

台灣海域之腐蝕特性、防蝕設計 、材料之選用及開發研究

第一年研究報告

執行期間：民國七十六年七月至七十七年六月

計劃主持人：林維明

研究員兼港工材料組組長

研究人員：

副	研究員	陳桂清	
助理	研究員	饒正	周祖望
助	理	吳信昇	
技	工	徐如娟	何木火
		陳正義	曾文傑
臨	工	李小萍	郭德嫻

工業技術研究院
工業材料研究所

研究員 洪健龍
毛維雲
高志勇

中國鋼鐵股份有限公司

研究員 魏豐義

目 錄

壹、研究工作概述.....	林維明
貳、海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討	林維明
參、台灣海域之腐蝕特性.....	饒 正
肆、材料選用、開發與防蝕設計....	饒 正
附錄一 台灣海域之腐蝕特性防蝕設計 及材料之選用與開發研究年度 報告(一)..工材所洪健龍.....等	
附錄二 台灣海域之腐蝕特性防蝕設計 及材料之選用與開發研究年度 報告(二)..工材所洪健龍.....等	
附錄三 低合金鋼的海水腐蝕.....中鋼公司....魏豐義	

壹、研究工作概述

林維明

一、整體研究計劃概述

(一)計劃緣起

我國台灣省境內所屬的環境多為臨海區域或海洋性氣候環境，由於環境中含有的高腐蝕性因子對於金屬或鋼筋混凝土的侵蝕現象極為嚴重，並加以境內之污染條件亦不相同，故腐蝕特性亦不相同，急需作一通盤了解。

過去國內之工程單位對於腐蝕及防蝕工程多賴日本、美國等腐蝕研究先進國家之資料，但這一類資料或有部份屬於各國之特殊條件，並不適合在台灣省條件，或引入一知半解之施工設計及報告，不切時宜，因此常發生實際使用效果及年限不及原設計之要求，故急需針對本國之腐蝕特性、選用合適之材料並開發防蝕之方法。

根據民國七十五年第三屆全國科技會議之決議，將腐蝕防蝕工程技術之研究列為國家重點科技，並整體規劃國內相關技術之研究能力，以達到更有效處理國內所遭遇到之問題，因此與工業技術研究院工業材料研究所，中鋼公司及中華民國防蝕工程學會等單位共同合作研究本計劃，各發揮所長共同尋求有效的發展防蝕材料與防蝕方法。

(二)由於各個參加研究之單位本身的任務不同，為求使各單位在本研究工作中能夠適當的回收效益，將研究工作大略分為下列分項研究工作：

- 1.本所(港灣技術研究所)一各海域腐蝕因子收集及腐蝕特性分析、各海域鋼筋混凝土腐蝕特性研究、各港連繫及大規模試驗架安裝，並安排潛水人員事宜。
- 2.工業技術研究工業材料研究所一各海域腐蝕特性研究海洋結構物與海洋鋼筋混凝土陰極防蝕研究及工程設計、防蝕塗料/被覆/內襯材料研究及工程設計、陰極防蝕及表面被覆構件之腐蝕偵測技術、研究、各種金屬腐蝕速率比較。

3. 中國鋼鐵股份有限公司一耐海水/海洋環境之低合金鋼發展,高爐水泥適用於海洋工程之研究。及鋁犧牲陽極之開發。
4. 中華民國防蝕工程學會一連絡並邀請相關國內、外學者專家來講述新進防蝕技術及向漁港、軍港及海岸設施作推廣教育工作,並協調各施工工程單位,擬定長期合作計畫。

(三)計畫目標

1. 對台灣五大港口之腐蝕環境作一評估。
2. 建立海洋腐蝕全面研究之基本能力。
3. 提出本國各港灣結構物之防蝕設計及材料之選用方案。
4. 研究發展上項防蝕設計之材料。

(四)實施方法

1. 在五大港口收集海洋腐蝕現場資料。
2. 在五大港口安裝試驗架,以蒐集現場之試驗腐蝕資料。
3. 在試驗室內作靜態之電化學試驗。
4. 海洋結構物及鋼筋混凝土之陰極防蝕技術之建立。
5. 建立鋼筋混凝土防蝕之基本能力,並建立現場偵測能力。

(五)預定進度

如附表所示

(六)預期效果

第一階段將完成台灣五大港口之腐蝕環境的評估工作,及建立海洋腐蝕全面研究之基本能力,將利用此一研究成果向各港口、軍港、漁港及可能之海洋工程單位顯示海洋腐蝕之嚴重性。第二階段將繼續陰極防蝕、鋼筋混凝土之腐蝕,被覆防蝕技術及耐蝕鋼材開發等專題,以有效推廣至國內可自行供料、設計之自主能力。

二、本年度研究計劃執行情形概況

(一)文獻回顧：

有關在海洋環境下金屬材料之腐蝕行為，在國外之研究文獻曾作一檢討，並提出研究發展方向詳見第貳章，鋼筋混凝土之腐蝕行為詳見另一份研究報告「港灣鋼筋混凝土結構物耐久性研究第二年報告」。

(二)台灣海域之腐蝕特性分析，詳見第參章。

(三)材料選用，開發與防蝕設計執行情形，詳見第肆章。

貳、海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討

林維明

摘 要

本文旨在檢討海洋環境下金屬材料發生之各種腐蝕現象，特別考慮解析基本現象和檢討有些較為異常之腐蝕形態，同時亦扼要地檢討海水特性，同時在乾淨或受硫化物污染之環境下之金屬熱應力亦詳加研究，因此可得到一些基本資料助於解釋在海水系統中之腐蝕現象。由於海水中冷凝器發生腐蝕問題將引起嚴重之經濟損失之重要性，因此本文特別討論在鹽水(人工海水或天然海水)情況下，銅合金發生腐蝕及沖蝕(erosion)現象，特別考慮流速在致使發生快速損害所佔之角色。鋁合金之腐蝕率為海洋水深之函數，在本文中將加以檢討，而且根據最近之研究成果顯示在 500-900公尺水深下之極端之腐蝕速率將隨酸鹼度(PH值)而變，亦在本文中加以檢討，而且有關縫隙腐蝕之腐蝕機理亦加以扼要地研討。最後一項為討論金屬和合金在海洋大氣中之基腐蝕現象。

一、前 言

地球表面上約有 80%之面積為海水所遮蓋。而世界上主要的人口大多聚集在離海岸線 100公里以內之範圍內，近世紀以來，人類文明的發展都與海洋有關，諸如航運業、工業冷卻系統、礦源(含海底蘊藏量)甚至休閒設施等。海水為優良的電解質，它含有濃度相當高的氯離子及溶解氧，它藉著海浪、洋流或船隻航行螺旋槳所引起之水流等現象產生海水質量輸送現象，然而海水對許多金屬或合金之結構體產生相當的腐蝕破壞性，全球每年由海水所造成之腐蝕損失高達數十億美元之巨。因此防蝕研究是相當地重要。

