



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程

Journal of Chinese Corrosion Engineering

Volume 30, No. 3, September 2016

Pages 10-18

ISSN 1037-6376

DOI: 10.6376/JCCE.201609_30(3).0002

Copyright © 2016, Anticorr. Org. Tw

All rights reserved.

Printed in Taiwan

10.6376/JCCE.201609_30(3).0002

不同鈍化處理對 201 不銹鋼腐蝕行為之影響研究 Corrosion Performance of 201 Stainless Steel with Different Passivation Treatments

李俊毅¹、潘思蓉²、蔡文達*¹、張克勤³

Jun-Yi Li¹, Szu-Jung Pan², Wen-Ta Tsai*¹, Ker-Chin Chang³

中文摘要

本研究利用含硝酸的水溶液對高錳含量之 201 沃斯田系不銹鋼施以鈍化處理，探討不同鈍化處理條件與不銹鋼腐蝕行為的關係，並與 304 不銹鋼加以比較。鈍化處理分為化學鈍化及電化學鈍化兩種方式，部分鈍化液中含有 0.1 M Na₂MoO₄。鈍化膜在 0.1 M HCl 水溶液中的耐蝕性質以動電位循環極化法及開路電位衰退法加以評估，並搭配 XPS 表面成分分析，以釐清不同鈍化溶液及條件對鈍化膜之化學組成的影響。實驗結果顯示，在 30 % HNO₃ 鈍化溶液中，化學鈍化時間的增加，及外加電位的提升，皆有助於鈍化膜耐蝕能力的改善。而在鈍化溶液中添加 0.1 M Na₂MoO₄，則會降低 201 不銹鋼鈍化膜的穩定性。XPS 分析結果顯示化學鈍化比電化學鈍化可獲得較高含量的 Cr₂O₃ 於鈍化膜中，並具較優的耐蝕性。

關鍵詞：鈍化；高錳不銹鋼；鉬酸鈉；電位衰退法。

Abstract

Passivation and corrosion behavior of high-manganese-containing 201 stainless steel (SS) with different passivation treatments, in comparison with that of 304 SS, were studied. Both chemical passivation and electrochemical passivation were employed, while the passivation solution was HNO₃ solution containing Na₂MoO₄. The corrosion performances of the passive films were evaluated by conducting cyclic potentiodynamic

收到日期：2017 年 11 月 26 日

修訂日期：2018 年 4 月 3 日

接受日期：2018 年 7 月 30 日

¹ 國立成功大學材料科學與工程學系

¹ Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University

² 國立成功大學水工試驗所海洋能科技研究中心

² Ocean Energy Research Center, Tainan Hydraulics Laboratory, National Cheng Kung University

³ 國立成功大學能源中心

³ Energy Research Center, National Cheng Kung University

*聯絡作者：wttsai@mail.ncku.edu.tw

polarization and potential decay analyses in 0.1 M HCl solution. The chemical compositions of the passive film formed under different process were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The experimental results showed that increasing chemical passivation time and applied potential could improve the stability of passive film. However, a less notable breakdown potential was observed if 201 SS was passivated in the electrolyte contained 0.1 M Na_2MoO_4 . Furthermore, XPS results showed that the passive film formed by chemical passivation process had a higher Cr_2O_3 content than that by electrochemical process, and gave rise to a higher protection against corrosion.

Keywords: Passivation; High-manganese stainless steel; Molybdate; Potential decay.

1. 前言

200 系列不銹鋼是利用添加錳以取代鎳形成沃斯田體結構的合金，比 300 系列沃斯田體不銹鋼具有較佳的機械強度^[1]。以 201 不銹鋼為例，其錳元素含量 5.0 ~ 7.5 wt%，而鎳含量則降低約為 3.5 ~ 5.5 wt%。為了維持沃斯田體相的穩定，201 不銹鋼的鉻元素含量通常會較 304 不銹鋼少 2 ~ 4 wt%^[2]。因為合金元素的差異，使得 201 高錳不銹鋼的耐蝕能力通常不如 304 不銹鋼。但是較低的鎳和鉻含量，使 201 不銹鋼比 304 不銹鋼的製造成本為低。

不銹鋼於使用時因為易於表面形成含有 Cr_2O_3 的鈍化膜，因此其抗蝕能力優於碳鋼。但是在使用環境中自然生成的鈍化膜因為化學組成或組織結構不夠完善，在較嚴苛的環境中，其抗蝕性質仍有不足。為了改善鈍化膜保護性，以人為的方式生成更具有保護性的鈍化膜，是不銹鋼材料常見的表面處理工藝。對於不銹鋼而言，其鈍化處理的製程技術較為成熟，例如 ASTM A967 即針對不同規格的不銹鋼陳述幾種不同的鈍化處理方法^[3]，包括採用硝酸或檸檬酸水溶液作為鈍化處理的介質。這些方法基本上不需要外加電源，在此歸類為化學鈍化法，以別於利用外加電源輔助的電化學鈍化法。不論是化學或電化學鈍化處理，其原理皆是將不銹鋼極化至較高的電位，使其表面可以生成穩定的鈍化膜，達到抗蝕的效果。

