

镍合金在含硫代硫酸根离子之氯化钠水溶液中的孔蚀研究

李永发 王廷玉 蔡文达*

(成功大学材料科学与工程学系 台南)

摘要 本文研究硫代硫酸根离子对镍基 690 合金在氯化钠水溶液中之孔蚀行为. 发现在单纯硫代硫酸钠水溶液中, 镍基 690 合金不发生孔蚀. 在氯化钠水溶液中, 当添加的硫代硫酸根离子浓度低时, 会增进孔蚀的敏感性; 当硫代硫酸根离子浓度高时, 则反而抑制孔蚀.

关键词 孔蚀、镍基 690 合金、氯化钠水溶液、硫代硫酸根离子

镍基 690 合金为一高铬含量之镍基合金, 由于高的铬含量使其具有较优异的抗蚀性. 但在含硫代硫酸钠之氯化钠水溶液中, 仍有孔蚀的发生^[1]. 对铬含量较高之镍基 600 合金在含硫代硫酸根离子的氯化钠水溶液中, 其孔蚀起始电位值 (E_{np}) 随硫代硫酸根离子浓度增加而下降^[2]. 是否硫代硫酸根离子对镍基 690 合金的孔蚀行为也具有相同的影响, 是我们有兴趣去了解的.

本研究主要利用电化学量测方法及外加电位模拟环境的变化, 探讨镍基 690 合金在室温下, 氯化钠水溶液中改变其硫代硫酸钠浓度之孔蚀行为性质.

1 实验方法

1.1 材料

实验用之镍基 690 合金为日本住友株式会社 (Sumitomo Metal Technology Ltd.) 所提供之长条版状素材, 其主要成分 (wt %) 为 60.65Ni, 29.70Cr, 0.022C, 0.35Si, 0.29Mn, 0.007P, 0.001S, 0.02Cu, 0.02Mo, 0.01Co, 0.2Ti, Fe (bal.). 此材料已经过 1050 / 5 min + 水淬 (Water quench, W. Q.) 之热处理.

1.2 试片准备与电化学性质测试

将镍基 690 合金板材切下适当的大小, 以 S-plane 作为电化学的测试面, 试片以碳化硅砂纸研磨至 # 800, 为保持固定的反应面积, 以环氧树酯涂抹在欲绝缘的部分, 仅留 1 cm² 表面积与反应溶液接触.

测试环境为不同重量百分比的 NaCl (0.001 ~ 10 wt %) 水溶液, 并在其中添加不同浓度的硫代硫酸钠 (0.001、0.01、0.1 mol/L). 测试前, 先于溶液中通氮 1 h 以除去溶液中的溶氧. 使

本文 1998-12-17 收到

* 通讯联系人

用 EG&G Model 273 扫描式恒电位仪控制电位及测量电流,以饱和甘汞电极(SCE)为参考电极,白金丝为辅助电极。

动电位极化曲线量测前,试片先在 $-1\ 200\ \text{mV}$ 的电位下维持 $600\ \text{s}$,进行表面阴极清洗。接着以 $1\ \text{mV/s}$ 的扫描速率从 $-1\ 200\ \text{mV}$ 开始,由负电位往正电位方向扫描,测定动电位极化曲线。测定循环极化曲线时,当电位由负电位往正电位扫描至电流密度达 $10^{-3}\ \text{A/cm}^2$ 时,即往回扫描,直到与原曲线相交为止。

2 结果与讨论

2.1 硫代硫酸钠之水溶液

图 1 为镍基 690 合金原材在 25°C ,三种不同浓度($0.1\ \text{mol/L}$ 、 $0.01\ \text{mol/L}$ 、 $0.001\ \text{mol/L}$)之硫代硫酸钠水溶液中,于除氧状态下进行测试所得的动电位极化曲线图,其 pH 值分别为 7.9、6.8、5.8。由图中可发现在钝化区三者电流密度相近,但其过钝态(transpassive)电流密度则有随硫代硫酸根离子浓度增加而上升的趋势,经上述动电位极化量测后的试片,并未观察到蚀孔的生成,此过钝态电流密度的增加可能是因表面生成的氧化物(oxide)或硫化物(sulfide)在高外加电位下变得不稳定($\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{m+}$, $m > n$)或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子发生氧化反应($\text{S}^{2+} \rightarrow \text{S}^{n+}$, $n > 2$)的结果。