對金屬結構體產生腐蝕之海洋環境不是只有海水而已，而且包括自海岸向內陸延伸數十公里範圍，海風所挾帶含有鹽份之水汽所能夠到達的範圍。此將依風向、風速溫度、地形等影響因素而異。因此海洋大氣環境包括海水及大氣中含海鹽水汽等影響因素而異。因此海洋大氣環境包括海水及大氣中含海鹽水汽受風吹襲所及之處。

本世紀以來，又另一項很重要的因素即石化燃料燃燒後產生硫酸及硝酸等之出現。目前已有相當多之証據顯示大氣中含鹽量與含硫酸及硝酸等起協合作用，因此加速一般之結構體材料如鋁材及鋼材等金屬之腐蝕速率。

近年來由於家庭及工業廢水排放至海洋及臨海工業區之空氣污染，因而使海洋環境下結構體上之金屬及合金等所發生之腐蝕因子，不是只有大氣中含鹽量而已，另外有許多污染物(例如硫化物等)大幅地增加。由於硫化物對常在發電廠之冷卻系統使用之銅合金特別有害，本文將深入檢討。

海洋腐蝕之研究專題如同海洋般一樣地遼闊，僅能就銅合金，鋁合金及碳鋼等一般工程合金在未受到污染及受污染情況下之海水腐蝕，以及在海洋環境下發生沖蝕(erosion)，渦凹侵蝕(Cavitation attack)及大氣腐蝕(atmospheric corrosion)等現象，特別在鑑定腐蝕之主因及其對環境冶金等變數之關係。

二、海水之特性

海水易被視為含均質之鹽水，近 200年來學者們對於海水性質(含腐蝕特性)之研究持續不斷，而且証明其特性隨地而異。有關全球海水性質變化 Dexter 及 Bulberson曾做過深入探討[4]。例如太平洋海水之性質隨深度及季節性之變化範例。如圖一為七月份之海面水溫變化圖二為八月份海面上鹽度分佈，圖三為七至九月海面溶氧量平均值之分佈，圖四及圖五分別為在水深 500及1000公尺下之溶氧量分佈，圖六為一至三月海面PH平均值之分佈，圖七及圖八分別為在水深 500及1000公尺下之PH值分佈。由這些圖(圖3-5及圖6-8等)很明顯地看出溶氧量及PH值隨水深而變之現象。在不同地點(北大西洋及北太平洋之外海)，及不同季節(墨西哥灣二月及八月)之水溫隨水深之變化分別如圖9及圖10所示，鹽度變化如圖11及12所示，而圖13和圖14為溶氧量隨水深變化之特性，圖15為上述北大西洋及北太平洋外海兩個地點及南太平洋一地點PH值隨水深變化之比較，圖中可見在水面上南太平洋之PH值為最高，而在水深大於 500公尺，則其數值介於另兩個地點之PH值之中間。

在沿岸地區之PH值、溶氧量、鹽度、水溫等海水特性經常可見在數十公尺內就有很顯著的變化。如圖16為美國新澤西及Delaware海岸之海水特性隨水深及季節性之變化現象。這些海水化學變化與海洋結構物之腐蝕有重要之牽聯，然而其對腐蝕之作用經常因污染物之影響而黯然失色。特別在海岸地區或河口處之海水含有相當高濃度之硫化物(H_2S , HS^-)，多硫化物(HS_x^- , S_x^{2-})以及硫酸鹽及硝酸鹽等。這些化合物可能係由於家庭或工業廢水及天然有機物腐爛所致。

雖然海水成份各地不同(表一)，在南半球，海洋間不斷地混合，故化學成份相當地均勻，表二為代表性之海水成份。很顯然地，氯離子為最主要的陰離子，而 Na^+ 為最主要之陽離子。然而 SO_4^{2-} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} 及 K^+ 等亦出現顯著之濃度。PH值通常介於8及8.2之間，此數值係由碳酸鹽/重碳酸鹽/大氣中 CO_2 間之平衡緩衝而定。溶解性之氧氣與周圍的空氣處於平衡狀態略為受到離子強度(稱為“在溶液中加鹽使其分解(Salting out)效應”)所影響，但它實足地因溫度而變。在鹽度為35‰(每1000公克海水中含35g之食鹽)之情況下，當溫度為 0°C 時，溶氧量為11ppm而 28°C 時則降為6.6ppm。但是海洋中之溶氧量可藉光合作用而提高其濃度，但亦會受到其他生物的過程，例如死去之有機物和植物等之分解作用所抑制。

Boyd及Fink[5]曾將各種海洋環境條與碳鋼腐蝕行為特性相關性示如表三。由此分類可認知許多參數間之複雜性互制現象，例如溶氧量、質量輸送、生物污著及流速等。有關各區域之詳細討論，可參考Boyd及Fink之原著[5]，限於篇幅，本文僅就大氣區及水中區加以研討。雖然在潑潑區及潮汐帶中，許多金屬和合金(例如碳鋼)最易發生腐蝕現象，然而亦是最難以瞭解的。

三、金屬在海水中之熱力過程

發生腐蝕反應之熱力標準為所有之Gibbs能量必須減少，對於電化學反應形式為



此式為在一腐蝕過程中陰極與陽極反應。自發性之條件最宜表示為

$$(E - E_e) I > 0$$

(2)

式中 E_e 為式(1)中反應之平衡電位，而 I 為電流，故若電位(E)大於 E_e ，電流為正。式(1)之自發性反應為往返向(氧化反應)。在另一方面若 $E < E_e$ ，電流 I 為負且向前方向為自然產生的還原反應。很明顯地，為研究腐蝕機構必須對各種反應之平衡電位有充分的認識，再者許多電化學過程的平衡電位得視介質中氫氧離子之活性度而定。因此在定義一系統之熱力特性時，PH值則成為獨立變數。Pourbaix係利用此種電位與PH值特性關係而導出其著名的 Pourbaix圖[6]，此圖已証實為近60年來對腐蝕科學家及電化學家之研究具有相當巨大之裨益。

Pourbaix圖是根據熱力學之特性建立金屬/金屬離子/金屬化合物在等溫溶液下之平衡相圖，一般較複雜系統可直接使用電化遲滯法測量在各種不同PH試液下之動態極化曲線，再由曲線上找出各種特徵電位並繪於 E -PH 座標上，然後再決定腐蝕之免疫區，均勻腐蝕區及鈍態區，圖17即為普通鋼在抽取空氣攪動之天然海水情況下之Pourbaix圖，由此結果顯示鋼材在PH值低之海水中呈現均勻腐蝕而在PH值高之海水中則呈局部性腐蝕破壞，孔蝕 (Pitting Corrosion)最易發生於晶體內或相界上，圖18即為範例，由圖17中可見合金鋼(A588)之孔蝕電位較普通鋼(A283)為貴重。

銅、鐵、鎳、鉻、鈦、鋁及其他金屬在純水、海水和各種鹽水下之電位與PH值相關性圖均可在文獻中找到。但資料相當多，無法在此詳細檢討。現僅就銅、鐵、鎳等在鹽水中特別在含有硫化物者之熱力學加以研討。在海水環境下之溶解之硫化物使得許多含有銅、鐵、鎳等金屬之合金加速腐蝕反應。

