

2205雙相不銹鋼在 H_2SO_4 / HCl 水溶液中選擇性溶解現象

羅亦旋、蔡文達*

Selective Dissolution of 2205 Duplex Stainless Steel in H_2SO_4 / HCl Solution

I-Hsuang Lo, Wen-Ta Tsai*

摘要

由於雙相不銹鋼兩相的化學組成差異，使其在某些環境中會有選擇性溶解的現象發生。本研究結果顯示，2205 雙相不銹鋼在 H_2SO_4 / HCl 混酸水溶液中所得之動電位極化曲線中有活性-鈍態轉換的反應生成，而此反應中包含兩個明顯的陽極峰，這兩個陽極峰的生成與雙相不銹鋼中兩相於混酸水溶液中的選擇性溶解有關。分別在不同的陽極峰電位進行定電位測試，發現在較低電位的陽極峰下，肥粒體相被優先侵蝕；而在電位較高的陽極峰電位下，則發現沃斯田體相為優先被侵蝕的對象。另外，2205 雙相不銹鋼在 H_2SO_4 / HCl 混酸水溶液中，肥粒體與沃斯田體相發生選擇性溶解所造成的電流密度值，分別隨著溶液中 H_2SO_4 與 HCl 濃度的增加，而有上升的趨勢。

關鍵詞：雙相不銹鋼；活性-鈍態轉換；選擇性溶解。

ABSTRACT

The difference in chemical composition between the two constituent phases in duplex stainless steel (DSS) could result in the occurrence of selective dissolution. In this study, two obvious peaks in the active-to-passive transition zone caused by selective dissolution in the mixed H_2SO_4/HCl solution of 2205 DSS was found. Microstructure analysis and phase identification were performed after potentiostatic test in these two separate potential using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The peak appeared at a lower potential region was associated with the preferential dissolution of ferrite phase while that for austenite at a higher potential. In the mixed H_2SO_4/HCl solution, the dissolution of ferrite was favored by increasing the concentration of H_2SO_4 , while enhanced dissolution of austenite was found at a high concentration HCl .

Keyword : Duplex stainless steel; Active-to-passive transition; Selective dissolution .

1. 前言

雙相不銹鋼同時具有富氮及鎳元素的沃斯田體相 (Austenite, γ) 和富鉻及鉬元素的肥粒體相 (Ferrite, α)^[1,2] 的存在, 使得雙相不銹鋼不論在機械性質或抗腐蝕能力表現上, 使用範圍皆較傳統單相不銹鋼為佳^[3]。但也因兩相間存在著化學成分差異, 其對環境抗蝕能力也就不同^[4-6], 在侵蝕性環境中因兩相的腐蝕速率不同, 會有選擇性溶解 (selective dissolution) 的現象發生。

由前人的研究^[7-10]得知, 雙相不銹鋼在同時含有 SO_4^{2-} 及 Cl^- 水溶液中所得之動電位極化曲線, 在活性-鈍態轉化區內存在著兩個明顯且分離的陽極峰, 經由定電位極化測試後發現, 此兩個陽極峰的生成與 α 及 γ 兩相的選擇性溶解有關。而這些研究主要著重在雙相不銹鋼中氮含量對選擇性溶解行為的影響, 以及在活性-鈍態轉換區內不同電位與兩相表面型態的關聯。然而溶液濃度變化對活性-鈍態轉換區內陽極峰電化學性質與兩相選擇性溶解的影響, 仍付之闕如。因此, 本研究將探討 2205 雙相不銹鋼於 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ 混酸水溶液中, H_2SO_4 與 HCl 個別濃度變化對 α 及 γ 相選擇性溶解與電化學行為的影響。

2. 實驗方法

2.1 實驗材料與測試環境

本研究所使用的 2205 雙相不銹鋼的成份如表 1 所示。2205 雙相不銹鋼於進行試驗前均先施以 $1100^\circ\text{C}/0.5\text{h}$ 固溶熱處理。

