



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.201806\_32(2).0001

## 201 不銹鋼與 444 不銹鋼中介在物對孔蝕敏感性之影響 Effect of Inclusions on Pitting Corrosion Susceptibility of 201 and 444 Stainless Steels

包力<sup>1</sup>、李佳憲<sup>1</sup>、蔡文達<sup>1\*</sup>、張克勤<sup>2</sup>

Li Pao<sup>1</sup>, Chia-Hsien Li<sup>1</sup>, Wen-Ta Tsai<sup>1,\*</sup>, and Ker-Chin Chang<sup>2</sup>

### 中文摘要

本研究旨在探討 201 與 444 不銹鋼中介在物對其發生孔蝕敏感性的影響。由於合金成分上的差異，201 與 444 不銹鋼含有不同的介在物。201 不銹鋼含錳較多，其介在物主要為硫化錳及氧化物；444 不銹鋼含有鈦和鋁，其介在物則主要為氮化鈦、氧化鋁等。介在物密度的分析結果顯示，444 不銹鋼之介在物密度略高於 201 不銹鋼。在 NaCl 水溶液中量測動電位極化曲線，結果顯示 444 不銹鋼之孔蝕成核電位明顯高於 201 不銹鋼。在施加略高於孔蝕成核電位的定電位實驗，觀察孔蝕的起始位置與孔蝕的潛伏時間，結果發現 201 不銹鋼之孔蝕起始於硫化介在物上，而 444 不銹鋼則起始於氧化鋁和氮化鈦之複合介在物上。從電化學試驗結果顯示，444 不銹鋼之耐孔蝕性能優於 201 不銹鋼。

**關鍵詞：**201 不銹鋼、444 不銹鋼、孔蝕敏感性、孔蝕成核位置、介在物、介在物密度。

### Abstract

The effect of inclusions on pitting corrosion susceptibility of 201 and 444 stainless steels (SSs) were explored. Due to the difference in their chemical compositions, both SSs contains different types of inclusions. In 201 SS which had relative high manganese content, the main inclusions were manganese sulfide and oxides. In the titanium-containing 444 steels, the main inclusions are titanium nitride and aluminum oxide. The potentiodynamic polarization curves measured in NaCl aqueous solution showed that 444 SS exhibited a higher pitting nucleation potential than that of 201 SS. Potentiostatic tests at a potential slightly higher than their respective pitting

收到日期：2017 年 07 月 20 日

修訂日期：2018 年 12 月 22 日

接受日期：2019 年 05 月 20 日

<sup>1</sup> 國立成功大學材料科學及工程學系

<sup>1</sup> Department of materials science and engineering, National Cheng Kung University

<sup>2</sup> 國立成功大學能源中心

<sup>2</sup> Energy Research Center, National Cheng Kung University

\*聯絡作者：wtsai@mail.ncku.edu.tw

nucleation potentials followed by scanning electron microscopical observation were conducted. The experimental results showed that sulfide inclusions were the pitting corrosion initiation sites in 201 SS, while pitting corrosion occurred mainly around titanium nitride and/or aluminum oxide inclusions in 444 SS. The results demonstrated that 444 SS was more resistant to pitting corrosion than 201 SS.

**Keywords:** 201 Stainless Steel, 444 Stainless Steel, Pitting Corrosion Susceptibility, Pitting Nucleation Site, Inclusion.