銅在不含硫化物或被硫化物污染之 25℃ 海水情況下電位—PH圖分別如 圖19 (a)及(b)所示，在不含硫化物之系統下，銅在去氣條件下為一貴重金屬，但在PH值低，含空氣條件下將形成銅氮化合物或沉積氮化物於銅金屬面上。Bianchi 與 Longhi亦曾發表類似之圖表[9]，圖中在未碳化及碳化海水系統中分別形成鹼性氮化物 $Cu_2(OH)_2 \cdot Cl$ 及鹼性碳酸鹽 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 。如圖17b所示在海水中含硫化物對於銅之熱學有相當引人注目之影響性。最重要的現象為 Cu_2S 出現穩定區為電位在氫氣放出線(Hydrogen Evolution Line)之下，因此銅已經活性至可

與天然海水中之放出之氫氣產生陰極反應而發生腐蝕之程度。本文將會說明在受硫化物污染之海水下銅鎳合金之腐蝕率大之現象。

鐵與鎳在無硫化物或含硫化物之鹽水下之電位—PH圖如圖20-23所示，在這些情況下亦產生硫化物反應，但其效果不如銅金屬情況之劇烈。該處一個本質上為貴重金屬受到一點點ppm(mg/kg)濃度之硫化物作用而使其轉變為活性材料。例如存在於不流動而受嚴重污染之海水情況下，穩定之鐵及鎳硫化物 FeS 及 NiS (或非屬於化學量之形成)，然而由於空氣氧化還原電位上升，將變為 FeS_2 及 NiS_2 均含有二硫化物離子 S_2^{2-} 。氧化—還原電位再度上升則將轉換硫化物為氧化物。若海水為酸性，則 FeS_2 及 NiS_2 可能直接由溶液中凝結，而非從單硫化物相中形成。在氧化—還原電位仍繼續增加可能導致固態之 FeS_2 及 NiS_2 轉換為二價金屬元素陽離子 (Fe^{2+} , Ni^{2+}) 和硫酸根離子 (SO_4^{2-}) 或氫硫酸根 (HSO_4^-) 等。很明顯地，鐵、鎳和銅在受到硫化物污染之海洋環境下，由於可能形成許多不同之腐蝕生成物，因此其力性質相當地複雜，因此在使用這用這些圖形解說腐蝕觀察所得時，必須特別小心運用。

如上述，現亦有其他金屬如鋁、鈦、鉻、鋅等其他金屬之E—PH圖(8, 10-12)，除了鋅以外，另三種在污染之海洋條件下並形成很常見之硫化物。然而易受氯化物而破壞其鈍態，不在本文討論範圍。

四、在海水中金屬材料之腐蝕

由於近 200年來海洋工程之發展，金屬及合金在天然海水或人工鹽水發生腐蝕現象已廣泛地被研究，而已有許多檢討及專論發表[4, 5, 13, 14]，對此專題有關各種現象之完整性之討論可參閱相關論文及著作。

由許多現場及實驗室觀測結果顯示在決定一種金屬或合金是否適合於在海中使用之最重要的因素為水流。而在許多實例中金屬材料曝露於靜止之海水中，即流速相當低，其有效之流體運動僅限於減緩氧氣輸送至金屬表面之速率，故腐蝕速率較緩，而在另一方面，在流速相當高之系統中，(例如電廠之冷凝器、泵浦及葉片等)，則經常可觀察到相當嚴重之腐蝕現象。在低流速情況，因流速或空氣摩

擦所造成磨損稱為沖蝕-腐蝕(erosion-corrosion)而在高流速情況，材料因在固體與流體接觸面流體中之渦穴崩散所造成之損壞稱為渦穴腐蝕(Cavitation)。

在探討金屬材料在海水中較今人矚目之腐蝕方面，需特別著重於流速及環境污染之影響性。因為這些因素並無法完全分開。故以下將以靜止系統，沖蝕—腐蝕、渦穴腐蝕等子題研討並且在適當之處，包括污染物對這些現象之影響性檢討。

(一)流電序列與流電腐蝕

腐蝕為一電化學反應，各種金屬在一特定環境下(通常是海水)依腐蝕電位之高低順序所排列之系列稱為流電序列(Galvanic series)，而將兩種不同金屬置於同電解質中所構成之電池稱為伽凡尼電池(Galvanic cell)，而構成伽凡尼電池所造成之腐蝕現象稱為流電腐蝕(Galvanic corrosion)，故金屬材料之腐蝕行為主要決定於其在流電序列上所佔之位置。

純金屬及工程材料之流電序列分別如表4及表5所示。由於所處之環境條件略有差異，故在兩表中雖同一金屬，然而所列之電位通常並非一致，根據熱力標準電位之觀點，最具活性之金屬，通常都是最為鈍態。例如表4中所列鈦與鋳具有最大負 M/M^{+4} (M為鈦、鋳)之平衡電位，一旦與海水接觸，則將轉變為非常的鈍態(即具有最大正電位)。此係在金屬表面上生成一層鈍態膜之故，故開路電位為一混合電位有受氧電極反應所控制之趨勢。

一般而言，在伽凡尼序列中愈接近之金屬，愈能耦合使用，表六列出一些金屬焊接使用之範例。而不能根據伽凡尼序列預測腐蝕速率及形態，最好經實驗方法評估。

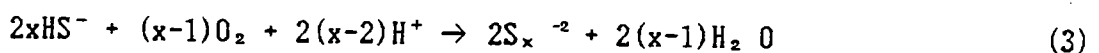
(二)靜止環境下之腐蝕

銅基合金包括銅鎳合金、黃銅、青銅等在乾淨或污染之海洋環境下之腐蝕行為已有許多學者研究調查過。主要原因為在海洋環境，例如岸邊火力發電廠或船舶上之冷凝器使用銅合金相當優越之耐蝕能力然而在海岸及河口處，有害之硫化量增加，經常招致與腐蝕相關之破壞案例。

通常銅基合金在含空氣海水中能夠顯示優越性質之基本原因為其表面附著一層緻密性之氧化膜。以銅鎳合金為例，鈍態膜可保護底層金屬之能力主要決定於鎳金屬之含量而定。在普通含氣條件下，銅鎳比為70 : 30情況要比90 : 10情況所具耐蝕性為強，圖24為銅鎳合金在流動天然海水中，各種暴露時間下極化阻抗（與瞬間腐蝕率成反比）與溶氧量之關係。很明顯地顯示銅鎳比值為70 : 30之合金在正常之含氣條件下。當溶氧量 $\approx 6.6\text{ppm}$ 之情況下，其耐蝕性較90 : 10銅鎳合金之情況為高。然而在較高含氧量情況下，則70 : 30之極化阻抗將迅速降至90 : 10銅鎳之阻抗相同之數值。此現象與Macdonald[24]使用循環伏特計所得之結果相當一致。

