



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201612_30(4).0001

304L 不銹鋼於含鹽間隙內的穿晶應力腐蝕現象 Study of Trans-granular Stress Corrosion Cracking of 304L Stainless Steel under Saline Crevice Environment

蔡坤釗

Kun-Chao Tsai

中文摘要

本研究旨在探討 SS 304L 不銹鋼間隙腐蝕環境下，對後續發生應力腐蝕之影響，以作為壽限評估之基礎參數。本研究於 SS 304L 不銹鋼試片表面均勻噴上海鹽溶液並以扭力起子鎖上鐵氟龍耦接墊片，放置於溫度45°C 及相對溼度45%的環境溫濕度控制箱中。

研究結果顯示，試片於耦接墊片覆蓋處較未覆蓋處有較大的腐蝕面積，且試片表面於耦接墊片之外加壓應力下，粗糙表面腐蝕達1000 小時及光滑表面腐蝕達2100 小時後，試片表面出現穿晶應力腐蝕裂縫。從剖面金相觀察裂縫發現，細小的二次裂縫在材料內以不規則的鋸齒狀成長，裂縫分岔而無特定的裂縫成長方向，本文旨在探討腐蝕機制。

關鍵詞：304L；間隙腐蝕；穿晶應力腐蝕。

Abstract

This work was to study the corrosion behavior of 304L stainless steel in crevice environment with the deposition of sea salt. Poly-tetra fluoroethylene (PTFE) was used as a crevice former by a torque applied on the SS 304L surface. The assembled test devices were kept at the ambient temperature of 45 °C with a relative humidity of 45%.

The results show that the corrosion is more severe for the area with crevice former than the open area without crevice former. In addition, trans-granular stress corrosion cracking was found in the severe corrosion area, where the specimen of rough surface was kept in test environment for 1000 hours and the specimen of polished surface for 2100 hours test. The cross-section metallographic images show secondary micro-cracks, of which reveal multiple directions and branches, develops inside materials with zigzag shapes. Also, the corrosion mechanism is discussed in this study.

Keywords: 304L; Crevice corrosion; Trans-granular stress corrosion cracking.

收到日期：2018 年 4 月 19 日

修訂日期：2018 年 10 月 4 日

接受日期：2018 年 10 月 13 日

行政院原子能委員會核能研究所 燃材組

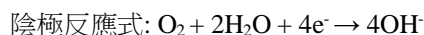
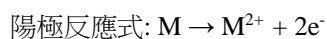
Institute of Nuclear Energy Research

*聯絡作者：tsaijohn@iner.gov.tw

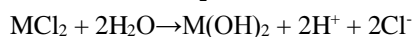
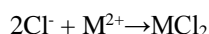
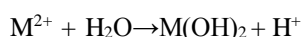
1. 前言

間隙腐蝕的機制是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)。由於間隙內的氧於消耗後無法補充，以及局部酸化，因此形成小陽極與大陰極，產生了嚴重的腐蝕結果^[1-5]，其腐蝕機制可分為氧的消耗、酸度增加、酸度增加後所造成鈍化保護層的破壞、以及造成間隙內局部腐蝕的擴大等階段，間隙腐蝕第1 及第2 階段反應式可簡述如下^[3]：

第I 階段



第II 階段



在不銹鋼的腐蝕中，應力腐蝕龜裂(SCC)的發生受到表面狀態和鹽含量的影響甚鉅，Turnbull 等人^[6]觀察到外加應力與表面殘留應力助長裂縫的起源，而變形量(如加工表面)則大幅影響到裂縫的發展，但內部裂縫的傳佈機制，目前則尚未有統一的機制。另外，Acharyya 等人^[7]則認為冷加工表面易產生麻田散鐵變態及殘留應力，促使 SCC 更易發生^[7-8]。而研究也顯示，表面鹽含量佔有重大的因素，在特定濕度下，必須在一定鹽含量之上才會發現SCC^[9]，Tokiwai 等人^[9]的研究顯示，在 50°C 及 70% 至 98% 的相對濕度環境下，304 不銹鋼產生 SCC 的表面氯離子量為 8 mg/m²，但若相對濕度下降至 60%，表面氯離子允許量則可增加至為 55 mg/m²。

