

# 腐蝕抑制劑對鎳基超合金 Inconel-792 及 Inconel-939 在 3.5wt% NaCl 水溶液中的影響

洪佳博、杜宗附、開物、吳建國\*

## Effects of Inhibitors on the Aqueous Corrosion of Nickel-Base Superalloys Inconel-792 and Inconel-939 in 3.5 wt% NaCl Solution

C. P. Hung, T. F. Duh, W. Kai, J. K. Wu\*

### 摘要

本文探討兩種鎳基超合金 Inconel-792 及 Inconel-939 於 3.5wt% NaCl 水溶液中添加不同的腐蝕抑制劑 ( $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  及  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 對孔蝕的影響，結果顯示，兩種超合金在 3.5wt% NaCl 水溶液中的腐蝕特性和 316L 不銹鋼相比，差異不大；添加三種不同的抑制劑 ( $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  及  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 均可提高孔蝕電位 (Epit)，使鈍化電位區間增大，增加抗孔蝕的能力，其中以添加  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  可以得到最高的孔蝕電位，較低的腐蝕速率。

關鍵字：Inconel-939 超合金；腐蝕抑制劑；孔蝕。

### ABSTRACT

The effects of three corrosion inhibitors (containing  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) on the corrosion behavior of nickel-base superalloys Inconel-792 and Inconel-939 in 3.5% NaCl solution were studied. The results indicated that the pitting potential increased with adding certain amounts of inhibitors, and it was found that the additional  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  exhibited the more pronounced effect in enhancing corrosion resistance among all the inhibitors studied.

Keywords : Superalloys; Inhibitor; Pitting.

## 1. 前言

超合金因在高溫下仍擁有優異的機械強度、抗氧化能力、抗潛變、抗疲勞及良好的導熱性，故常應用在高溫環境中的零件<sup>[1-4]</sup>，例如，鎳基超合金常被使用來作為渦輪葉片及噴射機的引擎等。鎳基超合金添加了許多的合金元素使得在高溫時擁有優異機械強度、抗腐蝕能力；但在水溶液的抗蝕性質並無明確的報導，僅有文獻<sup>[5]</sup>中提及鎳基合金在海水和氧化性金屬氯化物 (例如 $\text{FeCl}_3$ ) 溶液中易產生孔蝕，且其腐蝕特性並不比不銹鋼好。

因此，本研究探討兩種鎳基超合金，Inconel-792(In-792) 及 Inconel-939(In-939) 在模擬海水 (含 3.5wt% NaCl) 下的腐蝕行為，並選用三種不同抑制劑 ( $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  及  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 及不同濃度 (含 0.005M、0.01M 及 0.05M)，有系統地研究它們對超合金的抗蝕能力提升的可能性。

## 2. 實驗步驟

### 2.1 試片準備

本實驗所使用之鎳基超合金 In-792 及 In-939，其成分分別經由 WDS 及輝光放電分光儀 (glow discharge spectrometer, GDS) 分析後列於表1 及表2。首先將合金利用慢速切割機切成  $20 \times 20 \times 3\text{mm}$ ，切割完之試片利用砂紙研磨至 800 號；而研磨好之試片浸泡於丙酮中並以超音波震盪洗滌，最後再用蒸餾水洗淨，吹乾備用。

### 2.2 電化學實驗

本次研究是採電化學循環極化法，試片為工作電極，以白金作為輔助電極，參考電極使用飽和乾汞電極 (saturated calomel electrode, SCE)，參考電極置於飽和的 KCl 鹽橋中。在試片表面接上銅導線，使用 3M 耐酸鹼膠帶密封，僅露出  $10 \times 10\text{mm}$  之測試面積以符合 ASTM G1-96 之規範。再將試片置入配置好的溶液中，在極化試驗開始之前，先做開路電位 (open circuit potential, OCP) 量