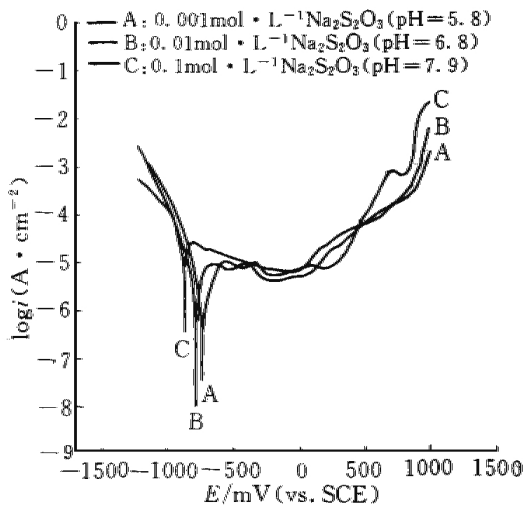


图 1 镍基 690 合金在不同浓度的硫代硫酸钠水溶液中之动电位极化曲线图

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of Alloy 690 in sodium thiosulfate solutions of various concentration

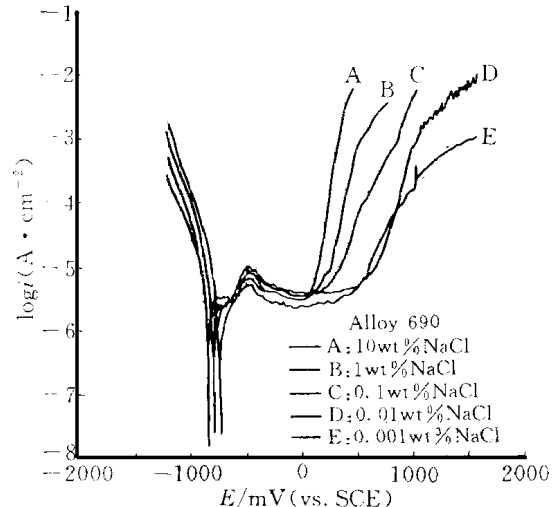


图 2 镍基 690 合金于氯化钠水溶液中之动电位极化曲线图

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of Alloy 690 in sodium chloride solutions

由图 1 可看出,镍基 690 合金在硫代硫酸钠水溶液中的腐蚀电位随硫代硫酸根离子浓度的上升而下降,此变化与其对应的溶液酸碱值有关。在 0.001 至 $0.1\ \text{mol/L}$ 的浓度范围内,腐蚀电位值与浓度的对数成线性递减的关系,其斜率为 $68\ \text{mV/dec}$ 。

将上述三种不同浓度之硫代硫酸钠水溶液的 pH 值各分别调整为 4、6 或 10,发现在除氧状态下,镍基 690 合金的阳极极化曲线受 pH 值的影响不若阴极极化曲线来得明显. 随着 pH 的下降,腐蚀电位明显升高;在 pH=4 且在阴极极化的条件下,硫代硫酸根离子显然参与了反应,使其阴极电流密度大幅增高.

上述不同浓度及不同 pH 值的硫代硫酸钠水溶液,经动电位极化曲线测定试验后,镍基 690 合金试片表面没有发现蚀孔,表明在仅有硫代硫酸根离子存在时,并不会促成孔蚀.