在 ASTM A967 規範中 Nitric 4 製程採用溫度

為 50 ~ 55 °C，濃度為 45 ~ 55 vol% 的硝酸水溶液作為化學鈍化的介質，鈍化時間 30 分鐘。從節能的角度以及促進鈍化的效果，新形式之室溫硝酸鈍化製程應該有開發研究的價值。另外，鉬酸鈉是一種常見的氧化型腐蝕抑制劑^[4]，鉬元素對於增進不銹鋼孔蝕抵抗能力的作用已是習知^[5-6]，在鈍化溶液中添加鉬酸鈉對於不銹鋼鈍化膜生成以及其抗蝕能性質的影響，也是有趣的課題。有關 304 不銹鋼的鈍化處理相關文獻尚稱豐富^[7]，但是對於錳含量高的 201 不銹鋼而言，其鈍化處理製程及鈍化膜耐蝕性質評估的資料則較為罕見。因此，在本研究中乃以硝酸水溶液做鈍化劑，探討溫度及鉬酸鈉的添加對於 201 不銹鋼的化學鈍化以及電化學鈍化處理的影響；而鈍化膜在 HCl 水溶液中的耐蝕性質則以電位衰退、極化曲線量測加以評估，並以 304 不銹鋼作對應比較。

2. 實驗方法

2.1 材料

本研究所採用的 201 及 304 沃斯田體不銹鋼，利用輝光放電光譜(Glow discharge spectroscopy, GDS)分析其化學成分，結果如表 1 所示。在進行後續試驗之前，先將此兩種不銹鋼在 1050 °C 加熱 0.5 小時施以固溶熱處理，然後以水淬冷卻。接著將不銹鋼切割至 1 × 1 × 0.5 cm 的尺寸大小，將其背面以銅導線黏接並用環氧樹脂鑲埋，樹脂固化後以 SiC 砂紙由粗至細研磨到 #2000 的規格粒

表 1 201 與 304 不銹鋼之化學組成。
Table 1 Chemical compositions of 201 SS and 304 SS.

Alloy	Elements (wt. %)									
	Cr	Ni	Mn	C	Cu	Si	Mo	S	P	Fe
201 SS	14.05	1.18	9.22	0.073	1.63	0.34	0.01	0.005	0.053	Bal.
304 SS	18.37	8.13	1.07	0.036	0.02	0.46	--	0.003	0.027	Bal.

度，再用 1 μm 鑽石懸浮液拋光至鏡面，最後以乙醇及去離子水震盪清洗並烘乾待用。

2.2 鈍化方法

首先，將拋光後的不銹鋼於 30 % HNO_3 及 30 vol% $\text{HNO}_3 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ 室溫 25°C 水溶液中進行鈍化，鈍化處理分為化學及電化學兩種鈍化方法。在化學鈍化製程中，直接將不銹鋼置於鈍化溶液中浸泡 24 小時後取出，在去離子水中浸潤清洗後晾乾。部分試片另外採用 ASTM A967 的 Nitric 4 鈍化製程加以處理(45 vol% $\text{HNO}_3/50^\circ\text{C}/0.5 \text{ hr}$)，作為比較之用。在電化學鈍化製程中，採用三電極電化學系統，以拋光後的不銹鋼試片做為工作電極，鉑金片為輔助電極，飽和甘汞電極為參考電極，在上述 30 % HNO_3 及 30 vol% $\text{HNO}_3 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ 的水溶液中，將不銹鋼試片控制在 750 mV_{SCE} 的電位下，進行陽極極化處理 1 小時，隨後將試片取出清洗且晾乾。

將上述處理過得試片在 25 °C, 0.1 M HCl 水溶液中量測其開路電位的變化，時間為 20 分鐘；從電位衰退的結果評估鈍化膜的穩定性。另外，採用動電位極化方法，以 1 mV/sec 掃描速率（往正電位方向掃描），在開路電位之下 -0.6 V (-0.6 V_{OCP})至 +1.5 V_{SCE} 的電位範圍，量測經鈍化處理之試片在 25 °C, 0.1 M HCl 水溶液中的循環極化曲線；若電位未達 +1.5 V_{SCE} 但是電流密度已達到 0.5 mA/cm^2 時，則提前改變電位掃描方向。經過循環