## 1. 前言

201 不銹鋼屬於沃斯田鐵系不銹鋼，其鉻與鎳的含量都較 304 不銹鋼為低，而錳含量則較高。Pardo 等人<sup>[1]</sup>的研究顯示，在沃斯田鐵系的不銹鋼中增加錳的含量會使其腐蝕速率提升，並使孔蝕成核臨界電位與臨界溫度降低，增加其發生孔蝕的敏感性。Stewart 和 Williams<sup>[2]</sup>的研究指出，硫化錳介在物是沃斯田鐵系 304L 不銹鋼孔蝕成核位置，孔蝕敏感性與介在物之大小與分佈有密切關係。另外在 Williams 等人<sup>[3]</sup>的研究中進一步指出孔蝕發生時，硫化錳會溶解並造成局部氯離子濃度集中與酸化的自我催化反應。而硫化錳及其周圍因為鉻含量低，無法有效鈍化，也使得因硫化錳溶解而形成有利的蝕孔萌芽位置<sup>[4,5]</sup>。但是 Schmuki 等人<sup>[6]</sup>利用掃描奧傑電子光譜及影像 (Auger electron spectroscopy and microscopy, AES/SAM) 分析結果指出，鉻的缺乏並不是造成硫化錳引起孔蝕的原因，但是他們也沒有提出孔蝕萌芽的相關機理說明。Sudesh 等人<sup>[7]</sup>的研究則認為介在物溶解、鉻缺乏以及氧化物引起的內應力都可能是影響孔蝕發生的原因。至於肥粒體系不銹鋼的孔蝕敏感性與介在物關係的研究也受到重視。Nunez Moran 等人<sup>[8]</sup>的研究中顯示，在含 21% 鉻的肥粒鐵系不銹鋼中，介在物以氧化物為主，周圍環繞以氮、鈦和鈮為主的複合介在物，孔蝕主要會發生在介在物以及其周圍與基材的交界處。在 Ha 等人<sup>[9]</sup>的研究中指出，409L 肥粒鐵系不銹鋼經不同的脫碳製程會導致不同介在物的生成。

以氬/氧脫碳法 (Argon-oxygen decarburization, AOD) 煉製的 409L 不銹鋼中的介在物以氧化鈦、氧化鈣為主；而以真空脫碳法 (Vacuum-oxygen decarburization, VOD) 煉製的 409L 不銹鋼則主要含有氮化鈦介在物。其研究結果顯示利用真空脫碳法所製的 409L 不銹鋼有較佳的孔蝕抵抗性能。不過在 Hastuty 等人<sup>[10]</sup>的研究中，卻發現商用常見的 430 肥粒鐵系不銹鋼中的硫化錳是孔蝕萌芽好發位置。至於約含 2 wt% 鉬以及少量鈦與鈮元素的 444 肥粒鐵系不銹鋼孔蝕敏感性，在文獻上的資料則缺乏。在本研究中，針對錳含量較高的 201 不銹鋼與含鉬、鈦和鈮元素的 444 不銹鋼的孔蝕抵抗性能加以比較，並分別探討介在物對其發生孔蝕的影響。

## 2. 實驗方法

### 2.1 實驗材料

本研究使用商用 201 與 444 不銹鋼，其成分經輝光放電質譜儀 (GDS) 分析的結果如表 1。試片皆切割成正方形薄片，長 10 mm、寬 10 mm、厚 3 mm，並以碳化矽砂紙研磨至 2000 號粒度，再以 1 μm 鑽石拋光液進行拋光。為了方便觀察介在物與其周遭形貌，444 不銹鋼以鹽酸、甘油和硝酸 (體積比分別為 5:3:1, ASTM E407-07 No.87) 之混合蝕刻液，在室溫蝕刻 90 秒鐘，而後以去離子水清洗並吹乾。201 不銹鋼則因蝕刻過程會有孔洞生成，所以試片於拋光後不經蝕刻即進行各項分析與試驗。

## 2.2 介在物觀察與分析

經拋光或蝕刻處理後，201 與 444 不銹鋼試片藉由 SEM 觀察其表面介在物之形貌，並以 EDS 分析介在物之成分。為了分析兩種不銹鋼中介在物之密度，在 SEM 背向散射模式選取約 0.01 mm<sup>2</sup> 大小的面積，計算該面積中介在物個數。重複上述步驟，將 100 處隨機取得的介在物數目，計算其平均值。

## 2.3 電化學分析

採用 BIO-LOGIC SP-200 恆電位儀進行開路電位以及極化曲線等電化學量測。將不銹鋼切割成長 10 mm、寬 10 mm、厚 3 mm 之尺寸，其一面以銅線接觸固定後再以樹脂鑲埋，並使其僅露出 10 x 10 mm 的表面；暴露之表面以 SiC 砂紙依序研磨至 2000 號粒度，並以 1 μm 鑽石拋光液進行拋光；此一試片為後續電化學試驗的工作電極。電化學試驗輔助電極為白金片，參考電極為飽和乾汞電極。配製 NaCl 水溶液，其氯離子(Cl<sup>-</sup>)濃度為 2500 ppm，經通氮氣除氧後，在室溫下進行電化學試驗。在動電位極化曲線測試前，先進行 30 分鐘的開路電位量測；隨後將試片電位控制在開路電位以下 0.5 V 進行陰極清洗 30 分鐘，並從此電位以 1 mV/s 的速率往正電位方向掃描約至 1.5 V<sub>SCE</sub>，進行動電位極化曲線測定。另外，將部分試片電位控制略高於（約 50 mV）孔蝕萌芽電位

