

# 中華民國第 58 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

050203

不做鎳(Ni-free)，高鉻不銹鋼更 Nice (耐蝕)!

學校名稱：臺南市立大灣高級中學

作者： 高二 王郁姍	指導老師： 黃文欣 丁素梅
---------------	---------------------

關鍵詞：445 不銹鋼、孔蝕、腐蝕試驗

## 摘要

由於鎳原料價格高，有些企業為了求生存，生產耐腐蝕性能極差的無鎳低鉻 200 系列不銹鋼，魚目混珠為 304 不銹鋼銷售；有些企業則寧可選擇開發價格較低，但無損耐腐蝕性能的高鉻、無鎳及鉬的 445 不銹鋼，以取代 304 不銹鋼應用於含氯離子的環境。本研究的主要目的，為印證 445 及 304 不銹鋼兩者的耐蝕性質對等性。透過金屬合金成分分析、金相與微組織觀察、含氯離子環境的耐蝕性質測試、不銹鋼抗孔蝕當量值計算等實驗方法，綜合分析結果證實，高鉻、無鎳及鉬的肥粒鐵系 445 不銹鋼，其耐孔蝕性能與沃斯田鐵系 304 不銹鋼相當，具有取代 304 不銹鋼的潛力，可做為降低成本兼顧耐氯離子孔蝕的最佳材料選擇。

## 壹、研究動機

不銹鋼(Stainless Steel, SS)為最大宗的特殊鋼產品。在最近數十年間，台灣已成為世界不銹鋼產品第七大生產國，有超過 30 %的不銹鋼銷往全球各地，成為世界不銹鋼主要輸出國之一。由於全球經濟局勢變動，原物料價格大幅提升，特別是鎳(Ni)及鉬(Mo)等貴重合金元素，是傳統民生用品-沃斯田鐵系 304SS (內含 18 wt% Cr-8 wt% Ni)及 316SS (內含 20 wt% Cr-10 wt% Ni)的合金元素，僅佔總組成 8 ~ 10 %的鎳元素，卻佔總生產成本近 50 %，含鎳的 300 系不銹鋼價格受鎳價影響甚鉅，再加上國際鎳價起伏極大，對製造含鎳不銹鋼的業者而言，極不容易掌控成本價格。企業為了降低生產成本希望能夠以比較便宜的原物料，生產出比原有產品性質或生命週期相近的產品。

國內不銹鋼廠在尋求降低成本和顧及後續加工性的考量下，有些企業為了求生存而生產無 Ni 低 Cr、耐腐蝕性能極差的 200 系列不銹鋼，魚目混珠為 304 不銹鋼(304SS)銷售；不過，也有些企業寧可選擇開發價格較低，但無損耐腐蝕性能的高 Cr、無 Ni 及 Mo 的不銹鋼產品，希望能取代 304SS，例如肥粒鐵系 445SS (內含 20 wt% Cr)。此類的產品宣稱可取代 304SS，成為耐氯離子腐蝕環境的用途，例如太陽能熱水器、廚具及炊具等。從高中化學課程瞭解到，金屬材料很少是純粹的金屬，而大部分是以合金的方式存在，即含有少量的其他各種元素。因此改變合金的成分及配合的比例時，可以改良金屬的性質。為了印證 304SS 及 445SS 兩者在耐蝕性質的對等性，本研究將模擬各種可能會破壞不銹鋼組織的含氯離子環境，進行測試及比較。同時，為了印證 445SS 的耐蝕性質，較傳統的肥粒鐵系 430SS 優，也將 430SS 一併進行測試及比較。

## 貳、研究目的

- 一、利用金屬合金元素光譜儀分析及比較不銹鋼的合金成分組成差異
- 二、探討不銹鋼的合金改變對微觀組織的影響
- 三、設計各種含氯離子環境對不銹鋼進行耐蝕性質測試及比較
- 四、利用顯微鏡觀察不銹鋼經腐蝕作用後的組織變化
- 五、探討不銹鋼的合金元素比例與耐蝕性質的關係

## 參、研究設備與器材

### 一、研究儀器設備

火花放電原子發射光譜儀(Spark-AES)金屬元素分析儀、光學顯微鏡(optical microscopy, OM)、掃描電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)、電化學加速腐蝕試驗裝置、恆電位儀電化學測試設備、草酸電解試驗裝置，如圖 1 所示。

### 二、實驗材料

304 SS、430 SS 及 445 SS 不銹鋼板、清潔液、金相蝕刻液(體積比 1:1:1 的鹽酸-硝酸-水)、3.5 wt% 氯化鈉(NaCl)溶液、6 wt% 氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )溶液、10 wt% 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶液。

## 肆、研究過程或方法

### 一、不銹鋼的化學組成分析

先將 304 SS、430 SS 及 445 SS 三種不銹鋼板，裁切成 3 cm × 3 cm 的小試片，經表面清潔處理與吹乾後，利用 Spark-AES 分析不銹鋼的合金成分。

### 二、不銹鋼微觀組織觀察

不銹鋼板裁切成適當的尺寸後，使用導電性的材料鑲埋其截面，並經研磨拋光及金相蝕刻液蝕刻處理後，即為金相觀察試片，再利用掃描電子顯微鏡觀察微觀組織。將經過電化學加速腐蝕測試後的不銹鋼試片表面，濺鍍上一層薄薄的導電層，再利用掃描電子顯微鏡觀察腐蝕後的微觀組織。

### 三、耐蝕性質測試

(一) 10 wt%草酸電解試驗[1]：將不銹鋼板裁切成適當的尺寸後，使用不導電性的材料鑲埋其表面，並經研磨拋光處理後，將不銹鋼試片置於 10 wt%草酸溶液中，外加  $1.5 \text{ A/cm}^2$  直流電源 90 秒的電解蝕刻，再使用清水洗淨及吹乾後，以顯微鏡觀察蝕刻的組織形貌，並對照規範中所提供的組織形貌照片，判定不銹鋼是否有敏化現象發生。

(二) 6 wt%氯化鐵孔蝕試驗[1]：將不銹鋼板裁切成適當的尺寸後，經研磨拋光、洗淨及吹乾處理後，先稱重與拍照，再將不銹鋼試片置於 6 wt%氯化鐵溶液中，進行常溫連續 72 小時的浸置試驗，以評估不銹鋼於強氧化性水溶液條件下的抗孔蝕性質。待浸置試驗結束後，先經清洗與吹乾，再稱重及拍照，並計算試片的重量損失腐蝕速率，作為評估三種不銹鋼耐孔蝕性質差異的依據。

(三) 3.5 wt % NaCl 電化學加速腐蝕試驗[2]：為了快速評估及比較三種不銹鋼，於 3.5 wt %氯化鈉溶液中的耐氯離子孔蝕性質差異，分別進行開路電位(open circuit potential, OCP)測試及動電位極化掃描測試。將不銹鋼經適當裁切後的試片作為工作電極(working electrode, WE)，石墨碳棒為輔助電極(counter electrode, CE)與試片形成迴路提供電流通導，飽和甘汞電極(saturated calomel electrode, SCE)為參考電極(reference electrode, RE)測量試片的電位，利用 EG&G 273 恆電位儀(potentiostatic)，搭配 CorrWare 軟體，進行電位與掃描速率的控制，並記錄實驗的電位、電流及時間。其中，RE 與 CE 為等電位，利用 WE 與 RE 之間電壓差來控制電壓的輸出，而以 WE 與 CE 間的電子流來記錄實驗結果所產生的電流值。

動電位極化掃描測試的掃描範圍，為自不銹鋼試片的 OCP 開路電位以下 250 mV，往陽極方向掃描至電流密度達  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$  即停止，掃描速率設定為  $1 \text{ mV/s}$ ，並選擇 3.5 wt%氯化鈉溶液作為試驗溶液。為了模擬不銹鋼材料的真實使用狀態，試驗中不通入氮氣除氧。

