

304SS 網板的腐蝕破裂

吳興練、劉宏義*

Corrosion Cracking of 304SS Expanded Metal

H. L. Wu and H. Y. Liou*

摘要

本文探討 304 不銹鋼 (304SS) 網板使用於焦炭輸送帶走道發生破裂之原因。研究方法包括外觀觀察、成分分析、腐蝕生成物分析、草酸試驗、裂縫觀察、破斷面觀察及應力腐蝕模擬試驗，結果發現：304SS 經冷加工為擴張網後，使得原始沃斯田鐵組織超過 15% 以上轉變成麻田散鐵組織，並伴隨大量殘留應力產生。另外，焦炭在輸送機及轉送塔現場需常灑水以抑制粉塵，網板上附著的焦炭累積很多的 SO_4^- 與 Cl^- 腐蝕因子，304SS 網板即在含 SO_4^- 與 Cl^- 腐蝕因子及濕潤的環境中，由網板表面先產生蝕孔，破壞鈍化膜，同時殘留應力會誘發蝕孔尖端產生裂縫，在腐蝕及破裂的反覆作用下，發生穿晶應力腐蝕破裂。若將304SS網板經1050°C的固溶化處理，其抗應力腐蝕壽命可以大幅提高45倍以上。

關鍵詞：304SS；殘留應力；應力腐蝕破裂。

ABSTRACT

This study is to analyze the fracture of a 304 stainless steel (304SS) expanded metal, which had been used in the walkway under a coke conveyer. The experimental methods included visual observation, composition analysis, corrosion products analysis, oxalic acid test, cracks observation, fracture surface observation and stress corrosion cracking simulation test. The results revealed that more than 15% of the original 304SS austenitic matrix had transformed to martensitic, meanwhile, a lot of residual stress was induced after the expanded metal was formed in the processing if heat treatment was not performed. Moreover, the coke in the fields of conveyer and transfer tower was sprayed water very often to reduce dust. It also accumulated a lot of corrosive SO_4^- , Cl^- . In SO_4^- and Cl^- containing wetting conditions, the expanded metal surface was pitted, first, and the passivity film was destroyed, meanwhile, cracks was induced at the pitting tips by the residual stresses. Under the cyclic interaction of corrosion and cracking, 304SS expanded metal finally was failed in the form of transgranular stress corrosion cracking. The life time of stress corrosion cracking resistance of 304SS expanded metal can highly be improved to more than 45 times by a 1050°C solution treatment.

Keywords: 304 stainless steel; residual stress; stress corrosion cracking.

1. 前言

某鋼廠焦炭輸送帶下方的走道，原來鋪設一般碳鋼材料之網板。因碳鋼材料容易腐蝕，自84年起改用304不銹鋼(304SS)材料的網板。其中位於J2轉送塔之輸送帶底下的304SS網板，88~89年間才更換，但92年3月即發現極易脆斷現象(圖1)；網板原可供人行走，但是該批304SS網板用小榔頭一敲就破了，嚴重影響現場操作人員的安全。因此，該鋼廠委中鋼腐蝕測試中心分析其腐蝕破裂原因，以尋求改善對策。

2. 實驗方法

2.1 試片外觀觀察

從現場調查中發現焦炭輸送機及轉送塔現場所使用的304SS網板，大都位於戶外高架的輸送帶下的承載輾下方(可讓人站立，方便更換承載輾)，或高架的轉送塔內的輸送帶下方走道(輸送中掉落的積炭穿過304SS網板的網目掉到地下，再被收集堆積)，焦炭在輸送時通常需灑水以降低粉塵，網板上的積炭也直接用水沖走。因此，網板在使用一段時間後，只要是積炭多的地方，外表會凝結包覆一層厚厚的焦炭渣(如圖1C)，即是容易發現304SS網板腐蝕破裂之處。而不積炭或積炭很少的地方，則不發生腐蝕破裂。

2.2 成分分析

304SS網板是由304SS鋼板直接冷加工擴張網目而成，主要合金成分含有^[1] Ni 8~10.5% 與 Cr 18~20%，將以分光分析儀(Spark)進行化學成分分析，來了解材質成分是否符合規範。