銅及銅合金在受硫化物污染之海水環境下之腐蝕現象，很顯然地可由90 : 10及70 : 30之銅鎳合金在含硫天然海水中之腐蝕電位及極化電阻數據中得到證明[24]，如圖25所示，若僅添加1ppm量之硫化物於海水中，則在高鎳合金情況下將導致腐蝕電位向活性態方向移動，變化量超過400mV，而極化阻抗亦自48k Ω 降至0.6k Ω ，若再繼續添加硫化物，所產生之變化很小。在不含硫化物之情況下，上述兩種合金之腐蝕電位均落在 Cu_2O 之安定區（圖19）。的確此位相為在合金表面上所觀察到的主要腐蝕生成物。而在另一方面，此兩種合金在含硫化物之海水中之腐蝕電位都非常地活性，而落在不具保護性的 Cu_2S 安定區內。

Syrett 曾在含氧氣及含硫化物之純水中進行純銅之試驗 [22]，結果顯示若僅有氧氣或硫化物單獨存在，則銅之腐蝕率相當地低。然而若兩者同時存在，則腐蝕率可能相當地高。Syrett等學者曾進一步調查海水含有侵略性之硫化物類，對於90/10及70/30之銅鎳合金之腐蝕問題，研究結果顯示氫硫離子(HS^-)，硫化物能使原來非腐蝕性之除氣海水變為極具腐蝕之環境[25]。多硫化物及硫元素等可藉溶解性之硫化物產生氧化反應而形成如下式



各種多硫化物(S_2^{-2} , S_3^{-2} ...)大多可能以逐次地進行反應，因此假定能提供具有高反應性初生態硫原子至金屬表面，則某一特定形式之硫化物類並非相當地重要。



此現象很明顯地導致非保護性之 Cu_2S 之形成



並且因而犧牲掉通常銅在含空氣之水溶液下所生成之保護性之氧化銅 (Cu_2O)。

學者對鋁在天然或人工海水中之腐蝕特性亦曾廣泛地研究[5, 26-28]。如預料中，鋁和鋁合金在海水系統中遭受局部腐蝕侵襲而發生孔蝕 (Pitting Corrosion) 和縫隙腐蝕 (Crevice Corrosion) 之程度則依許多環境因素間複雜相互影響性而定。這些因素含溶氧量、溫度、PH值及鹽度等。有許多研究報告表示鋁與其合金在 $\text{PH} < 4$ 及 $\text{PH} > 10$ 的環境下之腐蝕速率加速進行[4,5]。而Pryor[29]曾報導在上述範圍內PH值對腐蝕速率之影響性僅為微量，至少在人工海水 (3% NaCl) 如此。另有一些報導[30]稱有些鋁合金在PH值介於3.8與7.4之間，易於發生腐蝕，在該報告中[30]亦指出溶氧量介於 30~1000ppm之天然海水很少會對鋁之腐蝕造成影響。但亦有一些研究指出5000系列之鋁合金置於在太平洋 500-900公尺水深範圍內，發現腐蝕加速之原因為溶氧量之變化。由以上之研究結果顯示在自然海中鋁合金之腐蝕行為是相當地複雜。

Dexter與Culberson[4]曾在天然海水中對鋁合金5042作過較有系統之研究。他們詳察PH值 (7.2~8.2)，溶氧量 (0~7.5ppm) 及水溫 (4~25℃) 之影響性。並企圖測定海面下腐蝕加速之原因。雖在易發生腐蝕之海水深度，溶氧量的確有最低值，在同一範圍下，PH值亦通過一極小值 (圖26)，此項試驗結果顯示，氧氣之減少可使腐蝕電位朝向活態方向移動，因而增長了孔蝕及縫隙腐蝕之起始時間 (圖27) 及減少小孔之成長速率，同理PH值降低可使腐蝕電位朝向正電位方向移動，因而減少孔蝕及縫隙腐蝕之起始時間及加速腐蝕成長速率，而水溫之變化亦有影響，溫度自25℃降至4℃，則鋁合金5052系列之斷路電位 (Open Circuit Potential) 朝正電位方向移動而導致較快之起始時間。然而由於局部腐蝕屬於一項活化過程，因此溫度之下降將增進陰極過電壓，而降低腐蝕速率，若PH值及溶氧量同時改變，則PH值之影響將較顯著。因而在500~900公尺水深下所測得之加速腐

蝕應歸因於PH值及溫度之變化(圖26)而非依溶氧量而變。

如上述；孔蝕為未受應力之鋁合金在海水中之主要受侵襲之形式。鋁合金之孔隙蝕深度為電位及合金型式之函數(圖28及29)除了鍍鋁 X7002 及 7079型或可能合金5257型外，其他在圖29所列之合金均顯露同樣地易發生孔蝕現象。然而其他研究指出鋁合金3000，5000及 600系列亦易在海水中發生大量之孔蝕現象[5]。

高強度鋁合金(例如2000及7000系列)在海洋環境易發生應力腐蝕龜裂如圖30所示[5]。應力腐蝕破裂之程度，則視鋁合金所作之熱處理及其成份而定。由熱處理所產生之最高強度之合金在海水中亦易使其產生應力腐蝕破裂，高鎂含量之合金(例如5000系列)易於遭受晶界型之應力腐蝕破裂，特別是在冷加工後處於老衰期狀態，一般認為此乃由於鋁鎂化合物在晶界上之析出。由於鐵及碳鋼在造船工業中普遍使用，因此有關此類材料之腐蝕問題已經做過很多之研究。常態腐蝕及孔蝕之腐蝕速率主要決定於當地之天候及暴露條件而定，如圖31及32所示為曝露於各種天候及海洋區域達五年之腐蝕特性比較，在較暖和之氣候環境下，完全浸於海中之常態腐蝕並不嚴重。然而在較寒冷地區(如 Halifax)則完全相反。而在另一方面在寒冷地之潑潑帶發生孔蝕情形相當嚴重，而大氣區則較輕微。通常在海水中之碳鋼都可發現重量損失之腐蝕及孔蝕現象。如圖33所示，若僅發生重量損失腐蝕則腐蝕率遵循對數定律，但孔蝕則有很明顯之偏差，因蝕孔積極擴張，而其周界區則處於鈍態之腐蝕狀態。

碳鋼所置放之位置及深度對其腐蝕速率亦具有影響性。曝露於海面上之碳鋼易引起最高之腐蝕速率。此可能係溫度較高之故。然而此項關係並不是絕對的，因為還有其他變數進行複雜之交互作用。總之，硫化物污染物可能促進鐵及碳鋼之局部腐蝕。但如 Boyd與Fink[5]曾提及硫化物出現時常跟著溶氧量較低，此種現象易抑制腐蝕速率。

(三)沖蝕(Erosion Corrosion)

由實際觀點而言，在海洋環境中發生最嚴重之腐蝕形態為在流體系統中，由流速所造成之加速腐蝕之範例為水蒸汽冷凝管水側之馬蹄形侵蝕(圖34)，紊流所引起下游之沖蝕(圖35及36)及在管線之彎曲及轉接處所發生之衝擊。這些都是磨