測，以作為極化試驗起始電位的根據，當試片在腐蝕液中的電位達到穩定值後 (時間約為 2 小時，視材料和溶液特性而定)，接著開始進行極化試驗，以相對於 OCP 之電位往下 0.5V 作為起始電位，向上掃描至 1V，然後迴掃至保護電位 (protection potential,  $E_{\text{prot}}$ )，為確保實驗數據之準確性，所有極化實驗的掃描速率皆設定為 1mV sec。

## 3. 實驗結果

### 3.1 材料金相顯微組織

圖1、2 為鎳基超合金 In-792 及 In-939 使用腐蝕液 ( $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ ) 腐蝕後之金相顯微組織。由圖片中可以看出兩合金其顯微組織為樹枝狀組織。

### 3.2 電化學循環極化法

圖3 為 316L、In-792 及 In-939 在 3.5wt% NaCl 水溶液中之循環極化曲線圖，由圖可知三種合金在 3.5wt% NaCl 的水溶液中之腐蝕電流密度都在  $10^{-7}\text{A/cm}^2$  級數間，顯示三種合金抗蝕性都很好，當電位超過 0.3V 時，三種合金的極化曲線斜率都大幅下降，電流密度快速增加，此為孔蝕產生的影響。在孔蝕產生之後，In-939 首先在較低的電流密度下產生二次鈍化，使得電流密度不再隨著電位快速增加，而 In-792 在較高的電流密度下才產生二次鈍化；然而在更高的電位下，316L 並沒有二次鈍化的現象產生。兩種超合金皆有二次鈍化現象，使超合金在高電位下的電流密度較低；然而 316L 不銹鋼並沒有二次鈍化產生，因此在高電位下產生劇烈的腐蝕。同時經由極化曲線圖可知，在二次鈍化的區域，In-939 有較低的二次鈍化電流密度，電流密度相差約有一個級數的差異，顯示 In-939 的抗蝕性較 In-792 優異。

圖4 和5 為 In-792 及 In-939 在 3.5wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度之  $\text{NaNO}_2$  抑制劑的極化曲線圖，由表3 得知  $\text{NaNO}_2$  的添加可以有效地降低 In-792 的腐蝕電流密度，而對 In-939 卻沒有影

響。在 In-792 中添加 0.005M 的  $\text{NaNO}_2$  可以使電流密度降到最小，但當  $\text{NaNO}_2$  之濃度增加時，電流密度反而增加，使  $I_{\text{corr}}$  增大。另一方面， $\text{NaNO}_2$  添加在兩合金中均可以使孔蝕電位  $E_{\text{pit}}$  提升，對 In-792 而言， $\text{NaNO}_2$  濃度增加  $E_{\text{pit}}$  也隨著上升，但在 In-939 中在濃度為 0.005 M 時  $E_{\text{pit}}$  最高，但隨濃度增加反而使  $E_{\text{pit}}$  下降，產生二次鈍化的電流密度也增加，當添加 0.05M 的  $\text{NaNO}_2$  時， $E_{\text{pit}}$  降到 -0.21V，顯示當孔蝕發生後，材料表面保護膜自行修補的能力變差，可見當溶液中  $\text{NaNO}_2$  添加過量時，會有負面的影響產生。

圖6 和7 為兩種合金在 3.5wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  腐蝕抑制劑後的循環極化曲線圖。圖中可知，當添加  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  後均會使腐蝕電位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 稍微下降；對兩種超合金而言，當添加 0.01M 的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  可以有效地降低腐蝕電流密度；但當添加過量時，腐蝕電流密度反而比沒有添加的來的更高。對 In-792 而言，添加 0.01 M 的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  可以使  $E_{\text{pit}}$  提高到 0.43V；而對 In-939 而言，添加 0.005M 的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  可以使  $E_{\text{pit}}$  提高到 0.6V，因此可知在 NaCl 水溶液中添加  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  對 In-939 有比較好的抑制作用。