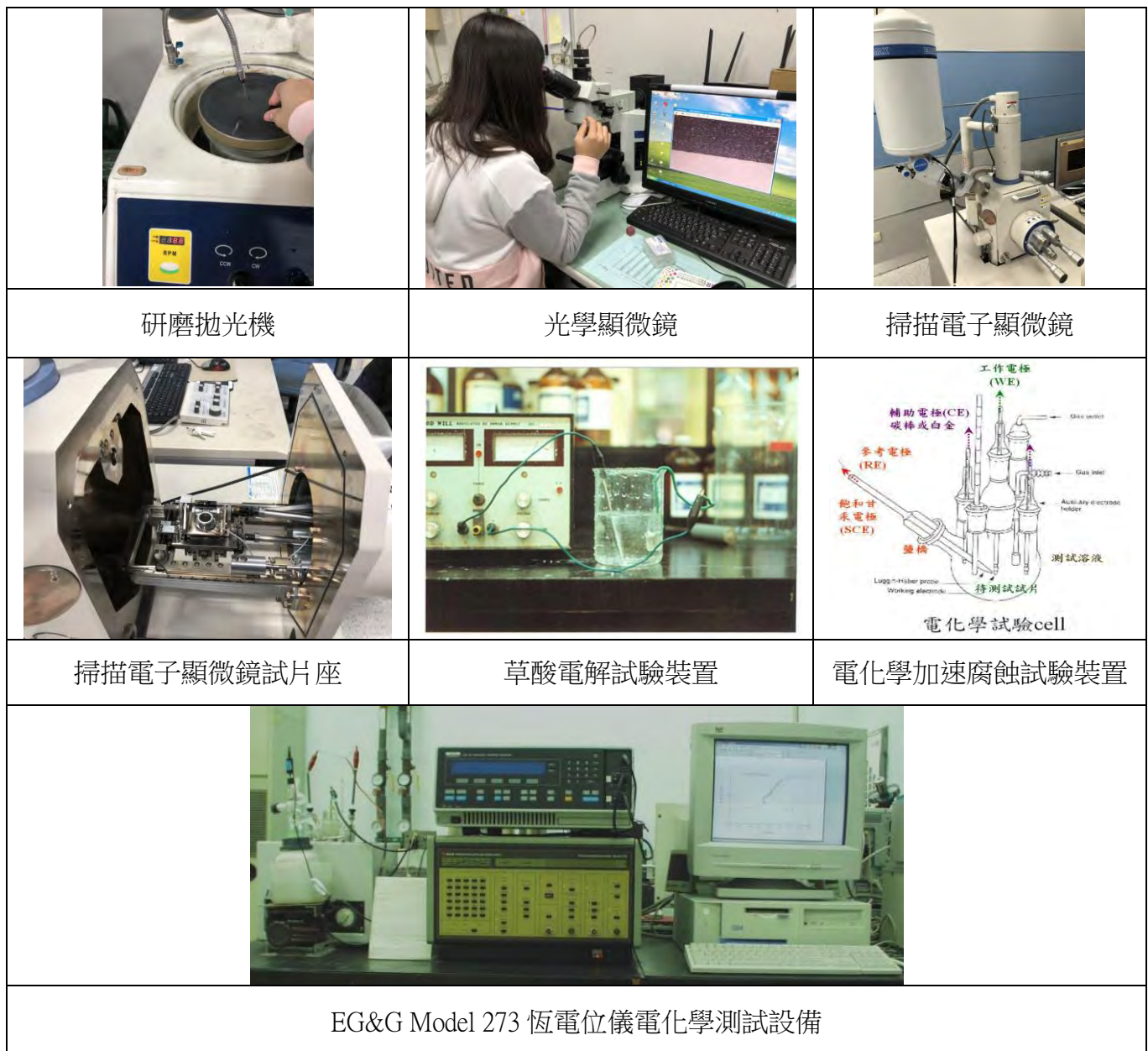


圖 1. 研究儀器設備照片

#### 四、不銹鋼抗孔蝕當量值計算

以不銹鋼抗孔蝕當量值(pitting resistance equivalent number, PREN)經驗公式[3]，計算及預測材料的抗孔蝕能力。其中，Cr、Mo、N 分別為不銹鋼材料的合金成分含量，PREN 值愈高，代表材料的孔蝕抵抗能力愈好。PREN 計算公式如下：

$$PREN = Cr + 3.3 Mo + 16 N$$

## 伍、研究結果

### 一、合金成分分析與顯微組織觀察結果

三種不銹鋼的合金成分分析結果如表 1，可得知 304SS 試片的主要合金成分為 Cr 及 Ni，且各合金量均符合 ASTM A240 規範要求。ASTM A240 規範對 304SS 在 C、Si、Mn、P、S 等五種合金元素，都有上限管制要求，由此可學習到此五種合金元素，屬於不銹鋼合金中的雜質成分，含量愈低愈好。430SS 與 445SS 試片的合金成分除了 Fe 外，皆是以 Cr 為次要的合金元素，且二者的 Ni 含量皆在 0.3 wt% 以下，不過 445SS 的含碳量明顯較 430SS 低，含鉻量較 430SS 高，並且有增加 Nb 的含量。

表 1. 三種不銹鋼的合金成分分析結果(單位為 wt%)

合金成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb	N	Fe
ASTM A240 304SS 規格	< 0.08	< 1.00	< 2.00	< 0.045	< 0.030	18.00 ~ 20.00	8.00 ~ 10.50	--	--	--	--	剩餘
304SS	0.04	0.59	1.32	0.029	0.008	18.26	8.04	0.10	0.11	0.007	0.03	剩餘
430SS	0.05	0.26	0.38	0.039	0.005	16.24	0.26	0.14	0.02	0.004	0.04	剩餘
445SS	0.01	0.33	0.29	0.032	0.001	18.54	0.23	0.47	0.02	0.340	0.01	剩餘

三種不銹鋼的 OM 金相與 SEM 影像，分別如圖 2 至圖 4 所示。其中，304SS 試片為典型的沃斯田鐵組織，430SS 及 445SS 試片皆為典型的肥粒鐵組織，但 445SS 晶粒的尺寸明顯較 430SS 大一些。三種不銹鋼的底材，都有連續條狀或類似圓形的孔洞存在，但 430SS 試片的孔洞數量，明顯較 304SS 與 445SS 多且分佈密集。推測這些孔洞可能是底材中的夾雜物或析出物，經金相蝕刻處理後脫落所造成的結果。

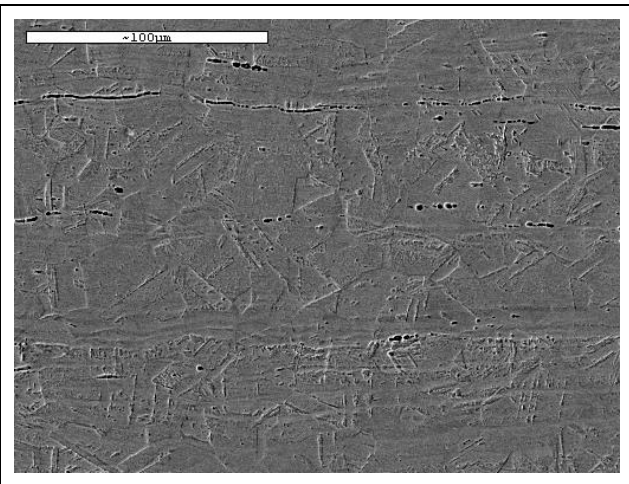
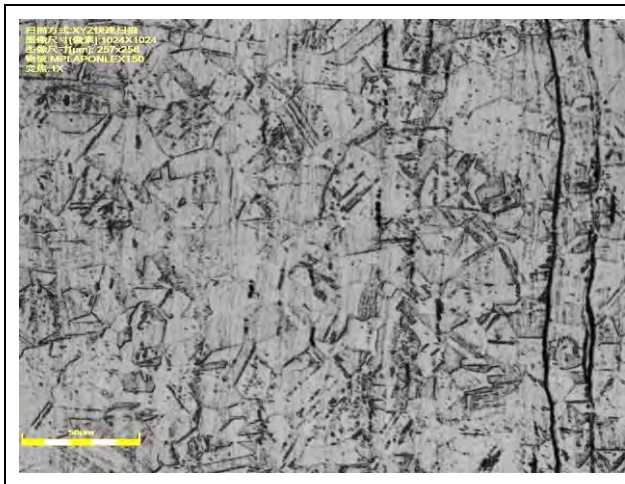


圖 2. 304SS 試片的 OM 金相(左)與 SEM 影像(右) (放大倍率皆為× 500)

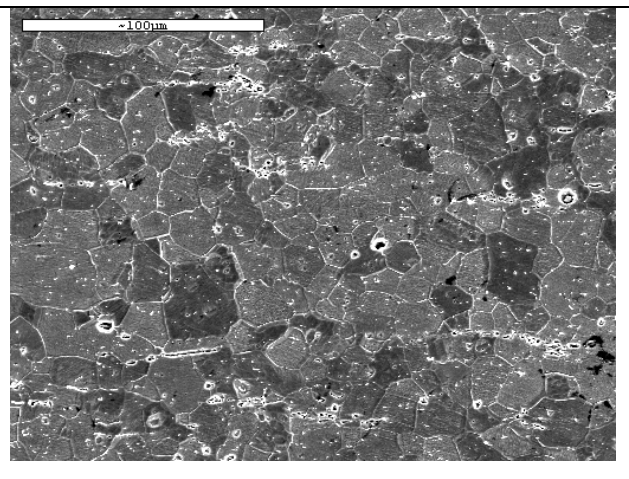
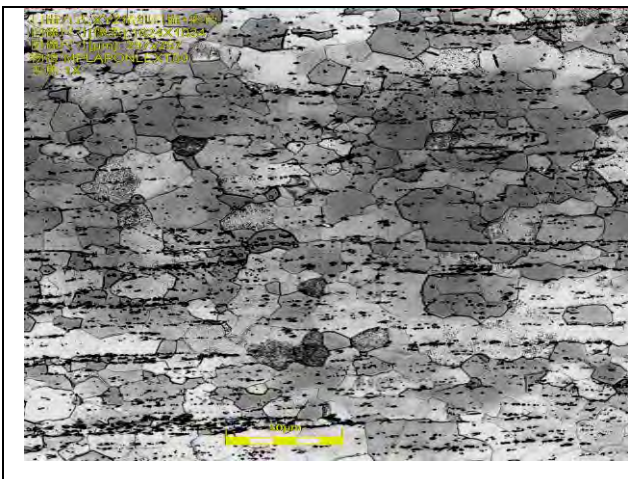


圖 3. 430SS 試片的 OM 金相(左)與 SEM 影像(右) (放大倍率皆為× 500)

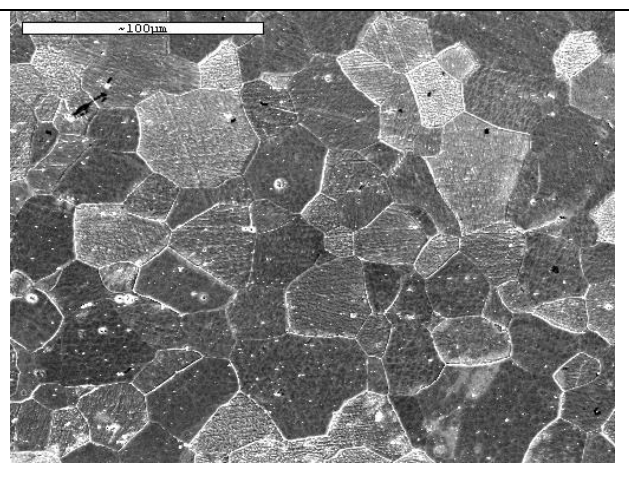
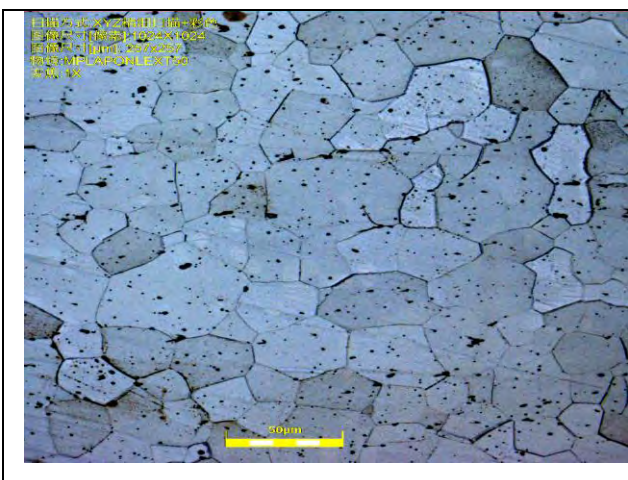