(pitting nucleation potential)之上，進行定電位試驗並量測電流變化，從電流變化數據來判斷孔蝕萌芽潛伏時間。隨後再以掃描式電子顯微鏡(SEM)及附屬能量散佈光譜儀(EDS)觀察試片表面及橫截面影像，並進行化學成分分析，以檢驗孔蝕萌芽位置。

## 3. 結果與討論

### 3.1 介在物種類與密度

201 與 444 不銹鋼之化學成分明顯有差異，如表 1 所示。經 SEM 與 EDS 分析顯示，201 不銹鋼之介在物主要為含有 Mg、Al、Si、Ca 和 Mn 之混合氧化物與硫化物，如圖 1 所示。從圖 1 中 EDS 元素分布的狀況，可見這些氧化物和硫化物呈現不規則的形狀，與在 304 不銹鋼中常見的混合介在物相似<sup>[1]</sup>。部分介在物還有成群聚集並呈線性排列，如圖 2 所示，這種現象常見於熱軋鋼材中<sup>[2-7]</sup>。在 444 不銹鋼方面，其介在物主要是方形的氮化鈦（圖 3），以及團聚成扁圓形狀含氧化鋁和氮化鈦的複合介在物（圖 4）；這些介在物常見於含 Ti 與 Nb 的肥粒體系不銹鋼中<sup>[8]</sup>。微觀影像顯示，介在物在晶粒中以及晶界上均勻分布，並無特定析出的位置。從放大倍率約 400 倍的 SEM 影像計算介在物的密度，結果顯示，201 不銹鋼中介在物每平方厘米平均密度約有 420 個；而 444 不銹鋼則約 510 個/mm<sup>2</sup>。

表 1 201 不銹鋼與 444 不銹鋼之化學組成（單位：wt%）。

Table 1 Chemical compositions of 201 SS and 444 SS used in this investigation (wt%).

	鐵(Fe)	碳(C)	矽(Si)	錳(Mn)	磷(P)	硫(S)	鎳(Ni)
201 不銹鋼	Bal.	0.073	0.34	9.22	0.053	0.005	1.18
444 不銹鋼	Bal.	0.018	0.11	0.28	0.033	0.004	0.25
單位：%	鉻(Cr)	鉬(Mo)	銅(Cu)	鋁(Al)	鈦(Ti)	氮(N)	鈮(Nb)
201 不銹鋼	14.05	0.01	1.63	----	----	----	----
444 不銹鋼	18.11	1.77	0.16	0.0027	0.005	0.012	0.38