2.2 氯化钠水溶液中

图 2 示出室温下,镍基 690 合金在 0.001 wt %, 0.01 wt %, 0.1 wt %, 1 wt %, 10 wt % NaCl 水溶液中的动电位极化曲线. 如图,随着 NaCl 重量百分比的增加,其钝态区变窄,且试片表面经清洗后以光学显微镜观察,除了 0.001 wt % NaCl 水溶液外,其余环境下皆有蚀孔的发现,此说明镍基 690 合金在 NaCl 水溶液中具有孔蚀临界浓度. 而孔蚀电位则随氯离子浓度的增高而降低. 基本上,镍基 690 合金在 NaCl 水溶液中之孔蚀现象与不锈钢相似,即 NaCl 之浓度越高,孔蚀电位越低.

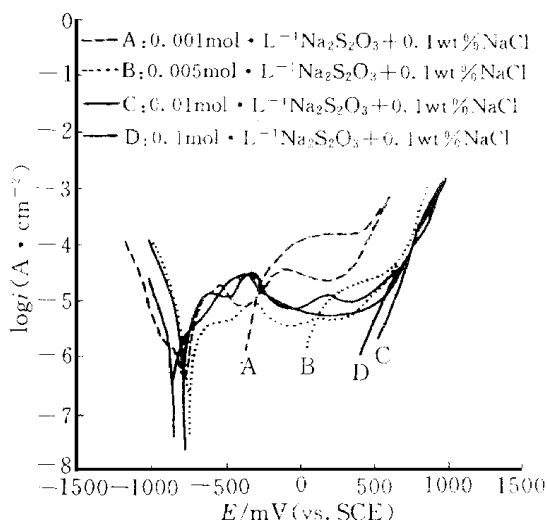


图 3 镍基 690 合金于 0.1 wt % NaCl 水溶液中添加不同硫代硫酸浓度之动电位循环极化曲线图

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of Alloy 690 in 0.1 wt % NaCl solutions with various sodium thiosulfate additions

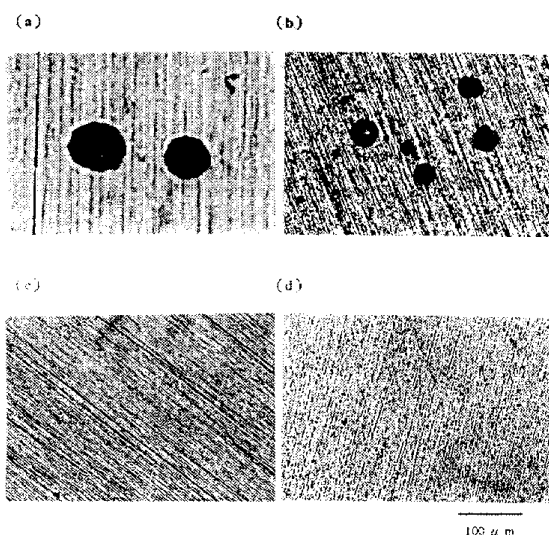


图 4 镍基 690 合金经添加 a) 0.001 mol/L, b) 0.005 mol/L, c) 0.01 mol/L, 及 d) 0.1 mol/L 硫代硫酸钠于 0.1 wt % NaCl 水溶液中,以动电位极化曲线量测后之金相观察

Fig. 4 Micrographs of Alloy 690 after potentiodynamic polarization measurements in 0.1 wt % NaCl solution with a) 0.001 mol/L, b) 0.005 mol/L, c) 0.01 mol/L, and d) 0.1 mol/L sodium thiosulfate addition