本研究中之電化學測試溶液為不同組成濃度之 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ 的混合水溶液, H_2SO_4 及 HCl 的濃度分別為 $0.25 \sim 2\text{M}$, 詳細的測試溶液條件如表 2 所示。進行電化學測試時, 溫度維持在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

2.2 金相組織觀察及兩相定量分析

經固溶化處理之 2205 雙相不銹鋼, 以 SiC 砂紙研磨至 #2000 後, 再以 $0.1 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 粉進行拋光。利用 Murukami 浸蝕液 ($20\text{g KOH} + 20\text{g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 +$

$100\text{ml H}_2\text{O}$) 進行化學蝕刻, 蝕刻溫度為 95°C , 蝕刻時間為 3 分鐘。浸蝕後分別以光學顯微鏡觀察金相組織, 並利用 Matrox Inspector 影像分析軟體計算兩相之相比例。

2.3 電化學測試

2.3.1 動電位極化曲線測試

動電位極化試驗所使用的儀器為 EG&G Model 273 恆電位儀。試片以銅導線連接後再以環氧樹脂進行冷鑲埋, 以 SiC 砂紙進行研磨至 #2000、並以 $0.1 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 粉拋光後, 將試片置入預先通氮除氧的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ 混酸水溶液中進行動電位極化測試。試驗時以飽和甘汞電極 (SCE) 為參考電極, 白金鈦網為輔助電極。動電位極化測試掃描速率為 1mV/sec 。

2.3.2 定電位極化測試

定電位試驗所使用的儀器同為 EG&G Model 273 恆電位儀。試片準備方法同上所示, 將試片置入 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ 混酸溶液中進行定電位極化測試, 測試時間為三小時, 測試溫度為 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

2.4 表面型態與相鑑定

於定電位極化測試後, 利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察試片表面型態, 並配合能量散射質譜儀 (EDS), 分析試片中鐵 (Fe)、鉻 (Cr)、鎳 (Ni)、鉬 (Mo) 以及錳 (Mn) 元素的含量, 藉以鑑別 α 與 γ 兩相的分佈。

3. 結果與討論

3.1 金相組織觀察

圖 1 為經固溶化處理之 2205 雙相不銹鋼的三軸金相圖, 白色部分為沃斯田體相 (γ 相), 灰色為肥粒體相 (α 相)。經由對三個軸向的 α 與 γ 相進行影像分析後取平均值, 得知兩相的相比比例大約為 $0.47 : 0.53$ 。

3.2 動電位極化測試

圖 2 為 2205 雙相不銹鋼在 $2M H_2SO_4 + 0.5M HCl$ 水溶液中所得之動電位極化曲線圖。由圖中可觀察到在 $-380 \sim -200$ mV 的電位範圍內，存在一活性-鈍態轉換區。此外，在該電位區間發現有兩個明顯的陽極峰存在。分別在兩個不同的陽極峰電位下進行定電位的測試，並利用 SEM/EDS 觀察試片表面並進行成分分析。圖 3 及圖 4 分別為在個別的陽極峰電位下進行定電位測試所得之金相圖。由圖 3 中發現在較高陽極峰電位下經定電位測試後，較凹陷的位置為 Ni 以及 Mn 含量較高的 γ 相。反之，在較低電位陽極峰進行定電位試驗後，較凹陷的位置為 Cr 及 Mo 含量較高的 α 相，如圖 4 所示。

綜上可知，在 $2M H_2SO_4 + 0.5M HCl$ 水溶液下進行定電位試驗，當外加電位為較高陽極峰電位時， γ 相被侵蝕的程度大於 α 相，此時， γ 相發生選擇性溶解的現象；而當外加電位為較低陽極峰電位時， α 相被侵蝕的程度則大於 γ 相，而使 α 相發生選擇性溶解。因此，較高及較低陽極峰電位分別標示為 $E_{\gamma \max}$ 及 $E_{\alpha \max}$ 並分別定義為 γ 及 α 相之優選溶解電位。而其對應的電流密度 ($I_{\gamma \max}$ 及 $I_{\alpha \max}$) 則稱為最大優選溶解電流密度，如圖 2 所標示。

