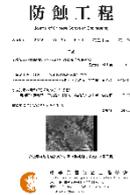




防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201803_30(1).0002

不同加工表面對 304L 不銹鋼間隙腐蝕速率的影響 Studying Crevice Corrosion Susceptibility of 304L Stainless Steel with Various Surface Conditions

蔡坤釗*、雍敦元、呂文豐、黃俊源

Kun-Chao Tsai*, T. Y. Yung, W. F. Lu, J. Y. Huang

摘要

本研究比較不同表面狀況下，不銹鋼的間隙腐蝕速率。不同加工表面的 304L 不銹鋼試片先於表面均勻噴上海鹽溶液並於攝氏 60 度的加熱板乾燥，之後試片鎖上耦接墊片，放置於設定為攝氏 50 度及相對溼度 50% 的環境溫濕度控制箱中，時間分別是 100、400、700、及 1000 小時。取出的試片利用雷射共軛聚焦顯微鏡及掃描式電子顯微鏡來量測及觀察腐蝕面積及最大腐蝕深度，此外量測試片的重量變化。在腐蝕起始階段，機械加工表面較拋光表面有較快的全面腐蝕速率與間隙腐蝕速率。以 EDS 分析表面的成分來看，推測此處的腐蝕起始機制類似於孔蝕的起始機制，於 MnS 與母材界面發生並形成較深之蝕孔，而在耦接墊片覆蓋下的蝕孔周圍表面，氧化產物的表面並存有氯與微量的硫，在硫與鹽的共同作用下，產生較大的腐蝕面積。

關鍵詞：304L；間隙腐蝕；腐蝕速率。

Abstract

This study focuses on the corrosion rate of 304L stainless steel with various surface conditions under crevice corrosion situation. 304L stainless steel specimens with both polished and machined surfaces were firstly covered with a crevice former; then they were keep in a relative humidity condition of 50% at a temperature of 50°C, of which were examined subsequently 100, 400, 700, and 1000 hours. Corrosion areas and maximum corrosion depth were measured and observed by confocal laser scanning microscope and scanning electron microscopy. Moreover, the weight loss and weight gain were measured. The results of EDX show the initiation of corrosion is similar to the mechanism of pitting, which initiated from the boundaries of MnS inclusions and steel. Below the cover of crevice former, the surface is covered by oxide products which contain chlorine and trace amounts of sulfur. It

收到日期：2017 年 7 月 21 日

修訂日期：2017 年 11 月 26 日

接受日期：2018 年 3 月 1 日

行政院原子能委員會 核能研究所 燃材組

Institute of Nuclear Energy Research.

*聯絡作者：tsaihjohn@hotmail.com

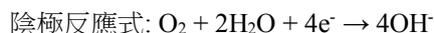
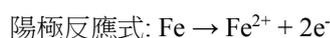
shows the metal matrix is dissolved by the synergistic effect of sulfur and chloride ions, which enlarge the corrosion areas.

Keywords: 304L; Crevice corrosion; Corrosion rate.

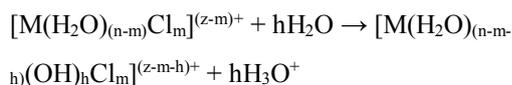
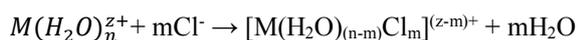
1. 前言

間隙腐蝕係金屬表面小區域有間隙之遮蔽表面處，其初期類似孔蝕的情況，先是均勻腐蝕，後因內部氧的消耗，間隙內溶液的停滯不留動，局部的電化學腐蝕產生氧的濃淡不同，引起陽極反應(缺氧區)和陰極反應(富氧區)。由於間隙內氧的並無法補充，因此陽極反應會繼續在間隙內氧化的位置進行，並因此產生了嚴重的腐蝕結果^[1-4]。