2.3 腐蝕生成物分析及破斷面觀察

將304SS網板外表覆蓋之焦炭除去，再刮取304SS網板上的腐蝕生成物，以XRD分析其可能的組成物，以推測304SS網板所處環境的腐蝕因子；同時，以OM、EDS及SEM觀察並分析金相組織與

破斷面裂縫成長形態及可能生成原因。

2.4 草酸試驗^[2]

將不銹鋼試片浸入10%草酸溶液中，以試片為陽極，白金網為陰極，控制電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ ，時間90秒。浸蝕後的試片以光學顯微鏡觀察其金相組織。

2.5 應力腐蝕模擬試驗^[3]

不銹鋼的應力腐蝕破裂試驗，原本是將試片以夾具彎成U形，放入45%氯化鎂的沸騰(約 155°C)溶液中，量測試片裂縫起始的時間。本案中304SS網板疑有很大的加工變形殘留應力，故直接以剪下的304SS網目放入45%氯化鎂沸騰溶液中進行試驗。

2.6 綜合研判

經各種實驗結果，進行交互因子研判，以推估304SS網板發生腐蝕破裂的原因，整個破裂分析流程^[4]如圖2所示。

3. 結果與討論

3.1 試片外觀觀察

本案的304SS網板樣品，取自J2輸送塔中的輸送帶下方，雖然外表包覆焦炭，但除去焦炭後，網板實際腐蝕現象並不嚴重，而腐蝕破裂位置主要在網邊(圖3)，由此可見網板腐蝕破裂與積炭有關，但不是單純的均勻腐蝕。

3.2 成分分析

304SS網板的成分分析結果如表1，合金成分為0.025C-0.504Si-1.605Mn-0.025P-0.018S-8.22Ni-18.23Cr，符合304SS的規範值的要求，表示材質與原始設計相同。

3.3 腐蝕生成物分析

圖 4 為 304SS 網板破斷面表面 SEM 觀察與 EDS 分析結果，氧化物的組成含有 O (39.58%)、Si (0.53%)、S (0.88%)、Cl (0.20%)、Cr (9.12%)、Fe (45.30%) 與 Ni (4.38%) 等元素。若將 304SS 網板破裂品裂縫表面以硝酸酸洗去除表面部分氧化物，再以 SEM 觀察與 EDS 分析 (圖 5)，破斷表面的氧化物的組成含有 O (30.20%)、Si (0.35%)、S (2.89%)、Cl (1.87%)、Cr (21.55%)、Fe (40.62%) 與 Ni (2.52%) 等元素，顯示近破斷面的內層銹的 Cl、S 元素含量更多。將腐蝕生成物進一步做 XRD 分析 (圖 6)，其結果顯示：網板表面腐蝕生成物的主要組成為 Fe_2O_3 、 FeOOH 、 FeSO_4 與 FeCl_2 ，顯示 304SS 網板除了有因水氣所造成的腐蝕外，尚有 SO_4^{2-} 與 Cl^- 腐蝕因子所造成的腐蝕。

為了進一步了解 SO_4^{2-} 與 Cl^- 腐蝕因子的來源，特別將 10g 輸送帶上的焦炭與附著在網板上的焦炭，分別加入 100ml 的 RO 水中，室溫下浸泡 7 天，再用 0.4μ 的濾紙濾除焦炭後用 IC 分析其水質，分析結果 (表 2) 顯示焦炭浸泡溶液中含 70ppm SO_4^{2-} 、39ppm Cl^- ；位於 J2 的 304SS 網板上附著的焦炭浸泡溶液中含 838ppm SO_4^{2-} 、162ppm Cl^- 。由此可見，焦炭中含有 SO_4^{2-} 與 Cl^- ，而附著網板上的焦炭因為不斷乾燥濃縮累積更多 SO_4^{2-} 與 Cl^- 腐蝕因子。

3.4 金相觀察與草酸試驗

304SS 網板的金相如圖 7、8，不論新品與破裂品的網節及網邊位置之金相組織均類似，包括沿軋延方向殘留的顆粒狀或長條形肥粒鐵相，白色平滑的沃斯田鐵相，灰色層狀或特定角度交叉的麻田散鐵相，及少部份相互平行的雙晶組織。其中，304SS 原為沃斯田鐵系不銹鋼，含有少部份肥粒鐵組織及雙晶組織是正常現象，但大量麻田散鐵生成在網板組織中則不正常，可能原因是 304SS 經冷加工為擴張網目後，發生了 Strain Induced Martensite 現象，約產生了 15% 的麻田散鐵組織，此不但提高不銹鋼脆性，也伴隨產生很大的殘留應力。