極化試驗後，利用光學顯微鏡 (OM) 進行表面形貌觀察。另外，利用 X 射線光電子能譜儀 (XPS) 分析表面鈍化膜各元素的化學鍵結態，依照每個元素之電子軌域束縛能 (binding energy) 所對應之特徵峰，利用高斯常態分佈的方式，輸入預期的束縛能置及半高寬，即可決定可能訊號峰的位置及分布面積，藉此進一步分析試片表面上鈍化膜中不同氧化物的相對含量。

3. 結果與討論

3.1 不銹鋼裸材在 0.1 M HCl 水溶液中的腐蝕行為

201 及 304 沃斯田系不銹鋼經過固溶熱處理後，其裸材在 0.1 M HCl 水溶液中進行動電位循環極化曲線的結果，示於圖 1 (a)。201 不銹鋼之腐蝕電位 (E_{corr})及孔蝕成核電位 (E_{np})，分別為 -425 mV_{SCE} 及 205 mV_{SCE} ；304 不銹鋼 E_{corr} 及 E_{np} 值分別為 -376 mV_{SCE} 及 362 mV_{SCE} 。此結果顯示 201 不銹鋼在 0.1 M HCl 水溶液中有鈍化的行為發生，但其鈍態電位範圍較 304 不銹鋼窄。

進一步將未經鈍化的 201 及 304 不銹鋼在 0.1 M HCl 水溶液中量測其開路電位的變化，結果如圖 1 (b)所示，可以發現 201 不銹鋼之開路電位在量測起始即由 360 mV_{SCE} 驟降至 -475 mV_{SCE} 。至於 304 不銹鋼的初始開路電位約為 +0.4 V_{SCE} ，經過 370 秒之後，才陡降至 -275 mV_{SCE} 。上述結果顯示，201 及 304 不銹鋼在大氣中皆可形成鈍化膜，使

其呈現較高的電位。不過在 0.1 M HCl 水溶液中，因鈍化膜發生崩解，使得電位驟降至活性電位，而由量測起始至電位達活性電位所需的時間，稱為再活化時間 (reactivation time)。由於 304 不銹鋼具有較長的再活化時間，顯示其在大氣中自然形成的鈍化膜的穩定性高於 201 不銹鋼。

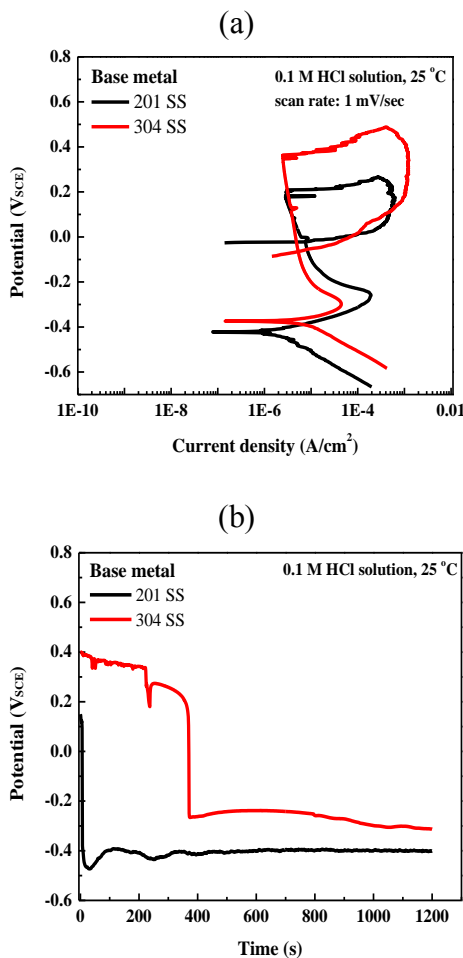


圖 1 未經鈍化之 201 及 304 不銹鋼在 0.1 M HCl 水溶液中之 (a) 循環極化曲線，及 (b) 開路電位量測結果。

Figure 1 (a) Cyclic polarization curve, and (b) open circuit potentials of bare 201 SS and 304 SS in 0.1 M HCl solution.