在鋼鐵發生間隙腐蝕過程中，有氯離子存在是一非常重要的因素，在陽極產生氧化反應生成正離子 M^+ 後，例如鐵離子，因與溶液中氯離子 Cl^- 形成氯化鐵，而氯化鐵的水解降低了 pH 值，使反應持續可發生。更多的 Fe^{+2} 離子與 Cl^- 氯離子反應，導致縫隙內的 pH 值的再降低，加速了金屬的溶出和產生更多 Fe^{+2} 離子。腐蝕的陽極及陰極反應式可分別表示如下^[1]。



而在間隙中的環境，金屬陽離子與氯離子反應，形成氧基羥基氯化物，其反應式如下^[1-2]：



本研究主要在探討鹽存在的恆溫恆濕環境下，施加扭力及不同加工表面對 304L 間隙腐蝕速率的影響，藉此探討加速腐蝕速率的因子。

2. 實驗方法

所使用 304L 沃斯田鐵不材鋼材料化學成份如表 1 所示，試片加工成如圖 1 之大小，而後表面分別為機械加工表面、及以氧化鋁拋光之拋光表面。而間隙形成裝置之耦接墊片則參考 ASTM G78^[5]的方式以鐵氟龍製作成如圖 1 之間隙形成裝置，中間留有空孔，以 M6 螺絲穿過固定試片與形成裝置，以手鎖上螺帽固定。在試片鎖上耦接墊片前，先噴以 3.5 wt% 之鹽霧，於加熱板乾燥，使試片表面之乾鹽重量經量測落在 3.72 至 4.85 g/m² 間。試片的鎖上包括未施加扭力的輕微接觸，及以扭力扳手施加上 20 英寸-磅之扭力。拋光試片及機械加工試片之表面粗度值分別為 $Ra=0.5 \mu m$ 、和 $Ra=4.9 \mu m$ 。

表 1 材料成分。
Table 1 Chemical composition of SS 304L specimen.

Element	C	Si	Cr	Fe	Ni	Mn	S
wt%	0.017	0.45	18.0	Bal	9.0	1.54	0.029

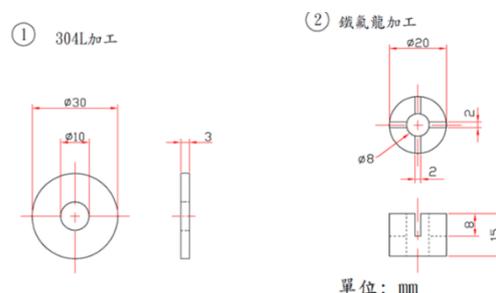


圖 1 間隙腐蝕試片與間隙形成裝置之耦接墊片。

Figure 1 The dimensions of: (1) SS 304L specimen and (2) crevice former.

完成環境腐蝕實驗後之試片經毛刷輕微刷洗後，置於超音波清洗機中以純水洗去表面之鹽

分，之後以壓縮空氣吹乾，並於乾燥箱置放 6 小時以上，之後秤重記錄重量變化，再以立體光學顯微鏡觀察照相。進一步的表面分析，則使用 Hitachi S4800 場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)，搭配 x-射線能譜分析 (EDS) 進行微結構分析。

3. 結果與討論

圖 2 為不同環境腐蝕時間之間隙腐蝕試片，在 100 小時的環境腐蝕時間內，只有數個孔蝕點。但隨環境腐蝕時間的增加，孔蝕數目及腐蝕面積均增加，特別是 700 小時後，腐蝕面積大幅增加。在腐蝕後重量變化的量測上，試片重量隨時間的增加而減少如圖 3 所示。就重量來推估氧化速率，300 小時前為腐蝕的初始階段，因而氧化增重的效應明顯，間隙腐蝕的速率較慢，400 小時至 700 小時腐蝕速率加快，而 700 小時後又有減緩的趨勢。