圖 4. 445SS 試片的 OM 金相(左)與 SEM 影像(右)(放大倍率皆為× 500)

## 二、敏化程度評估結果

當不銹鋼合金中的含碳量很高時，不銹鋼就容易有碳化鉻析出在晶界上，同時使得晶界的附近形成「鉻缺乏區」，假如在材料應用過程中有接觸到腐蝕性的環境(例如，含氯離子的溶液)，不銹鋼就會容易發生粒間腐蝕(intergranular corrosion)，而降低材質的耐蝕性[4]。通常，可以藉由 10 wt%草酸溶液電解試驗後的蝕刻組織，來判斷不銹鋼是否有上述碳化鉻析出的敏化現象發生。判斷準則如表 2[5,6]，當晶界上沒有明顯的溝渠，即為階梯狀組織(step structure)，表示不銹鋼沒有敏化現象；當晶界上會可能有一些溝渠，但不會完全包圍整顆晶粒的周圍，即為混合組織(dual structure)，此同樣表示不銹鋼沒有敏化現象；當整顆晶粒的周圍呈完全被溝渠所包圍，此即為溝渠狀組織(ditch structure)，表示不銹鋼材料有敏化現象發生。

表 2. 敏化判斷準則

可接受的蝕刻組織 (無敏化現象)	可疑的蝕刻組織 (有敏化現象)
階梯狀組織(step structure) 混合組織(dual structure)	溝渠狀組織(ditch structure)

三種不銹鋼經草酸電解試驗後的表面蝕刻組織觀察結果，分別如圖 5 至圖 7，皆呈階梯狀組織，表示此三種不銹鋼都沒有敏化現象發生。不過，在 430SS 及 445SS 試片表面皆可觀察到蝕孔，但 445SS 的蝕孔尺寸較 430SS 細小。推測這些蝕孔可能是底材中的夾雜物或析出物，經電解蝕刻脫落所造成的結果。此外，由於 445SS 的碳(C)含量明顯較 430SS 降低，同時又有添加鈮(Nb)的相輔加成作用下，除了可大幅度降低 C 和 Cr 結合成鉻碳化物，析出在晶界的機率外，也可以將 C 變為安定的鈮碳化物，達到避免粒間腐蝕發生的成效。

## 三、耐氯離子孔蝕性質評估結果

表 3 為三種不銹鋼試片，經常溫 72 小時 6 wt%氯化鐵溶液浸置試驗後的重量損失，換算成腐蝕速率的計算結果；試驗前後的外觀如圖 8。從表 3 的可得知，在此三種不銹鋼中以 430SS 的腐蝕速率為最高，約達 9.48 g/m<sup>2</sup>-h，而 445SS 的腐蝕速率約



為  $6.50 \text{ g/m}^2\text{-h}$ ，僅次於 304SS 的  $5.96 \text{ g/m}^2\text{-h}$ ，可見 445SS 的耐氯離子孔蝕性質與 304SS 相當。

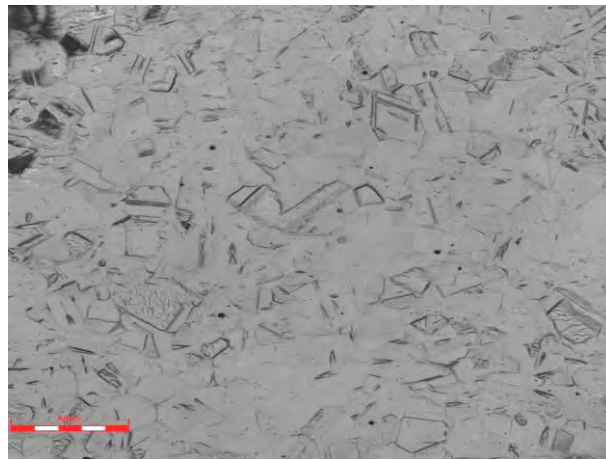


圖 5. 304 SS 試片經草酸電解試驗後的 OM 蝕刻組織(放大倍率 $\times 500$ )

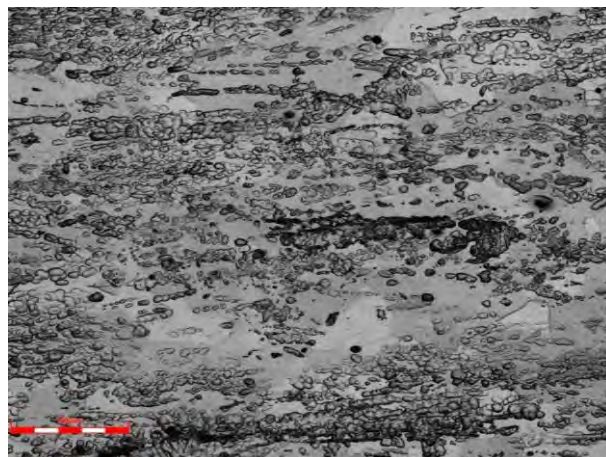


圖 6. 430 SS 試片經草酸電解試驗後的蝕刻組織(放大倍率 $\times 500$ )

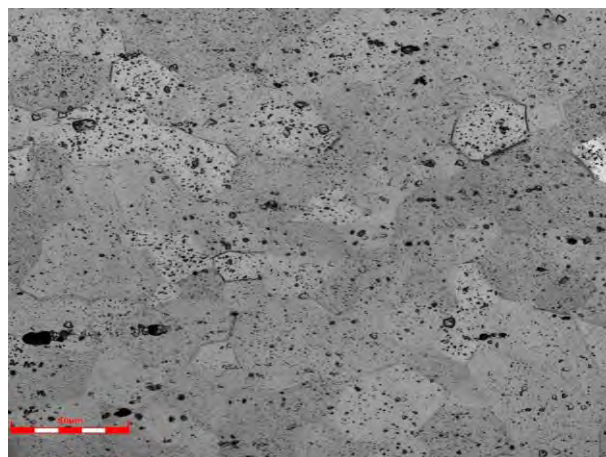


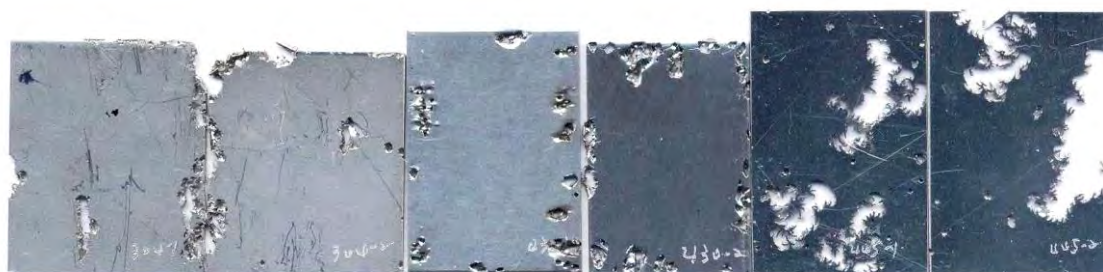
圖 7. 445 SS 試片經草酸電解試驗後的蝕刻組織(放大倍率 $\times 500$ )

表 3. 三種不銹鋼試片經常溫 72 小時 6 wt % 氯化鐵溶液浸置試驗後  
的重量損失換算成腐蝕速率計算結果

鋼種	試片 編號	w1 (g)	w2 (g)	w1-w2 (g)	L (mm)	W (mm)	H (mm)	Area (m <sup>2</sup> )	corr (g/m <sup>2</sup> -h)	平均值 (g/m <sup>2</sup> -h)
304SS	304-1	5.2891	4.6313	0.6578	24.00	28.52	0.92	0.0015	6.23	5.96
	304-2	5.0264	4.4602	0.5662	23.86	27.00	0.92	0.0014	5.69	
430SS	430-1	3.7414	2.8351	0.9063	21.12	29.70	0.72	0.0013	9.48	9.48
	430-2	3.3519	2.6784	0.6735	19.84	23.32	0.72	0.0010	9.47	
445SS	445-1	2.5806	1.8854	0.6952	21.54	32.20	0.40	0.0014	6.75	6.50
	445-2	2.6800	2.0100	0.6700	22.46	32.18	0.40	0.0015	6.25	



(a)試驗前



(b)試驗後

圖 8. 三種不銹鋼經常溫 72 小時 6 wt% 氯化鐵溶液浸置試驗前與試驗後的外觀

#### 四、電化學加速腐蝕試驗評估結果

圖 9 為三種不銹鋼於 3.5 wt% NaCl 溶液中所測得的開路電位時序圖，由圖中得知 304SS 的開路電位最高，約為-0.19 V (vs SCE)，而 445SS 與 430SS 的開路電位差異不大，分別約為-0.32 V 及-0.33 V(vs SCE)，表示 304SS 發生腐蝕傾向的可能性較低，而 445SS 發生腐蝕傾向的可能性則與 430SS 相當。

圖 10 為三種不銹鋼於 3.5 wt% NaCl 溶液中所測得的極化曲線圖，由圖中得知三者均呈現明顯的鈍化區，其中 304SS 具有最寬廣的鈍化區(約 0.36 V)，其次為 445SS (約 0.30 V)，而以 430SS 的鈍化區為最窄(約 0.27 V)；445SS 的鈍態電流密度與 304SS 相當，且均較 430SS 為低，顯示 445SS 的鈍態膜穩定性與 304SS 接近。所謂的鈍化現象，就是當外加在金屬試片上的電壓持續增加時，金屬的腐蝕電流密度不但沒有增加，反而呈現逐漸減緩的趨勢；此現象主要是由於金屬表面有緻密的氧化物形成，成為一道具有隔離腐蝕環境的保護屏障。金屬的腐蝕電流密度愈大，表示金屬本身發生腐蝕解離的反應速率愈快，代表耐蝕性愈差；反之亦然。

