

304L 不銹鋼 SCC 之裂縫周邊應變分佈研究 Study on Local Strain of 304L Stainless Steel around Stress Corrosion Cracking (SCC)

蔡坤釗*¹、葉俊平¹、呂文豐¹

Kun-Chao Tsai*¹, Chun-Ping Yeh¹, Wen-Feng Lu¹

中文摘要

應力腐蝕龜裂(SCC)一直是防蝕的重要議題，此議題的討論主要遷涉到材料、週圍環境、及應力三大議題。在大氣環境下，由於腐蝕速率較慢，應力的影響相對明顯。特別是商用不銹鋼棒材及板材，在要求表面保有金屬光澤，又必需於最後製程進行矯直及平整的情況下，表面殘留應力，往往是存在的。本研究於 SS 304L 不銹鋼試片表面均勻噴灑海鹽溶液及乾燥後，以扭力施加於試片上，放置於溫度 45 °C 及相對溼度 45% 的環境溫濕度控制箱中。長期腐蝕實驗後試片，以背向散射電子繞射(EBSD)進行研究。結果顯示，試片表面晶粒有較高的殘留應變，而其中腐蝕坑及裂縫週邊，特別是裂縫分岔處，晶粒的殘留應變較大，裂縫尖端的殘留應變則不如裂縫中段明顯。

關鍵詞：304L、應力腐蝕龜裂、背向散射電子繞射。

Abstract

Stress corrosion cracking (SCC) was an issue for preventing corrosions, where materials, environments, and stress are often discussed to evaluate SCC susceptibility. As the corrosion rate of SCC is very slow under atmosphere environment, the control of residual stress was important; especially, the commercial products of stainless steel possess residual stress, which thanks to the requirement of product straightness, flatness, as well as brightness. This study focuses on the residual stress of corrosion surface. The specimens were deposited with 0.1 g/m² sea salt and kept at the temperature of 45 °C and the relative humidity of 45%. After the long term corrosion test, specimens were studied by electron backscatter diffraction (EBSD). The results show local plasticity of a grain as well local deformation increase with the present of corrosion pits; the grain around crack

收到日期：108 年 8 月 24 日

修訂日期：108 年 10 月 05 日

接受日期：108 年 11 月 26 日

¹ 行政院原子能委員會核能研究所 燃材組

¹ Institute of Nuclear Energy Research, Atomic Energy Council, Executive Yuan

*聯絡作者：tsajohn@iner.gov.tw

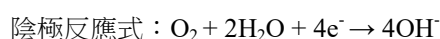
branch has a higher deformation than the grain around the crack front.

Keywords: 304L; Stress corrosion cracking; Electron backscatter diffraction.

1. 前言/Introduction

在間隙環境下，不銹鋼發生應力腐蝕時，材料的表面狀態與應力影響腐蝕速率的主要機制^[1-4]，腐蝕的起始機制的探討主要有二^[5]，一是鈍化金屬膜因氯離子的作用，而於金屬表面發生鈍化至活化的轉換，主要反應機制如下：

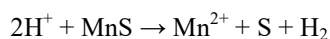
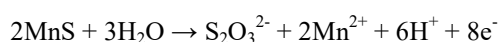
第 I 階段



第 II 階段



另一常被探討的腐蝕起始機制是 MnS 之溶解。由於溶解產物使酸性增加，破壞 MnS 與母材界面之鈍化層^[6, 7]，主要反應機制如下：



應力腐蝕龜裂(SCC)的裂縫成長研究上，材料表面及內部的應力狀態是主要的探討對象，特別是冷加工的殘留應力，即使是壓應力，應力腐蝕也是會發生^[8, 9]，且表面加工後，因應變於材料所誘發的麻田散鐵變態及細化的晶粒，也可能幫助 SCC 的發生^[10]。

應力腐蝕有許多生長機構^[11, 12]，現有 304L 不銹鋼裂縫的觀察上，穿晶與沿晶並存，敏化後的不銹鋼容易是沿晶應力腐蝕，而環境引發的劈裂則是穿晶居多，以滑移-溶解的腐蝕模式來說，由於滑移帶穿過裂縫尖端的保護層，引發裂縫破裂，之後尖端的溶解物產生新的保護膜，保護膜隨後受力再次破裂，與此同時，裂縫尖端由於保護膜較易破裂，使得離子較易擴散進入尖端前方及使尖端的金屬離子較易溶解，持續的溶解