圖 4 為兩種不同加工表面之腐蝕情況比較，機械加工表面與拋光表面在 300 小時腐蝕初期，有相同之趨勢與近似之腐蝕面積。但隨腐蝕時間的增加，機械加工表面出現較嚴重之現象。這是因機械加工的粗糙表面，存在有間隙差距(crevice gap)^[1]，且粗糙度較大，在腐蝕過程中，成為微電極的尖端^[1]，使局部區域的 pH 值改變及局部鈍化層的失效，加速了局部腐蝕的速度。圖 5 為施加扭力後與未施加扭力試片之腐蝕比較，在拋光表面上施加扭力可有效的降低腐蝕面積，而機械加工表面則未有改善的現象。推測在粗糙表面上，存在間隙差距時，施加扭力，無法完全去除縫隙，同時存在微間隙(microcrevices)使微電極的尖端(microelectrode tip/defects)效應持續作用。量測不同條件試片，受腐蝕面之 1/4 總表面積之比較如圖 6 所示，在 1000 小時下，未施加扭力機械加工表面、施加扭力機械加工表面、未施加扭力拋光表面、以及施加扭力拋光表面之總面積分別為 13.9、12.1、9.4 及 6.5 mm²。

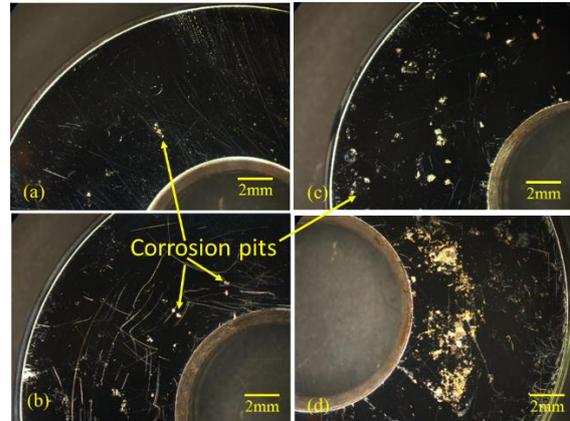


圖 2 不同環境腐蝕時間之間隙腐蝕試片，分別是:(a)100 小時，(b)300 小時，(c)400 小時，以及(d)700 小時。

Figure 2 The surface of specimens corroded for various time periods of: (a) 100 hrs, (b) 300 hrs, (c) 400 hrs, and (d) 700 hrs.

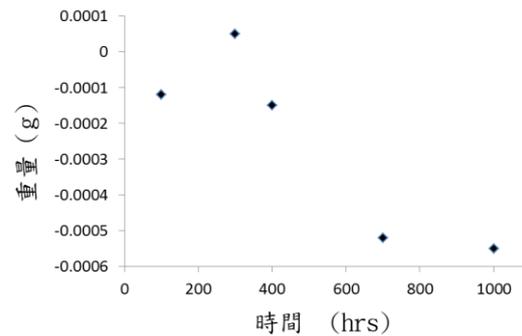


圖 3 腐蝕後重量變化。

Figure 3 The weight change of corroded specimens as a function of time.

而拋光試片在 400 小時氧化後，所產生的氧化物覆蓋了蝕孔，如圖 7 以雷射共軛聚焦顯微鏡量測之結果，在 400 小時之蝕孔大小約直徑 200 μm，而氧化物高度約 7 μm，氧化物的覆蓋，使該區域腐蝕產生鈍化。

圖 8 及圖 9 分別是經 400 小時及 1000 小時恆溫恆濕環境後之間隙腐蝕試片之 SEM 影像。當中可觀察到隨腐蝕時間的增加，腐蝕面積增加，蝕孔的數目也增加，但隨氧化物的生成，蝕孔並未擴大。圖 9 之試片以 EDS 分析，其表面氧化物

之鉻含量較母材增加了 5 wt%的鉻，顯示生成了含鉻的氧化膜，並將有助於生成鈍化的表面，使間隙腐蝕區域鈍化，此鈍化表面將有助於孔蝕速率的下降。就孔蝕腐蝕機制而言，一般認為腐蝕的起始點主要生成於 MnS 的介在物上^[6,7]。分析蝕孔的成分，結果如圖 10 所示，腐蝕孔中有硫化物的存在；圖 10 中的點 a、d 和 e 在腐蝕孔中有比較高的硫含量，而腐蝕孔中心凹下處，則為金