3.2 不銹鋼在鈍化溶液中的極化行為

為確認電化學鈍化所需施加的電位，將 201 及 304 不銹鋼於 25 °C 在 30 vol% HNO₃ 及添加 0.1 M Na₂MoO₄ 水溶液中進行動電位極化曲線量

測，結果如圖 2 所示。從極化曲線可以發現在氧化性高的 HNO₃ 水溶液中，201 不銹鋼之 E_{corr} 為 300 mV_{SCE}，遠高於其在 HCl 水溶液中的腐蝕電位 (-425 mV_{SCE})。在電位高於 450 mV_{SCE} 時，201 不銹鋼具有鈍化區，而其過鈍態 (transpassive) 電位為 970 mV_{SCE}。值得注意的是 201 不銹鋼在 1200-1450 mV_{SCE} 電位範圍發生電流密度再次下降的現象，意即在此水溶液中具有二次鈍化 (secondary passivation) 的現象。根據 Mn-H₂O 的 Pourbaix diagram^[8]，發現在酸性溶液中，隨著電位提升至約 1200 mV_{SCE} 以上時，溶液中的 Mn²⁺ 氧化至 Mn⁴⁺ 價態，並可以固態氧化物 MnO₂ 形態存在，因此使得 201 不銹鋼有二次鈍化的現象發生；而當電位提升至 1450 mV_{SCE} 以上時，Mn⁴⁺ 則繼續氧化並發生溶解，引起第二次過鈍化反應 (secondary transpassive reaction)。至於 304 不銹鋼的極化曲線與 201 不銹鋼的初始鈍化 (primary passivation) 以及過鈍化區幾乎重疊，但是在過鈍態電位之後，電流密度則無再次下降的現象，意即無二次鈍化區出現。從圖 2 可見，於 HNO₃ 水溶液中，不論是否添加 0.1 M Na₂MoO₄，201 和 304 不銹鋼的極化曲線皆無明顯變化。

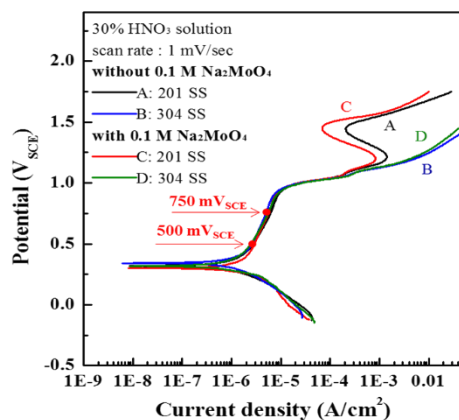


圖 2 201 及 304 不銹鋼於兩種不同鈍化溶液中之動電位極化曲線。

Figure 2 Cyclic polarization curves of bare 201 SS and 304 SS in two different passivation solutions.

3.3 化學鈍化

201 不銹鋼在 HNO_3 水溶液中進行化學鈍化後，於 0.1 M HCl 水溶液中進行動電位循環極化測試結果如圖 3 (a)所示。首先可以發現，經化學鈍化後，整體電流密度較裸材為低，在高電位時鈍化膜發生崩潰的現象，此崩潰電位(breakdown potential, E_{bp})遠比裸材的 E_{np} 為高，顯示化學鈍化處理可以產生穩定且具有保護性的鈍化膜，但是在 25 °C 之 30 % HNO_3 水溶液中進行 24 小時鈍化處理所生成的鈍化膜之崩潰電位 (523 mV_{SCE}) 高於利用 Nitric 4 製程(45 vol% HNO_3 /50 °C/0.5 hr)所形成之鈍化膜的崩潰電位 (356 mV_{SCE})，顯見本研究所開發的製程 (前者) 優於 Nitric 4 鈍化方法。從圖 3 (a)中亦可發現在電位逆向掃描時，呈現明顯的遲滯曲線，此乃因為此時鈍化膜已經崩潰，暴露在 HCl 水溶液的不銹鋼在此高電位下發生嚴重的溶解現象 (呈現很高、穩定的陽極電流密度，以及非常寬廣的遲滯區域面積)，同時因為電位高於 E_{np} ，會伴隨孔蝕的發生。直到電位降低至 E_{pp} 以下時，201 不銹鋼表面可以再鈍化，同時孔蝕亦受到抑制不再繼續成長，因此電流密度會大幅降低。經過上述兩種不同化學鈍化製程處理的 201 不銹鋼，其 E_{pp} 值幾乎相同 (-59 mV_{SCE})，此乃因為鈍化膜一旦崩潰其遲滯曲線皆反應基材 (而非鈍化膜) 的電化學特性，所以兩種試片具有相同的特性電位 (即 E_{pp} 值)。

另外，根據電位衰退的訊息，可以比較經不同方式產生的鈍化膜之穩定性 圖 3 (b)即比較 201 不銹鋼及其經不同化學鈍化處理後在 HCl 水溶液中的開路變化情形，分別以 25 °C/30 % HNO_3 /24 小時和 50 °C/45 % HNO_3 /0.5 小時的處理所得的鈍化膜皆無顯著電位衰退的情形，顯示其穩定性良好。與裸材比較，化學鈍化處理顯然可以提供良