圖8 和9 是兩種合金在 3.5wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  之循環極化曲線圖，由圖可見，添加  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  後  $E_{\text{corr}}$  會大幅下降；在添加 0.005M 時， $E_{\text{pit}}$  即有明顯的上升，且  $I_{\text{corr}}$  也有下降的趨勢，對 In-792 而言，當  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  添加濃度增加為 0.01M 時，腐蝕電流密度降到最低，當添加更多的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  時， $I_{\text{corr}}$  卻開始增加，當添加 0.05M 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  時可得到最高的  $E_{\text{pit}}$  (0.6 V)。對 In-939 而言，只要添加 0.005M 就可以使電流密度降到最低，且的到最高的  $E_{\text{pit}}$  (0.64V)，當添加更多  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  時， $I_{\text{corr}}$  就隨之增加；當添加 0.05M 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  時，極化曲線沒有遲滯環的產生。在極化的過程中，當添加 0.005M 和 0.01M 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  時，可以看到在試片的表面，有一層半透明狀的氫氧化物產生，當濃度增加為 0.05M 時，就沒有氫氧化物的產生。

由圖10 可知 In-792 和 In-939 超合金在 3.5 wt% NaCl 水溶液中分別添加不同濃度之  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

後，對抗蝕性有不同程度的結果，In-939 只添加 0.005M 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ，即可得到高的孔蝕電位比 In-792 添加 0.05M 的孔蝕電位高，且相對電流密度亦比 In-792 來的小，可知  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  添加在 In-939 當中的效果比添加在 In-792 當中來的有效。

## 4. 討論

由圖3 可見在 3.5 wt% NaCl 水溶液中， $I_{\text{corr}}$  值的大小為 316L S.S < In-939 < In-792，主要是因為三種合金當中 Cr 的含量為高低所致 (316L 含量最高，In-939 次之，而 In-792 最低)；當 Cr 含量增加時合金的抗蝕能力也會相對增加，這是因為當 Cr 含量增加時，合金表面藉由 Cr 形成的保護膜可以更加緻密，有更好的保護作用。在高電位時因超合金當中含有許多的合金元素，促使二次鈍化產生，使在電位極化到較高的電位時，不會產生嚴重的腐蝕，例如在 0.8V 時，316L 與 In-792 和 In-939 之腐蝕電流密度分別相差 2 和 3 個級數。

由文獻得<sup>[1]</sup>知亞硝酸根為強氧化劑，可幫助合金表面鈍化層的形成，使鈍化膜變厚而緻密，進而降低溶液中氯離子對材料表面的腐蝕攻擊，並抑制孔蝕的產生；但是添加過量時，會使溶液的導電度增加，而使腐蝕增快。由表3，可見到亞硝酸鈉添加對 In-792 在 3.5wt% NaCl 水溶液抗蝕能力的影響，亦有相同的現象；唯獨 In-939，只有見到電流密度隨濃度增加而增加，可能添加 0.005M 的  $\text{NaNO}_2$  已經過量，故只見到電流密度的增加。

合金材料中常添加鉬，因為鉬的添加可以大幅的增加抗孔蝕的能力，鉬可以形成  $\text{MoO}_2$  來保護材料，在氯的環境中可以形成複雜且不溶的氯化物來保護材料表面；水溶液中如添加鉬酸鹽時， $\text{MoO}_4^{2-}$  會吸附在材料表面，阻礙  $\text{Cl}^-$  的通過，以減少  $\text{Cl}^-$  對表面的攻擊，因而抑制孔蝕的發生，當孔蝕發生時， $\text{MoO}_4^{2-}$  則會聚集在孔蝕發生的位置，使孔蝕不再繼續發生<sup>[7-8]</sup>。

在水溶液中添加  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  時，材料之  $E_{\text{corr}}$  會明顯的下降，主要是因為  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶解在水溶液中呈現強鹼性，pH 值約在 11 左右。兩種超合金 Ni

的含量都很高，因此推斷在表面的生成物可能是  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，當添加 0.05M 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  時，使得 pH 值更高 (約 12)，由 Ni 的 Pourbaix diagram 可知<sup>[6]</sup>，在更高的 pH 值時， $\text{Ni}(\text{OH})_2$  就不易再產生，但在高濃度的  $\text{PO}_4^{3-}$  時，產生低溶解度的  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>[9]</sup>，使材料擁有更好的抗孔蝕能力，於是當電位回掃時，遲滯環消失。

