擬含 NaCl 水汽環境下單位面積之腐蝕重量增加與時間之關係曲線，以拋物線式增重作圖法，繪於圖 2。由圖可知，兩式鋼材在 400°C 的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律。而兩式鋼材及經表面塗裝後的腐蝕速率常數，皆列於表 3，由表中可知在相同溫度下，A516 鋼材其腐蝕速率較 304SS 為快，但兩者差異不大，而相較於原材未改質者，表面塗裝後試片之耐蝕性能大幅提升。以 A516 為例，可提升

0.86 個數量級而 304SS 亦可提升 0.12 個數量級。

3.2 腐蝕物表面形態之分析

由圖 3(a) 是塗裝後 A516 試片在 400℃ 腐蝕 4830 小時後的 X-光繞射分析圖，由圖可知，鋼材表面的生成物以 TiO_2 及 SiO_2 為主，並有少量的 Fe_2TiO_5 。圖 3(b) 為 304SS 試片在 400℃ 腐蝕 5163 小時後的 X-光繞射圖，由圖中亦可發現主要的產物為 TiO_2 及 SiO_2 為主，亦含有少量的 Fe_2TiO_5 ，由此可知 A516 及 304SS 經過塗裝處理後之試片，表面所生成之氧化物幾乎都是耐熱漆原料中的成分，因此基材內部中的元素幾乎沒有和外界的腐蝕氣氛反應而生成腐蝕物，由此可知，兩式鋼材經塗裝處理後的抗蝕性質皆大幅提昇。

在模擬含 NaCl 水汽環境下，A516 鋼材於 400℃ 時腐蝕 4830 小時的顯微組織表面型態如圖 4(a) 來看，可知 A516 試片的表面腐蝕型態為小板狀及小塊狀的顆粒，經過 X-光繞射分析可知其大多為氧化矽及氧化鈦之氧化物所組成。

而圖 3(b) 為在模擬含 NaCl 水汽環境下，304SS 鋼材於 400℃ 時腐蝕 5163 小時的顯微組織表面型態，此結果和 A516 相似。

3.3 腐蝕物橫截面之分析

圖 5 為在模擬含 NaCl 水汽環境下，A516 鋼材於 400℃ 時腐蝕 4830 小時試片的各元素分佈圖 (X-rays maps)，從 A516 鋼材的元素分佈圖中，發現塗裝層分佈最多的元素為矽而且很緻密，而鐵則是分佈在基材內部，並沒有擴散到塗裝層中，圖中之氧的元素分佈最多處則是在基材以外且包含塗裝層，而氯的元素分佈圖中則是非常的稀少也不均勻。因此可知，塗裝層中多為氧化矽且並無氯化物產生，這和 A516 塗裝試片在模擬含 NaCl 水汽環境下於 400℃ 時腐蝕 4830 小時後的 X-光繞射分析圖及顯微組織表面型態所得到的結果是一致的。

四、討論

4.1 鋼材的腐蝕動力學

由於腐蝕動力學的關係曲線是呈現單位面積的重量變化量與時間平方根成正比之拋物線型關係，在塗裝之 A516 鋼材及 304SS 試片在模擬含 NaCl 水汽環境下，於各實驗溫度的腐蝕動力學皆符合拋物線型定律。由此可知，整個腐蝕反應是由固態擴散所主導。依文獻^[7]指出，固態擴散主導的反應即是金屬腐蝕生成足夠厚度的連續層的腐蝕物，阻隔陰陽離子之反應，使腐蝕過程主要是以陰、陽離子的擴散行為來主導。而塗裝改質後之試片的腐蝕速率較未塗裝改質之試片的腐蝕速率要慢，顯示塗裝改質後的確可降低鋼材之腐蝕速率，因此可知塗裝改質後的好處，可增進兩式鋼材之抗蝕性質