蝕現象。此類問題以銅合金材料最為嚴重。而其他材料亦會發生。因為沖蝕對安裝於陸地上或船舶上之海水冷卻之冷凝管所造成之損壞十分重要，故本文僅討論銅合金之沖蝕現象。

在公用設備方面沖蝕相當地重要，圖37歸納日本88家發電廠之冷凝器故障原因統計資料。迄至目前為止，最嚴重之原因為“入口處受沖蝕”接著是“污染海水之腐蝕”。的確現已有相當多之証據顯示此兩種致因可互相結合而增強沖蝕現象，至少在銅合金所發現的是如此。

沖蝕之現象為在超過臨界流速情況下，腐蝕速率突然增加地很快。這種現象之範例以銅合金為例如圖38所示。沖蝕速率不是單純地為流速之函數[32]，例如降低PH值可增強沖蝕之速率且似乎可降低臨界流速。含氧量降低亦有利，然而溫度之改變，則其影響性並不清楚。

流體中挾帶固體（例如砂）及氣泡對沖蝕速率有相當大之影響性。圖39示含砂量對沖蝕速率之影響性，並可由其中劃出四個腐蝕區域。含砂量在300ppm以上，其侵蝕速率為最高。如圖40所示，砂粒之直徑之影響性亦很重要，而含砂量之增加，將使腐蝕速率快速地增大。這些數據亦顯示含砂量與氮化物含量兩者間有協和效應，同時指出沖蝕速率決定於反應過程，並非藉水動力之剪力刮掉表面層那麼地單純。

若沖蝕發生後未加以有效地控制，則材料發生破壞將造成經濟上之損失。因此在這方面已有許多學者投入，其目的在發展如何減輕及預防此種破壞形態之方法。例如在銅鎳合金中摻入鐵料（圖41）或鉻料（圖42），尤其含鉻之合金對於抑制發生沖蝕之效果上相當好。目前市面上已有此類金屬元素之銅鎳合金可購置。如圖42所示，僅需加上0.25%之鉻元素於銅鎳合金中，就幾乎可以完全地抑制沖蝕現象之發生，而如圖41所示，鐵元素之功效就沒有如鉻那麼可觀之劇變。

前述在海水受硫化物污染之情況下更易使銅基合金發生沖蝕現象。如圖43所示，目前已發現僅需連續或間歇性地注入亞鐵離子即可很有效地降低沖蝕速率。僅需摻入低至0.01ppm之濃度之亞鐵離子即可實質地排除此種現象之發生。如圖44所示為美國佛羅里達州 Jacksonville 發電廠自1955年二月份建造後，管線破損現象持續地增加。而在當年11月加入硫酸亞鐵後，則可使破管事件不再發生。

注入亞鐵離子再加上安裝陰極防蝕則可很有效地減輕受砂粒所引起之沖蝕現象，如圖45所示。目前學者對於注入亞鐵離子可以抑制沖蝕之機構尚未很瞭解，但可能有兩個原因：

- (1) 硫化物（例如 FeS ）之析出，可以具有清除易使銅合金發生沖蝕之污染物之能力。
- (2) 摻入亞鐵離子可改善表面膜增進其鈍態。

現已有許多沖蝕機構提出說明臨界流速之存在有特別強調金屬表面承受水動力之剪應力，因而使其鈍態膜受折裂及曝露底層遭受磨損作用之現象。對於一條長途管線在紊流情況下，其壁所承受之剪應力為

$$\tau_w = f \left(\frac{\rho u^2}{2} \right) = \frac{\Delta P}{4 (L/D)} \quad (6)$$

式中 f ：摩擦係數為表面粗糙度及雷諾數之函數。

u ：流速

ρ ：水流之密度

L ：管長

D ：管徑

ΔP ：在管長 L 之壓降

代表性之剪應力範例如在水流流速為 10, 20, 50 及 100 ft/sec 情況下之剪應力分別為 0.0067, 0.027, 0.017 及 0.67 psi。如圖46所示，冷凝管之剪應力為自進口起算距離之函數，此外應力值相當地低（ $< 300 \text{ dyne/cm}^2$ ）（ $1 \text{ dyne/cm}^2 = 1.46 \times 10^{-5} \text{ psi}$ ），另外應力值在剛開始管徑之10倍之管長範圍內，下降的很厲害。如 Syrett 所示 [22]，欲破裂此種黏著性之鈍態膜，此等剪應力似嫌太低 [32]。因此開始發生沖蝕之原因並非純粹由物理因素所致，合金易發生沖蝕之原因視化學參數，例如氯化物含量及硫化物濃度等而定。故可很清楚地證明化學及電化學在此重要現象上所佔之角色。

流體流動除了可在界面上建立剪應力外,亦能增加陰極去偏極 (Cathodic depolarizen) (溶解氧)達到表面之質量輸送率增加且因而使得腐蝕電位朝正值方向移動。若合金易於發生電化學之鈍態崩潰,則在腐蝕電位 (E_{corr})超過崩潰電位時將會發生一臨界流速。因此發生沖蝕情況之流速將依臨界崩潰電壓(V_c)以及當 $E_{corr} > V_c$ 時,作用在脆弱的鈍態膜上之剪力等因素而定。

因為氫離子或許是硫化物能使鈍態崩潰電壓轉向負值。此類因子將有使合金易於在低流速下產生沖蝕之效。同樣地一旦發生崩潰之正確條件($E_{corr} > V_c$)成立,則流速所挾帶之砂能助於脆弱的鈍態膜發生機械性的破裂。加入次要合金成份(例如圖 42中銅鎳合金中加入鉻)所能產生之抑制效果可依Urquidi及Macdonald之溶質與空隙交互作用模式(Solute-Vacancy interaction model)而定性[33],此係所增大之阻力可使鈍態崩潰造成溶質(Cr^{+6})與易變之陽離子空洞間發生離子耦合(ion pairing)之現象。

(四)渦凹腐蝕(Cavitation)

例如在海水幫浦或船舶之螺旋槳使用相當高之流速下易造成驟然地破壞稱為渦凹腐蝕(Cavitation)。此一現象之發生主要為靠近金屬表面之氣泡發生破裂之故。崩潰之氣泡能在界面上產生相當的機械應力而使鈍態膜發生破壞並因而使易受反應之金屬暴露於環境中。渦凹腐蝕最初被認為是一機械現象,因在惰性環境之金屬或合金中一樣可發現它之存在。然而諸多文獻[34-37]顯示渦凹腐蝕係因機械與電化學兩大因素合成作用所致。