## 5. 結論

1. 適當添加腐蝕抑制劑，對 In-792 及 In-939 的  $E_{\text{pit}}$  值，都有明顯的上升，使孔蝕的形成趨向較高電位，並使腐蝕電流密度下降；但添加過量的腐蝕抑制劑，均會使得腐蝕電流密度增加，加快腐蝕速率。
2.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  對 In-939 的抑制效果較 In-792 好，當添加 0.01M 時對 In-939 而言，可以得到最低的腐蝕速率，以及高的孔蝕電位。
3. 對 In-792 而言，添加 0.05M 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  可以得到最高的孔蝕電位 (0.61V)，對 In-939 而言，添加 0.005M 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  可以得到最高的孔蝕電位 (0.64V)，顯示 3.5wt% NaCl 水溶液中對孔蝕的抑制，以添加  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  最有效。
4. 就兩合金 (In-939 和 In-792) 在 3.5wt% NaCl 水溶液中，添加不同的抑制劑而言，In-939 所得到的抑制效果都比 In-792 來的好。

## 參考文獻

1. 何吉修、徐聰仁，防蝕工程，第八卷第二期，民國 83 年 6 月，第 80~89 頁。
2. W. F. Smith, in: "Structure and properties of engineering alloys", Second Edition, McGRAW-Hill, (1993) pp. 487 ~ 535.
3. 蒲志桔，亞硝酸鈉對不銹鋼與鎳基超合金之腐蝕抑制性研究，海洋大學材料工程研究所碩士論文，(2003)。
4. 游金清，商用鎳基超合金在  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  混合氣氛下之高溫腐蝕研究，海洋

大學材料工程研究所碩士論文，(2002)。

5. 鮮祺振 譯，in: "金屬腐蝕及其控制"，徐氏基金會 (增訂本)，1995 年，第 416 ~ 424 頁。
6. D. A. Jones, in: "Principles and prevention of corrosion", Second Edition, Prentice Hall (1995) p. 62.
7. C. R. Clayton and Y. C. Lu, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) pp. 2465 ~ 2473.
8. S. A. M. Refaey and S. S. Abd El Rehim, Electrochim. Acta., Vol 42, No. 4 (1996) pp. 667 ~ 674.
9. M. Dinamani and P. Vishnu Kamath, Mater. Res. Bull., 36 (2001) pp. 2043 ~ 2050.

收到日期：2004 年 10 月 26 日

修訂日期：2005 年 2 月 18 日

接受日期：2005 年 3 月 8 日

表1 Inconel-792 合金經由 WDS 分析之成分表。(wt%)

Table 1 WDS analysis of the composition of Inconel-792 superalloy.

Alloy	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Ti
Inconel-792	62.57	12.26	9.95	1.63	2.96	3.81	2.89	3.93

表2 Inconel-939 合金經由輝光放電分光儀 (GDS) 分析之成分表(wt%)。

Table 2 GDS analysis of the composition of Inconel-939 superalloy (wt%).

Alloy	Ni	Cr	Co	Al	Fe	Si	C	Cu	Mn	S	Nb	W
Inconel-939	67.21	16.20	12.80	1.50	0.54	0.01	0.04	0.05	0.02	0.01	0.42	1.20

表3 In-792 及 In-939 在 3.5wt% NaCl 水溶液中添加不同濃度腐蝕抑制劑的 (NaNO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 極化數據表 (V vs SCE)。

Table 3 Cyclic polarization data for various three kinds of inhibitors in 3.5 wt% NaCl (V vs SCE).