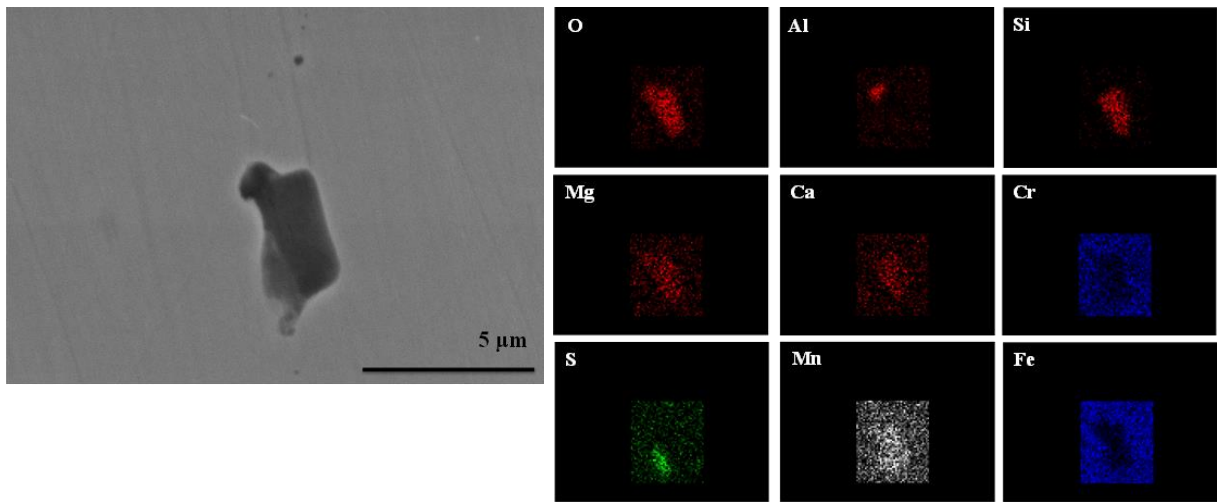


圖 1 201 不銹鋼中複合介在物之 SEM 影像、EDS 分析結果。  
Figure 1 SEM image, and EDS results of the mixed type inclusion in 201 SS.

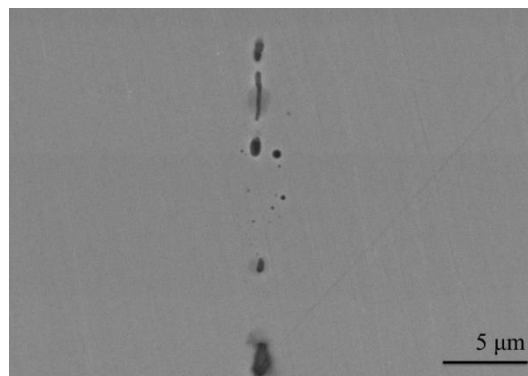


圖 2 201 不銹鋼中聚集成群的介在物 SEM 圖。  
Figure 2 The SEM image of Clustering and aligned inclusions formed in 201 SS.

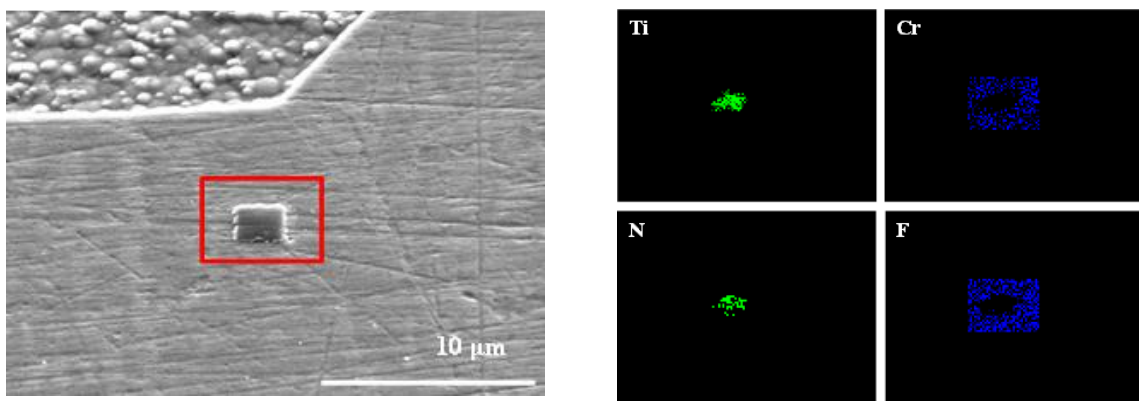


圖 3 444 不銹鋼中氮化鈦介在物之 SEM 影像、EDS 分析結果。  
Figure 3 SEM image and EDS results of titanium nitride inclusion in 444 SS.

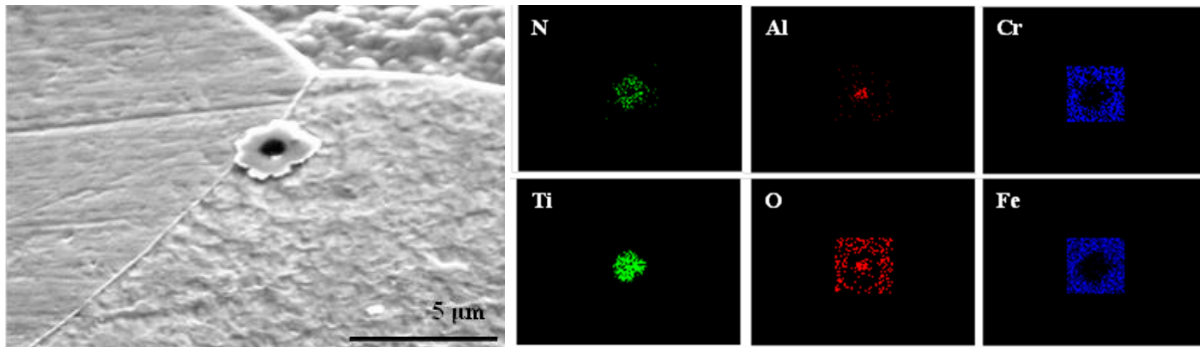


圖 4 444 不銹鋼中氮化鈦/氧化鋁之複合介在物之 SEM 影像、EDS 分析結果。  
Figure 4 SEM image and EDS results of titanium nitride/aluminum oxide mixed inclusion in 444 SS.