304SS 網板經 10% 草酸試驗後的金相如圖 9、10，不論新品或是破裂品的金相組織皆類似，主要為階梯狀組織，伴隨部份小蝕孔，但無溝渠狀組織

發生，表示網板未發生敏化腐蝕現象。

3.5 裂縫生長及破斷面觀察

304SS 網板網邊的裂縫生長如圖 11 所示，裂縫從網邊表面的蝕孔起始，呈樹枝狀分支的傳播方式生長，且主要傳播方式以穿晶為主，部份裂縫遇到麻田散鐵組織時，亦有沿著麻田散鐵束狀 (Lath) 與束狀組織間傳遞的現象 (圖 12)。

將腐蝕破裂之 304SS 網板網邊，用硝酸酸洗及超音波震盪清洗，去除表面的焦炭渣與氧化物後用 SEM 來觀察，發現網板表面有許多圓形蝕孔 (圖 13)，部份表面區域所看到的蝕孔較淺，部份表面區域的蝕孔較深，且有表面微裂縫起始於蝕孔的現象。若從破斷面觀察 (圖 14)，更可以發現裂縫起始位置均有許多蝕孔，主裂縫上有許多二次裂縫，愈靠近網邊表面的蝕孔較大，裂縫也較粗，隨著裂縫往材料內部延伸，二次裂縫漸細小，材料內部的蝕孔也逐漸變小。主裂縫表面有扇形或羽毛狀破裂特徵，且為穿晶傳播方式，結合二次裂縫的現象，可以證實為穿晶應力腐蝕破裂 (圖 15)。

綜合上述的觀察，推論 304SS 網板表面受 SO_4^{2-} 與 Cl^- 影響先發生蝕孔破壞鈍化膜，當網板受到外界應力作用或本身有殘留應力，會誘發裂縫產生，腐蝕因子沿著裂縫深入材料內部進一步再產生腐蝕，接著裂縫受應力作用而進一步傳遞，如此反覆作用終於使網板發生斷裂；此種破裂機構稱為穿晶應力腐蝕破裂，而裂縫傳播方式以穿晶裂縫為主，部份裂縫亦有沿著麻田散鐵束狀與束狀組織間傳遞的現象。

3.6 應力腐蝕模擬試驗

取 304SS 網板的一網目，將它酸洗去表面氧化物，再將它放入 45% 氯化鎂沸騰溶液中進行應力腐蝕模擬試驗，16 小時試驗後，即可見網板的網邊有多處約略垂直或是 45°C 的裂縫產生 (圖 16)，此裂縫傳遞特徵類似前面觀察的網板破裂現象。若將 304SS 網板的一網目先做 1050°C 的固溶化處理，以消除 304SS 因冷加工為擴張網而產生的麻田散鐵組

織 (304SS 網板 1050°C 的固溶化處理後的金相組織如圖 17 所示，麻田散鐵的束狀組織已消除了)及殘留應力，再依上述的程序做應力腐蝕模擬試驗。經過 30 天的試驗，仍未看到網板有任何裂縫產生 (圖 18)，證實固溶化處理可改善304SS網板的應力腐蝕破裂問題。

3.7 綜合研判

由上述的分析結果研判：304SS 經冷加工為擴張網目後，發生了 Strain Induced Martensite 現象，推估約產生了 15% 的麻田散鐵組織，伴隨產生很大的殘留應力。在含 SO_4^{2-} 與 Cl^- 等腐蝕因子及濕潤環境中^[5]，使 304SS 網板表面產生蝕孔破壞鈍化膜，同時殘留應力會誘發蝕孔尖端產生裂縫，麻田散鐵則有提高材料破裂之敏感性，故腐蝕因子沿著裂縫進一步深入材料內部，在腐蝕及破裂的反覆作用下，終於使網板發生斷裂。

若將 304SS 網板先做 1050°C 固溶化處理，以消除 304SS 因冷加工為擴張網目而產生的麻田散鐵組織及殘留應力，則可改善304SS網板的應力腐蝕破裂問題。