2.3 含硫代硫酸钠之氯化钠水溶液

图 3 为镍基 690 合金于室温下,在含有不同硫代硫酸根离子浓度的 0.1 wt % NaCl 水溶液中之动电位循环极化曲线.从图中可发现,在 0.1 wt % NaCl 水溶液中添加 0.001 或 0.005 mol/L 硫代硫酸钠时,其极化曲线出现较明显的迟滞现象,表明有孔蚀发生,且极化曲线随硫代硫酸钠的浓度增加而往左(负电位方向)偏移,孔蚀起始电位(E_{np})及保证电位(E_{pp})亦随之降低.但当硫代硫酸钠含量增至 0.01 mol/L 以上时,其迟滞现象则消失.此结果显示,在氯化钠水溶液中,硫代硫酸根离子一方面可以促进孔蚀的发生,同时也具有抑制孔蚀的作用,而促进或抑制孔蚀的作用,则与其浓度有关,即在低浓度时可以加速孔蚀,而在高浓度时则有抑制作用.经循环极化曲线量测后,以光学显微镜观察试片表面(如图 4),发现在添加 0.001 或 0.005 mol/L 硫代硫酸钠的 0.1 wt % NaCl 水溶液中,试片表面有孔蚀的发生,其余之试片并无蚀孔的发现,与极化曲线之结果吻合.

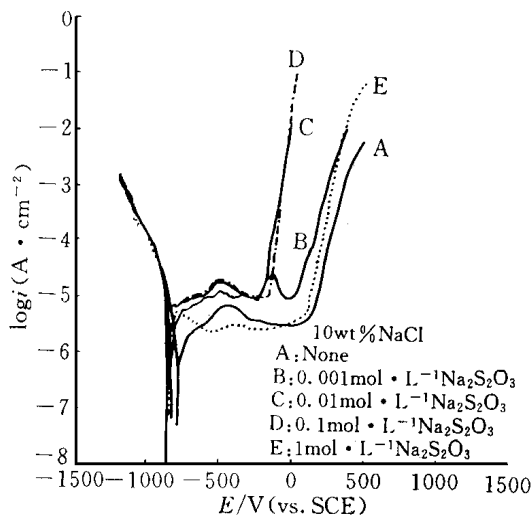


图 5 镍基 690 合金于 10 wt % NaCl 水溶液中添加不同硫代硫酸钠浓度之动电位循环极化曲线
Fig. 5 Effect of sodium thiosulfate concentration on the variation of potentiodynamic polarization curve of Alloy 690 in 10 wt % NaCl solution

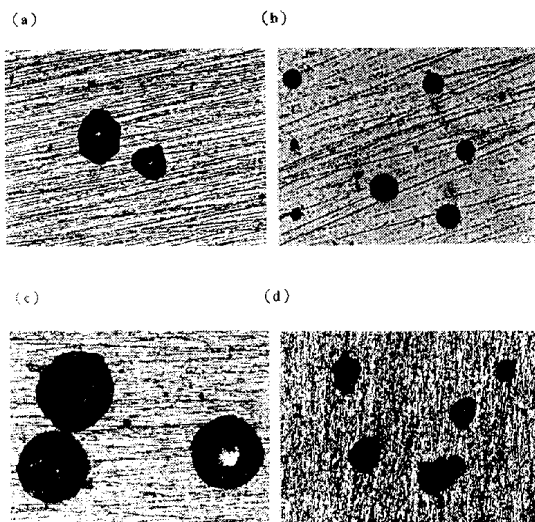


图 6 镍基 690 合金经添加 a) 0.001 mol/L, b) 0.01 mol/L, c) 0.1 mol/L, 及 d) 1 mol/L 硫代硫酸钠于 10 wt % NaCl 水溶液下,以动电位极化曲线量测后之金相观察
Fig. 6 Micrographs of Alloy 690 after potentiodynamic polarization measurements in 10 wt % NaCl solution with a) 0.001 mol/L, b) 0.01 mol/L, c) 0.1 mol/L, and d) 1 mol/L solution thiosulfate addition

硫代硫酸根离子浓度对镍基 690 合金在室温下 10 wt % NaCl 水溶液中之动电位极化曲线影响示于图 5.由图中可见,随着硫代硫酸根离子浓度由 0.001 mol/L 增加至 0.1 mol/L,阳极极化曲线逐渐由右向左偏移,钝态区变窄,且孔蚀起始电位明显而容易确定;但当浓度增加至 1 mol/L 时,孔蚀起始电位又再增高.此现象与在 0.1 wt % 之氯化钠水溶液中之行为类似.换言之,在 10 wt % 之氯化钠水溶液中,当硫代硫酸根离子的浓度高达 1 mol/L 时,孔蚀会受到抑制.只是在高浓度的 NaCl 水溶液中,硫代硫酸根离子以抑制剂的角色出现时,其所需浓度