### 3.2 電化學分析與孔蝕觀察

201 與 444 不銹鋼於室溫在含 2500 ppm 氯離子的 NaCl 水溶液中之動電位極化曲線示於圖 5。在此水溶液中，444 不銹鋼的孔蝕成核電位約為 690 mV，而 201 不銹鋼的孔蝕成核電位則為 140 mV，兩者相差達 550 mV，顯示 444 不銹鋼的孔蝕萌芽抵抗性能優於 201 不銹鋼。

在分別高於 201 和 444 不銹鋼的孔蝕成核電位 50 mV 之條件下進行定電位極化試驗，其陽極電流密度隨極化時間變化的趨勢如圖 6 所示。從圖中可見 201 不銹鋼於定電位極化後，在很短的時間即可見電流密度急遽升高的現象；此陽極電流主要是源於局部金屬溶解進而產生蝕孔所致。至於 444 不銹鋼在定電位極化初始的陽極電流密度極低，經約 20 秒後才快速增加，開始發生孔蝕。在電流快速增加之前的時間可視為發生孔蝕的潛伏時間(pitting corrosion incubation time)。比較 201 和 444 不銹鋼的孔蝕潛伏時間，前者較短，故其孔蝕敏感性較高。另外，於孔蝕開始萌芽後，電流密度的增加與蝕孔的寬度及深度增加有關，亦即蝕孔逐漸成長使其尺寸繼續擴大。從圖 6 發現，444 不銹鋼在孔蝕成長階段的陽極電流密度（在 50 mV 相同的極化條件下）比 201 不銹鋼低，顯示前者蝕孔成長速率比後者慢。比較蝕孔的潛伏

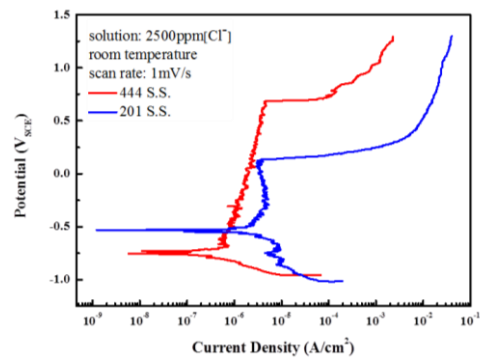


圖 5 201 不銹鋼與 444 不銹鋼在室溫含 2500 ppm 氯離子濃度的氯化鈉水溶液中之動電位極化曲線。  
Figure 5 Potentiodynamic polarization curves of 210 SS and 444 SS in NaCl solution at room temperature with 2500 ppm Cl<sup>-</sup> ion concentration.

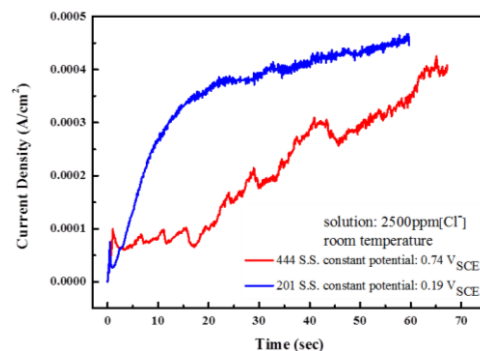


圖 6 201 不銹鋼與 444 不銹鋼在定電位下之電流密度對時間變化關係圖。  
Figure 6 Variation of anodic current densities with time of 210 SS and 444 SS, respectively, under potentiostatic polarization in aqueous solution containing 2500 ppm Cl<sup>-</sup> ion and at room temperature.