3.3 H_2SO_4/HCl 的濃度變化對選擇性溶解之影響

以下將針對 H_2SO_4/HCl 濃度的變化與選擇性溶解的關係作一探討。

3.3.1 HCl 濃度之影響

圖 5 為 2205 雙相不銹鋼在添加不同濃度 ($0.25 \sim 1M$) HCl 之 $2M H_2SO_4$ 水溶液中的動電位極化曲線。由圖可知，隨著添加的 HCl 濃度增加，活性-鈍態轉換區的陽極電流密度亦隨著 HCl 濃度的增加而隨之增高。但 $E_{\gamma \max}$ 及 $E_{\alpha \max}$ 、 $I_{\gamma \max}$ 及 $I_{\alpha \max}$ 值則隨著 HCl 的濃度增加而有不同的變化。如表 3 所示，在 $2M H_2SO_4$ 水溶液中添加 HCl ，其濃度由 $0.25M$ 增加至 $1M$ 時， $E_{\gamma \max}$ 幾乎沒有改

變，電位僅下降 5 mV，而 $E_{\alpha \max}$ 值則隨著 HCl 濃度增加，電位上升 $35mV$ 。另外， $I_{\gamma \max}$ 及 $I_{\alpha \max}$ 亦隨 HCl 濃度之增加而大幅提昇。不過在 $2M H_2SO_4$ 水溶液中，當 HCl 之濃度低時 ($0.25 \sim 0.5M$)， $I_{\gamma \max}$ 小於 $I_{\alpha \max}$ 值，而隨著 HCl 濃度增加 ($0.7 \sim 1M$)， $I_{\gamma \max}$ 卻大於 $I_{\alpha \max}$ 值。

表 3 中電位與電流密度對 HCl 濃度變化之關係，如圖 6 所示。其中，虛線部分為電位與 HCl 濃度關係圖，實線部分為電流密度與 HCl 濃度之關係圖。由圖知， $E_{\gamma \max}$ 並不會隨著 HCl 濃度增加而發生明顯的改變，但 $E_{\alpha \max}$ 卻會隨 HCl 濃度增高而增加。

3.3.2 H_2SO_4 濃度之影響

在 $0.5 M HCl$ 水溶液中，添加不同濃度 ($0.25 \sim 1M$) 之 H_2SO_4 ，2205 雙相不銹鋼的動電位極化曲線如圖 7 所示。從圖中可知，活性-鈍態轉換區的陽極電流密度隨著 H_2SO_4 濃度的增加而隨之增高。將圖 7 中的 $E_{\gamma \max}$ 、 $E_{\alpha \max}$ 、 $I_{\gamma \max}$ 及 $I_{\alpha \max}$ 值經解析後列於表 4。由表中可見， $E_{\gamma \max}$ 會隨著 H_2SO_4 的濃度由 $0.25M$ 增加到 $1M$ ，其值上升 $15mV$ ； $E_{\alpha \max}$ 則隨著 H_2SO_4 濃度增加，而下降 $10mV$ 。另外， $I_{\gamma \max}$ 原本在低濃度 ($0.25 \sim 0.5M$) H_2SO_4 時略大於 $I_{\alpha \max}$ ，隨著 H_2SO_4 濃度增高 ($0.7 \sim 1M$) 變成小於 $I_{\alpha \max}$ 。圖 8 為 H_2SO_4 濃度對兩相電位及電流密度之關係圖，虛線部分為電位與 H_2SO_4 濃度關係圖；實線部分為電流密度與 HCl 濃度之關係圖。由圖知，在 $0.5 M HCl$ 水溶液中添加 H_2SO_4 時， $E_{\gamma \max}$ 及 $E_{\alpha \max}$ 隨著 H_2SO_4 濃度增加並無明顯的改變，但 $I_{\alpha \max}$ 上升的幅度則遠大於 $I_{\gamma \max}$ 值。