4.2 鋼材腐蝕橫截面之分析

由表 2 得知，耐熱漆中的主要成分為氧化矽，而依據文獻的記載^[8]，由於氧化矽的鍵結很強，塗裝後鋼材表面生成的氧化矽已具有良好的緻密性，亦即是在塗裝層中鋼材表面即以形成一層阻隔層，且耐熱漆的耐熱溫度可達 500℃，而在模擬含 NaCl 水汽環境下的實驗溫度為 400℃，因此耐熱漆不會因受熱而產生龜裂問題。所以，塗裝層中緻密的氧化矽阻擋基材內部鐵離子之外擴散，同時預熱處理後的塗裝試片經腐蝕而生成 Fe_2TiO_5 更加造成基材內部的鐵離子無法與外界的氧反應，即無法生成大量的氧化鐵，藉由 X-光繞射分析及元素分佈圖（如圖 5 所示）可知，其主要的生成物為氧化矽及氧化鈦，而元素分佈圖中塗裝層中的元素最主要也是矽，而鐵的元素分佈則是在基層內部並沒有往快擴散，此亦證明塗裝層中的氧化矽、氧化鈦及少量的氧化鈦鐵可隔絕鐵與氧的相互擴散使得鋼材具有較好抗蝕性能。

五、結論

1. 表面塗裝後之 A516 鋼材及 304SS 試片在模擬含 NaCl 水汽環境 400°C 下之腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律。在同一溫度及腐蝕條件下，A516 鋼材的腐蝕速率較 304SS 試片快。
2. 在模擬含 NaCl 水汽環境下，腐蝕物的分析方面，A516 鋼材於溫度 400°C 是以 SiO₂ 及 TiO₂ 為主，並含有微量的 Fe₂TiO₅，而 304SS 於溫度 400°C 亦是以 SiO₂ 及 TiO₂ 為主，含有微量的 Fe₂TiO₅。

六、誌謝

本研究承蒙原子能委員會放射性物料管理局經費補助(902001FCMA002)，特此誌謝。

七、參考文獻

1. ASM, Metals Handbook, 9th Edition Vol.13 (1988) P.80.
2. 賴玄金, 工業材料, 第 100 期(1995) P.42.
3. 楊巨平、陳新北、陳天賜, 防蝕工程, Vol.8 No.3 (1994) P.156.
4. 楊巨平、陳新北、陳天賜、王燦耀, 中華民國 84 年度防蝕學會年會論文集, (1995) P.201.
5. 柏林油漆公司塗漆施工規範(1995).
6. 劉炳志, 海洋大學材料工程研究所碩士論文(2000).
7. R.C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics,(1987).
8. John Wiley & Sons, LTD. Basic Solid State Chemistry, 2nd Edition (1999).

表1. A516 及 304SS 鋼材成份表(wt%)。

Table 1. Chemical compositions (wt%) of the A516 and SUS304 steels.

鋼材種類	化學成份 (wt%)					
	Fe	Mn	Si	Al	Cr	Ni
A516	Bal.	1.048	0.221	0.046	0.027	0.018
	Mo	Nb	P	Cu	N	Co
	0.013	0.013	0.011	0.008	0.007	0.002
	Sn	V	Ti	W	-	-
	0.002	0.001	0.001	0.001	-	-

鋼材種類	化學成份 (wt%)					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	V
304SS	Bal.	19	8.26	1.37	0.425	0.112
	N	Co	P	Ti	Al	Sb
	0.033	0.031	0.023	0.006	0.005	0.005
	Sn	Nb	-	-	-	-
	0.002	0.001	-	-	-	-