材料	測試溶液	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pit</sub> (V)	E <sub>port</sub> (V)	
In-792	3.5 wt% NaCl	-0.30	5.09E-07	0.26	-0.16	
	+NaNO <sub>2</sub>	0.005 M	-0.31	2.10E-07	0.31	-0.12
		0.01 M	-0.32	2.48E-07	0.33	-0.13
		0.05 M	-0.32	2.88E-07	0.45	-0.06
	+Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.005 M	-0.37	6.98E-07	0.41	-0.12
		0.01 M	-0.36	3.12E-07	0.43	-0.04
		0.05 M	-0.37	6.57E-07	0.41	-0.09
	+Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.005 M	-0.60	3.83E-07	0.47	-0.10
		0.01 M	-0.57	1.68E-07	0.49	-0.08
		0.05 M	-0.60	3.83E-07	0.60	-0.02
	In-939	3.5 wt% NaCl	-0.34	2.26E-07	0.26	-0.06
		+NaNO <sub>2</sub>	0.005 M	-0.33	2.99E-07	0.42
0.01 M			-0.32	2.88E-07	0.36	0.01
0.05 M			-0.27	3.05E-07	0.33	-0.21
+Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>		0.005 M	-0.43	1.81E-07	0.61	-0.01
		0.01 M	-0.44	1.18E-07	0.56	-0.05
		0.05 M	-0.42	3.56E-07	0.54	-0.04
+Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		0.005 M	-0.49	5.22E-08	0.64	-0.03
		0.01 M	-0.46	8.64E-08	0.60	-0.02
		0.05 M	-0.58	1.25E-07	0.58	—



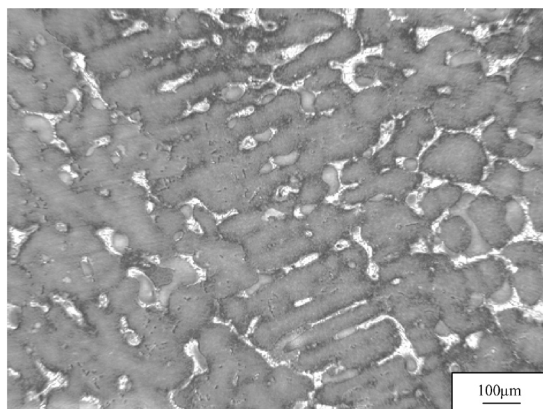


圖1 Inconel-792 超合金經由腐蝕液 (HNO<sub>3</sub>:HCl = 1 : 3) 腐蝕後之金相顯微組織。

Figure 1 Microstructure of Inconel-792 superalloy (Etching solution HNO<sub>3</sub>:HCl=1 : 3).

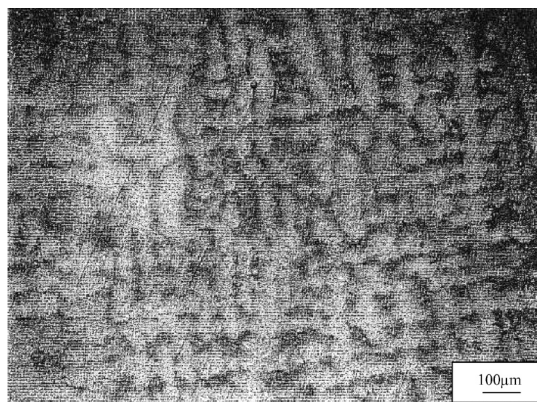


圖2 Inconel-939 超合金經由腐蝕液 (HNO<sub>3</sub>:HCl = 1 : 3) 腐蝕液腐蝕後之金相顯微組織。

Figure 2 Microstructure of Inconel-939 superalloy (Etching solution HNO<sub>3</sub>:HCl=1 : 3).

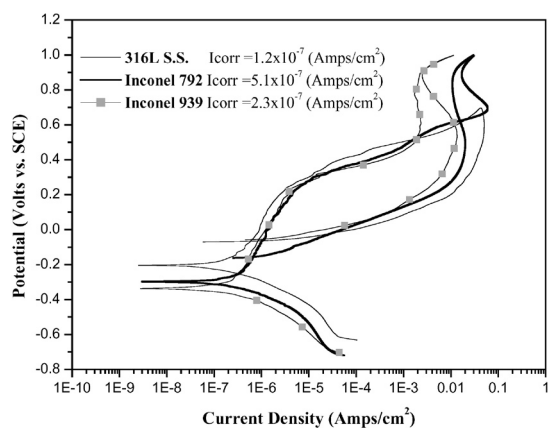


圖3 316L、Inconel-792 及 Inconel-939 於 3.5 wt% NaCl 水溶液中的循環極化圖。

Figure 3 Cyclic polarization curves of 316L, Inconel-792 and Inconel-939 in 3.5 wt% NaCl solution.