4. 結論

304SS 原為沃斯田鐵系不銹鋼，經冷加工為擴張網目後，發生了 Strain Induced Martensite 現象，約產生了 15% 的麻田散鐵組織，也伴隨產生很大的殘留應力。另外，焦炭在輸送機及轉送塔現場需常灑水以抑制粉塵，附著網板上的焦炭累積很多的 SO_4^{2-} 與 Cl^- 腐蝕因子，304SS 網板即在含 SO_4^{2-} 與 Cl^- 等腐蝕因子及濕潤的環境中，由網板表面先產生蝕孔，破壞鈍化膜，同時殘留應力會誘發蝕孔尖端產生裂縫，在腐蝕及破裂的反覆作用下，發生穿晶應力腐蝕破裂，終於使網板發生斷裂。

實驗室將 304SS 網板先做 1050°C 的固溶化處理，則經過 30 天的應力腐蝕模擬試驗，仍未看到網板有任何裂縫產生，顯示固溶化處理可以改善 304SS 網板的應力腐蝕破裂問題。

參考文獻

1. ASTM A304 "Standard Specification for Carbon and Alloy Steel Bars Subject to End-Quench Hardenability Requirements"。
2. ASTM A262 "Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels"。
3. ASTM G36 "Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution"。
4. 劉宏義，林思寧，防蝕工程，第十二卷，第一期，1998，第 1~11 頁。
5. Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, in: Corrosion Engineering, McGraw-Hill, Inc. (1976) p.165.

304SS 網板的腐蝕破裂

表1. 304SS 網板成分分析 (wt%)

Table 1. 304SS expanded metal chemical composition analysis (wt%).

試驗項目	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	C
304SS 網板	0.025	0.504	1.605	0.025	0.018	0.072	8.22	18.23	0.025
304SS 規範	0.08 max.	1.0 max.	2.0 max.	0.045 max.	0.030 max.		8~10.5	18~20.0	0.08 max.
備註	*Unit: wt%, Fe: balance *試驗方法: ASTM E-1019-00 及 E-1086-00								

表2. 現場焦炭與 304SS 網板上的積炭可溶於水中之腐蝕因子分析

Table 2. Water soluble corrosives of coke deposited on the 304SS expanded metal in the field.

分析項目	pH	Cl	S	NO ₃	SO ₄	Na	K	Mg	Ca
RO 水樣品	5.73	0.3	0	0	0	0.2	0	0	0
焦炭樣品	8.2	39	0	1.7	70	68	2	4	31
J2 ⁽¹⁾ 樣品	6.18	162	0	8.4	838	34	6.6	46	444
備註	(1): J2 轉送塔之304SS網板上附著的焦炭樣品 *unit: ppm *10g 積炭+100ml RO水浸泡7天(室溫), IC分析。								

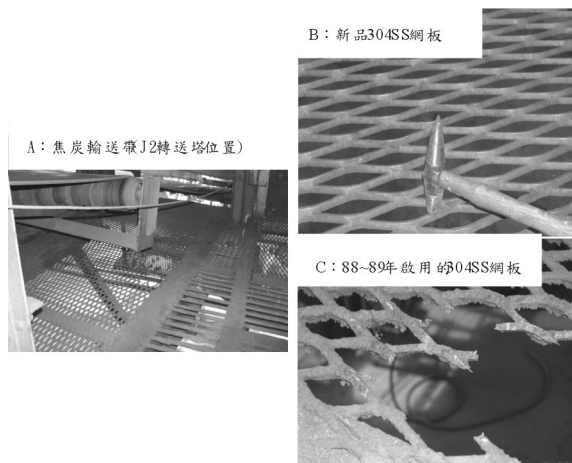


圖1. 焦炭輸送帶底下的 304SS 網板及其破裂情況的照片

Fig.1 Photos of 304SS expanded metal under the coke conveyor and its fractured situation.