4. 結論

- 2205 雙相不銹鋼在特定濃度範圍內 H_2SO_4/HCl 混酸水溶液中，其活性-鈍態轉換區內會存在著兩明顯且可鑑別的陽極峰。較高的陽極峰電位處為 γ 相發生選擇性溶解的電位；較低的陽極峰電位處為 α 相發生選擇性溶解的電位。

2. 在濃度為 2M 的 H_2SO_4 中添加不同濃度的 HCl， γ 相發生選擇性溶解時的陽極峰電位及電流密度值，會隨著 HCl 濃度的增加，而有被凸顯的現象。
3. 將不同濃度的 H_2SO_4 加入 0.5M 的 HCl 中， α 相發生選擇性溶解的陽極峰電流密度隨著 H_2SO_4 濃度的增加而隨之加大。

收到日期：2003 年 7 月 22 日
 修訂日期：2003 年 9 月 25 日
 接受日期：2003 年 10 月 22 日

誌謝

特此致謝國科會計畫 (編號 NSC89-2216-E-006-068) 的經費支援。

參考文獻

1. C. D. S. Tuck, J. M. Skyes, and L. F. Grafias-Mesias, Duplex Stainless Steels, Paper 15, Glasgow, The Welding Institute, Abington, Cambridge 1994.
2. L. F. Grafias-Mesias, J. M. Skyes, and C. D. S. Tuck, Corrosion Science, 38 (1996) 1319.
3. K. Ravindranath and S. N. Mailhotra, Corrosion Science, 37 (1995) 121.
4. E. Symniotis, Corrosion, 46 (1990) 2.
5. E. Symniotis, Corrosion, 51 (1995) 8.
6. C. O. A. Olsson, Corrosion Science, 37 (1995) 467.
7. M. Femenia, J. Pan, and C. Leygraf, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002) pp. B187-B197.
8. X. F. Yang, and J. E. Castle, Surface and Interface Analysis, 33 (2002) pp. 894-899.
9. A. J. Aldykiewicz, JR., and H. S. Isaacs, Corrosion Science, 40 (1998) pp. 1627-1646.
10. M. Femenia, J. Pan, C. Leygraf, and P. Luukkonen, Corrosion Science, 43 (2001) pp. 1939-1951.

表1. 2205 雙相不銹鋼之組成。

Table 1 Chemical composition of 2205 DSS.

Element	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn
wt%	Bal.	22.40	5.42	3.24	1.43
	Si	Cu	P	S	N
	0.41	0.014	0.21	0.025	0.004
				0.004	0.198

表2. 進行電化學測試時之溶液配比 (M)

Table 2 Compositions (M) of solutions used for test.

H_2SO_4	HCl
2	0.25
2	0.5
2	0.7
2	1
0.25	0.5
0.5	0.5
0.7	0.5
1	0.5

表3. 2205 雙相不銹鋼在 $2M H_2SO_4 + xM HCl$ 溶液中, $E_{\gamma max}$ 及 $E_{\alpha max}$ 、 $I_{\gamma max}$ 及 $I_{\alpha max}$ 值之大小與 HCl 濃度之關係

Table 3 The magnitudes of $E_{\gamma max}$, $E_{\alpha max}$, $I_{\gamma max}$ and $I_{\alpha max}$ of 2205 DSS in $2.0M H_2SO_4 + xM HCl$ solution.