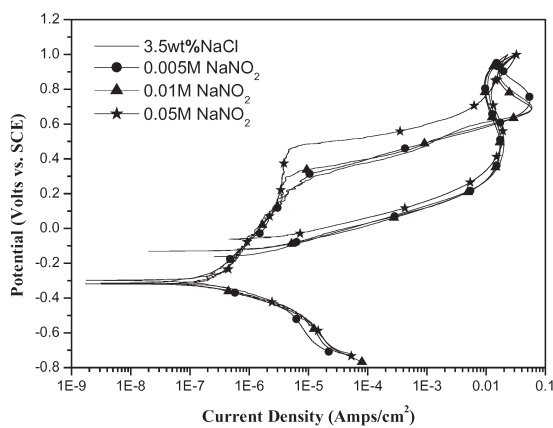


圖4 Inconel-792 在 3.5wt%NaCl 水溶液中及添加不同濃度的 NaNO<sub>2</sub> 極化曲線圖。

Figure 4 Cyclic polarization curves of Inconel-792 in 3.5 wt% NaCl solution containing different concentrations of NaNO<sub>2</sub>.

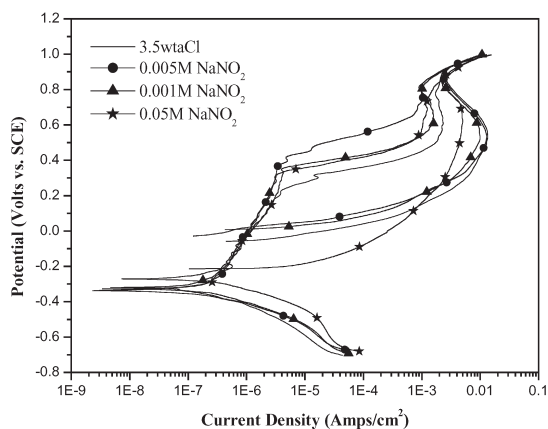


圖5 Inconel-939 在 3.5wt%NaCl 水溶液中及添加不同濃度的  $\text{NaNO}_2$  極化曲線圖。

Figure 5 Cyclic polarization curves of Inconel-939 in 3.5 wt% NaCl solution containing different concentrations of  $\text{NaNO}_2$ .

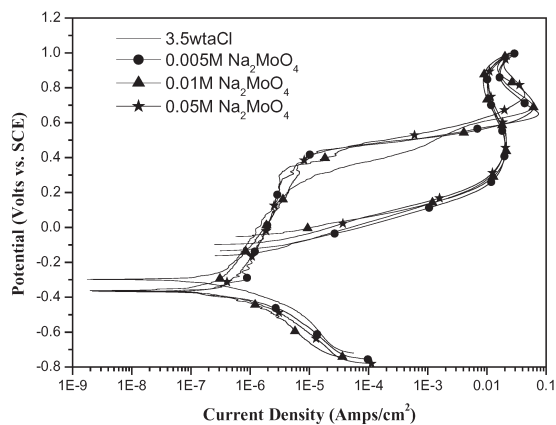


圖6 Inconel-792 在 3.5wt%NaCl 水溶液中及添加不同濃度的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  極化曲線圖。

Figure 6 Cyclic polarization curves of Inconel-792 in 3.5 wt% NaCl solution containing different concentrations of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