屬母材與氧化物。這是在含氯的溶液下，硫元素誘發不銹鋼鈍化層的溶解，文獻上建議的電化學反應如下^[7]：

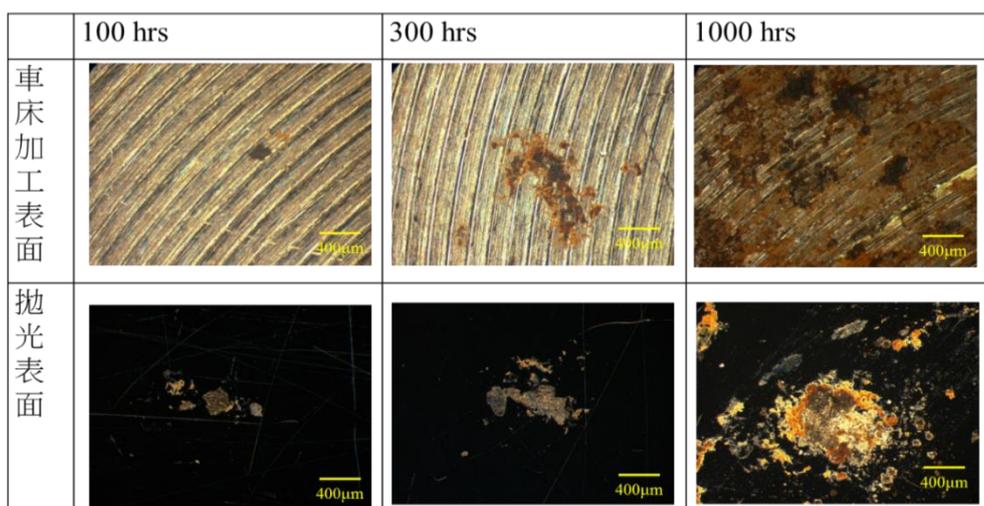
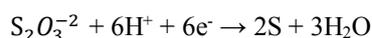
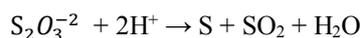
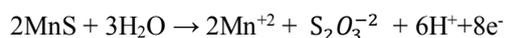


圖 4 不同加工表面腐蝕後之差異。

Figure 4 The corrosion of specimens with different surface conditions, which are the as-machined surface (top) and polished surface (bottom).

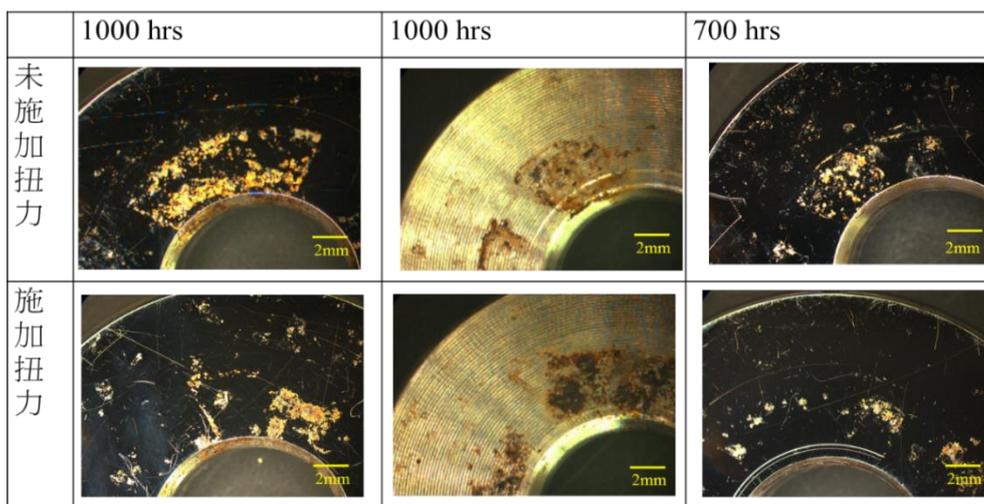


圖 5 未施加扭力與施加扭力後表面腐蝕之差異。

Figure 5 A comparison of corrosion behavior of specimens subjected to no torque force (top) and a torque force (bottom) at crevice former.