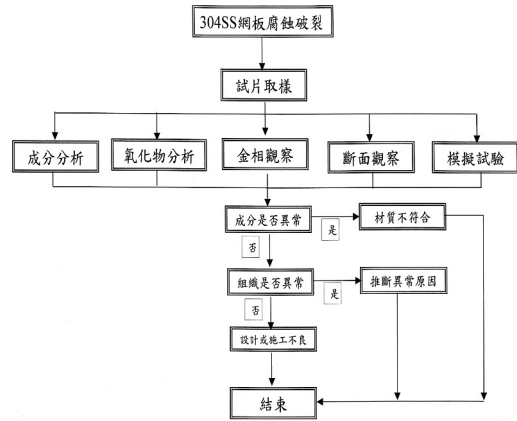


圖2. 304SS 網板腐蝕破裂分析流程圖

Fig.2 Flow chart of corrosion and fractured analysis of 304SS expanded metal.

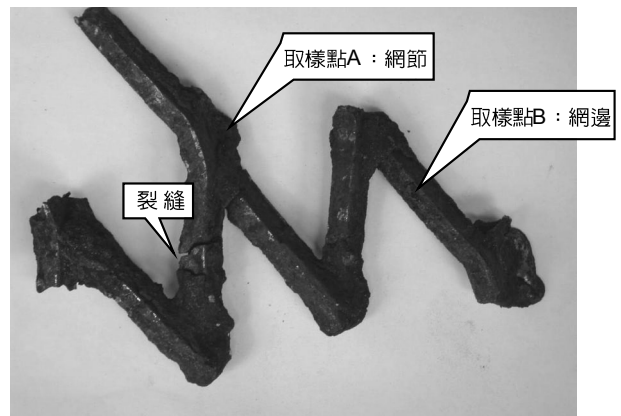


圖3. 88~89 年啟用的 304SS 網板外觀與分析取樣點的位置

Fig.3 Appearance and analytic sampling positions of a fractured 304SS expanded metal started to be used in 1999~2000.

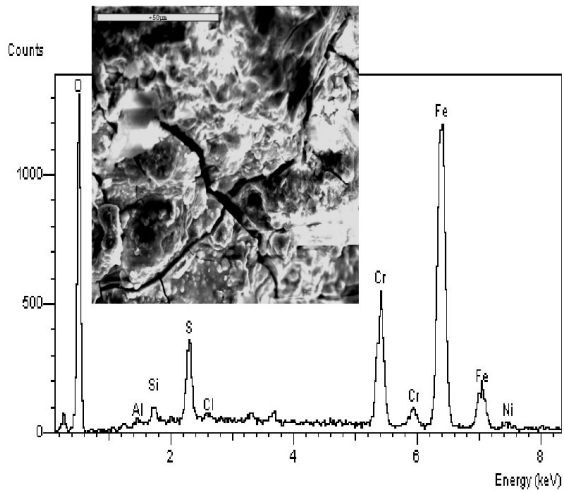


圖4. 304SS 網板破斷面表面 SEM 觀察與 EDS 分析結果
Fig.4 An SEM fractograph and EDS analysis of a 304SS expanded metal specimen.

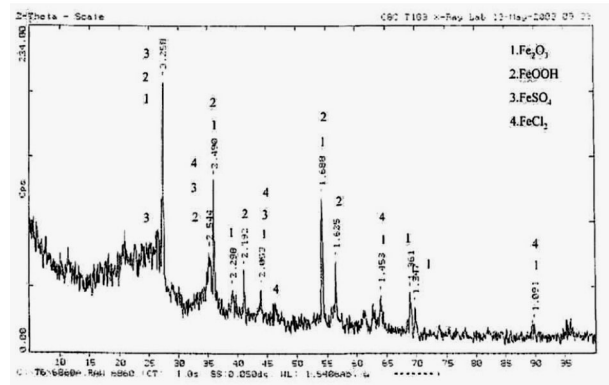


圖6. 304SS 網板的腐蝕生成物 XRD 分析結果
Fig.6 XRD analysis of corrosion product on a 304SS expanded metal specimen.