過程，使腐蝕持續進行。而裂縫尖端除了有腐蝕因子的溶解外，吸附過程也是被提出的機構，由於裂縫尖端吸附(或是擴散進入)金屬原子或氫原子，弱化了原子鍵結，助長差排的孕核，使裂縫尖端不斷有差排產生，同時助長裂縫前方空孔的產生，空孔的聚集使裂縫往前成長^[12]。

本研究的目的，在於探討 SCC 裂縫成長的機制，以背向散射電子繞射量測 SCC 裂縫周邊的晶粒應變狀態，以釐清裂縫周邊的晶粒應變狀態。

2. 研究方法/Methodology

本研究所使用 304L 沃斯田鐵不銹鋼材之化學成份如表 1 所示，實驗流程如圖 1 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。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 200 MPa 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。金相試片則是以 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，利用其中的核心平均方位差(kernel average misorientation, KAM)與晶粒平均方位差(grain average misorientation, GAM)兩種指標分析組織的非均勻性。

表 1 SS 304L 的組成成分。
Table 1 Chemical composition of SS 304L.

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

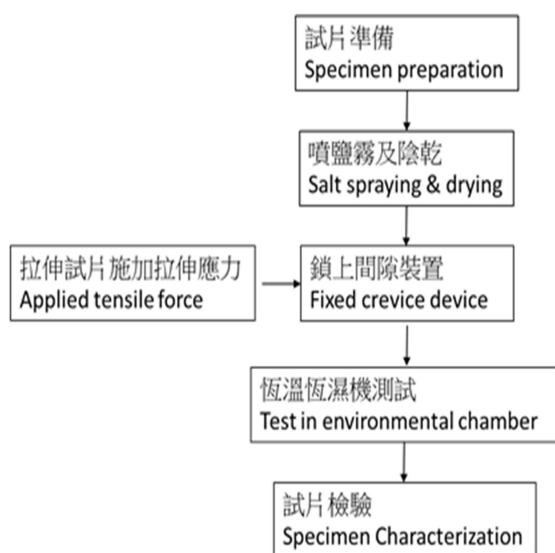


圖 1 實驗流程。
Figure 1 Flow chart of experimental setups.



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.

3. 結果與討論 /Results and discussion

材料表面於冷加工後，表面存在許多殘留應變，孔蝕往往生成於缺陷處，表面殘留應力影響到裂縫的發展^[13]。以電子背向散射繞射

(EBSD)對表面及淺腐蝕坑進行微結構分析，其結果如圖 3 所示，KAM 顯示表面存在較大應變，GAM 則表徵晶粒內部的殘餘應變的大小及其分布，圖 3 及圖 4 顯示靠近表面的晶粒與次晶粒有較大的應變量，內部則因殘留肥粒鐵相而有些許的島狀應變區。關於孔蝕的起始，有許多種形態，圖 4 的腐蝕形態類似於伴隨有電解拋光的機制^[14]，表面是均勻的形成淺而廣的坑洞，此時的表面應力均勻分佈於孔蝕周邊。

而表面因存在有缺陷，往往是孔蝕反應的起始點，檢視表面缺陷滑移帶聚集形成的缺陷，如圖 5 所示，表面缺陷可能加速了表面氧化的形成和裂縫的生成。類似於滑移溶解機制 (slip-dissolution mechanism)，一方面是滑移帶破壞了保護膜，一方面是腐蝕液較易侵蝕含有移動差排的滑移面，而在這低應力情況下，將是穿晶的情況^[14]。

圖 6 為裂縫剖面，圖 7 則為圖 6 之 SEM 圖像，可看到存在有穿晶與沿晶的情況，以應力的分佈來看，裂縫分岔處與部分的裂縫尖端處，晶粒的殘留應變較大，但裂縫尖端的殘留應變則不如裂縫中段明顯。而高應力分佈狀態時，大部分是沿晶破裂，當裂縫發展為低應力分佈時，如裂縫尾端，則較易是穿晶破裂。另外可看到部份裂縫是不連續的，這比較類似於吸附誘發差排排放的機制 (Adsorption-induced dislocation emission)，裂縫前端產生的差排，於裂縫前方累積，產生微孔洞，而發展成新的裂縫，同時裂縫不連續處也累積較多的殘留應力，同時可觀察到穿晶及沿晶的裂縫，但主要是沿晶裂縫，這類似於氫原子累積於晶界所引起的應力腐蝕機制^[12]。