$E_{I max}$ value [H_2SO_4] (M)	E_{γ} (mV _{SCE})	E_{α} (mV _{SCE})	I_{γ} (mA/cm ²)	I_{α} (mA/cm ²)
0.25	-250	-335	0.32	1.04
0.5	-255	-325	0.66	0.98
0.7	-250	-300	2.70	2.90
1	-255	-300	5.70	3.50

表4. 2205 雙相不銹鋼在 $0.5M HCl + xM H_2SO_4$ 溶液中, $E_{\gamma max}$ 及 $E_{\alpha max}$ 、 $I_{\gamma max}$ 及 $I_{\alpha max}$ 值之大小與 H_2SO_4 濃度之關係

Table 4 The magnitudes of $E_{\gamma max}$, $E_{\alpha max}$, $I_{\gamma max}$ and $I_{\alpha max}$ of 2205 DSS in $0.5M HCl + xM H_2SO_4$ solution.

$E_{I max}$ value [H_2SO_4] (M)	E_{γ} (mV _{SCE})	E_{α} (mV _{SCE})	I_{γ} (mA/cm ²)	I_{α} (mA/cm ²)
0.25	-290	-340	0.07	0.06
0.5	-270	-355	0.06	0.05
0.7	-290	-350	0.16	0.25
1	-275	-350	0.14	0.32

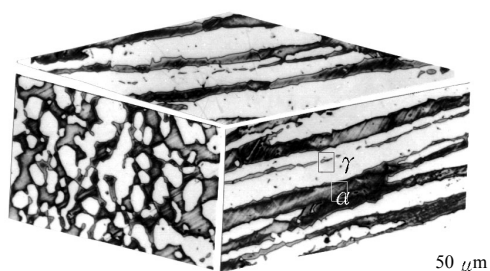


圖1. 2205 雙相不銹鋼之三軸金相圖
Figure 1 Triple-axis micrograph of 2205 DSS.

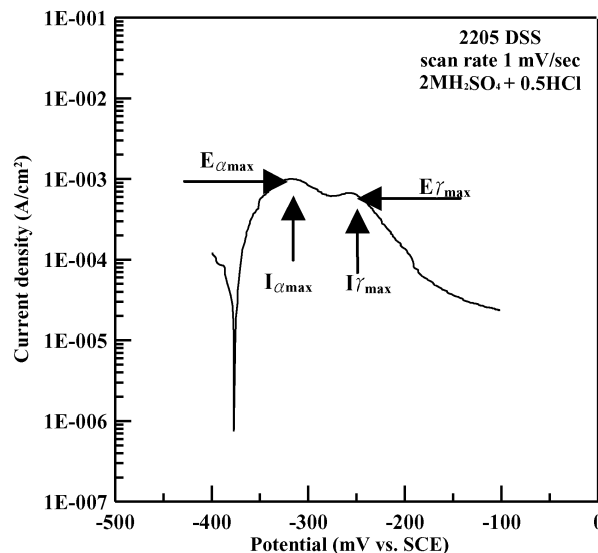


圖2. 2205 雙相不銹鋼在 $2M H_2SO_4 + 0.5M HCl$ 水溶液中之動電位極化曲線

Figure 2 Potentiodynamic polarization curve of 2205 DSS in $2M H_2SO_4 + 0.5M HCl$ solutions.

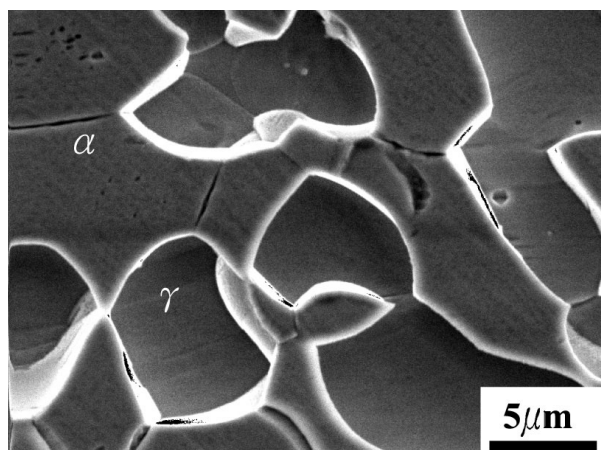


圖3. 2205 雙相不銹鋼在 $2M H_2SO_4 + 0.5M HCl$ 溶液中, 在 $E_{\gamma max}$ 電位下進行定電位測試三小時後所得之金相圖。