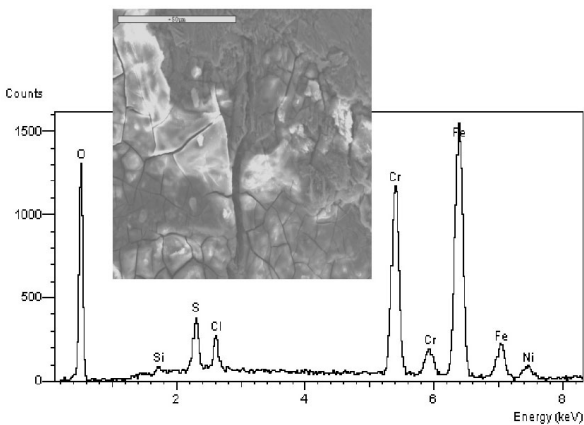


圖5. 304SS 網板破斷面酸洗後表面 SEM 觀察與 EDS 分析結果
Fig.5 An SEM fractograph and EDS analysis of a 304SS expanded metal specimen after pickling.

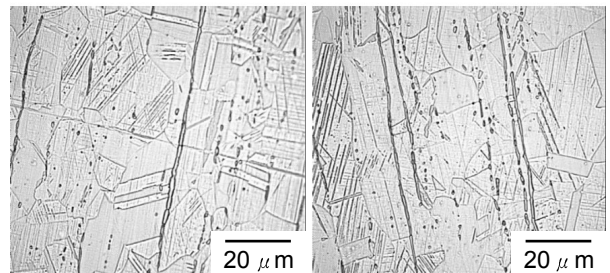


圖7. 新品 304SS 網板的金相組織
Fig.7 Optical micrographs of new 304SS expanded metal specimens.

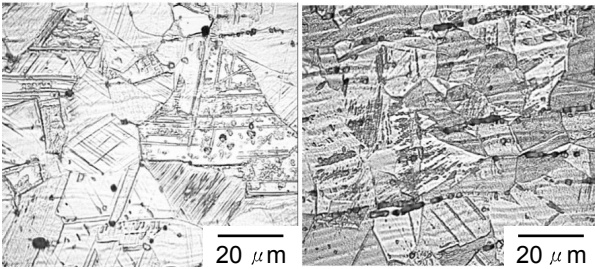


圖8. 304SS 網板破裂品的金相組織
Fig.8 Optical micrographs of fractured 304SS expanded metal specimens.

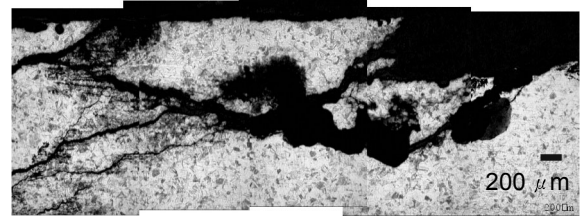


圖11. 304SS 網板裂縫生長的OM 觀察
Fig.11 Cross-sectional optical micrographs showing the cracks growth of 304SS fracturing.

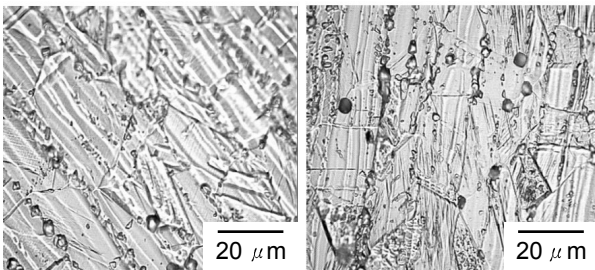


圖9. 新品 304SS 網板經 10% 草酸試驗後的金相組織
Fig.9 Optical micrographs of new 304SS expanded metal specimens after etching in 10% oxalic test.

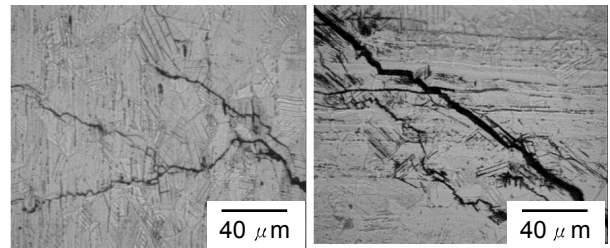


圖12. 304SS 網板的裂縫金相組織
Fig.12 Top view optical micrographs showing the cracks growth of 304SS fracturing.