不同加工表面對 304L 不銹鋼間隙腐蝕速率的影響

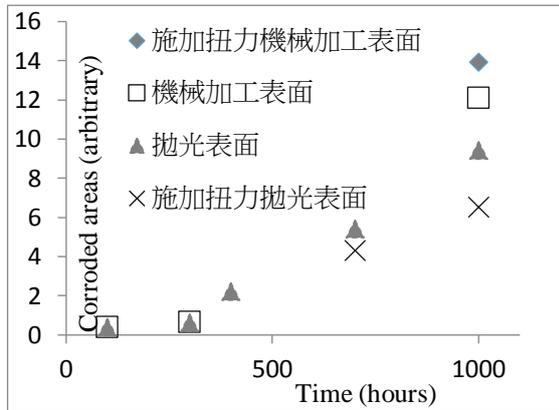


圖 6 不同條件下之受腐蝕面積比較。
Figure 6 A comparison of the corroded areas of the specimens with different surface conditions as a function of time.

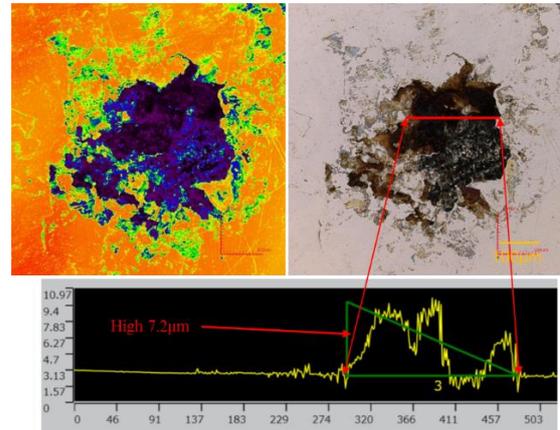


圖 7 以雷射共軛聚焦顯微鏡量測表面氧化物。
Figure 7 Confocal laser microscopic examination results of surface oxides.

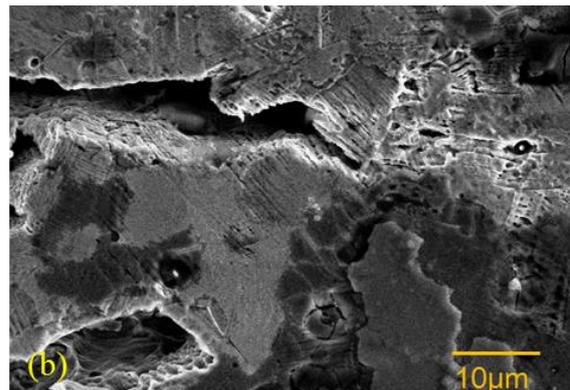
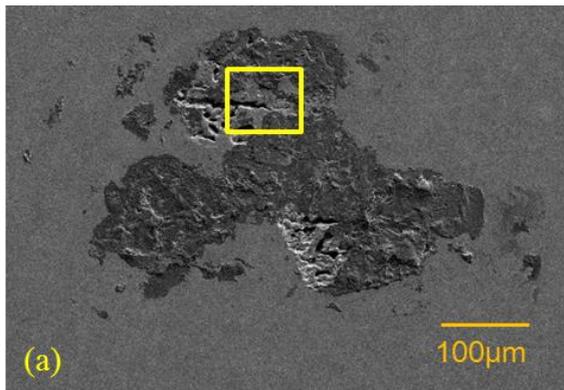
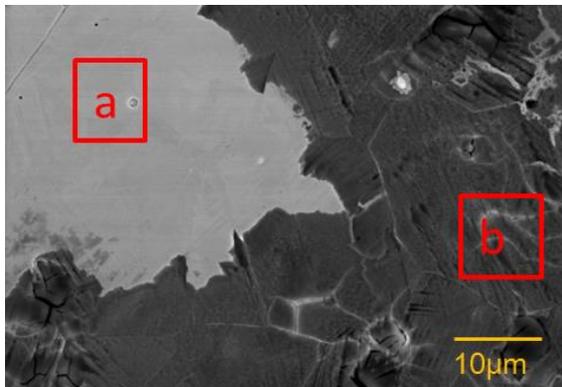


圖 8 經 400 小時恆溫恆濕環境後之間隙腐蝕試片:(a)氧化物與間隙生成,及圖(b)為圖(a)選框處放大。
Figure 8 SEM micrographs of polished specimen after crevice corrosion test for 400 hrs, revealing (a) oxide products and crack; (b) the enlargement of the boxed area in Fig. (a).



