

鉻鉬合金鋼多層次銲件之電化學與熱腐蝕研究

曾品皓、李義剛

E-mail: 374896@mail.dyu.edu.tw

摘要

SAE 4130 為可熱處理型之高強度低合金鋼，廣泛運用於國防工業、航太工業、核能電廠及石化工業。本研究係模擬SAE 4130兩種銲接製程：直縫銲接(AWST)與圓周銲接(ASTWR)，將銲件置於3 wt% NaCl(aq)進行電化學行為以及抗熱腐蝕能力之分析與評估，所獲結果可做為設備之維修保養周期的規劃參考。研究結果顯示，在3 wt% NaCl(aq)環境中，AWST的耐蝕能力為：母材 > 熱影響區 > 銲道；ASTWR的耐蝕性依次為：熱影響區 > 母材 > 銲道。AWST銲件之抗蝕性鈍化膜(Cr_2O_3)經銲接的高溫熱循環作用，導致在晶界產生貧鉻敏化反應的偏析反應，銲道及熱影響區的晶粒間易產生腐蝕作用。ASTWR銲件之熱影響區有些許變韌鐵出現，而有較優異的耐蝕性。但是，ASTWR的應力消除溫度僅550，使鉻元素分佈較不均勻而易產生貧鉻敏化反應，導致ASTWR腐蝕電位皆高於AWST，銲件之耐蝕性為：AWST > ASTWR。高溫腐蝕行為的實驗結果顯示披覆NaCl的試件明顯比未披覆者腐蝕嚴重。而且，因金屬氯化物與氯氣的催化作用，使腐蝕皮膜呈現厚和多層的結構，並有向母材內侵蝕的現象。AWST及ASTWR兩種銲件均以銲道腐蝕最為嚴重，研判是因為銲接的高溫熱循環作用，導致在晶界形成貧鉻敏化的偏析反應，使銲道的晶粒間易產生腐蝕作用。由於，ASTWR的銲後應消溫度僅550，導致鉻元素在銲道的分佈較AWST者不均勻，因此更易產生貧鉻敏化反應，致使ASTWR銲件比AWST銲件熱腐蝕的更為嚴重。

關鍵詞：電化學腐蝕、敏化反應、高溫腐蝕

目錄

封面內頁 簽名頁 中文摘要	iii	Abstract	iv
誌謝	vi	目錄	vii
.....	x	表目錄	xiv
.....	1	第二章 文獻回顧	3
.....	3	2.1 鉻鉬合金鋼	3
.....	3	2.1.1 SAE 4130	3
.....	3	2.1.2 SAE 4130合金中之元素	3
.....	3	2.1.3 SAE 4130合金中之元素	3
.....	3	2.1.4 SAE 4130之熱處理	3
.....	3	2.1.5 SAE 4130銲件	3
.....	7	2.2 腐蝕與電化學反應	8
.....	8	2.2.1 電化學反應	10
.....	8	2.2.2 電化學極化現象	10
.....	12	2.2.3 混和電位	14
.....	12	2.2.4 電化學腐蝕	14
.....	14	2.2.5 金屬防蝕保護	14
.....	14	2.2.5.1 陰極防蝕	14
.....	14	2.2.5.2 陽極防蝕保護	14
.....	14	2.3 電化學腐蝕試驗	16
.....	16	2.3.1 參考電極	16
.....	16	2.3.2 開路電位	16
.....	16	2.3.3 塔佛斜率	16
.....	16	2.4 高溫腐蝕機制	18
.....	18	2.4.1 氧化層缺陷機制	18
.....	18	2.4.2 反應生成物的高溫性質	20
.....	26	2.5 氯化/氧化機制	27
.....	26	2.6 氯化/氧化自持機制	27
.....	28	2.7 高溫腐蝕形態	28
.....	28	2.7.1 氧化皮膜形態	28
.....	28	2.7.2 合金基材形態	28
.....	29	第三章 實驗方法	30
.....	30	3.1 材料試片之準備	30
.....	30	3.2 實驗流程	30
.....	30	3.3 電化學試驗	30
.....	33	3.4 沉積鹽熱腐蝕實驗	35
.....	33	3.5 分析設備	35
.....	37	第四章 結果與討論	41
.....	41	4.1 微硬度分佈	41
.....	41	4.2 銲件顯微組織觀察	43
.....	49	4.3 電化學腐蝕分析	49
.....	49	4.3.1 極化曲線分析	49
.....	49	4.3.2 腐蝕顯微觀察	49
.....	51	4.3.3 XRD分析	56
.....	57	4.4 高溫熱腐蝕分析	57
.....	57	4.4.1 SAE 4130高溫腐蝕動力學	57
.....	57	4.4.2 試片截面金相與	57
.....	61	4.4.3 腐蝕皮膜表面形態與相組成	71
.....	61	4.4.4 XRD分析	71
.....	74	第五章 結論	76
.....	74	參考文獻	76
.....	77		