表2. 500°C 耐熱漆之化學成分(wt%)。

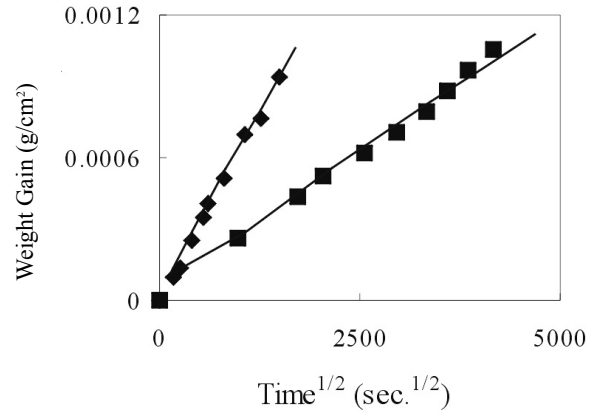
Table 2. Chemical compositions (wt%) of the heat resistant primer, 500°C.

元素	Zn	Al	Si	P	Ti	O
Wt%	4.82	12.70	25.73	6.79	12.01	37.95

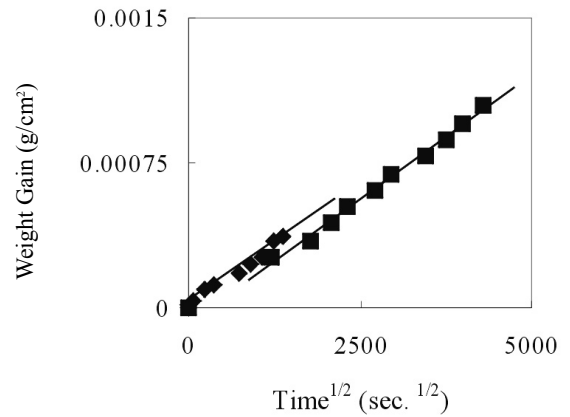
表3. 塗裝改質及未塗裝之 A516 及 304 不銹鋼在含 NaCl 水汽環境下 400°C 之腐蝕速率常數 (單位: $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$)。

Table 3. Corrosion rate constants of the A516 and SUS304 at 400°C.

鋼材種類	溫度	腐蝕速率
A516	400°C	4.29×10^{-13}
304SS	400°C	7.56×10^{-14}
塗裝A516	400°C	5.95×10^{-14}
塗裝304SS	400°C	5.76×10^{-14}



(a)



(b)

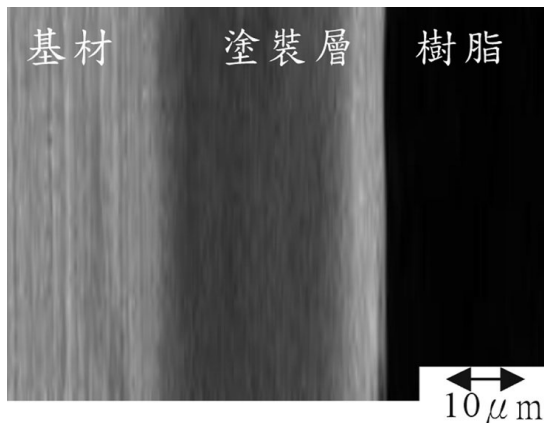
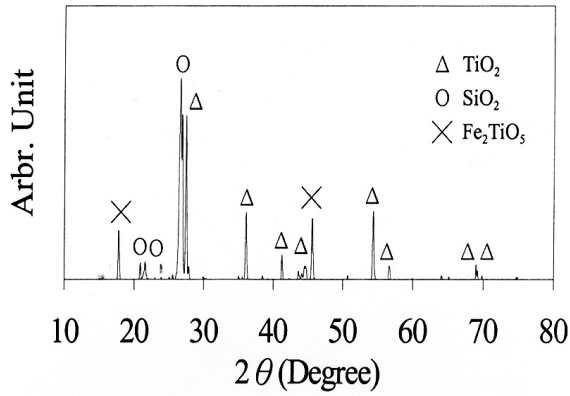