较在 0.1 wt % 的 NaCl 水溶液中时为高. 经上述极化曲线量测后的试片, 以光学显微镜观察, 其结果示于图 6. 在 1 wt % 的 NaCl 水溶液中, 硫代硫酸根离子及其浓度对镍基 690 合金之极化现象及孔蚀的影响, 也与在 0.1 wt % 及 10 wt % 之 NaCl 水溶液中的作用相似.

表 1 综合列出, 试片经动电位极化曲线量测后, 光学显微撞 (OM) 观察的结果. 表中画 × 者表示未发生孔蚀, 画 者则表示发生孔蚀. 发生孔蚀与否显然与氯离子及硫代硫酸根离子的浓度有密切关系.

表 1 以 OM 观察各环境下动电位极化曲线量测后, 试片表面是否产生蚀孔

Tab. 1 Optical micrographs for pitting corrosion examinations after potentiodynamic polarization measurement in various environments

Na ₂ S ₂ O ₃ /mol/L	NaCl/wt %			
	None	0.1	1	10
None				
0.001	×			
0.05				
0.01	×	×		
0.1	×	×		
0.2			×	
1				

: pitting corrosion; × : no pitting corrosion

在不同的氯化钠水溶液中之孔蚀起始电位值 (E_{np}) 与硫代硫酸根离子浓度的关系示于图 7. 图中实心点表示此环境下产生孔蚀现象, 空心点代表未发现蚀孔之环境. 由图中 E_{np} 值与硫代硫酸钠浓度关系可知, 在 0.1 wt % NaCl 水溶液中, 其 E_{np} 值随着硫代硫酸根离子浓度的添加而下降, 但当硫代硫酸根离子浓度大于 0.005 mol/L 时, 则抑制孔蚀的发生. Ho 和 Yu 的研究^[3]中指出, 镍基 600 合金在含硫代硫酸根离子之氯化钠水溶液中, 亦有类似情形.

就不锈钢而言, 硫代硫酸根离子对于其在氯化钠水溶液中之孔蚀的影响, 与镍基 600 合金类似. Newman 等人^[4]的研究指出, 304 不锈钢于 0.25 mol/L NaCl 水溶液中, 其腐蚀起始电位与硫代硫酸根离子浓度亦呈凹形关系, 硫代硫酸根离子浓度为 0.01 mol/L 时, 其 E_{np} 值为最低.

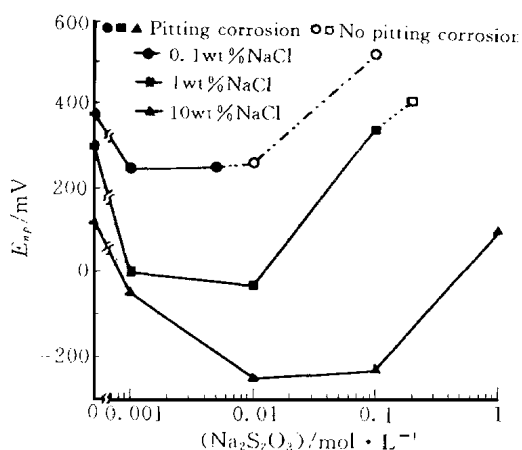
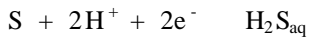
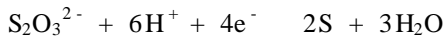


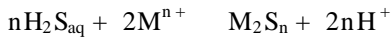
图 7 镍基 690 合金于氯化钠水溶液中添加不同硫代硫酸钠浓度对 E_{np} 值之关系图