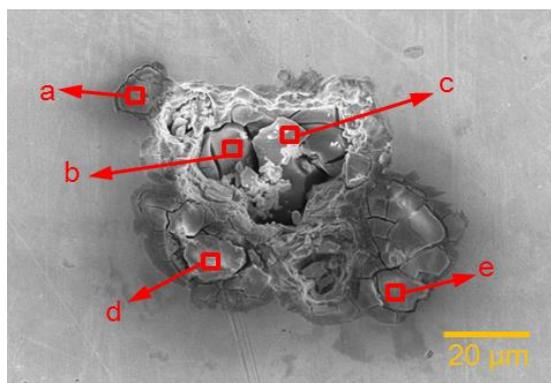
wt%	Si	Cr	Fe	Ni	Mn	Cl	Other
a	0.48	18.7	70.1	9.1	1.6		0.02
b	0.68	23.7	65.2	8.4	1.7	0.28	0.04

圖 9 經 1000 小時恆溫恆濕環境後之間隙腐蝕試片表面氧化物之 EDS 分析,其中鉻含量較母材增加。
Figure 9 EDS analysis of the oxide product on the specimen after crevice corrosion test for 1000 hrs revealing a higher Cr content than the matrix.

在上述的反應中，所產生的氫離子使酸性增加，並且所生成的硫代硫酸根繼續與氫離子反應生成硫。腐蝕中較深之凹孔處為與酸反應後，由於稀釋作用及溶解物的化合作用而再次形成鈍化表面^[7]，如圖 10 中的 b 和 c 二點，在 EDS 的分析結果顯示，該 2 點為氧化物較少而金屬含量較高的區域。

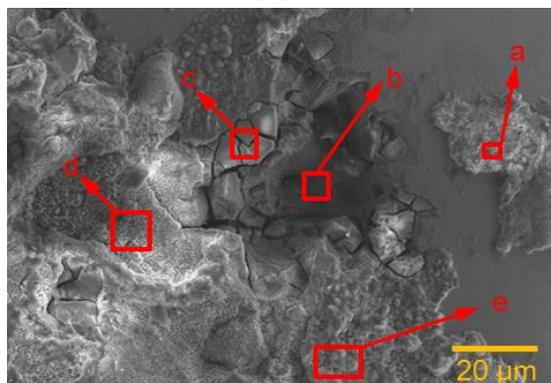
進一步對耦合墊片下，蝕孔附近周圍的腐蝕區域分析，以 EDS 分析其結果如圖 11 所示，圖 11 之 a、b 及 e 三處仍有硫化物殘留。圖中之 b 及 c 二點為鉻含量較高處，推測正在形成準穩定或穩定的腐蝕坑^[7,8]，但 b 點之凹洞處氧化物已剝離，產生金屬表面並還有少量硫化物殘留，而凹

洞最低下處之 c 點表面則再次生成氧化鉻鈍化保護層，a、d、e 三點則主要為金屬離子經水解後的氧化產物附著於表面。推測此處的腐蝕機制類似於孔蝕的起始機制，過程中 MnS 之溶解使酸性增加，破壞 MnS 與母材界面之鈍化層^[7,8]，於 MnS 周邊則形成較深之蝕孔，但隨者蝕孔的擴大與孔溝的深入，產生稀釋的作用及溶解物的化合作用，促使蝕孔的較深的孔溝處會再次鈍化^[7]。而蝕孔周邊的表面，因在間隙的環境中，金屬陽離子與氯離子反應，形成氧基羥基氯化物，並且腐蝕面積可能係因鹽與硫的共同作用而擴大，但隨者氯化物於表面覆蓋面積的擴大，則不易偵測到硫化物如圖 9 所示之成分，僅可能為氧基羥基氯化物。



wt%	O	S	Cl	Fe	Cr	Mn	Ni
a	46.7	1.73	0.66	8.4	37		2.11
b	10.9			17.47	71.5		
c				67.8	28.1	4.1	
d	57.5	2.66	2.38	2.02	30.3		1.3
e	50.8	2.29	0.67	1.99	38.2		0.97