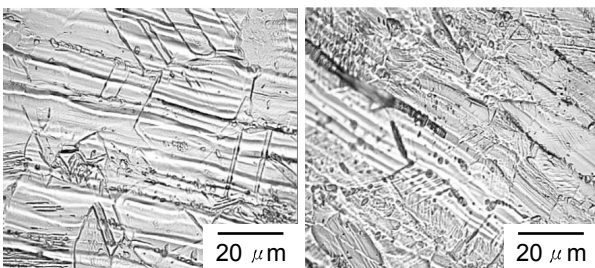


圖10. 304SS 網板破裂品經 10% 草酸試驗後的金相組織
Fig.10 Optical micrographs of fractured 304SS expanded metal specimens after etching in 10% oxalic acid test.

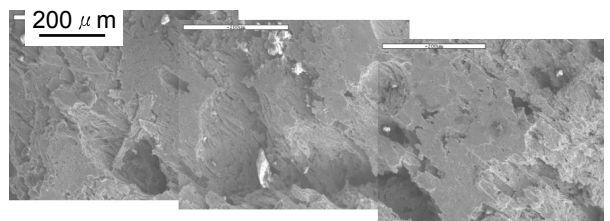


圖13. 304SS 網板破裂品表面的SEM 觀察
Fig.13 SEM micrographs of fractured 304SS expanded metal specimen surface.

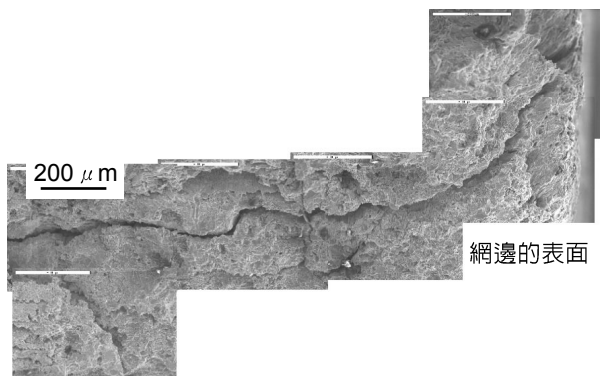


圖 14. 304SS 網板破斷面的SEM 觀察
Fig.14 SEM fractographs of 304SS expanded metal specimen.

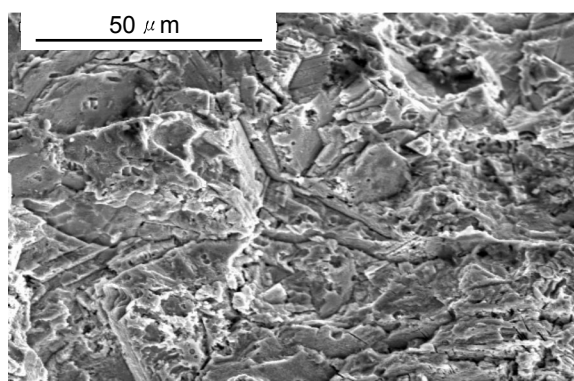


圖 15. 304SS 網板破斷面的SEM 觀察
Fig.15 An SEM fractograph of a 304SS expanded metal specimen.



圖 16. 304SS 網板經應力腐蝕模擬試驗 16 小時後的外觀
Fig.16 Appearances of 304SS expanded metal specimens after stress corrosion cracking simulation test for 16hrs.

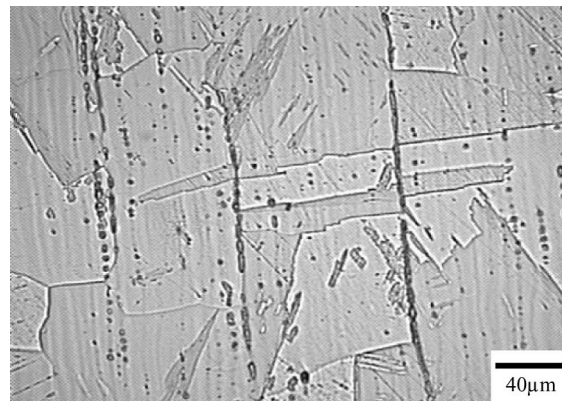


圖 17. 304SS 網板經 1050°C 固溶化處理後的金相組織
Fig.17 An optical micrograph of a 304SS expanded metal specimen after solution treatment at 1050 °C.



圖 18. 固溶化處理的 304SS 網板，經應力腐蝕模擬試驗 30 天後的外觀
Fig.18 Appearance of a solution treated 304SS expanded metal specimen after stress corrosion cracking simulation test for 30 days.