好的耐蝕性質。此外，前者所得鈍化膜有較高的開路電位，預期在較高氧化條件水溶液中，有更優異的防蝕效果。

於 30 % HNO_3 水溶液中添加 0.1 M Na_2MoO_4 對於化學鈍化效果的影響，可從比較極化曲線來加以評估。圖 4 顯示 Na_2MoO_4 添加會降低鈍化膜的崩潰電位，顯然沒有達到增進鈍化膜穩定性的效果。

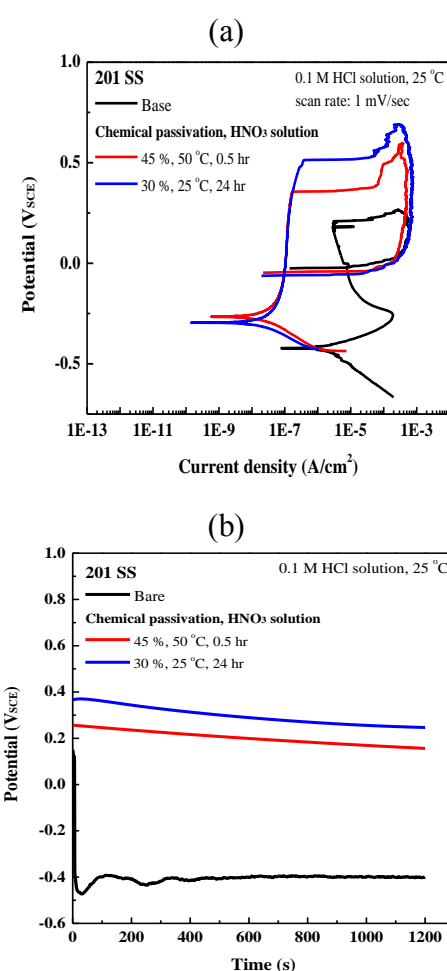


圖 3 201 不銹鋼於 HNO_3 水溶液中經不同化學鈍化處理條件後，在 0.1 M HCl 水溶液中之(a)循環極化曲線，(b) 電位衰退曲線。

Figure 3 (a) Cyclic polarization curves, and (b) potential decay curves of 201 SS in 0.1 M HCl solution after chemical passivation treatment in two different passivation processes in HNO_3 solutions.

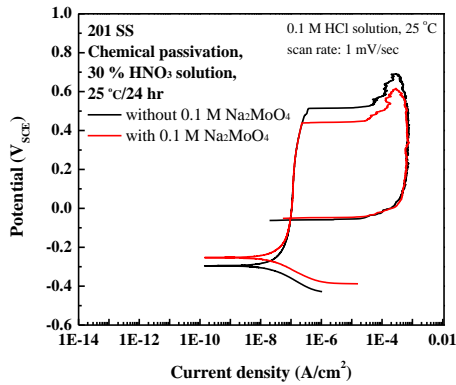


圖 4 添加 0.1 M Na_2MoO_4 ，對於 201 不銹鋼於 30% HNO_3 鈍化液中所生成之鈍化膜在 0.1 M HCl 水溶液中的循環極化曲線的影響。

Figure 4 Cyclic polarization curves in 0.1 M HCl solution of 210 SS chemically-passivated in 30% HNO_3 solution with and without 0.1 M Na_2MoO_4 addition.

3.4 電化學鈍化

根據上述圖 2 的極化曲線，選擇鈍化區的電位對 201 不銹鋼施行電化學鈍化處理。圖 5 顯示 201 不銹鋼裸材以及其在 30 vol% HNO_3 + 0.1 M Na_2MoO_4 水溶液中分別施行化學和電化學鈍化處理後，於 0.1 M HCl 水溶液中的極化曲線。從圖中可見在 750 mV_{SCE} 的電位經過 1 小時電化學處理後，雖然鈍化膜崩潰電位明顯高於裸材，且鈍化電流密度比未經鈍化處理的 201 不銹鋼低約 1 個數量級，但是與經過化學鈍化處理者比較，後者的鈍化電流密度更低（約 $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ ），且鈍化膜崩潰電位更高。在未添加 Na_2MoO_4 的 30 vol% HNO_3 水溶液中處理後的結果相似，此結果顯示化學鈍化優於電化學鈍化。

304 不銹鋼經過化學或電化學鈍化處理後，其鈍化膜崩潰電位也可大幅提昇，其幅度幾乎相同。比較 201 和 304 不銹鋼在相同條件下施行不同鈍化處理，發現 304 不銹鋼的鈍化膜具有較高的穩定性。圖 6 比較兩種不銹鋼在 30 vol% HNO_3 + 0.1 M Na_2MoO_4 鈍化液中，以化學及電化學（+750 mV_{SCE}/1 h）鈍化膜在 0.1 M HCl 水溶液中