電化學因素對渦凹腐蝕之影響性証據相當多,其中包括 Glikman[24]曾說明大多數金屬或合金材料,在海水中之重量損失比在淡水中較為嚴重,他提出下列幾項化學機構①靠近凹洞處之局部水流將造成較高之質量輸送率②氣體自凹洞擴散掉③在溶液中有反應物生成④鈍態膜破裂而導致更加活性之金屬面暴露。而Ny-borg等研究[39]說明可根據微流線及水動力定律了解提高質量輸送率之可能性。此外 Weissler [40], Lindstrom及 Elpiner [42]等則辯稱在溶液中有反應類之生成物,超音波之化學效應如同輻射。故渦凹作用可產生 H_2O_2 ,其出現量與溶氧量及渦凹強度等成正比。如果此項機成立則陰極去偏極之濃度增加使腐蝕電位

轉為正向，然而並非經常可觀察到電位朝正向。

由許多研究料顯示，許多金屬及環境所發生之渦凹腐蝕之腐蝕電位轉向負向。此現象可在含氧之NaCl溶液中之銅合金及在除氧之NaCl溶液中之鈍態合金（鈦、鋁、鐵及不銹鋼）觀察到。在鈦、鋁之情況下在缺氧環境時，電位之移動相當大（分別約為-500mV及-900mV）。然而若含微量之氧氣則電位移動量較小。此種觀測結果與引起鈍態膜破壞之渦凹腐蝕相一致，因而暴露底層之金屬。

金屬材料（諸如鈦、鋁、18-8不銹鋼）開始時呈現活性態，一旦暴露在渦凹場中，則常使腐蝕電位轉向正向。此一結果也是由於陰極傳至金屬表面之速率之增加，無論在任何情況下，腐蝕速率增加的很快，此說明腐蝕電位之移動不能完全歸因於鈍態化所致。

減緩渦凹損壞通常可選用耐蝕合金，此類合金能顯示很大之鈍態性或鈍態膜破壞後再鈍態化速率高而能對渦凹傷害具有較大阻抗者。此種與再鈍態化之速率之關係可提供新的抗渦凹合金發展之指針。陰極防蝕對降低渦凹所造成之損壞亦相當有效。而且目前該項技術已廣泛地應用於保護海水冷凝器之蒸汽側表面之臨構件。該處為在一高流速區，渦凹腐蝕為一大問題。

五、海洋大氣中之腐蝕

差不多任何住在濱海地區之人們都會表明海洋大氣環境之侵略性。例如汽車很快就生鏽。這些觀測結果表示在大部份的海洋地區大氣腐蝕速率都相當快速。然而大氣腐蝕為一相當複雜之過程，依許多變數而定，可能依每日、每年或每十年計算其變化量。

海洋大氣極為腐蝕之特性係因吹風所挾帶海鹽主要為NaCl或含小量之NaSO₄等所致。這些鹽類不僅可提供表面腐蝕過程之電解質，而且陰離子亦具有特殊之腐蝕效果。因此氯離子將導致在鐵、鋁、鋅、鈦及各種合金（如不銹鋼）等之鈍態膜被破壞。其他陰離子如CO₃²⁻及SO₄²⁻可能與腐蝕之金屬起化學反應生成碳酸或硫酸鹽之腐蝕生成物。現在再加上海洋污染及酸雨（工廠燒燃料油所產生氮及硫之氧化物），使得海洋大氣腐蝕更為嚴重，將在以下概述。

(一) 潤濕時間

在自由流通之溫度下，大氣腐蝕藉在金屬表面上有一薄層之電解質而發生。於是藉潤濕機構而進行腐蝕。更正確地說由於氧化物(如 O_2 、 SO_2 、 O_3 等)與金屬底質直接產生反應所致。事實上此種電解質層相當地薄，即質量輸送率相當地高，另外在表面上之乾濕循環再加上鹽份沉積導致在某些乾濕循環下形成飽和之鹽膜。如上述在具有相當侵略性之環境，暴露於大氣之金屬將迅速發生腐蝕。

因腐蝕僅發生於在金屬表面有濕氣出現故腐蝕過程之數學模式可表示如下：

$$\Delta d = A t^n$$

式中 Δd ：腐蝕損失量

t ：潤濕時間(time of wetness)

A, n ：由試驗資料所決定之常數

潤濕時間即為腐蝕可能出現下，表面相當潤濕之累計時間。如Grossman[43]所提出此潤濕時間內之相對濕度不一定為高(例如 $> 80\%$)。潤濕時間可用動電感應器(Voltaic Sensor)量測 [44-46]，如圖47所示為在一斜版之頂面與底版所測之潤濕時間及與同時期相對濕度之比較。如Grossman[43]所提及濕氣膜之形成需要熱量傳遞以減少其表面溫度與其周界溫度相對值。在晚上，金屬表面放熱至外界，導致表面溫度低於自由流動空氣。若未發生放熱現象，或因其他理由，表面溫度不比自由流通之空氣為低時，則不論相對濕度可能多高，將不會發生濕氣沉積於金屬表上。

由於潤濕時間在大氣腐蝕現象分析之重要性導到各種潤濕時間計之發展，第一套儀器是由 Sereda[44-46]所發展的。如圖48所示兩條狹長白金電極黏於有絕緣層(厚約為 0.1mm)嵌入於其間之鋅板面上。當表面乾燥時，白金與鋅板間無電壓受感應。但在其間有濕氣，則電池將產生約 1伏特之電壓，潤濕時間可定為電壓大於 0.2伏特之時間。

Mansfeld[49]及Kucera[50]等曾使用不同之大氣腐蝕偵測器，用一零阻抗安培計夾住一絕緣面上之兩相異之金屬片之電壓，若有濕氣出現，則有電流產生，

可用以定義潤濕時間。因電流低至 $0.1\mu\text{A}$ 亦易察覺，故此設備相當靈敏。另外此種感應器可得到用兩不同金屬安裝電極之流電腐蝕率資料。範例如圖49所示，在三年時間內測量潤濕時間及相對濕度大於80%之時間。如圖示通常相對濕度與潤濕時間有很好的相關性。

(二) 腐蝕偵測

如上述大氣腐蝕偵測器可提供腐蝕率之數據。Mansfeld與其同仁曾發展電化學腐蝕偵測器係根據連續測量極化電阻原理。此數據是在兩長條電極間安裝一小伏特計(30mV)測量電流反應，依Stern-Geary理論所導出之腐蝕電流與極化電阻之關係[51]如下式：

$$I_{\text{corr}} = \left[\beta_a \beta_c / 2.303 (\beta_a + \beta_c) \right] \frac{1}{R_p} \quad (9)$$

式中 β_a 與 β_c 分別為陽極與陰極反應之Tafel常數。

根據Mansfeld等[49]之說明在擴散控制下所發生陰極反應故 $\beta_c \rightarrow \infty$ ，所以腐蝕電流可簡化為

$$I_{\text{corr}} = [\beta_a / 2.303] / R_p \quad (10)$$

若 $\beta_a = 60\text{mV}$ ，則上式[]內之係數為0.026 volt。

Kucera與Mattsson[50]及Mansfeld[49]等曾指出不僅在室外曝露試驗，而且在實驗室研究，電化學腐蝕偵測器僅能測出真正腐蝕率之小部份。他們表示這是因為在感應電極上有局部腐蝕電池存在而無法在外電路上提增電流量。使用電化學測量之腐蝕率與用重量損失技術所測得之數據，兩者之不相符在許多腐蝕科學範圍內均有報導。而此問題 Syrett與 Macdonald [52]曾對在流動海水中之銅鎳合金之腐蝕作過很詳細之分析。他們發現若採取適當的預防措施，則電化學技術可提供精確的測量腐蝕率，然而必須Stern-Geary 理論為正確而法拉第常數的確為一常數。Mansfeld等[49]發現利用電化學腐蝕偵測器僅能測量真正腐蝕電流之