台灣許多電廠設置地點位於濱海地區，長期受空氣中高含量氯離子之侵蝕，加上高溫高濕環境，在長達 40 幾年後的運轉經驗顯示，不銹鋼管路表面發生孔蝕及間隙腐蝕情況。並且研究顯示

，在 50 °C 的溫度下，304L 不銹鋼亦會產生應力腐蝕^[8]，因此有必要瞭解其機制，以防止管路進一步劣化。

2. 實驗方法

本研究所使用的 304L 沃斯田鐵不銹鋼材之化學成份如表 1 所示，試片加工成如圖 1 之大小。試片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(PTFE)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。實驗流程如圖 3 所示，在試片鎖上耦接墊片前，先噴以 3.5 wt% 之海鹽霧氣，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。試片上的間隙耦接墊片則以扭力扳手施加上 10 英寸磅之扭力鎖上，應力腐蝕治具與試片尺寸則如圖 2 所示^[8]，先將試片噴海鹽霧氣，之後於治具上以扭力扳手上扭力，直到試片受到約 150MPa 的拉伸力量。拉伸力量施加先以荷重元接於螺栓上測得到的扭力值，之後再以相同扭力值以極慢速度上於測試試片的螺栓上，之後則以 10 英寸磅扭力鎖上間隙耦接墊片。所有試片皆放置於溫度 45°C 及相對溼度 45% 的環境溫濕度控制箱中。

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，再以光學立體顯微鏡觀察表面形貌。進一步的試片金相則是以 Hitachi S4800 場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)進行表面分析，搭配電子背向散射繞射 (EBSD) 進行微結構分析。

表 1 材料成分。

Table 1 Chemical composition of SS 304L specimen.

Element	C	Si	Cr	Ni	Mn	S	Fe
wt%	0.017	0.45	18	9	1.54	0.029	Bal

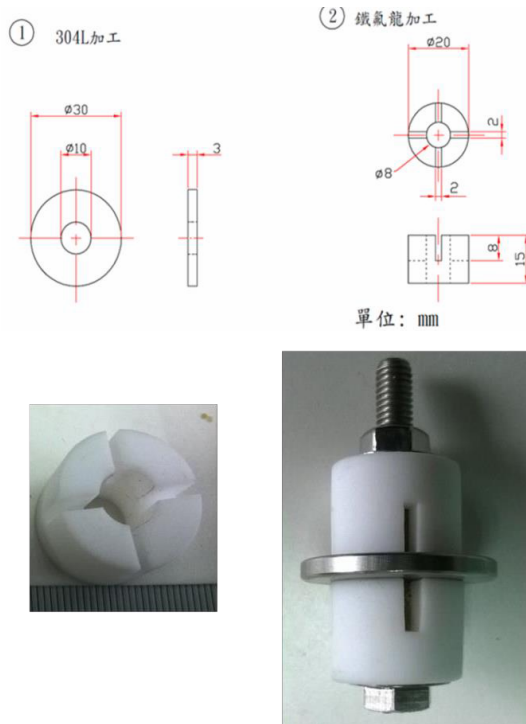


圖 1 間隙腐蝕試片與間隙形成裝置之耦接墊片。
Figure 1 The dimensions of: (1) SS 304L specimen and (2) crevice former device.

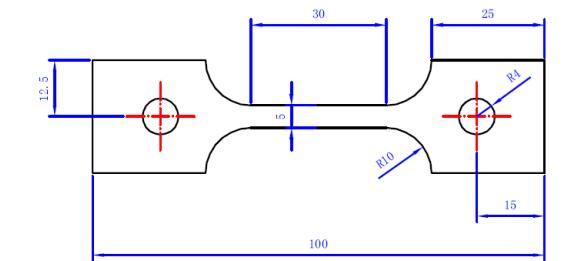


圖 2 應力腐蝕治具與試片尺寸。
Figure 2 The dimensions of SS 304L tensile test specimen and crevice former under tensile stress.