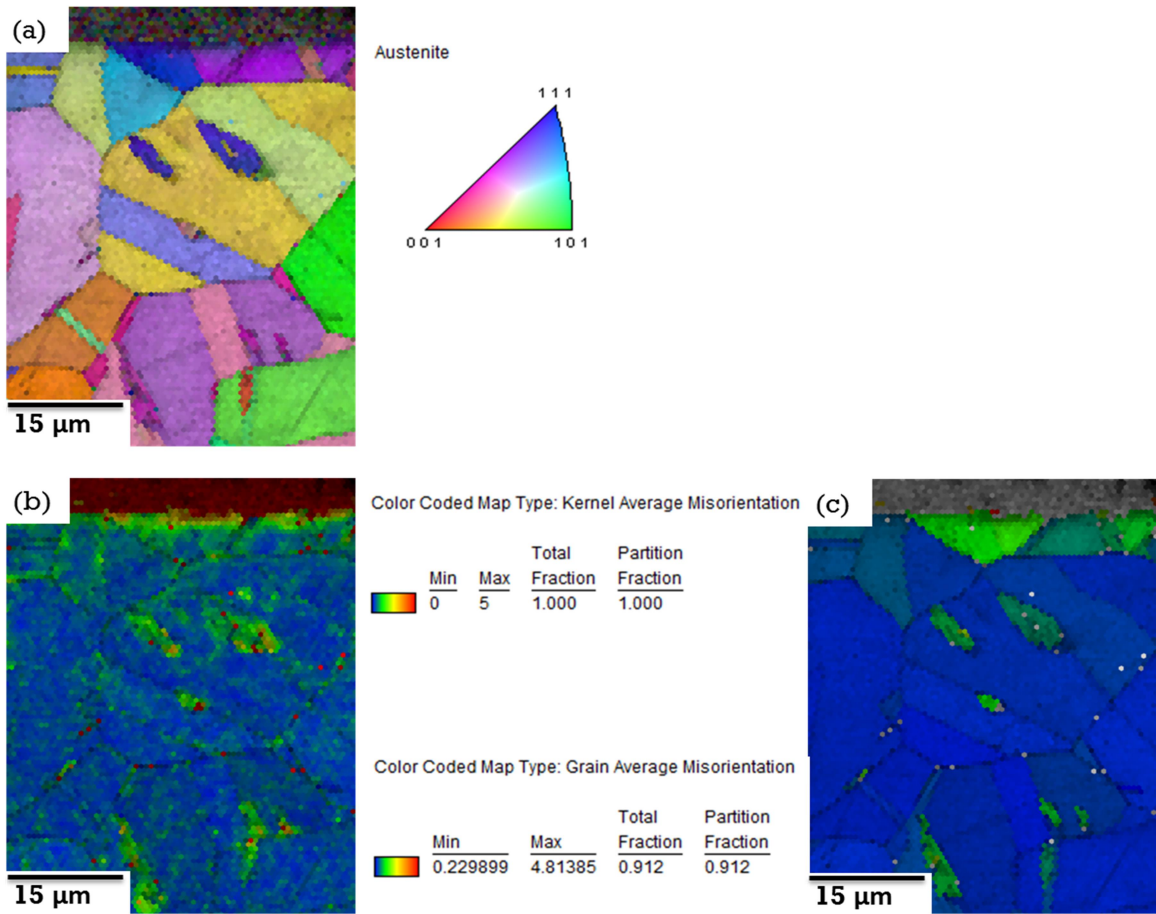


圖 3 以電子背向散射技術量測表面之應力分佈，由左上至右下：(a) IPF 晶粒取向分佈圖、(b) KAM、(c) GAM。

Figure 3 Characterized the corrosion pit by EBSD, which are: (a) IPF map, (b) KAM, and (c) GAM.