7-20%,其原因可能是在兩個感應電極間薄層之電解質其有較大之電阻(R_p)。若上述為確實,則測之腐蝕率隨時間之任何變化必須以懷疑之觀點加以考慮。Kucera [50]與Mansfeld[49]等以隨意定一電池常數(Cell Constant)而加以克服。故用電化學腐蝕偵測器所計算之腐蝕重量損失與直接量測者互相一致,顯然地,此步驟並不能令人滿意。

既使有上述之問題存在,使用腐蝕偵測器可以半定量地測量腐蝕率,典型之應用範例如圖50所示,在此案例中,使用四個大氣腐蝕偵測器偵測在玻璃管內鋼條電極與銅之間之伽利尼電流,在玻璃管入口處有控制濕度之空氣通過。在圖中所見到之相對濕度為在出口處所測得的。由於水為自電池內所含電解質得到的,因此在出口處所得之相對濕度數據實際上與入口處相異,無疑地,四個感應器以類似之形式反應。當進口處之相對濕度降至 45%且表面乾燥則輸出之電流降至幾乎為零。在進口處氣體之相對濕度及 SO_2 含量改變,其代表性之大氣腐蝕偵測之反應結果如圖51及52所示。

應用電化學腐蝕偵測器偵測腐蝕率亦由Mansfeld敘述[49]。在其研究中,於兩個相當之鋼條電極間使用電壓 $\Delta E=30mV$ 偵測電流。極化每50秒間隔循環一次,此使得由Stern-Geary計算式計算可得到兩個電流(I^+ , I^-)。兩相當之鋼電極在控制之相對濕度條件下乾燥情況,相對濕度每二小時有突變情形以及在氣體中 SO_2 濃度改變等情況下之代表性範例如圖53-54所示,很顯然地電化學腐蝕偵測和流電大氣腐蝕偵測對於這些變數之改變,均以靈敏之方式反應。然而如上述,整體腐蝕電流與重量損失資料缺乏一致性,使得半定量技術為最佳方法。必須做相當多之工作以決定發生問題之出處及設計可在複雜大氣環境條件下定量偵測金屬之瞬間腐蝕率之方法代替此一方法有許多研究工作者喜用量測重量損失當作腐蝕指標。既使此種試驗步驟相當艱若,而且無法提供腐蝕率與重要之環境變數(例如潤濕時間)之關係。

(三)損害函數

大多數大氣腐蝕研究之目的為導出腐蝕損害(損失)(Δd)與各種環境數相關之損害函數,如下式:

$$\Delta d = (a + b(RH) + C(C_{SO_2}) + d(RH \cdot C_{SO_2}) + \dots) t^n \quad (11)$$

式中 t 為潤濕時間， RH 為相對濕度而 C_{SO_2} 為大氣中 SO_2 之濃度。

由於大氣系統之複雜特性，故經常需用統計分析決定損害函數之係數 a , b , c , d , ... 等而且探查其溫度之影響性。此種分析型態之一重要目標為描述數種變數之增強效果之特性。例如式(11)中右端第四項含相對濕度與 SO_2 濃度之乘積為考慮表面濕度對於大氣中 SO_2 所引起之腐蝕之影響性(如圖 52及55 所示)。在推導式(11)損害函數之最終目的為建立一經驗模式可用以估算同一種材料在不同大氣條件不同時間下之腐蝕速率。然而若含獨立變數之項小心地選擇，則可由數據中蒐集到許多結構性能資料，此資料可供規劃設計腐蝕預防措施。

舉一代表性之損害函數研究範例，Haynie在一工業區中研究鋅銅耦合之腐蝕研究中發現鋅加速腐蝕，各種物理上及化學上之變數可表示如下式[53]：

$$CR = [0.045 U \cdot C_{SO_2} + 0.0314 U \cdot C_{NO_2} + e^{12.897 - 4.237E - 5.4(100 - RH)/RH}]e$$

式中 CR 為瞬間腐蝕速率 ($mm/年$)， U 為酸氣在金屬表面上之堆積速率 (m/sec)
可定義為

$$U = V_*^2 / V$$

$$V_*^2 = \text{風之摩擦速度} \quad (V_* = \sqrt{\tau / \rho} \quad \tau: \text{剪力}, \rho: \text{風之密度})$$

$$V = \text{風速}$$

C_{SO_2} 與 C_{NO_2} 分別為大氣中二氧化硫及氮氧化氣之濃度 ($\mu g/m^3$)， E 為溫度參數與溫度之關係如下式

$$E = 1000 / (T + 273.16)$$

RH 為一相對濕度函數如下式

$$RH = 100 e^{-[6.23(T-D)/(80+T)]} \quad (14)$$

T為氣溫(攝氏℃)，而D為露點溫度(℃)考慮最後這一項，因為腐蝕率僅在金屬表面潤濕情況下才較為顯著。堆積速率之表示為根據質量與力矩轉換有相似之處而且腐蝕率與u間建立經驗之關係意義不大。Haynie[53]又另外導出堆積速率與在高度30公尺之風速之經驗式如下式

$$u = 0.3025 (V - 0.1875 V^{0.9275} V^{0.754}) \quad (15)$$

此類經驗關係之重要特色為可鑑定腐蝕之原因。例如在未耦合鋅之情況，損害函數僅有43%觀測之變數引起腐蝕率。而其中相對濕度佔35.1%，溫度6.6%，污染物(SO₂及NO₂)之變化僅1.3%，此一發現相當有趣，因為它表示在典型工業都市環境酸氣污染物之影響性比較，如相對濕度及溫度等自然現象為相當地次要，然而此結論對於酸雨所導致之局部污染物(SO₂及NO₂)相當高之處不能適用。

(四)海洋大氣腐蝕

海洋環境與內陸地區在許多情形上有顯著的不同，天氣受海洋作用而溫和，因此季節性之溫度變化很低，空氣攜帶較多濕氣，而濕氣攜帶海鹽。這些特徵再加上大氣中有酸氣(SO₂，NO₂)之出現可使海洋大氣環境對一般結構材料具有腐蝕性。在海洋環境下鹽份潑灑對於鐵及鋅腐蝕之影響性如圖56及圖57所示，此兩圖係比較距海洋25公尺及250公尺之大氣曝露以天然海水(NSW)及3%及20%氯化鈉溶液潑灑之結果，在鐵之情況最嚴重之情形為3%氯化鈉溶液，然後才是天然海水次要腐蝕情況，至少在最初1000小時內是如此。而在鋅之情況，假定在海水中未含可導致會形成表面保護膜之次要成份，則很顯然地此兩種NaCl為腐蝕性最高者。在上述兩個情況下，在天然海洋大氣下，距離海洋地點較遠者其腐蝕率較低，因為空氣凝結水氣中之含鹽量較低。在濱海25公尺鐵片受海洋大氣腐蝕之現象，可由圖58很清楚地顯示出來。