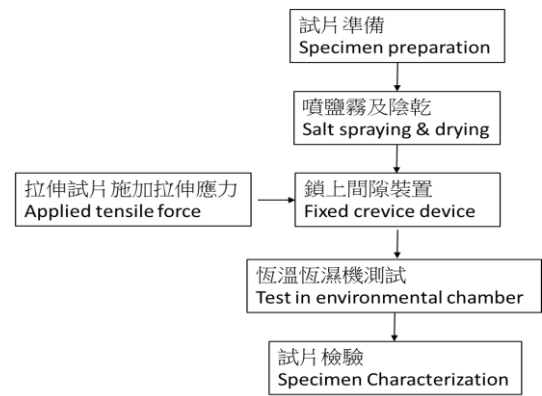


圖 3 實驗流程。
Figure 3 Flow chart of experimental setups.

3. 結果與討論

3.1 不同加工表面之影響

圖 4 為機械加工表面腐蝕後之表面應力腐蝕裂紋，在 1000 小時的環境腐蝕後，表面出現裂縫，此種裂縫亦曾在冷加工不銹鋼的表面發現 [7-8]，主要原因是因表面加工硬化層在含高密度的麻田散鐵及產生破碎晶粒情況下，表面電化學的活性更大，而更易發生 SCC [7-8]。檢驗拋光表面，則在 2100 小時的環境腐蝕時間後發現裂縫，其裂縫進一步分析如圖 5 所示，檢視圖 5(a) 實驗後試片表面之鹽殘存狀況，其中可見耦接墊片之間隙下殘存大量的鹽，因間隙耦接墊片有施加扭力，使鹽不易流失，圖 5(b) 洗去鹽後之表面則顯示耦接墊片間隙下的腐蝕情況較嚴重，而圖 5(c) 選框處放大之金相照片可看到裂縫的發生，雖然此處的裂縫數目及長度不如機械加工表面明顯，與圖 5(d) 試片剖面金相比較，則可觀察到裂縫為穿晶應力腐蝕龜裂的形態。對於此種穿晶應力腐蝕的形態，一般認為與氫原子有關，由於酸度的增加使裂縫尖端的氧化膜產生破裂，裂縫尖端吸收了氫原子，使該區域的鍵結變弱，產生該區域的脆化。另外的看法是，由於氫原子使靠近尖端區域的疊差能降低，差排不易交叉滑移(cross slip)，因此差排於尖端前方之區域堆疊(pile-up)而孕育形成裂縫 [10]。

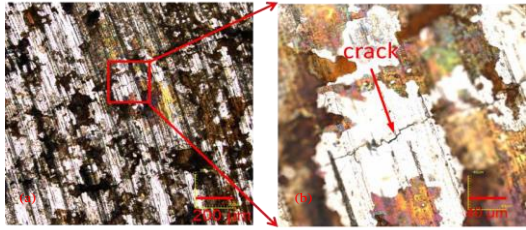


圖 4 機械加工表面腐蝕後之表面應力腐蝕裂紋：(a)裂紋與腐蝕表面 (b)選框處放大。
Figure 4 The stress corrosion cracking of specimens with as-machined surface: (a) the crack and (b) the enlargement of the boxed area in Fig. (a).

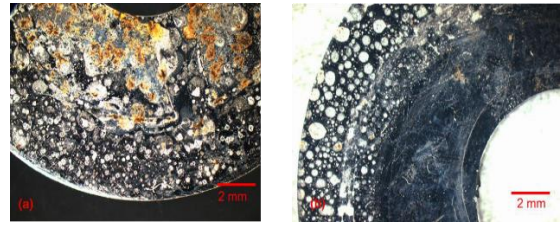


圖 6 不同鹽分佈方式之腐蝕比較：(a)鹽噴灑於整個試片、及圖(b)先鎖上鐵氟龍耦接墊片後才噴鹽。
Figure 6 The corrosion conditions of specimens: (a) the salt was sprayed before crevice former was fixed, and (b) the salt was sprayed after creviced former was fixed.