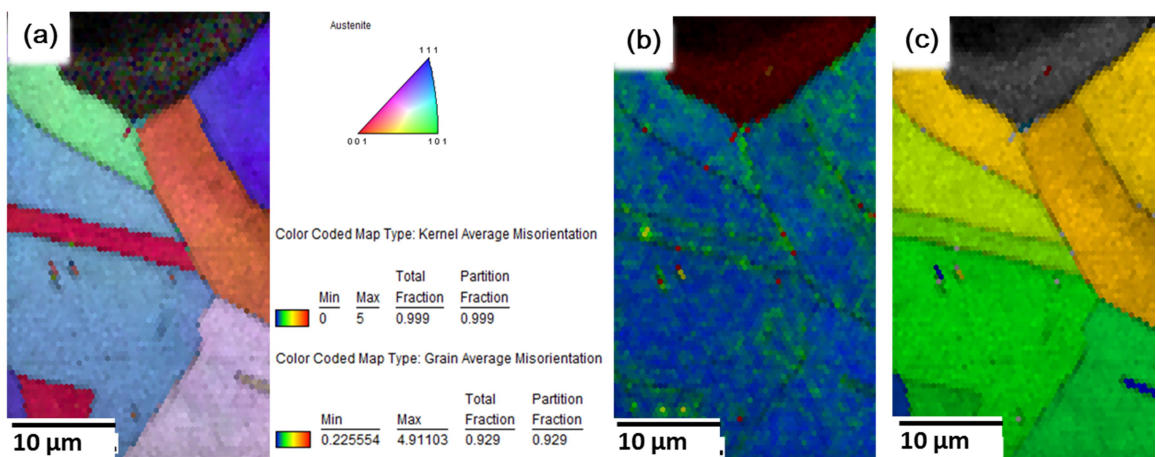


圖 4 以電子背向散射技術量測腐蝕坑之應力分佈，由左至右：(a) IPF map、(b) KAM、(c) GAM。

Figure 4 Characterized the corrosion pit by EBSD, which are: (a) IPF map, (b) KAM, and (c) GAM.

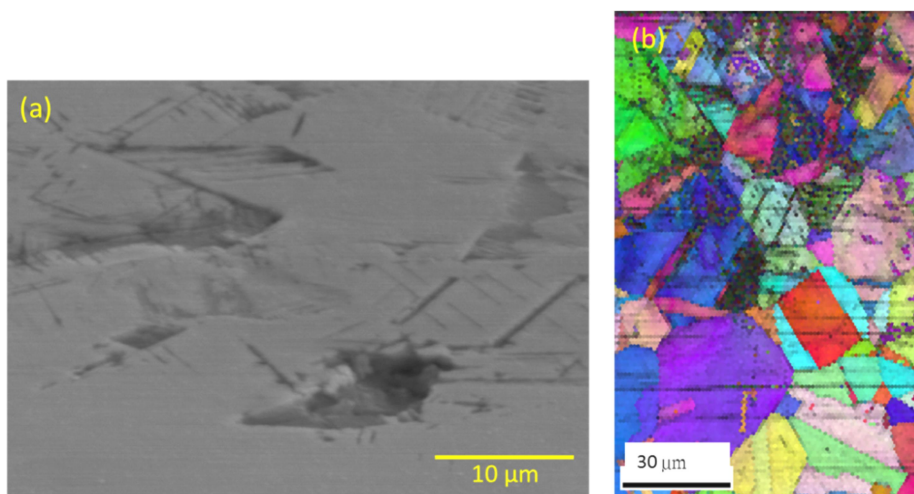


圖 5 經間隙腐蝕實驗後所顯現之表面缺陷，(a) SEM 影像和(b) EBSD IPF 分析。
 Figure 5 (a) The SEM micrograph and (b) EBSD IPF examination results of surface defect after crevice corrosion test.

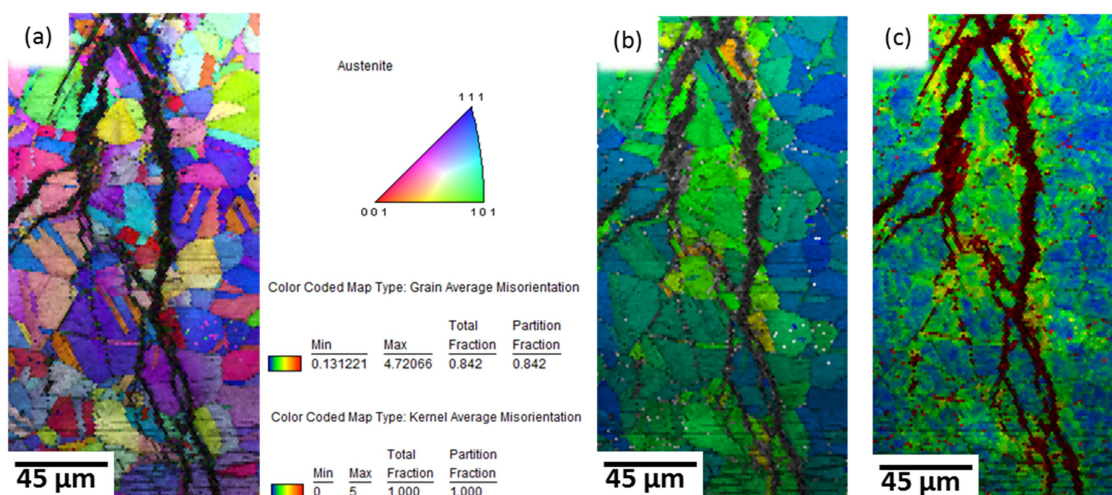


圖 6 以電子背向散射技術量測應力腐蝕裂縫之應力分佈，由左至右：(a) IPF map、(b) GAM、(c) KAM。
 Figure 6 Characterized the Stress corrosion cracking by EBSD, which are: (a) IPF map), (b) GAM, and (c) KAM.