通常，金屬的腐蝕電位愈高，表示發生腐蝕的可能性愈低；反之亦然。三種不銹鋼的腐蝕電位( $E_{corr}$ )差異雖然不大，但 304SS 的腐蝕電位明顯較高，顯示其較為鈍性；而孔蝕起始電位( $E_{np}$ )則有明顯的差異存在，其中 445SS 的孔蝕起始電位(約 0.02 V)介於 304SS (約 0.10 V)與 430SS (約-0.01 V)之間，此意謂著 304SS 與 445SS 二者皆較不容易發生孔蝕，耐孔蝕性質明顯優於 430SS。

三種不銹鋼經極化曲線試驗後的表面腐蝕影像，如圖 11 所示，其中箭頭指向蝕孔的位置。從較低倍率的影像中可看出，304SS 與 445SS 的蝕孔數量明顯較 430SS 少，顯示 304SS 與 445SS 二者的耐孔蝕性質優於 430SS，與上述的試驗分析結果相吻合。從較高倍率的影像中，可以清楚看到三種不銹鋼的孔蝕形貌，均呈現邊緣不規則狀的凹陷孔洞。另外，從 430SS 的高倍率的影像，可看出蝕孔處的原有不銹鋼底材，經過 3.5 wt% NaCl 溶液中的氯離子腐蝕作用後，形成粗糙的表面，並解離出棕色的鐵離子( $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ )，只可惜未能及時將實驗中鐵離子溶解的過程拍照記錄下來。

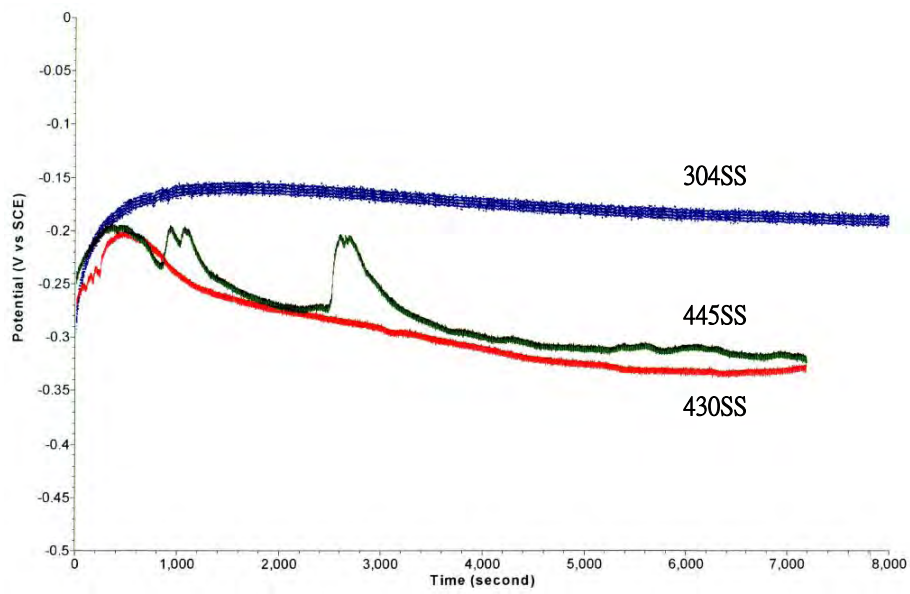


圖 9. 三種不銹鋼在 3.5 wt% NaCl 溶液中所測得的開路電位時序圖

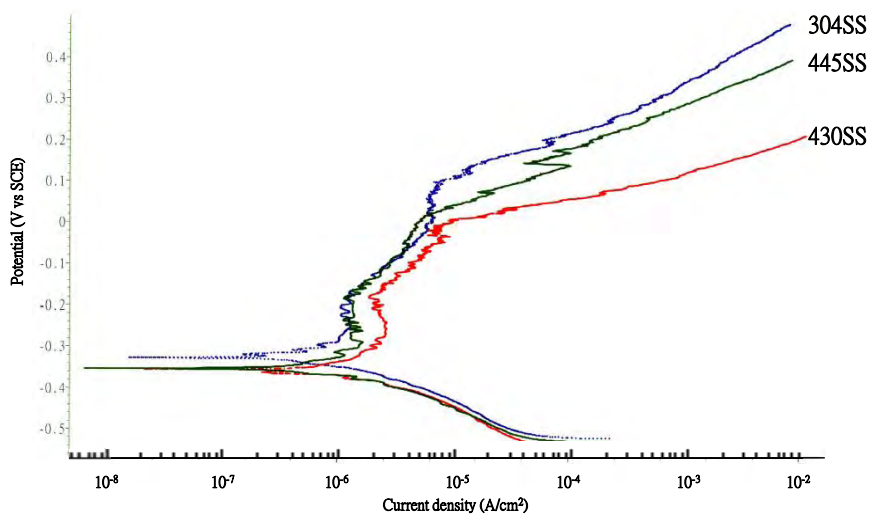


圖 10. 三種不銹鋼在 3.5 wt% NaCl 溶液中所測得的極化曲線圖

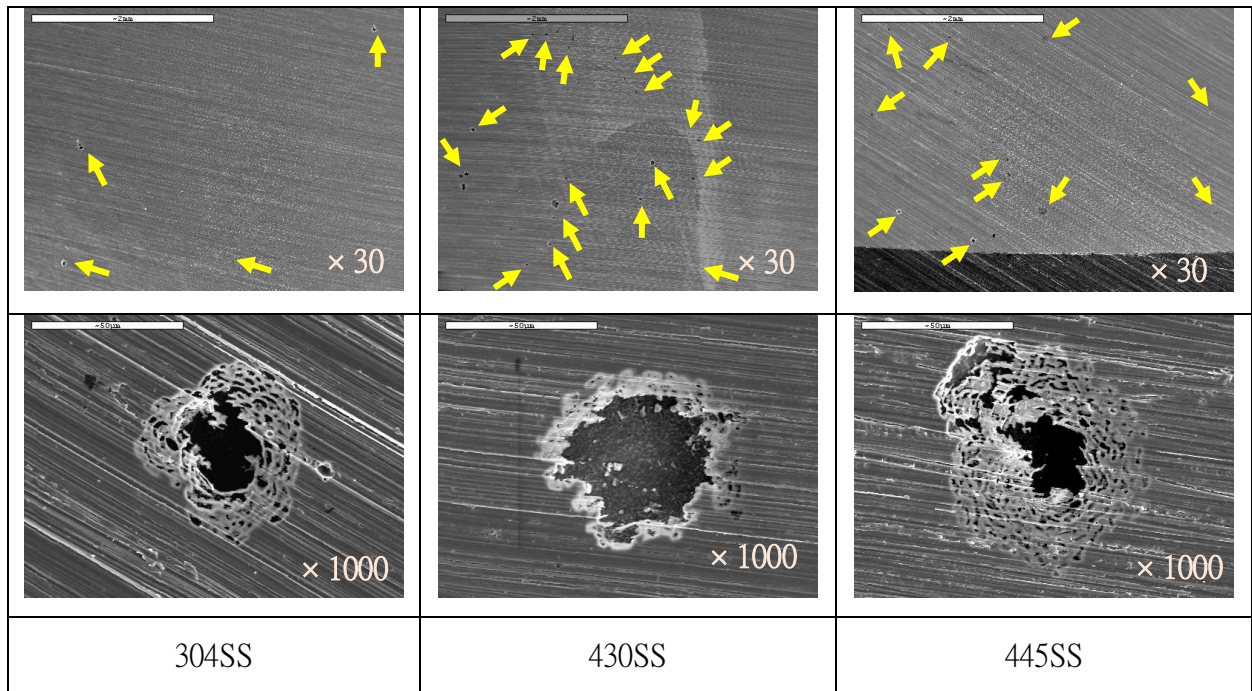


圖 11. 三種不銹鋼經極化曲線試驗後的表面腐蝕影像(箭頭指向蝕孔的位置)

#### 五、不銹鋼抗孔蝕當量值計算結果

經計算後，三種不銹鋼的抗孔蝕當量值(PREN)比較，如圖 12 所示。其中，445SS 的 PREN 值與 304SS 極為相當，且略高於 430SS，代表 445SS 的耐孔蝕能力與 304SS 相當，並優於 430SS。此估算的結果，與在 6 wt % 氯化鐵浸置試驗中，所得到的腐蝕速率結果，以及在極化曲線試驗所分析到的鈍態電流密度結果，均有一致性且相吻合。

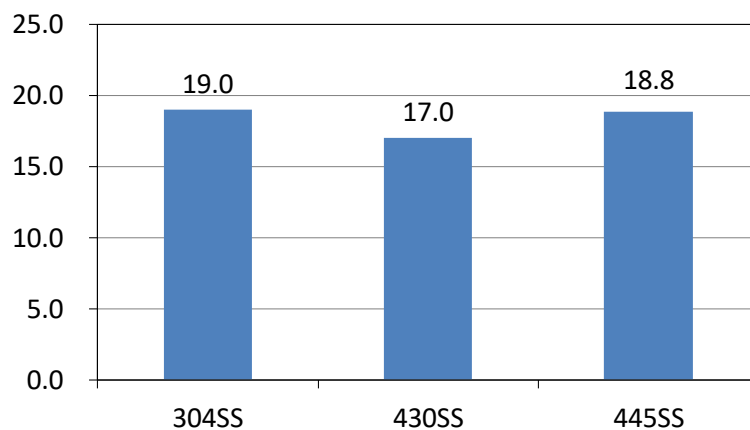


圖 12. 三種不銹鋼的抗孔蝕當量值(PREN)比較

## 陸、討論

綜合上述的實驗結果，可從微觀組織觀察得知，高 Cr、無 Ni 及 Mo 的 445SS 確實屬於肥粒鐵系，由於其 Cr 含量較 430SS 高，故 PREN 值的計算結果必然會較同樣是肥粒鐵系的 430SS 高出一些，但同時又與沃斯田鐵系的 304SS 相近。PREN 值愈高，代表材料的孔蝕抵抗能力愈好，因此可以預料到 445SS 的抗孔蝕能力，應該會較傳統的肥粒鐵系 430SS 為佳。