Fig. 7 Effect of sodium thiosulfate concentration on the variation of E_{np} of Alloy 690 in sodium chloride solution

当硫代硫酸根离子浓度低时,可能由于下列反应依序生成 S 及 H_2S ,

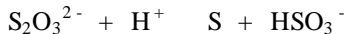


Iofa 等人^[5]认为此时之 H_2S 具有催化阳极溶解之效果,并促成金属硫化物的形成,如以下反应式所示:



当上述反应在刚萌芽且未稳定的蚀孔位置进行时,将发生局部酸化效果,且硫化物的生成使其再钝化的能力减弱;因此,此处才是介稳状态刚生成的初期蚀孔,因不易再钝化,可以很容易就变成稳定的蚀孔.当硫代硫酸根离子浓度逐渐增高时,上述局部溶解及酸化的程度也随着增加.以上的说明也许可以解释在含低浓度的硫代硫酸根离子的氯化钠水溶液中,其孔蚀起始电位随硫代硫酸根离子浓度增高而降低的现象.

至于溶液中添加的硫代硫酸根离子浓度更高时,一方面由于此离子与氯离子竞争吸附位置,使试片表面氯离子浓度大幅降低;另一方面因为吸附的硫代硫酸根离子藉由以下失衡反应(disproportional reaction),



造成表面的溶液 pH 值升高.以上两种因素作用,使得镍基 690 合金在含高浓度硫代硫酸根离子的氯化钠水溶液中,发生孔蚀的敏感性降低,甚至受到抑制.

3 结 论

- 1) 在硫代硫酸钠水溶液中,镍基 690 合金不会发生孔蚀现象.
- 2) 在氯化钠水溶液中,当浓度高于 0.01 wt % 以上时,镍基 690 合金将发生孔蚀,且其孔蚀发生电位随氯离子浓度的增高而降低.当氯离子浓度低于 0.01 wt % 时,无孔蚀现象发生.
- 3) 在氯化钠水溶液中,当添加硫代硫酸钠的浓度低时,硫代硫酸根离子会增进镍基 690 合金发生孔蚀的敏感性.但添加的硫代硫酸钠浓度较高时,硫代硫酸根离子反而会抑制孔蚀的发生.

感谢科学委员会支持本研究(NSC85 - 2216 - E - 006 - 026)

Pitting Corrosion of Ni-Based Alloy in Thiosulfate-ion Containing Chloride Solutions

Lee Yungfa Wang Tingyu Tsai Wentia *

(Dept. of Materials Sci. and Engin., Cheng kung Univ., Tainan)

Abstract The effect of thiosulfate ion on the pitting corrosion behavior of Ni-Based

Alloy 690 in chloride solution was investigated. In plain sodium thiosulfate solution ,Alloy 690 was immune to pitting corrosion. However , the addition of low concentration of sodium thiosulfate can enhance the initiation of pitting corrosion of Alloy 690. Nevertheless , inhibition of pitting corrosion was observed at high concentration of addition.

Key words Pitting corrosion ,Alloy 690 ,Chloride solution ,Thiosulfate ion

References

- 1 Choi D, Was G. Pit growth in alloy 600/690 steam generator tubes in simulated concentrated environments (Cu^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-}). Corrosion, 1990, 46:100
- 2 Yang I J. Localized corrosion of alloy 600 in thiosulfate solution at 25 . Corrosion, 1993, 49:576
- 3 Ho J T, Yu G P. Pitting corrosion of inconel 600 in chloride and thiosulfate anion solutions at low temperature. Corrosion, 1992, 48:147
- 4 Newman R C, Issacs H S, Alman B. Effect of sulfur compounds on the pitting behavior of type 304 stainless steel in near-neutral chloride solutions. Corrosion, 1982, 38:261
- 5 Iofa Z A. Mechanism of the effect of hydrogen sulfide and inhibitors on iron corrosion in acid solutions. Protection of Metal, 1980, 16:220