的極化曲線，304 不銹鋼鈍化膜的崩潰電位明顯高於 201 不銹鋼。有趣的是前者在電位高於崩潰電位之後，電流密度呈現緩昇的現象，可能是鈍化膜以漸進的過程發生退化，與 201 不銹鋼引起電流密度驟昇的現象不同。

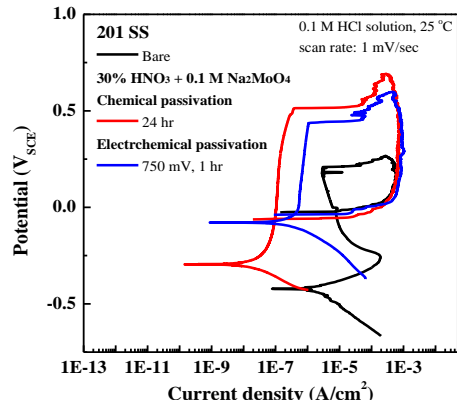


圖 5 201 不銹鋼於 30% HNO_3 + 0.1 M Na_2MoO_4 水溶液中經化學及在 750 mV_{SCE} 電化學鈍化處理後，在 0.1 M HCl 水溶液中之循環極化曲線。

Figure 5 Cyclic polarization curve of 201 SS in 0.1 M HCl solution after chemical and electrochemical passivation at 750 mV_{SCE}, respectively, in 30% HNO_3 + 0.1 M Na_2MoO_4 solution.

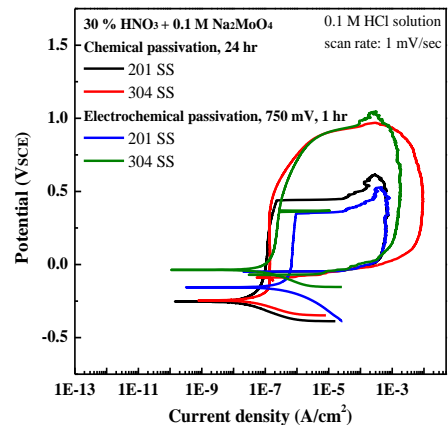


圖 6 201 及 304 不銹鋼於 30% HNO_3 + 0.1 M Na_2MoO_4 水溶液中經化學及在 750 mV_{SCE} 電化學鈍化處理後，在 0.1 M HCl 水溶液中的循環極化曲線。

Figure 6 Cyclic polarization curves of 201 SS and 304 SS in 0.1 M HCl solution, after chemical and electrochemical passivation at 750 mV_{SCE}, respectively, in 30% HNO_3 + 0.1 M Na_2MoO_4 solution.

3.5 鈍化膜 XPS 分析

上述結果顯示，不銹鋼種類以及鈍化條件不同，其極化曲線以及電位衰退量測結果會有顯著的不同，其差別可能與鈍化膜的化學組成有關。利用 XPS 分析不同材料在不同鈍化處理後，其鈍化膜表面的化學組成 圖 7 即為 201 不銹鋼於 30% HNO₃ + 0.1 M Na₂MoO₄ 水溶液中個別經(a)化學及(b) 750 mV_{SCE} 電化學鈍化處理後，其表面鈍化膜之 Fe2p_{3/2} 軌域之 X 射線光電子能譜分析結果。

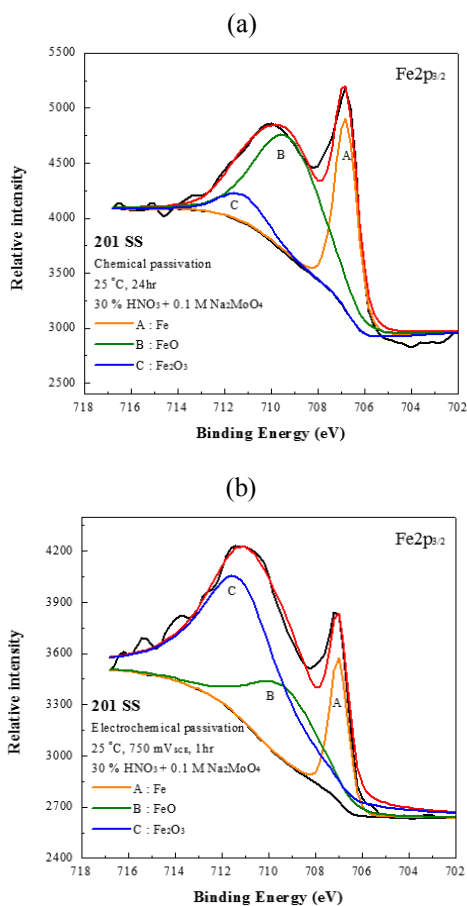


圖 7 201 不銹鋼於 30% HNO₃ + 0.1 M Na₂MoO₄ 水溶液中個別經(a)化學及(b) 750 mV_{SCE} 電化學鈍化處理後，表面鈍化膜之 Fe2p_{3/2} 軌域之 X 射線光電子能譜分析結果。

Figure 7 XPS spectrum for Fe2p_{3/2} electron in the passive film on 201 SS surface after (a) chemical, and (b) electrochemical passivation at 750 mV_{SCE}, both in 30% HNO₃ + 0.1 M Na₂MoO₄ solution.