從各種模擬含氯離子環境的耐蝕性質測試的實驗結果，可發現高 Cr、無 Ni 及 Mo 的肥粒鐵系 445SS，在 6 wt% 氯化鐵溶液浸置試驗中所得到的腐蝕速率，較肥粒鐵系 430SS 低，但與沃斯田鐵系 304SS 的差異並不大；而在 3.5 wt% NaCl 溶液極化曲線試驗中所得到的鈍態電流密度，較肥粒鐵系 430SS 低，但與沃斯田鐵系 304SS 相當，此二種實驗結果與 PREN 值的計算結果一致且相吻合。由此可印證，適當的改變不銹鋼的合金成分及配比，例如將沃斯田鐵系 304SS 的 Ni 含量大幅降低至不含的情況下，同時降低 C 及調高 Cr 與 Nb 的含量比例，不僅可以將不銹鋼的微觀組織型態從沃斯田鐵系，改變成為肥粒鐵系，更可以改變肥粒鐵系的耐腐蝕性能，較沃斯田鐵系差的過時老觀念。換句話說，本實驗證明高 Cr、無 Ni 及 Mo 的肥粒鐵系 445SS，其耐孔蝕性能與傳統的沃斯田鐵系 304SS 相當，可做為降低成本及取代 304SS 成為耐氯離子腐蝕環境的應用材料。不過，顧及 445SS 的耐蝕性質仍無法實質超越 304SS 的考量下，建議在某些可能超出本研究方法所使用的含氯離子環境的應用用途，宜進一步審慎評估 445SS 取代 304SS 的可行性。

## 柒、結論

本研究的主要目的，為印證 445SS 及 304SS 兩者在耐蝕性質的對等性。透過金屬合金成分分析、金相觀察、微組織觀察、含氯離子環境的耐蝕性質測試、不銹鋼抗孔蝕當量值計算等實驗方法，綜合分析結果證實，高 Cr、無 Ni 及 Mo 的肥粒鐵系 445SS 的耐孔蝕性能，與傳統的沃斯田鐵系 304SS 相當，極具有取代 304SS 的潛力，可做為降低成本兼顧耐氯離子孔蝕的最佳材料選擇。但若有超出本研究方法所使用的含氯離子環境的應用用途時，建議宜進一步審慎評估 445SS 取代 304SS 的可行性。

## 捌、參考資料及其他

1. 王繼敏，(1997)，*不銹鋼與金屬腐蝕*，台灣：科技圖書。
2. 柯賢文、王朝正，(2014)，*腐蝕及其防制*，台灣：全華圖書。
3. 燁聯產品(445、430、443、441)說明書。

4. 呂璞石、黃振賢 (1984), *金屬材料*, 台北市: 文京圖書。
5. ASTM A262 Practice A - Oxalic acid etch test for classification of etch structures of austenitic stainless steels.
6. ASTM A763 Practice W - Oxalic acid etch test for detecting susceptibility to intergranular attack in stabilized ferritic stainless steels by classification of the etching structures.

## 【評語】 050203

1. 不銹鋼產品 445SS 的參考資料和引言部分似乎仍顯不足。這類產品若已上市的話，應有較多產品測試數據可以做比較。同時也可以知道作者現階段做的研究與過去測試報告有無任何互補之處！
2. 此研究整體性仍著重於使用儀器觀察型，創意較少。



# 摘要

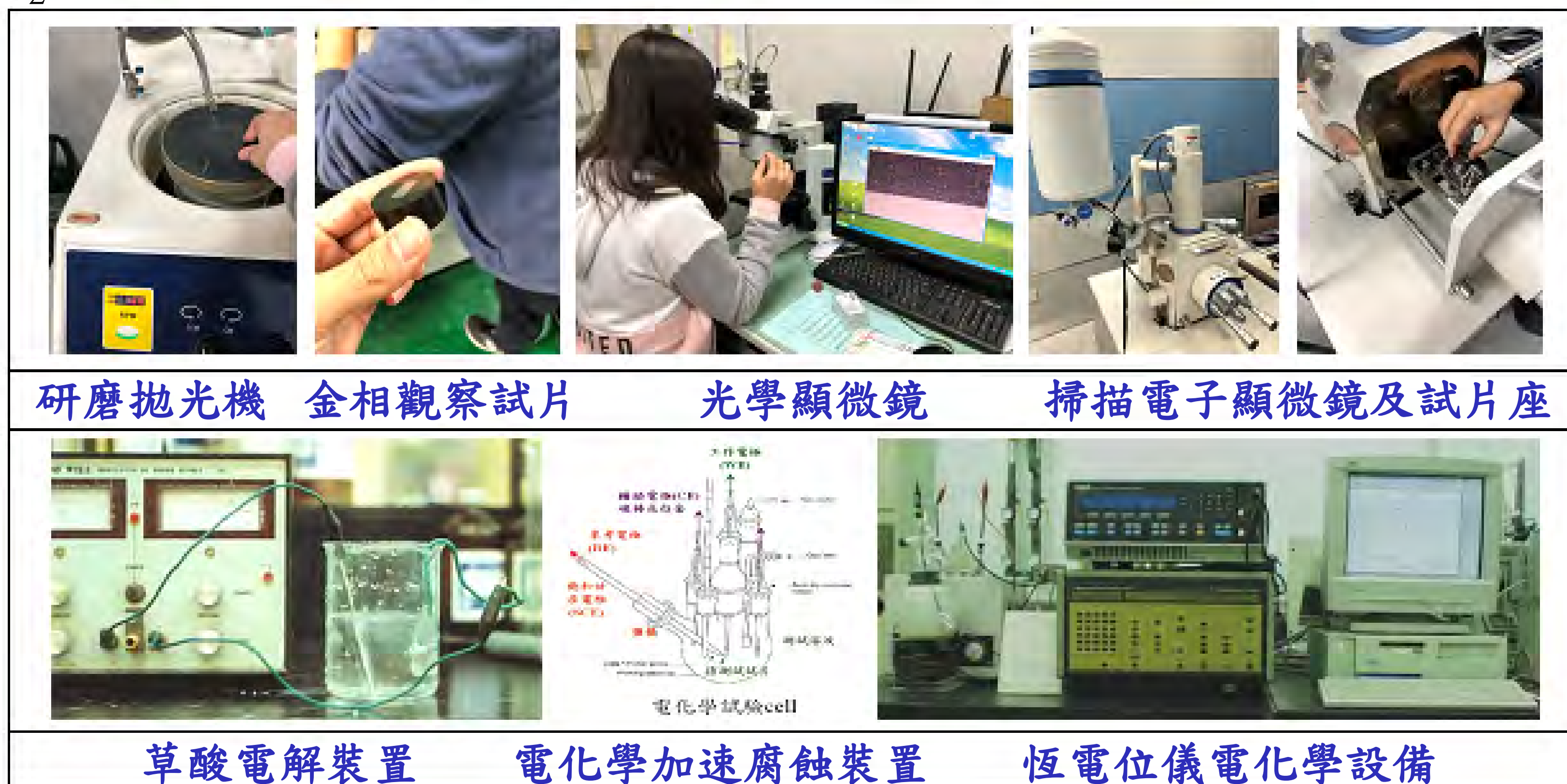
受到貴重金屬鎳(Ni)的原料價格不斷攀升影響，有些企業為了求生存而生產無Ni低Cr，且耐腐蝕性能極差的200系列不銹鋼，魚目混珠為304不銹鋼(304SS)銷售；有些企業則選擇開發成本較低的高Cr、無Ni的445不銹鋼(445SS)產品，宣稱可取代304SS使用於含氯離子的環境中。本研究目的，為印證高Cr、無Ni的445SS與304SS兩者的耐蝕性質對等性，評估使用445SS取代304SS的可行性，替消費者的權益把關。透過金屬合金成分分析、金相觀察、微組織觀察、含氯離子環境的耐蝕性質測試、不銹鋼抗孔蝕當量值計算等實驗方法，綜合分析發現，高Cr、無Ni的肥粒鐵系445SS的耐孔蝕性能，確實與傳統的沃斯田鐵系304SS相當接近，極具有取代304SS的潛力。但若有超出本研究方法所使用的含氯離子環境的應用用途時，建議仍宜進一步審慎評估445SS取代304SS的可行性。

## 壹、研究動機與目的

- 台灣為全球不銹鋼產品第七大生產國，有超過30 %的不銹鋼銷往世界各地。沃斯田鐵系304SS (含18 wt% Cr-8 wt% Ni)及316SS (含20 wt% Cr-10 wt% Ni)為最大宗的不銹鋼民生用品材料，合金量僅佔總組成8 ~ 10 %的Ni元素，卻佔總生產成本將近50 %。由於Ni貴重金屬的原料價格不斷攀升，導致含Ni的300系不銹鋼價格受鎳價影響甚鉅。
- 企業為了求生存，有些生產無Ni低Cr、但耐腐蝕性差的無磁性200系列不銹鋼，魚目混珠為304不銹鋼銷售而牟取暴利；有些生產成本較低高Cr、無Ni的445不銹鋼產品，宣稱可取代304SS應用於含氯離子的環境中。因此，『不做鎳(Ni-free)，高鉻不銹鋼更Nice (耐蝕)!』的研究動機油然而生。
- 藉由實驗方法設計和結果分析，對445SS及304SS二種不銹鋼進行耐蝕性質比較，以印證445SS取代304SS的可行性，替消費者的權益把關。同時，為了印證445SS的耐蝕性質，較傳統的肥粒鐵系430SS優，也將430SS一併進行測試及比較。

## 貳、研究設備及器材

- **實驗儀器設備**：火花放電原子發射光譜儀(Spark-AES)金屬元素分析儀、光學顯微鏡(optical microscopy, OM)、掃描電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)、電化學加速腐蝕試驗裝置、恆電位儀電化學測試設備、草酸電解試驗裝置。
- **實驗材料**：304SS、430SS及445SS不銹鋼板、清潔液、金相蝕刻液(體積比1:1:1的鹽酸-硝酸-水)、3.5 wt% 氯化鈉(NaCl)溶液、6 wt% 氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )溶液、10 wt% 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶液。