Figure 3 Micrograph of 2205 DSS in $2M H_2SO_4 + 0.5M HCl$ solution after applying $E_{\gamma max}$ potential for 3 hours.

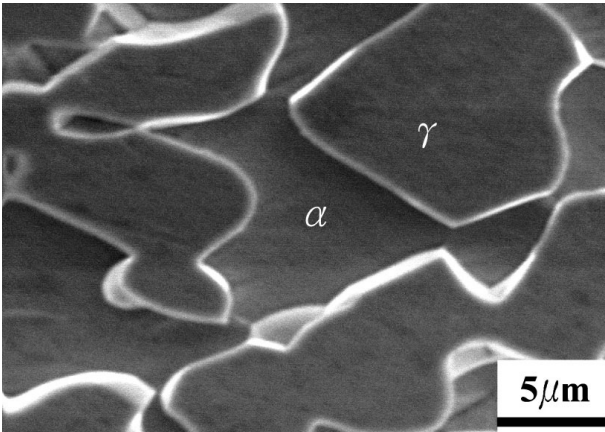


圖4. 2205 雙相不銹鋼在 2M H₂SO₄ + 0.5M HCl 溶液中，在 E α max 電位下進行定電位測試三小時後所得之金相圖

Figure 4 Micrograph of 2205 DSS in 2M H₂SO₄ + 0.5 M HCl solution after applying E α max potential for 3 hours.

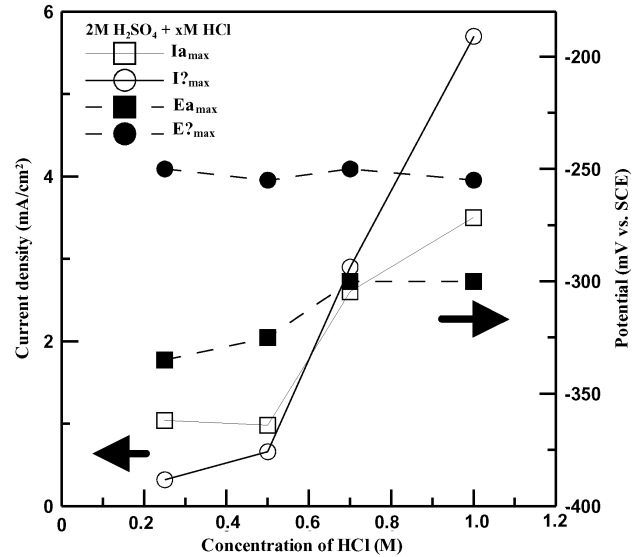


圖6. 在 2 M H₂SO₄ 水溶液中，2205 雙相不銹鋼內 γ 及 α 相之優選溶解電位及電流密度大小與 HCl 濃度之關係圖。

Figure 6 Effect of HCl concentration on the magnitudes of E γ max, E α max, I γ max and I α max of 2205 DSS in 2.0M H₂SO₄ + xM HCl solutions.