圖中黑色曲線為實際能譜的強度相對於電子束縛能的變化曲線；紅色曲線為經過迴歸分析的能譜，將其分解後可得 A（橘色）、B（橘色）與 C（綠色）曲線，分別代表 Fe 元素三種不同的氧化態 (oxidation state)。此結果顯示鈍化膜含有氧化鐵，此氧化鐵又可分為 FeO 和 Fe₂O₃ 兩種型態。從其相對的特性峰強度及面積，可以估計各個氧化態物質相對的含量。至於鉻元素經過鈍化處理後其化合物可分為 Cr₂O₃ 和 Cr(OH)₃ 兩種。將 Fe 及 Cr 兩種元素分別經過化學及電化學鈍化處理後所轉化生成之鈍化膜中不同氧化態的能譜強度，計算各種化合物的相對含量，其結果示於圖 8。

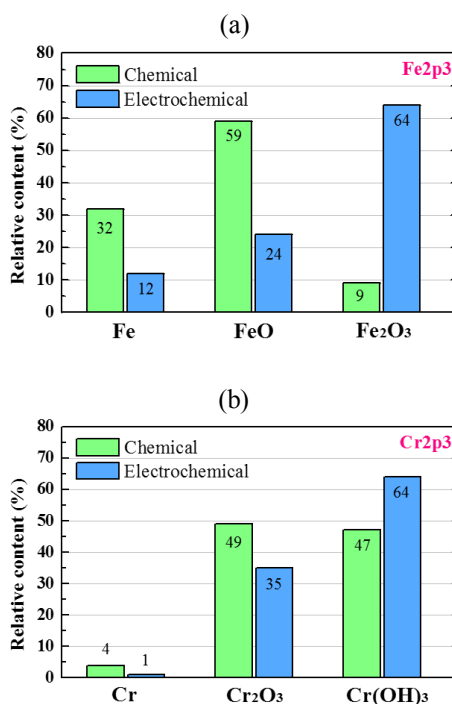


圖 8 201 不銹鋼於 30% HNO₃ + 0.1 M Na₂MoO₄ 水溶液中個別經化學及 750 mV_{SCE} 電化學鈍化處理後，表面鈍化膜之(a) Fe2p_{3/2} 及(b) Cr2p_{3/2} 軌域之 X 射線光電子能譜分析結果。

Figure 8 (a) Fe2p_{3/2} and (b) Cr2p_{3/2} XPS spectra of the passive films on 201 SS surface after chemical and electrochemical passivation at 750 mV_{SCE}, respectively, in 30% HNO₃ + 0.1 M Na₂MoO₄ solution.

從圖 8(a)可見化學鈍化所產生的鈍化膜中 FeO 的含量高於 Fe₂O₃，電化學鈍化的結果則反之。至於經過氧化後之鉻元素，經化學鈍化後 Cr₂O₃ 的含量比 Cr(OH)₃ 為多，經電化學鈍化處理者，Cr(OH)₃ 的含量則比較高。因為 Cr₂O₃ 的生成是不銹鋼具有高耐蝕性的主因，化學鈍化比電化學鈍化的效果為佳，其鈍化膜中 Cr₂O₃ 相對含量較高是主要因素之一。

根據 XPS 能譜圖以及上述各種元素(包括：Fe、Cr、Ni 和 Mn 等)之氧化物相對含量的分析方法，將 201 及 304 不銹鋼分別以化學鈍化和電化學鈍化(750 mV_{SCE})所得鈍化膜的組成綜合示於圖 9。從圖中可見經化學鈍化之 201 及 304 不銹鋼其鈍化膜的組成不同，201 不銹鋼的鈍化膜含有氧化錳(Mn Oxide)而 304 不銹鋼則含有氧化鎳(Ni oxide)；另外前者氧化鉻(包括 Cr(OH)₃)的含量低於後者。經過電化學處理後之鈍化膜組成