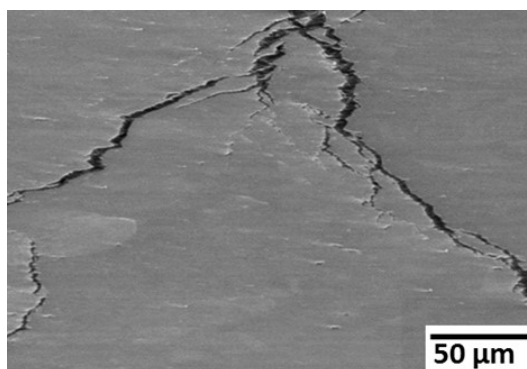


圖 7 圖 6 裂縫之電子顯微鏡照片。
 Figure 7 The metallograph of the cracks as shown in Fig.6.

4. 結論/ Conclusions

本研究研究應力腐蝕龜裂週邊晶粒應變情況，以背向散射電子繞射(EBSD)研究結果顯示，試片表面晶粒有較高的殘留應變，而其中腐蝕坑及裂縫週邊，特別是裂縫分岔處及不連續處，晶粒的殘留應變較大，裂縫尖端的殘留應變則不如裂縫中段明顯。試片部分表面則有滑移帶聚集形成的缺陷，並且缺陷加速了表面氧化的形成。以裂縫形態而言，此處的機制比較類似於裂縫前方產生微孔洞的機制，而沿晶的應力腐蝕則類似於氫原子累積於晶界所引起的應力腐蝕機制。

參考文獻

- [1] “304L不銹鋼於含鹽間隙內的穿晶應力腐蝕現象”，蔡坤釗，防蝕工程，第30卷第4期，2016，第1-6頁。
- [2] P. Marcus, in: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 3rd Ed., (CRC Press, New York & London, 2012) pp. 188, 462, 472.
- [3] “Electrochemical Behavior of Solvent-free Epoxy Coating during Erosion in Simulated Flowing Sea Water”, H. T. Zhao, W. Z. Lu, J. Li, Y. G. Zheng, Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 36 (2016) pp. 295-305.
- [4] C. Moosbrugger (Ed.) in: ASM Metals Handbook, Vol.13, (ASM International, Ohio, 2002) p. 685.
- [5] A. J. Sedriks, in: Corrosion of Stainless Steels, 2ed Ed., (John Willey & Sons, Inc., 1996) pp. 180-183.
- [6] “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, Journal of The Electrochemical Society, 160 (2013) C511.
- [7] “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, Journal of The Electrochemical Society, 154 (2007) C439.
- [8] “Stress corrosion cracking of an aluminum alloy under compressive stress”, W. Y. Chu, C. M. Hsiao, and J. W. Wang, Metallurgical Transactions A, 16 (1985) pp. 1663-1670.
- [9] “Stress corrosion cracking of austenitic stainless steel under compressive stress”, W. Y. Chu, J. Yao, and C. M. Hsiao, Corrosion, 40 (1984) pp. 302-306.
- [10] “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) pp. 62-67.
- [11] “應力腐蝕及腐蝕疲勞的簡介”，蔡文達，防蝕工程，第1卷第6期，2016，第42-61頁。
- [12] V S Raja and T. Shoji, in: Stress Corrosion Cracking September Theory and Practice, (Woodhead Publishing, Cambridge, 2011) pp. 17, 25, 103.
- [13] “Sensitivity of Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel to Surface Machining and Grinding Procedure”, A. Turnbull, K. Mingard, J. Lord, B. Roebuck, D. Tice, K. Mottershead, N. Fairweather, and A. Bradbury, Corrosion Science, 53 (2011) pp. 3398-3415.
- [14] H.S. Khatak and Baldev Raj, in: Corrosion of Austenitic Stainless Steel, (Narosa Publishing House, New Delhi, 2002) pp. 89, 144.