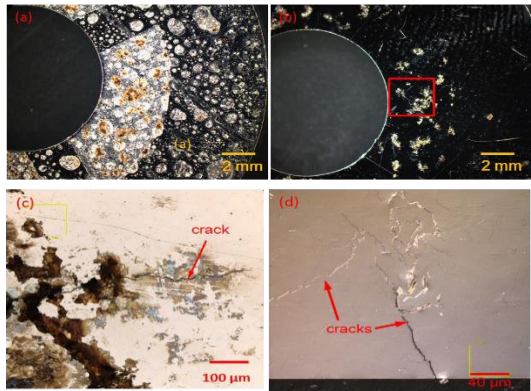


圖 5 拋光表面試片生成之穿晶應力腐蝕龜裂：(a)實驗後試片表面之鹽殘存狀況、(b)鹽洗去後之試片表面狀況 (c)圖(b)選框處放大之金相照片、和(d)試片剖面之二次裂縫。
Figure 5 The stress corrosion cracking of specimens with polished surface: (a) the specimen with salt, (b) the specimen after removing salt, (c) the enlargement of the boxed area in Fig.(b), and (d) the cross-sectional image of the crack.

3.2 鹽分佈的影響

圖 6 為不同噴鹽分佈方式之腐蝕情況比較，分別是圖 6(a)鹽噴灑於整個試片、及圖 6(b)先鎖上鐵氟龍耦接墊片後才噴鹽。由圖 6(b)的情況可知，在鎖上間隙耦接墊片後，鹽不易進入到間隙內，推測則是因平滑表面與耦接墊片有良好的密合，影響到腐蝕的發生，因此即使在溫濕度控制箱的長時間保存下，表面只有少數孔蝕的存在，並未生成 SCC。因此降低間隙內鹽含量，將可有效降低腐蝕速率。

3.3 以 EBSD 分析應變分佈

以 EBSD 檢視二次裂縫，並以 Kernel average misorientation (KAM) 分析應變分佈，其結果如圖 7 所示，所生成之裂縫為穿晶應力腐蝕龜裂，KAM 值則以不同顏色顯示，表面有較高的殘留應力，則 KAM 會呈現較偏深黃與深紅的顏色。KAM 結果顯示裂縫末端，不易觀察到殘留應力，而裂縫末端在高倍率下則存在多重的裂縫成長方向，與原來的裂縫方向不同，此處內部裂縫的成長機制，可能係應力集中效應與雙晶的交互作用所造成^[11]。

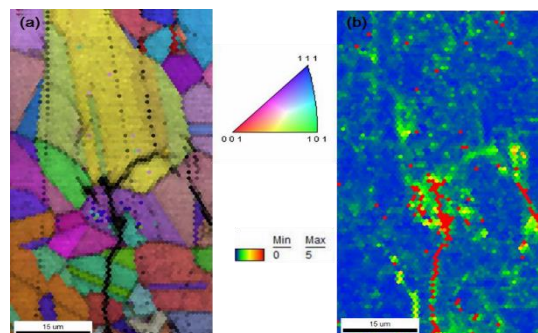


圖 7 以 EBSD 檢視裂縫：(a)反極圖(IPF map)、及圖(b)KAM 圖。
Figure 7 The crack examined by EBSD, which are: (a) IPF map, and (b) KAM map.

3.4 拉伸試片表面裂縫分析

圖 8 拉伸試片表面裂縫及裂縫之剖面金相，在較高的拉伸應力下，表面孔蝕現象反而較不明

顯，但應力腐蝕現象較明顯。此處 KAM 值如圖 9 所示，由於表面產生麻田散鐵及產生破碎晶粒情況下，表面呈現較深紅的 KAM 值顏色。並且圖 8 的裂縫周圍可觀察到許多滑移帶，推測是因氫原子的滲入，使疊差能降低，最終促成麻田散鐵變態與穿晶應力腐蝕的發生^[10]。

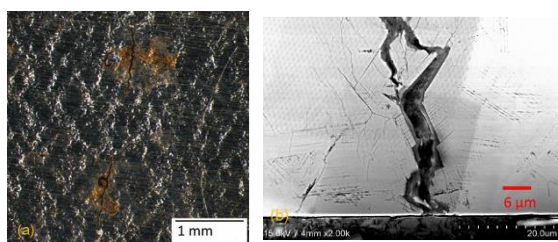


圖 8 拉伸試片表面之裂縫：(a)試片表面、及圖(b)為圖(a)之剖面金相。
Figure 8 The crack of tensile test specimen, which are: (a) specimen, and (b) the cross-sectional image of the crack.