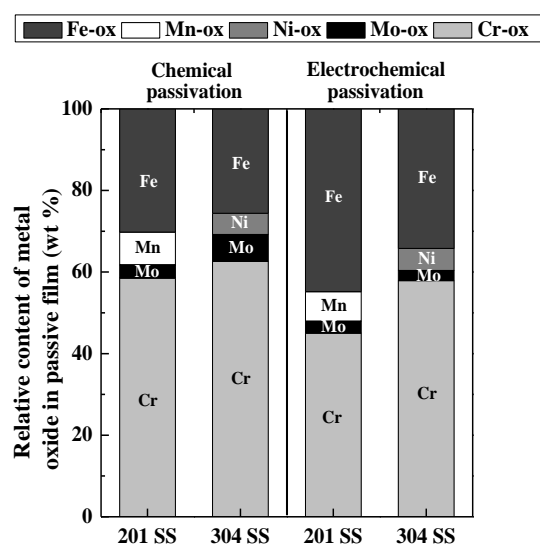


圖 9 201 及 304 不銹鋼於 30% HNO₃+0.1 M Na₂MoO₄ 水溶液中經化學及電化學鈍化處理後，各金屬氧化物於表面鈍化膜中之相對比例。

Figure 9 Relative contents of metal oxides in the passive films on 201 SS and 304 SS surfaces after respective chemical and electrochemical passivation treatments in 30% HNO₃ + 0.1 M Na₂MoO₄ solution.

與化學鈍化處理相似，不過氧化鐵的含量增加而氧化鉻的含量減少。在圖 9 中亦可見鈍化膜中含有 Mo 的氧化物，主要是來自鈍化液中添加 Na₂MoO₄ 的緣故。

從 XPS 分析結果可知不銹鋼基材的化學成分及鈍化方法和條件不同，對於鈍化膜的化學組成與結構(如圖 7-9)以及其在 HCl 水溶液中的穩定性與耐蝕性質(如圖 3-6)皆有顯著的影響。

4. 結論

- 根據在 0.1 M HCl 水溶液中所量測的極化曲線以及電位衰退數據，可以獲得以下結果：
 - 化學鈍化優於電化學鈍化製程，前者所生成之鈍化膜之崩潰電位高於後者，
 - Na₂MoO₄ 添加於鈍化液中沒有增進鈍化膜的耐蝕效果，
 - 經過鈍化後，304 不銹鋼比 201 不銹鋼有更穩定及保護性的鈍化膜生成。
- XPS 分析結果顯示，不論是化學或電化學鈍化，201 不銹鋼的鈍化膜含有氧化錳，而 304 不銹鋼則含有氧化鎳；前者氧化鉻的含量低於後者。在相同的鈍化液中，化學鈍化膜中氧化鉻的含量比電化學鈍化膜高。如果鈍化液中含有 Na₂MoO₄ 則鈍化膜中會含有氧化鉬。
- 利用本研究所開發的化學鈍化製程(25°C/30 vol% HNO₃ 水溶液/24 小時)可以在 201 不銹鋼上生成具有較高崩潰電位及穩定性的鈍化膜，效果比傳統的 Nitric 4 鈍化製程為佳。

致謝

本研究承蒙成功大學能源研究中心以及經濟部能源局的支持，謹此致謝！

參考文獻

- [1] "Evaluation of the Corrosion and Mechanical

- Properties of a Range of Experimental Cr-Mn Stainless Steels”, M. Kemp, A. van Bennekom, and F.P.A. Robinson, *Materials Science and Engineering*, A199 (1995) pp. 183-194.
- [2] “AL 201HPTM (UNS S20100) Alloy: a High-Performance, Lower-nickel Alternative to 300 Series Alloys”, David S. Bergstrom and Cheryl A. Botti, *Stainless Steel World*, P5119 (2005) p. 3.
- [3] ASTM A967: Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts, 2013, pp. 1-7.
- [4] “The Corrosion Inhibition of Metals by Molybdate Part I. Mild Steel”, M. A. Stranick, *Corrosion*, 40 (1984) pp. 296-302.
- [5] “Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels-combining Effects of Mn and Mo Additions”, A. Pardo, M.C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, and R. Arrabal, *Corrosion Science*, 50 (2008) pp. 1796-1806.
- [6] “Role of Alloyed Molybdenum in Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Neutral Halide Solutions”, K. Sugimoto and Y. Sawada, *Corrosion*, 32 (1976) pp. 347-352.
- [7] “Corrosion Assessment of Nitric Acid Grade Austenitic Stainless Steels”, S. Ningshen, UK. Mudali, G. Amarendra, and B. Raj, *Corrosion Science*, 51 (2009) pp. 322-329.
- [8] Marcel Pourbaix, in: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd Edition (NACE Cebelcor, Texas, USA, 1974) pp. 256-306.