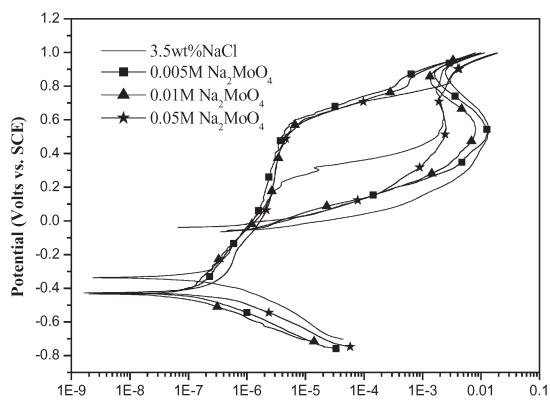


圖7 Inconel-939 在 3.5wt%NaCl 水溶液中及添加不同濃度的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  極化曲線圖。

Figure 7 Cyclic polarization curves of Inconel-939 in 3.5 wt% NaCl solution containing different concentrations of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

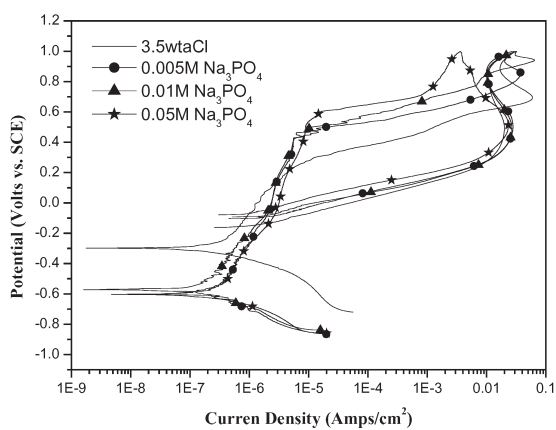


圖8 Inconel-792 在 3.5wt%NaCl 水溶液中及添加不同濃度的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  極化曲線圖。

Figure 8 Cyclic polarization curves of Inconel-792 in 3.5 wt% NaCl solution containing different concentrations of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

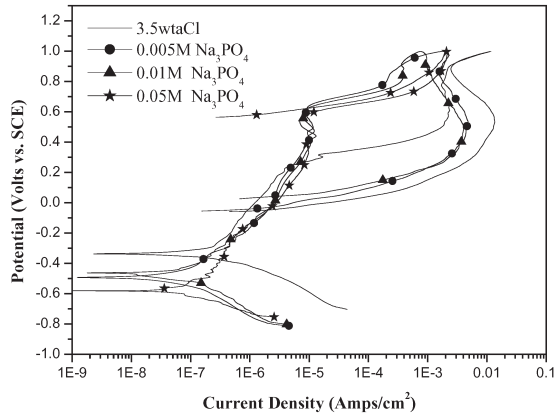


圖9 Inconel-939 在 3.5wt%NaCl 水溶液中及添加不同濃度的 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 極化曲線圖。

Figure 9 Cyclic polarization curves of Inconel-939 in 3.5 wt% NaCl solution containing different concentrations of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

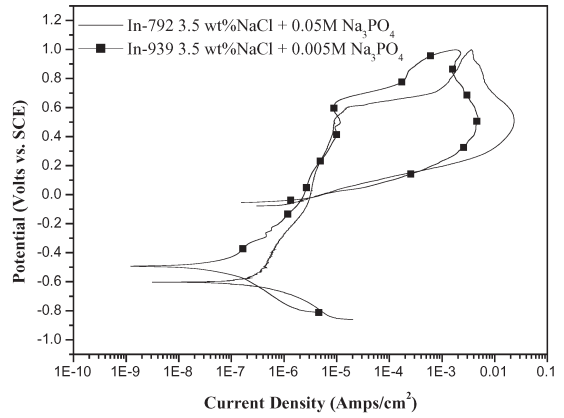


圖10 Inconel-792 和 Inconel-939 在 3.5wt%NaCl 水溶液中分別添加 0.05 M 及 0.005 M 的 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 之極化曲線圖。

Figure 10 Cyclic polarization curves of Inconel-792 and Inconel-939 in 3.5 wt% NaCl solution containing 0.05 M and 0.005 M of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.