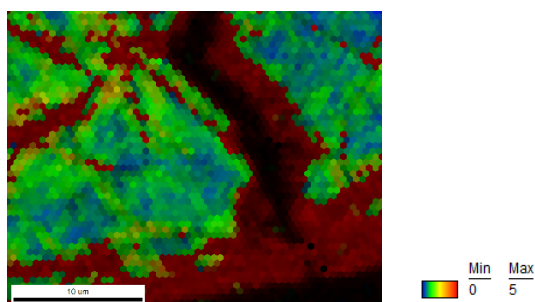


圖 9 圖 8(b)裂縫處之 KAM 圖。
Figure 9 KAM map of the crack at Figure 8(b).

4. 結論

隨腐蝕時間的增加，粗糙表面腐蝕達 1000 小時及光滑表面腐蝕達 2100 小時後，內部生成穿晶應力腐蝕的裂縫。附著鹽量對孔蝕與產生裂縫有重大的影響，在間隙內未噴鹽的情況下，孔蝕大幅降低，間隙也不易產生裂縫。

外加應力與表面殘留應力產生起始裂縫，而試片內則存在原來的裂縫方向不同，產生多重的裂縫成長方向，推測肇因於裂縫內的酸度增加，

破壞了裂縫尖端的氧化膜，裂縫前方吸收氫原子，產生低疊差能的塑變影響區。

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] “Research Progress of Crevice Corrosion and Crevice Corrosion Issues of Nuclear-grade Materials”, D. X. Chen, X. Q. Wu, E.-H. Han, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 34 (2014) p.295.
- [3] F. Y. Ma, “Corrosive Effects of Chlorides on Metals”, Pitting Corrosion, Nasr Bensalah (Ed.), Retrieved from http://cdn.intechopen.com/pdfs/33625/intech-corrosive_effects_of_chlorides_on_metals.pdf.
- [4] C. Moosbrugger (Ed.) in: ASM Metals Handbook, Vo1.13, (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] “Sensitivity of Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel to Surface Machining and Grinding Procedure”, A. Turnbull, K. Mingard, J. D. Lord, B. Roebuck, D. R. Tice, K. J. Mottershead, N. D. Fairweather, and A. K. Bradbury, Corrosion Science, 53 (2011) p.3398.
- [7] “Surface Working of 304L Stainless Steel: Impact on Microstructure, Electrochemical Behavior and SCC resistance”, S. G. Acharyya, A. Khandelwal, V. Kain, A. Kumar, and I. Samajdar, Materials Characterization, 72 (2012)

p.68.

- [8] “Microstructural Changes in AISI 304L Stainless Steel Due to Surface Machining: Effect on Its Susceptibility to Chloride Stress Corrosion Cracking”, S. Ghosh and V. Kain, *Journal of Nuclear Materials*, 403 (2010) p.62.
- [9] “The Amount of Chlorine Contamination for Prevention of Stress Corrosion Cracking in Sensitized Type 304 Stainless Steel”, M. Tokiwai, H. Kimura, and H. Kusanagi,

Corrosion Science, 25 (1985) p.837.

- [10] “A Mechanistic Study of Transgranular Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel”, S. Jani, M. Marek, R. F. Hochman, and E. I. Meletis, *Corrosion Science*, 22 (1981) p.1453.
- [11] “Hydrogen-induced Cracking at Grain and Twin Boundaries in an Fe–Mn–C Austenitic Steel”, Motomichi Koyama, Eiji Akiyama, Takahiro Sawaguchi, Dierk Raabe, and Kaneaki Tsuzaki, *Scripta Materialia*, 66(2012) p.459.