## 參、研究過程或方法

- **化學組成分析**：將304SS、430SS及445SS等三種不銹鋼板，裁切成3 cm × 3 cm的小試片，經表面清潔處理與吹乾後，利用Spark-AES分析合金成分。
- **微觀組織觀察**：將不銹鋼板截面鑲埋，經研磨拋光及金相蝕刻後，製作成金相試片。將電化學加速腐蝕測試試片表面，濺鍍上一層薄薄的金導電層後，即可利用SEM觀察腐蝕後的組織。
- **耐蝕性質測試**：
  - (一) **10 wt%草酸電解試驗[1]**：將不銹鋼板的表面冷鑲埋處理，經研磨拋光後，置於10 wt%草酸溶液中，以1.5 A/cm<sup>2</sup>直流電源電解蝕刻90秒，再以清水洗淨及吹乾後，以OM觀察蝕刻的組織形貌是否有發生敏化現象。
  - (二) **6 wt%氯化鐵孔蝕試驗[1]**：將不銹鋼板的六個表面研磨拋光、洗淨及吹乾處理後，稱重、拍照，再置於6 wt%氯化鐵溶液中浸置72小時。試驗結束後清洗、吹乾、稱重及拍照，計算試片的重量損失，並換算成腐蝕速率，評估抗氯離子孔蝕性質。

## 參、研究過程或方法(續)

(三) 3.5 wt% NaCl電化學加速腐蝕試驗[2]：利用開路電位(open circuit potential, OCP)測試及動電位極化掃描測試，快速評估及比較三種不銹鋼的耐氯離子孔蝕性質差異。其中，動電位極化掃描測試的掃描範圍為自不銹鋼試片的OCP開路電位以下250 mV，往陽極方向掃描至電流密度達 $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>即停止，掃描速率為1 mV/s，試驗溶液為3.5 wt%氯化鈉溶液。為了模擬不銹鋼材料的真實使用狀態，試驗過程中不通入氮氣除氧。

- 不銹鋼抗孔蝕當量值計算：利用不銹鋼抗孔蝕當量值(pitting resistance equivalent number, PREN)經驗公式[3]，計算及預測材料的抗孔蝕能力。其中，Cr、Mo、N分別為不銹鋼材料合金成分的含量。PREN值愈高，代表材料的孔蝕抵抗能力愈好。PREN計算公式如下：

$$PREN = Cr + 3.3Mo + 16N$$

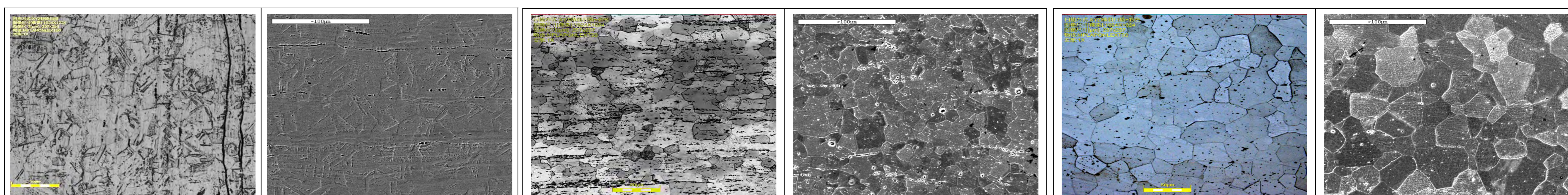
## 肆、研究結果與討論

### 合金成分分析與顯微組織觀察結果

- 430SS與445SS試片的合金成分除了Fe外，皆是以Cr為次要的合金元素，且二者的Ni含量皆在0.3 wt%以下，不過445SS的含碳量明顯較430SS低，含鉻量較430SS高，並且有增加Nb的含量。
- 304SS試片的金相呈典型的**沃斯田鐵組織**，430SS及445SS試片皆為典型的**肥粒鐵組織**。

表1. 三種不銹鋼的合金成分分析結果(單位為wt%)

合金成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb	N	Fe
ASTM A240 304SS規格	< 0.08	< 1.00	< 2.00	< 0.045	< 0.030	18~20	8~10.50	--	--	--	--	剩餘量
304SS	0.04	0.59	1.32	0.029	0.008	18.26	8.04	0.10	0.11	0.007	0.03	剩餘量
430SS	0.05	0.26	0.38	0.039	0.005	16.24	0.26	0.14	0.02	0.004	0.04	剩餘量
445SS	0.01	0.33	0.29	0.032	0.001	18.54	0.23	0.47	0.02	0.340	0.01	剩餘量



304SS的OM金相(左)與SEM影像(右)

430SS的OM金相(左)與SEM影像(右)  
(放大倍率× 500)

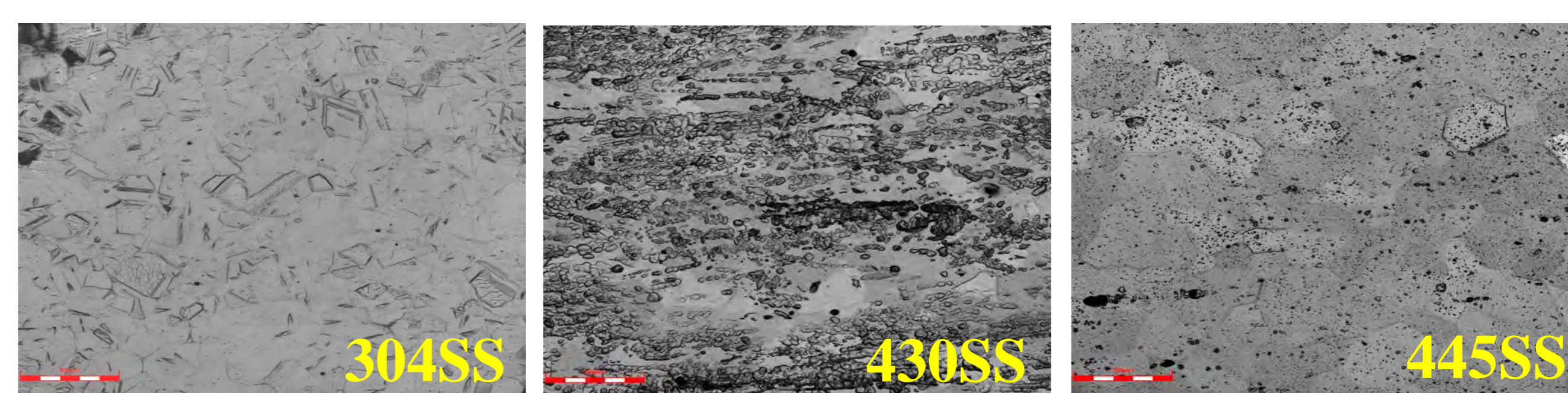
445SS的OM金相(左)與SEM影像(右)

### 敏化程度評估結果

- 當不銹鋼合金中的含碳量很高時，不銹鋼就容易有碳化鉻析出在晶界上，同時使得晶界的附近形成「鉻缺乏區」，假如在材料應用過程中有接觸到腐蝕性的環境(例如，含氯離子的溶液)，不銹鋼就會容易發生粒間腐蝕(intergranular corrosion)，而降低材質的耐蝕性[4]。
- 此三種不銹鋼皆呈**階梯狀組織**，表示都沒有敏化現象發生，這意味著三者都**不太容易發生粒間腐蝕**。

表2. 敏化判斷準則[5, 6]

可接受的蝕刻組織 (無敏化現象)	可疑的蝕刻組織 (有敏化現象)
階梯狀組織(step structure) 混合組織(dual structure)	溝渠狀組織(ditch structure)



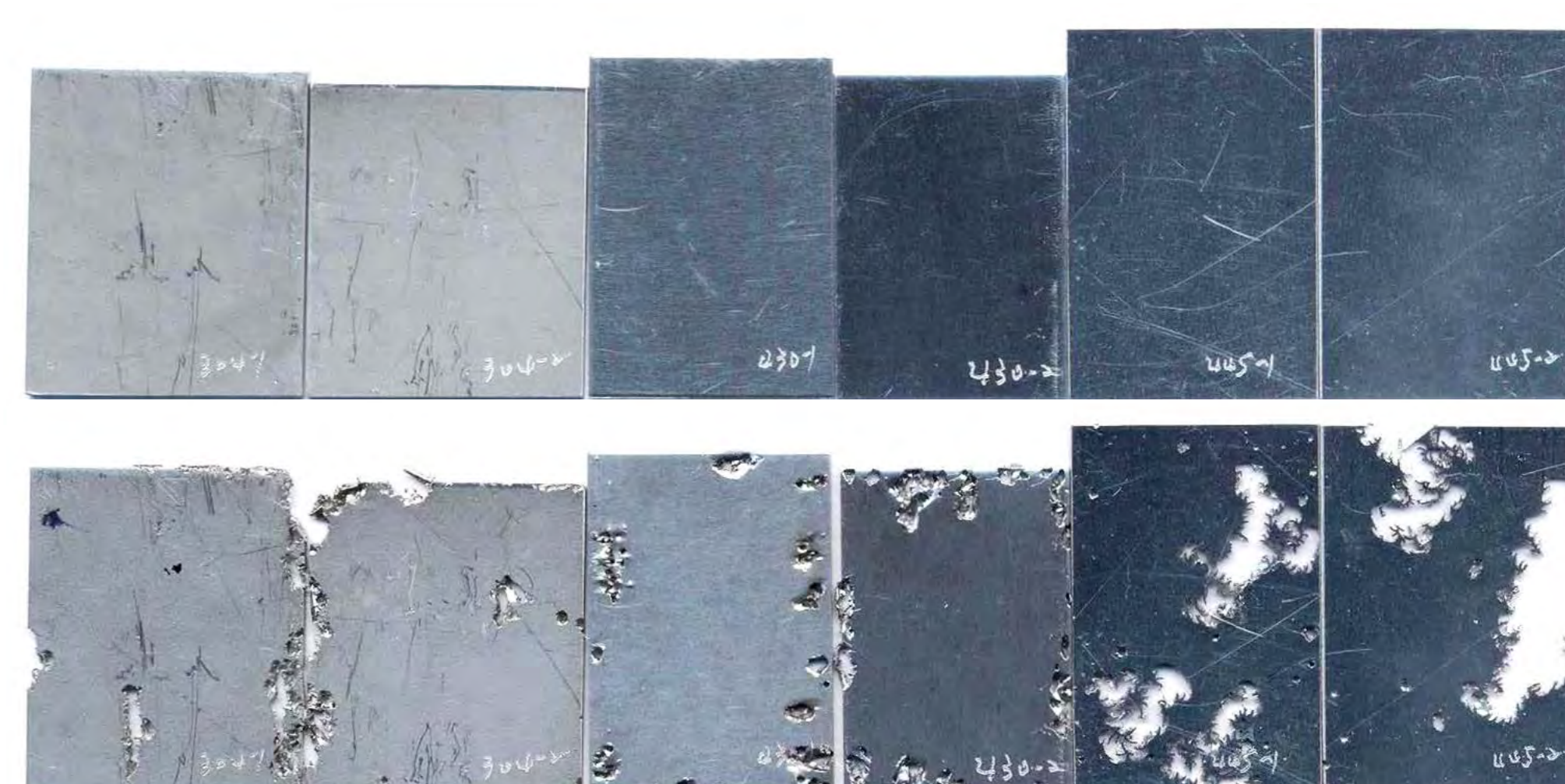
草酸電解試驗後的蝕刻組織 (放大倍率× 500)