時間以及蝕孔成長的速率，進一步顯示然 444 不銹鋼的孔蝕抵抗性優於 201 不銹鋼。

經過定電位極化 60 秒後，201 不銹鋼之表面 SEM 影像與 EDS 分析結果示於圖 7，可見硫化錳介在物是孔蝕萌芽的位置，與文獻上有關沃斯田鐵系不銹鋼孔蝕成核位置的研究結果是一致的<sup>[1-7,11]</sup>。444 不銹鋼經過定電位極化約 65 秒後之表面 SEM 影像與 EDS 分析結果如圖 8 所示，蝕孔明顯可見，配合 EDS 分析可知蝕孔成核於氧化鋁

與氮化鈦所團聚的複合介在物周圍，而氧化鋁及氮化鈦化學因為穩定性高，在此水溶液中不會溶解，故其與周圍金屬基材的介面處是蝕孔萌芽的位置，特別是當介在物尺寸較大時，一方面因為其與金屬基材的介面因為晶格非整合的關係形成微小幾何缺陷，同時因為金屬基材與介在物間有顯著電位差的關係，因此其界面便成為發生孔蝕的優先位置，與文獻相符<sup>[9]</sup>。

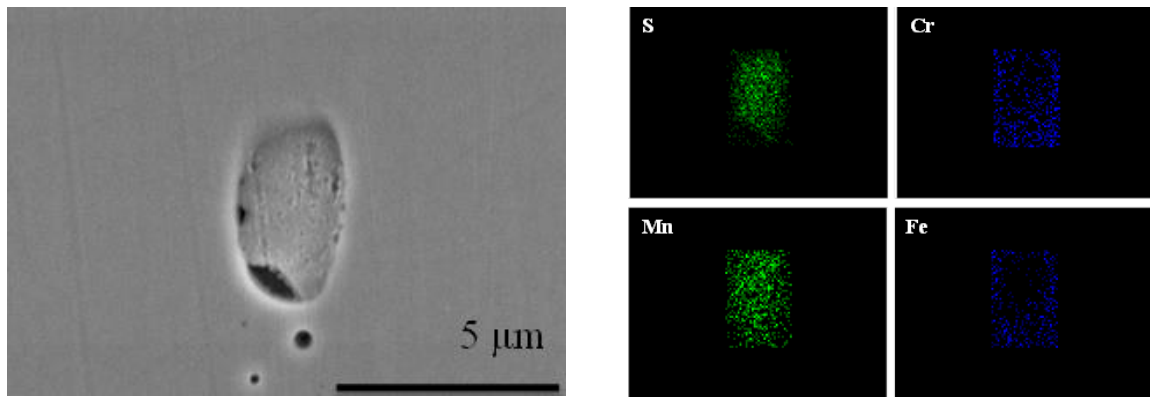


圖 7 SEM 影像顯示 201 不銹鋼於高於孔蝕成核電位 50 mV 的電位下極化 60 秒後之表面及孔蝕形貌；蝕孔附近之 EDS 分析結果。

Figure 7 SEM image showing surface and corrosion pit morphology on 201 SS after potentiostatic polarization for 60 second at a potential 50 mV higher than its pitting nucleation potential; corresponding EDS results around the pit area.

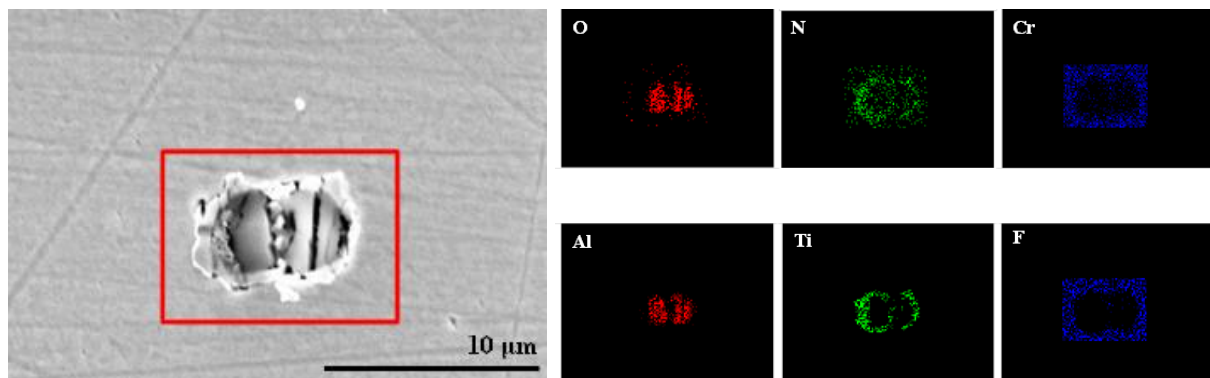


圖 8 SEM 影像顯示 444 不銹鋼在孔蝕成核電位之上 50 mV 的電位下極化 65 秒後之表面及孔蝕形貌；蝕孔附近之 EDS 分析結果。

Figure 8 SEM image showing surface and corrosion pit morphology on 444 SS after potentiostatic polarization for 60 second at a potential 50 mV higher than its pitting nucleation potential; corresponding EDS results around the pit area.