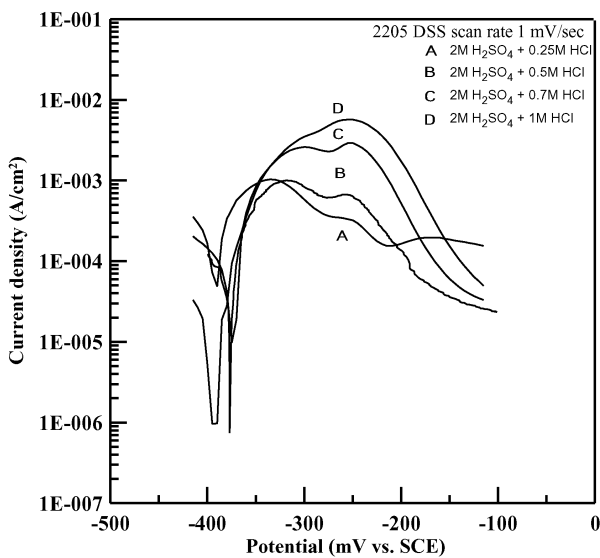


圖5. 2205 雙相不銹鋼在添加不同濃度 HCl 之 2 M H₂SO₄ 溶液中所所得之動電位極化曲線

Figure 5 Potentiodynamic polarization curves of 2205 DSS in 2M H₂SO₄ solutions with various HCl concentration.

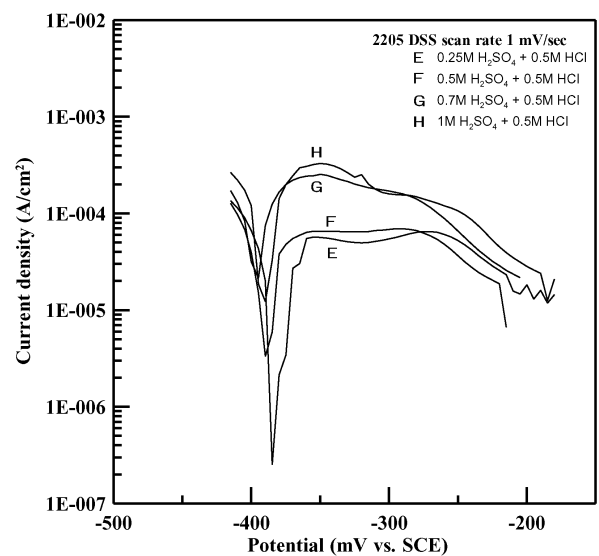


圖7. 2205 雙相不銹鋼在添加不同 H₂SO₄ 濃度之 0.5M HCl 溶液中所所得之動電位極化曲線

Figure 7 Potentiodynamic polarization curves of 2205 DSS in 0.5M HCl solutions with various H₂SO₄ concentration.

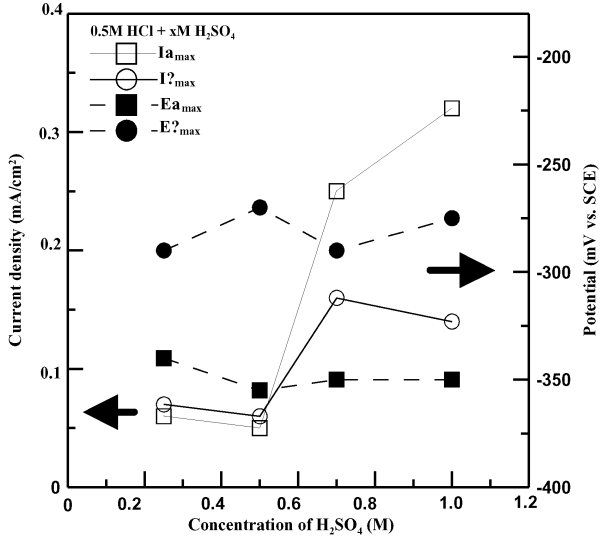


圖8. 在 0.5M HCl 水溶液中，2205 雙相不銹鋼內 γ 及 α 相的優選溶解電位及電流密度大小與 H₂SO₄ 濃度之關係圖。

Figure 8 Effect of H₂SO₄ concentration on the magnitudes of E_γ max, E_α max, I_γ max and I_α max of 2205 DSS in 0.5M HCl + xM H₂SO₄ solutions.