### 耐氯離子孔蝕性質評估結果

- 經72小時6 wt%氯化鐵溶液浸置試驗的腐蝕速率，以430SS的9.48 g/m<sup>2</sup>-h為最高，而445SS約為6.50 g/m<sup>2</sup>-h，僅次於5.96 g/m<sup>2</sup>-h的304SS，可見**445SS的耐氯離子孔蝕性質與304SS相當**。

表3. 常溫72小時6 wt %氯化鐵溶液浸置試驗的腐蝕速率

鋼種	試片編號	w1 (g)	w2 (g)	w1-w2 (g)	L (mm)	W (mm)	H (mm)	Area (m <sup>2</sup> )	腐蝕速率 (g/m <sup>2</sup> -h)	平均值 (g/m <sup>2</sup> -h)
304SS	304-1	5.2891	4.6313	0.6578	24.00	28.52	0.92	0.0015	6.23	5.96
	304-2	5.0264	4.4602	0.5662	23.86	27.00	0.92	0.0014	5.69	
430SS	430-1	3.7414	2.8351	0.9063	21.12	29.70	0.72	0.0013	9.48	9.48
	430-2	3.3519	2.6784	0.6735	19.84	23.32	0.72	0.0010	9.47	
445SS	445-1	2.5806	1.8854	0.6952	21.54	32.20	0.40	0.0014	6.75	6.50
	445-2	2.6800	2.0100	0.6700	22.46	32.18	0.40	0.0015	6.25	

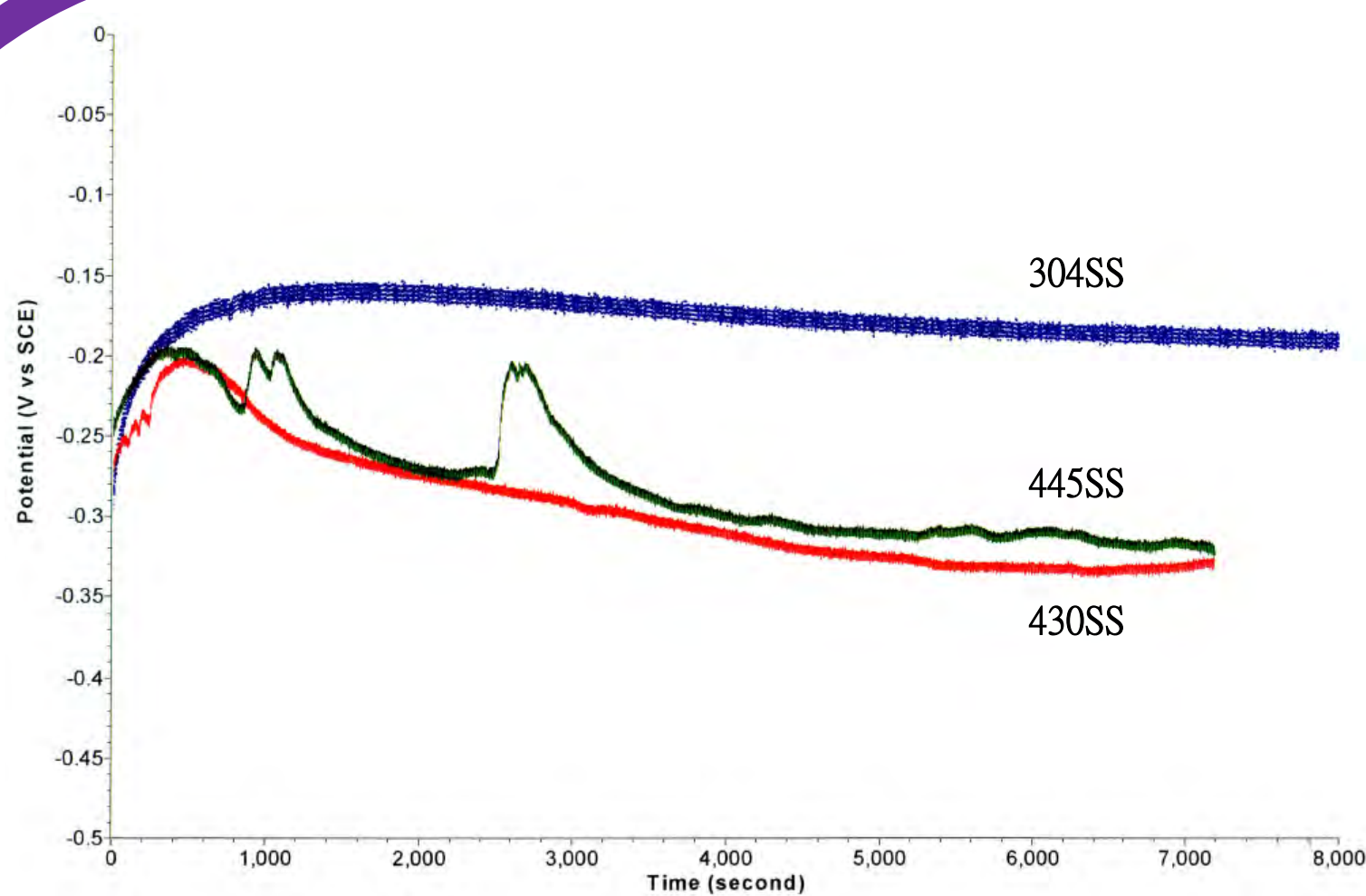


常溫72小時6 wt %氯化鐵溶液浸置  
試驗前後的外觀

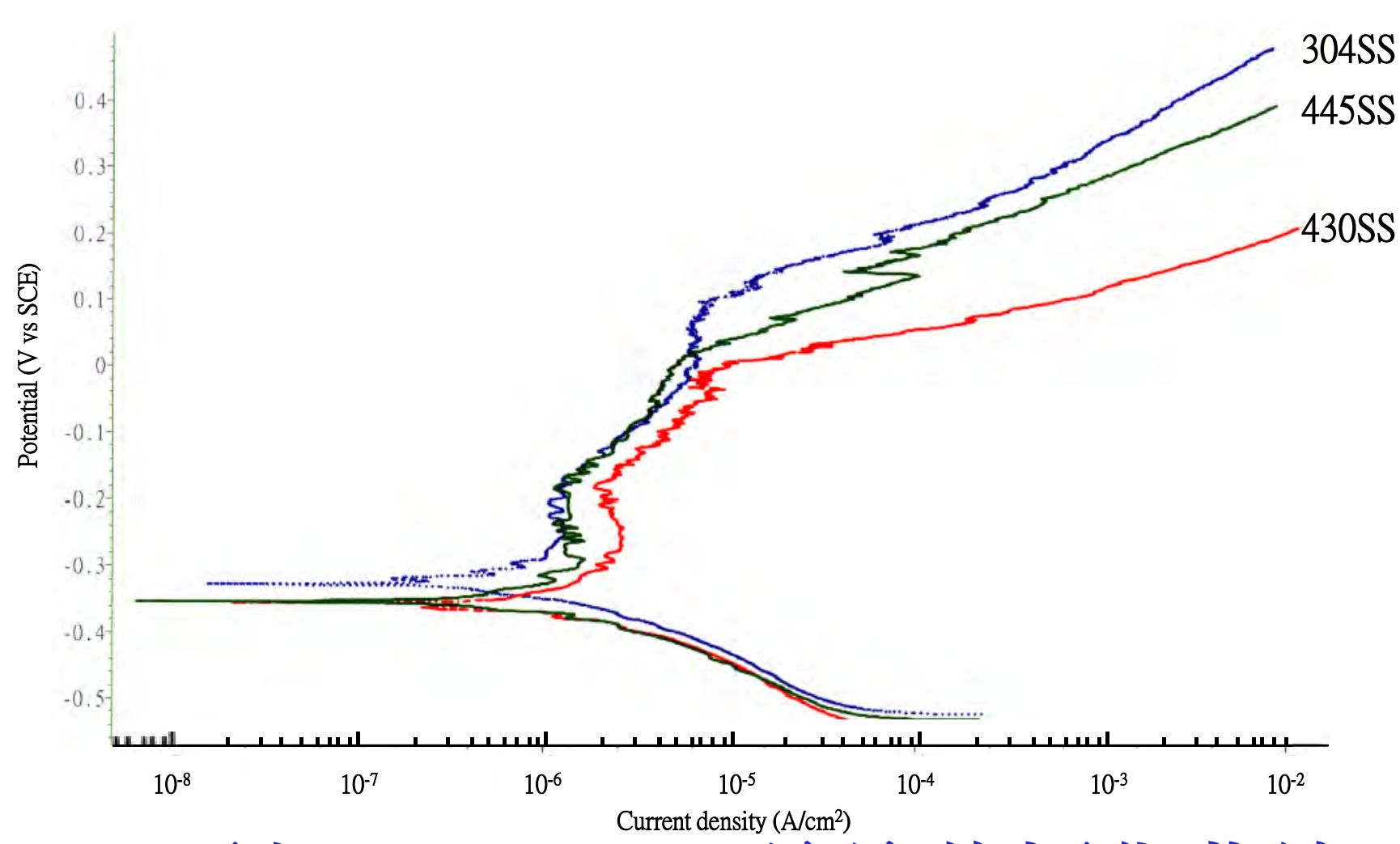
## 肆、研究結果與討論(續)