圖1. 表面改質後 304SS 試片之橫截面圖。

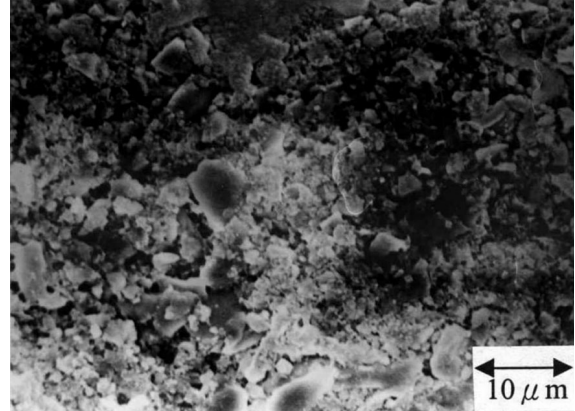
Fig. 1. Cross-section of the coating layer formed on 304SS.

圖2. 表面改質與未改質之 A516 與 304SS 在含 NaCl 水汽環境下，於 400°C 之腐蝕動力學變化曲線。

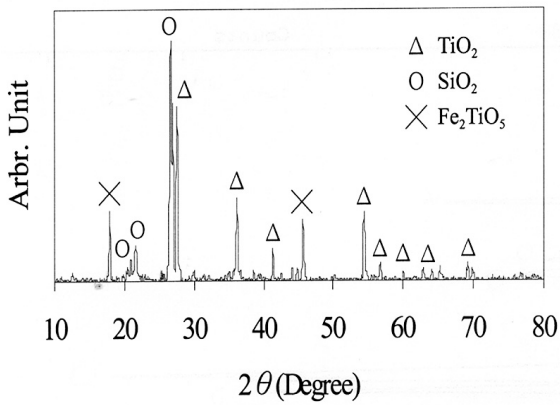
Fig. 2. Corrosion kinetics of A516 and 304SS at 400°C.



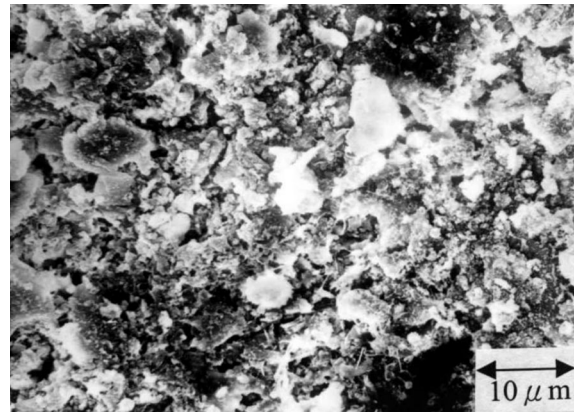
(a)



(a)



(b)



(b)

圖3. (a) A516 鋼材在模擬含 NaCl 水汽環境下溫度 400°C 腐蝕 4830 小時之 X- 光繞射分析圖，(b) 304SS 在模擬含 NaCl 水汽環境下溫度 400°C 腐蝕 5163 小時之 X- 光繞射分析圖。

Fig. 3. XRD analyses of the scales formed on (a) A516 at 400°C for 4830hr, (b) 304SS at 400°C for 5163hr.

圖4. 在模擬含 NaCl 水汽環境下，(a) A516 鋼材及 (b)304SS 於 400°C 分別腐蝕 4830 小時與 5163 小時試片的顯微組織表面型態。

Fig. 4. Topographs of the scales formed on the (a)A516 at 400°C for 4830hr, (b) 304SS at 400°C for 5163hr.