參考文獻

- [1] 王朝正、涂宗翰，低碳鋼於氯化鈉之熱腐蝕機制及熱浸鋁之防制改善，防蝕工程，第九卷第四期，pp.225-237，1995。
- [2] Corrosion Testing in Natural Water, ASTM STP 1300:Seawater Corrosivity Around the World: Result from Five years of Testing, ASTM International, Warrendale, PA, Society of Automotive Engineers, Inc., 1997.
- [3] P.L. Daniel, L.D. Paul, J.M. Tanzosh and R. Hubinger, Estimating Effects of Chloride on Fireside Corrosion of Furnance Walls on Coal-fired Boilers, Materials Performance, 28(2), pp.41-45, 1989.
- [4] I. Gurrappa, Influence of Alloying Elements on Hot Corrosion of Superalloys and Coatings: Necessity of Smart Coatings for Gas Turbine Engines, Material Science Technological, 19(2), pp.178-183, 2003.
- [5] J.M. Oh, M.J. McNallan, G.Y. Lai and M.F. Rothman, High Temperature Corrosion of Superalloys in an Environment Containing Both Oxygen and Chlorine, Metall. Trans. A, 17A(16), pp.1087-1094, 1986.
- [6] W.M. Garrison, Ultrahigh-Strength Steels for Aerospace Applications, Journal of Materials, Vol.42, pp.20-23, 1990.
- [7] Society of Automotive Engineers, AMS 6370M: Steel Bars, Forging and Rings 0.95Cr-0.20Mo (0.28~0.33C)(SAE 4130), Warrendale, PA, Society of Automotive Engineers, Inc., 2006.
- [8] 蔡明欽，鉻鉬合金鋼的銲接熱模擬熱影響區之顯微結構演變及AISI 410不銹鋼之相變態行為，博士論文，國立台灣大學，台北市，2002。
- [9] I. K. Lee, C. L. Chung, Y. T. Lee, Y. T. Chien, Study of thermal refining on mechanical properties of annealed SAE 4130 by multilayer GTAW, Journal of Iron and Steel Research, International, Vol.19(7), pp71-78, 2012.
- [10] 李義剛，葉文捷，簡奕丞，賀克勤 鉻鉬合金鋼兩種銲接製程之高溫衝擊性質研究，銲接與切割，第22卷，第1期，pp. 39-46，2012。
- [11] 簡奕丞，熱處理製程對鉻鉬合金鋼TIG銲件的高溫機械性質之研究，碩士論文，大葉大學，2012。
- [12] 張天津，熱處理，三民書局，台北市，1989。
- [13] B.L. Bramfitt, ASM Handbook: Heat Treating of Steel, Annealing of Steel, Vol.4, ASM International, p.45, 1990.
- [14] C.E. Bates, G.E. Totten, R.L. Brennan, ASM Handbook: Heat Treating of Steel, Quenching of Steel, Vol.4, ASM International, p.86, 1990.
- [15] M. Wisti, M. Hingwe, ASM Handbook: Heat Treating of Steel, Tempering of Steel, Vol.4, ASM International, pp.123, 1990.
- [16] C.L. John, D.J. Kotechi, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, John Wiley & Sons, Inc., pp.19-22, pp.141-152, p.200, 2005.
- [17] 莊東漢，材料破損分析，五南圖書公司，pp. 380-390，2007。
- [18] 柯賢文，腐蝕及其防制，全華科技圖書公司，pp. 176-190，pp. 203-210，1998。
- [19] 蔡文達，陰極防蝕電化學應用基本原理，防蝕工程，第2卷，第1期，pp. 1-11，1988。
- [20] 李清祺，鐵基金屬於氯化鈉之高溫腐蝕機制，博士論文，國立台灣科技大學，台北市，2006。
- [21] W.S. Tait, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Chapter 6, Racine, Wisconsin, 1994.
- [22] N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London, pp. 31-42, 1983.
- [23] A. S. Khanna, Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, pp. 72-78, 2002.