### □ 電化學加速腐蝕試驗評估結果

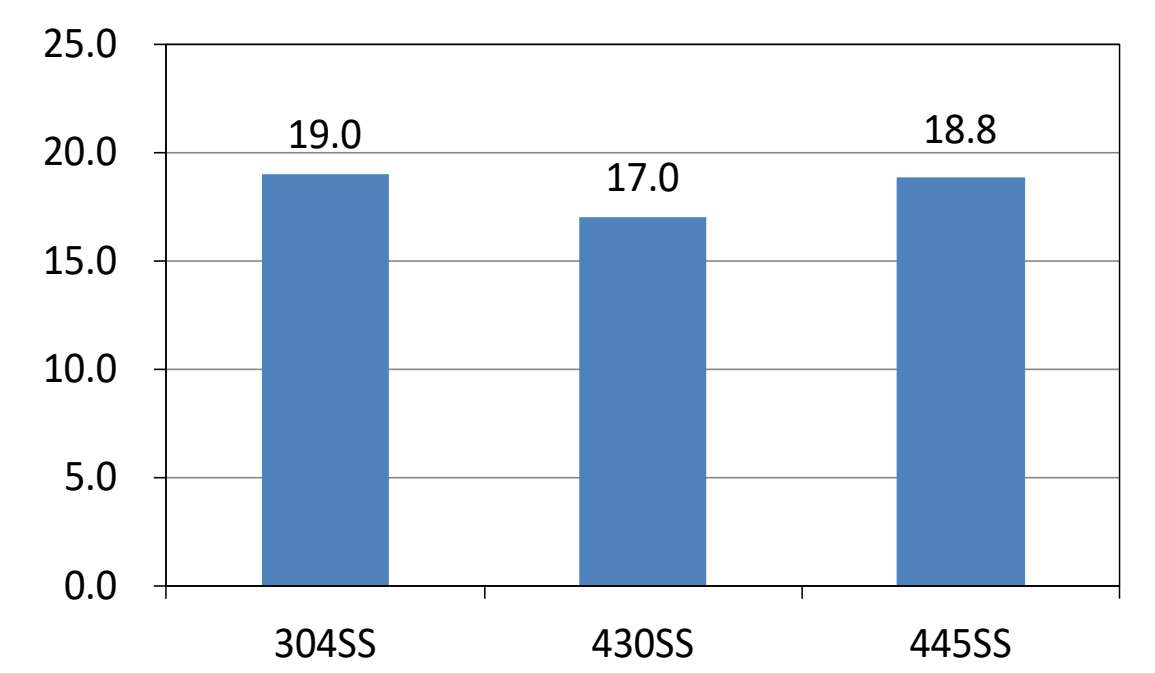
- 於3.5 wt% NaCl溶液的開路電位(OCP)量測結果得知，開路電位以304SS的-0.19 V (vs SCE) 為最高，而445SS與430SS的開路電位差異不大，分別為-0.32 V 及-0.33 V(vs SCE)，表示304SS發生腐蝕傾向的可能性較低，而445SS則與430SS相當。
- 於3.5 wt% NaCl溶液的極化曲線量測結果得知，三種不銹鋼均有明顯的鈍化區，其中304SS的鈍化區(約0.36 V)最寬廣，430SS的最窄(約0.27 V)，而445SS 則居於中間(約0.30 V)，三者的差異並不大，顯示發生鈍化的能力均相當。445SS與304SS的鈍態電流密度極為相似，且均較430SS低，顯示445SS的鈍化膜穩定性與304SS相當。
- 三種不銹鋼的腐蝕電位( $E_{corr}$ )差異不大，但孔蝕起始電位( $E_{np}$ )有明顯差異，其中445SS的孔蝕起始電位(約0.02 V)介於304SS (約0.10 V)與430SS (約-0.01 V)之間，此意謂著304SS與445SS的耐孔蝕性質優於430SS。



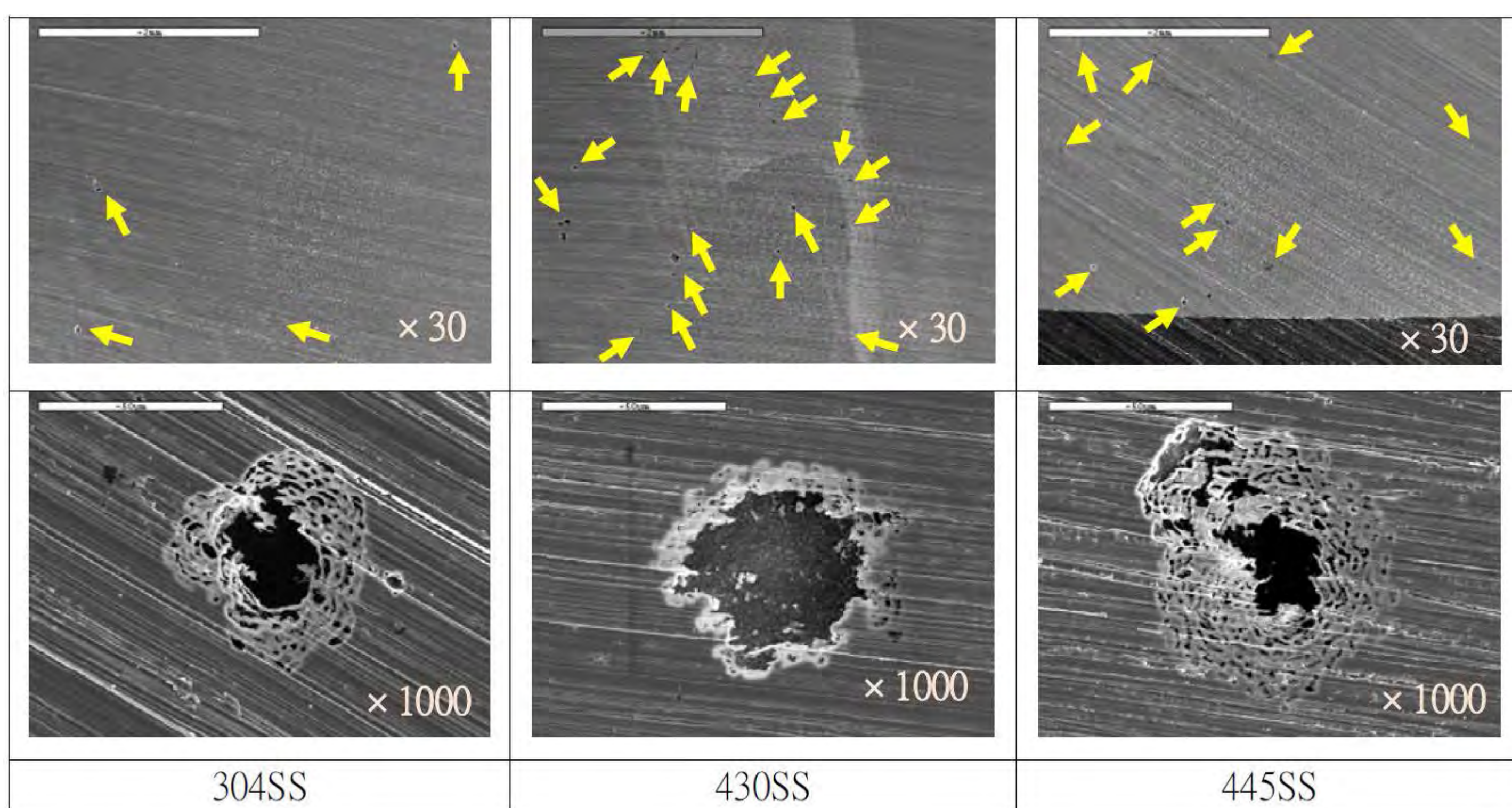
於3.5 wt% NaCl溶液的開路電位時序圖



於3.5 wt% NaCl溶液的極化曲線



PREN值比較



極化曲線量測後的表面腐蝕影像 (箭頭指向蝕孔的位置)

### □ 不銹鋼抗孔蝕當量值計算結果

- 由於445SS的Cr含量較430SS高，故PREN值必然會較同樣是肥粒鐵系的430SS高出一些，但同時又與沃斯田鐵系的304SS相近，這意味445SS的耐孔蝕能力與304SS相當，並優於430SS。
- 此估算的結果，與在6 wt%氯化鐵浸置試驗中，所得到的腐蝕速率結果，以及在極化曲線試驗所分析到的鈍態電流密度結果，均有一致性且相吻合。

## 伍、結論

- 透過金屬合金成分分析、金相觀察、微組織觀察、含氯離子環境的耐蝕性質測試、不銹鋼抗孔蝕當量PREN值計算等實驗方法，證實高Cr、無Ni的肥粒鐵系445不銹鋼的抗敏化、耐6 wt %氯化鐵及3.5 % NaCl溶液的孔蝕性能，均與傳統的沃斯田鐵系304不銹鋼相當，具有取代304不銹鋼的潛力，可做為降低成本兼顧耐氯離子孔蝕的最佳材料選擇。
- 若應用用途有超出本研究方法所使用的含氯離子環境時，建議仍宜進一步審慎評估445不銹鋼取代304不銹鋼的可行性。
- 未來持續研究方向：當考慮使用445SS取代304SS做為廚房鍋具的材料時，必須探討445SS的耐高溫氧化腐蝕能力是否適合；當考慮作為金屬圍籬網應用時，必須再評估445SS的強度(機械性質)是否足夠。

## 陸、參考文獻

1. 王繼敏, (1997), 不銹鋼與金屬腐蝕, 台灣: 科技圖書。
2. 柯賢文、王朝正, (2014), 腐蝕及其防制, 台灣: 全華圖書。
3. 燁聯產品(445、430、443、441)說明書。
4. 呂璞石、黃振賢(1984), 金屬材料, 台北市: 文京圖書。
5. ASTM A262 Practice A - Oxalic acid etch test for classification of etch structures of austenitic stainless steels.
6. ASTM A763 Practice W - Oxalic acid etch test for detecting susceptibility to intergranular attack in stabilized ferritic stainless steels by classification of the etching structures.