另外，將經過動電位極化曲線測定後的試片（極化至+1.25 V<sub>SCE</sub>），仔細選取含有蝕孔部位加以切割，利用 SEM 觀察蝕孔及其鄰近位置的橫截面影像，其結果如圖 9 所示。從圖 9(a)可見 201 不銹鋼蝕孔深度約 112 μm，最寬處則有 160 μm；而圖 9(b)顯示 444 不銹鋼蝕孔深度較淺約 37 μm，寬度約 66 μm。此結果顯示在相同的極化電位下（即+1.25 V<sub>SCE</sub>），201 不銹鋼蝕孔的寬度與深度皆大於 444 不銹鋼。

### 3.3 介在物對孔蝕敏感性之影響

透過上述試驗結果可知，201 與 444 不銹鋼之孔蝕均成核在介在物或其周圍界面上。雖然 444 不銹鋼之介在物密度略高於 201 不銹鋼，然而比較兩者之極化曲線（圖 5），發現 444 不銹鋼有較高的孔蝕成核電位，亦即蝕孔比較不容易萌芽。其主要原因如下：（一）444 不銹鋼的 Cr 含量比 201 不銹鋼高，因此 444 不銹鋼容易鈍化，且其鈍化膜較具保護性。（二）201 不銹鋼的介在物主要為硫化錳，在水溶液中會發生溶解，成為孔蝕成核位置<sup>[3]</sup>；而 444 不銹鋼介在物主要為氧化鋁

及氮化物，在水溶液中不易發生溶解，故不易成為孔蝕成核位置；只有當這些介在物尺寸較大時，會與基材會形成晶格吻合度較弱的非整合界面，成為微小的界面幾何缺陷，才會成為孔蝕成核位置。

從定電位極化試驗所量測的電流密度觀之，201 和 444 不銹鋼各在其孔蝕成核電位之上 50 mV 的條件下，前者的蝕孔萌芽潛伏時間比後者短，此結果亦顯示 201 不銹鋼發生孔蝕的敏感性比 444 不銹鋼高。另外，在上述極化條件下，201 不銹鋼陽極電流密度遠高於 444 不銹鋼，意即一旦蝕孔成核、萌芽後，前者其擴展、延伸的速率比後者為快。蝕孔成長速率的快慢比較，也可以從圖 9 蝕孔橫截面 SEM 影像獲得驗證。綜合以上各項數據，444 不銹鋼的比 201 不銹鋼有較佳的孔蝕抵抗性能。