- [24] M.K. Hossain and S.R.J. Saunder, A Microstructural Study of Influence of NaCl Vapor on the Oxidation of a Ni-Cr-Al Alloy at 850 °C, Oxid. Met., Vol.12 (1), pp. 1-21, 1978.
- [25] D. R. Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of Materials, Taylor francis, pp. 226-251, 2003.
- [26] H. J. Grabke, E. Reese, and M. Spiegel, The Effects of Chlorides, Hydrogen Chloride, and Sulfur Dioxide in the Oxidation of Steels Below Deposits, Corrosion Science, Vol.37 (7), pp. 1023-1043, 1995.
- [27] P. Elliott and G. Marsh, The Oxidation of Incoloy 800 in Moist Air Containing HCl(g) at 800 °C, Corrosion Science, Vol.24 (5), pp.397-409, 1984.
- [28] D. R. Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of Materials, Taylor francis, pp. 593-623, 2003.
- [29] Y. Ihara, H. Ohgame, K. Sakiyama, and K. Hashimoto, The Corrosion Behaviour of Chromium on Hydrogen Chloride Gas and Gas Mixtures of Hydrogen Chloride and Oxygen at High Temperature, Corrosion Science., Vol.23 (2), pp. 167-181, 1983.
- [30] F. H. Stott and C. Y. Shih, High Temperature Corrosion of Iron-Chromium Alloys in Oxidizing-Chloridizing Conditions, Oxid. Met., Vol.54(5-6), pp.425-443, 2000.
- [31] Y. Shinata, M. Hara, and T. Nakagawa, Accelerated Oxidation of Chromium by Trace of Sodium Chloride Vapor, Mater. Trans., JIM, Vol.32 (10), pp.969-972，1991.
- [32] K. N. Strafford, P. K. Datta, and G. Forster, High-Temperature Chloridation of Binary Fe-Cr Alloys at 1000 °C, Mater. Science Engineering, A120, pp. 61-68, 1989.
- [33] A. Kim and M. McNallan, Mixed Oxidation of Iron Chromium-Alloys in Gases Containing Oxygen and Chlorine at 900 to 1200K, Corrosion, Vol.46 (9), pp. 746-755, 1990.
- [34] B. Chattopadhyay and G. C. Wood, The Transient Oxidation of Alloys, Oxid. Met., Vol. 2 (4), pp. 373-399, 1970.
- [35] J. C. Liu and M. J. McNallan, Effects of Temperature Variations on Oxidation of Iron-20% Chromium Alloys at 1200K in Ar-20% O₂-Cl₂

Gas Mixtures, Material Corrosion, 50, pp. 253-260, 1999.

[36] X. Zheng and R. A. Rapp, Chloridation-Oxidation of Fe-Cr and Ni-Cr Alloys at 800 , Oxid. Met., Vol.48 (5-6), pp. 527-551, 1997.

[37] K. Zhang, Y. Niu, M. Al-Omary, and W. T. Wu, The Corrosion Behavior of Four Commercial Steels in Reducing Atmospheres Containing HCl at 773-873 K, Oxid. Met., Vol. 62 (5-6), pp. 323-340, 2004.

[38] Society of Automotive Engineers, AMS 6370M: Steel Bars, Forging and Rings 0.95Cr-0.20Mo (0.28~0.33C)(SAE 4130), Warrendale, PA, Society of Automotive Engineers, Inc., 2006.

[39] Society of Automotive Engineers, AMS 6457C: Steel, Welding Wire 0.95Cr-0.20Mo (0.28~0.33C) Vacuum Melted, Environmental Controlled Packaging SAE 4130, America aerospace materials, 2001.

[40] N. Lopez, M. Cid, M. Puiggali, Corrosion Science , Vol.41, pp.1615-1631, 1999.