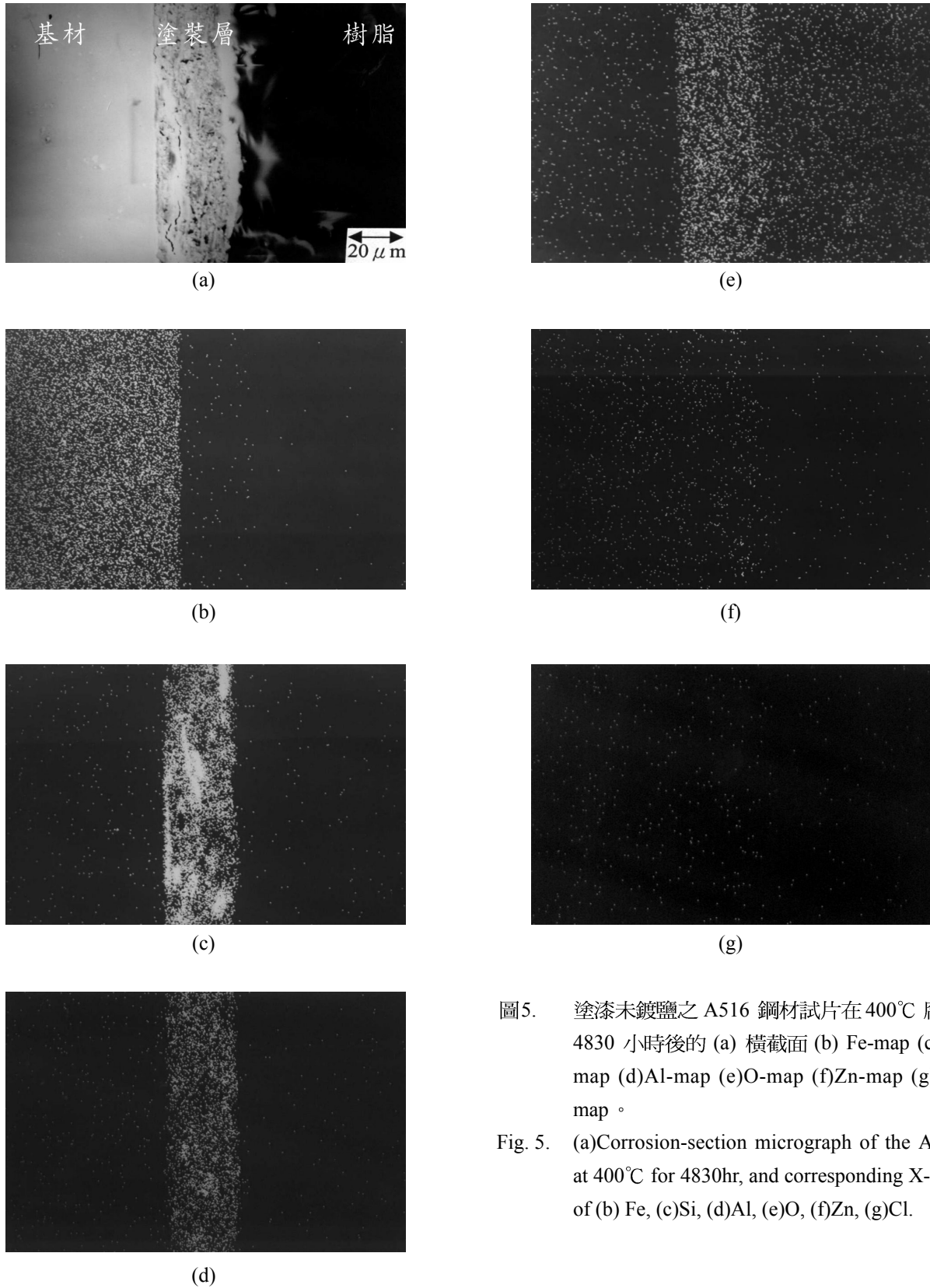


圖5. 塗漆未鍍鹽之 A516 鋼材試片在 400°C 腐蝕 4830 小時後的 (a) 橫截面 (b) Fe-map (c) Si-map (d) Al-map (e) O-map (f) Zn-map (g) Cl-map。

Fig. 5. (a) Corrosion-section micrograph of the A516 at 400°C for 4830hr, and corresponding X-rays of (b) Fe, (c) Si, (d) Al, (e) O, (f) Zn, (g) Cl.