圖 10 耦合墊片下之腐蝕孔之 EDS 分析結果。
Figure 10 EDS analysis results of the corrosion pit beneath the crevice former.



wt%	O	S	Cl	Fe	Cr	Mn	Ni
a	15.8	0.53	1.99	50	18.5	1.6	10.6
b		0.22	0.54	61.3	27.5	2.4	7.4
c	22.3		3.57	17.5	45.5	1.9	5.2
d	20.5		4.54	65.9	3.6		5.3
e	15.3	0.43	4.42	64	9.6	0.6	5.4

圖 11 耦合墊片下之大面積間隙腐蝕表面與蝕孔之 EDS 分析。
Figure 11 EDS analysis results of the large corrosion area and corrosion pit beneath the crevice former.

4. 結論

隨腐蝕時間的增加，腐蝕面積增加，試片重量損失增加。在機械加工表面與拋光表面的比較上，300 小時之腐蝕初期，有相同之趨勢與近似之腐蝕面積。但隨腐蝕時間的增加，機械加工表面出現較嚴重之現象。對於拋光表面，施加扭力可有效的降低腐蝕面積，而機械加工表面，因粗糙表面存在有間隙差距及微間隙，使局部區域的 pH 值改變及使局部鈍化層的失效，而未有改善的現象。在 SEM 的觀察上，隨腐蝕時間的增加，因氧化物的生成，使表面的蝕孔未能擴大。以 EDS 分析母材和氧化產物的結果顯示，氧化膜較母材有較多的鉻，推測氧化膜的生成消耗了一部分母材的鉻，而鉻將有助於生成鈍化的表面。由重量變化來看，腐蝕速率自 700 小時後也較緩慢。推測此處的腐蝕起始機制類似於孔蝕的起始機制，過程中 MnS 之溶解使酸性增加，破壞 MnS 與母材界面之鈍化層，於 MnS 周邊則形成較深之蝕孔，隨者蝕孔的擴大與孔溝的深入，較深的孔溝處會再次鈍化，而蝕孔周圍的表面因在耦接墊片覆蓋間隙下，腐蝕面積因硫化物與鹽溶解後擴大，氧化產物的表面並存有氯與微量的硫。

參考文獻

- [1] P. Marcus, in: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 3rd Ed., (CRC Press, New York & London, 2012) pp.188, 462, 472.
- [2] “Electrochemical Behavior of Solvent-free Epoxy Coating during Erosion in Simulated Flowing Sea Water”, D. X. Chen, X. Q. Wu, and E.-H. Han, J. Chin. Soc. Corr. Pro., 34 (2014) p.295.
- [3] F. Y. Ma, “Corrosive Effects of Chlorides on Metals”, Pitting Corrosion, Nasr Bensalah (Ed.), Retrieved from <http://www.intechopen.com/books/pittingcorrosion/corrosive-effects-of-chlorides-on-metals3>.
- [4] C. Moosbrugger (Ed.) in: ASM Metals Handbook, Vol.13, (ASM International, Ohio, 2002) p.685.
- [5] ASTM Method G78: Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments, 2001.
- [6] “Pitting Corrosion Mechanism of Type 304 Stainless Steel under a Droplet of Chloride Solutions”, Y. Tsutsumi, A. Nishikata, and T. Tsuru, Corros. Sci., 49 (2007) p.1394.
- [7] “Pit Initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions”, A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, J. Electrochem. Soc., 160 (2013) C511.
- [8] “Microelectrochemical Measurements of Dissolution of MnS Inclusions and Morphological Observation of Metastable and Stable Pitting on Stainless Steel”, I. Muto, Y. Izumiyama, and N. Hara, J. Electrochem. Soc., 154(2007) C439.