## 4. 結論

- 201 不銹鋼中介在物主要為不規則狀的硫化錳、鋁，鎂，鈣，矽的氧化物，以及硫化錳與氧化物之複合相，平均密度約為 420 個/

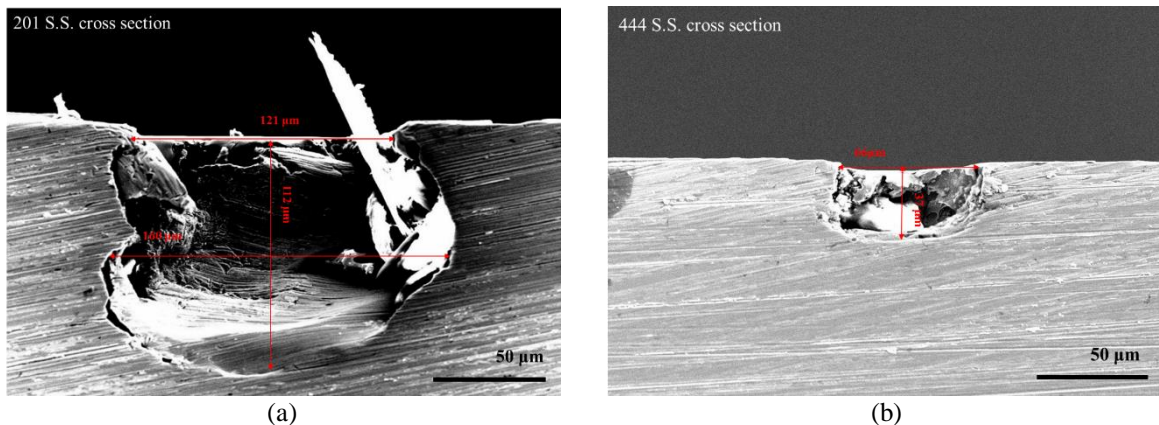


圖 9 橫截面 SEM 影像顯示在含 2500 ppm Cl<sup>-</sup> 離子水溶液中，於極化曲線量測後之蝕孔形貌，(a)201 不銹鋼，(b)444 不銹鋼。

Figure 9 Cross-section SEM images showing the pit morphologies after potentiodynamic polarization curve measurement in aqueous solution containing 2500 ppm Cl<sup>-</sup> ion, (a) 210 SS, and (b) 444 SS.

mm<sup>2</sup> 444 不銹鋼中主要介在物則為方形的氮化鈦，以及團聚狀的氧化鋁和氮化鈦複合介在物，其平均密度為 510 個/mm<sup>2</sup>。201 不銹鋼中孔蝕起始的位置為硫化錳，而 444 不銹鋼之起始位置則是在氧化鋁與氮化鈦之複合介在物之界面。

2. 444 不銹鋼的孔蝕成核電位比 201 不銹鋼約高 550 mV；孔蝕潛伏時間也較 201 不銹鋼為長，其蝕孔的擴展、延伸速率小於 201 不銹鋼。顯示 444 不銹鋼之耐孔蝕性質優於 201 不銹鋼。

## 誌謝

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] “Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels – Combining Effects of Mn and Mo Additions”, A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, *Corrosion Science*, 50 (2008) pp. 1796-1806.
- [2] “The Initiation of Pitting Corrosion on Austenitic Stainless Steel: on the Role and Importance of Sulphide Inclusions”, J. Stewart and D. E. Williams, *Corrosion Science*, 33 (1992) pp.457-474.
- [3] “Elucidation of a Trigger Mechanism for Pitting Corrosion of Stainless Steels Using Submicron Resolution Scanning Electrochemical and Photoelectrochemical Microscopy”, David E Williams, Tasneem F Mohiuddin, and Ying Yang Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) pp.2664-2672.
- [4] “Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusions”, David E Williams and Ying Yang Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) pp.1763-1766.
- [5] “Why Stainless Steel Corrodes”, Mary P. Ryan, David E. Williams, Richard J. Chater, Bernie M. Hutton, and David S. McPhai, *NATURE*, 415 (2002) pp.770-774.
- [6] “The Composition of the Boundary Region of MnS Inclusions in Stainless Steel and Its Relevance in Triggering Pitting Corrosion”, P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, and S. Virtanen, *Corrosion Science*, 47 (2005) pp.1239-1250.
- [7] “Real Time Pit Initiation Studies on Stainless Steels: The Effect of Sulphide Inclusions”, T.L. Sudesh, L. Wijesinghe, and Daniel John Blackwood, *Corrosion Science*, 49 (2007) pp.1755-1764.
- [8] “Localized Corrosion Resistance of 21% Cr Ferritic Stainless Steel”, E. Nunez Moran, G.S. Frankel, and Y.H. Kim, *Corrosion*, 67 (2011), pp. 095005-1-095005-8.
- [9] “Effects of Non-metallic Inclusions on the Initiation of Pitting Corrosion in 11% Cr Ferritic Stainless Steel Examined by Micro-droplet Cell”, Heon Young Ha, Chan Jin Park, and Hyuk Sang Kwon, *Corrosion Science*, 49 (2007) pp. 1266-1275.
- [10] “Pitting Corrosion of Type 430 Stainless Steel under Chloride Solution Droplet”, Sri Hastuty, Atsushi Nishikata, and Tooru Tsuru, *Corrosion Science*, 52 (2010) pp.2035-2043.
- [11] “Initiation of Corrosion Pits at Inclusions on 304 Stainless steel”, Ruoru Ke and Richard Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) pp.4056-4062.