試樣置於海面上之高度在腐蝕率亦有影響性，如圖59所示[54]在剛曝露時間

中向天空或向地之方向性亦有影響如圖60。在海洋，工業及鄉村環境下之腐蝕特性比較如圖61-64所示向天空方向在各情況之孔蝕均較為嚴重，美國東海岸之孔蝕較西海岸嚴重，可能因為兩個地點之相對濕度有顯著不同所致。銅合金曝露在同一地點亦顯露值得注意之腐蝕速率[56]，在工業區約為海洋和鄉村區之兩倍。Holm[57]曾曝露種種的銅合金於都市、海洋及鄉村大氣中，如圖65所示，都市(工業)大氣腐蝕最嚴重，特別將接近黃銅，然後腐蝕性依次為海洋及鄉村。另外附著之腐蝕生成物之數量主要依合金之成份而定，隨鋅或錫量之增加而分別降低對黃銅及發光性之青銅之侵蝕。在鄉村環境比海洋環境之腐蝕性少，但在都市環境下，黃銅情況則隨鋅量增加，腐蝕生成物顯著地增多。

因為風化鋼鐵(Weathering steel)在建築工業上之重要性，因此對於這類鋼曾有許多學者在這方面進行過研究決定在各種大氣下之抗腐蝕能力，在這種研究中例如Townsend[58]曾研究標準風化鋼(ASTM A588, B級)和兩種試樣(含銅量為0.21%及0.021%)，在兩個工業區(新澤西Newark Bethlehem; 賓州Bethlehem)，一個鄉村區(賓州 Saylorsburg)及一個海洋環境(北卡州 Kure海灘)之腐蝕行為。在各種情況，腐蝕過程為一對數分佈(圖66a及66b)環境之腐蝕性順序為Kure海灘 > Saylorsburg > Bethlehem > Newark(表七)，海洋環境下之較高腐蝕性應歸之於大氣中含鹽量較高之故。此一發現與 Legault曾証明鋼鐵之腐蝕率隨曝露地點遠離海洋而減少之現象一致[59]，Townsend發現在工業區之腐蝕為最輕。此可歸之於飛塵置於鐵銹外層上可能導致①增加防阻腐蝕因子侵入之厚度②減少表面銹之孔隙率③改善鐵銹之機械強度及在表面上之保持力。

可能有關各種環境(包括海洋)腐蝕評估最充實完整為最近Lipfert之報告[60]。他們蒐集遍佈全球72個試驗地點包括鄉村、工業區及海洋等有許多之腐蝕速率資料，這些資料用來推導腐蝕損失與環境變數相同之損害函數。例如 SO_2 濃度、氯化物沉積量、霧量、酸雨量、灰塵降落及潤濕時間等，由於缺乏原始資料有許多須用估計。較受愛用之損害函數列如表八。這些都是根據統計誤差最少且物理上合理的原則選擇的。而表九則列舉該研究所發展之損害函數與原函數之比較。

在分析表八所列之損害函數可見到一些特性：① SO_2 項一定出現在與相對濕度超過一定值(f_x)之時間乘積上，此表示 SO_2 與表面濕氣一齊作用，大多數能

考慮一酸性溶液之形成。②氯離子如欲期在腐蝕損失(M)上具有相當強的正效果，因為眾所皆知此類離子對許多金屬及合金具有導致腐蝕之能力。在鋁金屬情況，腐蝕損失可能必須用孔蝕深度表示而不使用重量損失表示。但影響此變更所需之資料現在尚沒有。③若如Tounsand[58]所提部份保護底層金屬之方式則對銅、鋁及鋼鐵而言，灰塵對於腐蝕損害具有抑制之效果。④必須注意損害函數純為經驗模式，且僅對獨立變數及其在研究使用之限制上能完全地有效如上述，欲使用這些經驗模式以供預報，特別是超過當時測量腐蝕範圍，則必須特別小心處理。如Lipfert [60]所表示腐蝕損失函數僅在兩個因子內最為準確。當函數延伸至原來參數界限以外者，則其不確定性可能迅速地增大。

六、結論與建議

(一)由於海洋對於結構物造成巨大之腐蝕損失，因此刺激對腐蝕機構作更清楚地瞭解及可設計良好之防蝕措施。關於曝露在海洋情況，建議朝下列研究發展方向進行。

(1)抗腐蝕合金之規劃設計：

特別針對使用於污染海水及在高流速情況者。可考慮在銅鋁合金中摻加微量之鉻金屬，而且現有許多機會可供深入發展合金。

(2)發展抗腐蝕之塗裝：

可以很有效地抗拒硫化物侵襲，沖蝕和可能渦穴腐蝕侵襲等，在聚合物塗料方面現已有顯著進步，特別使用於不受高熱量轉換之條件下之組件。特別引人興趣者為有機塗料之規劃設計，此材料可抑制生物附著及腐蝕，因為其可顯著地減少在海水系統中使用有毒有機錫化合物。

(3)發展抗渦穴腐蝕之合金：

在許多實例下，成本並非特別重要的問題，因渦穴腐蝕僅發生於一小組件上(例如幫浦之推進螺旋槳)首先需對渦穴腐蝕機構很清楚地瞭解，然後有關再鈍態速率與對渦穴阻抗兩者間之聯連性之瞭解，可提供此種合金之設計相當有用的指針。

(二)在海洋大氣腐蝕情況下，主要問題為未能對一金屬或合金在任何一定環境下決定其易腐蝕性上相關之各種參數互制現象有充份地瞭解。雖然近年來在這方面已經有顯著的進步，而由於缺乏定量之腐蝕偵測器，因而使得問題增加。較有有前瞻性之研究領域如下：

(1)發展定量腐蝕偵測器：

可在變化很大之情況下連續地偵測腐蝕率。腐蝕偵測器必須亦能分辨各種腐蝕形態(例如常態腐蝕與孔蝕等)。

(2)大氣腐蝕機構模式之建立：

特別有關各種環境因素協力作用而增強之效果(例如空氣中所含 SO_2 含量與相對濕度)，這些模式之發展需對在薄層液體膜($< 1 \mu\text{m}$)包括非連續性膜之腐蝕有相當充分之瞭解。

(3)上述兩項合成，發展較確可靠之損害函數以供通常結構材料各種腐蝕型態應用之需。這些損害函數需在實驗室可相當完善地控制各環境參數下完成之研究結果，而且試驗之設計必須能使研究成果可應用於現場。

(4)發展低廉之合金可抗拒在污染之海洋大氣環境包括曝露在酸雨情況下之局部腐蝕現象。

(5)規劃設計低廉之塗料(即油漆)用以保護現有結構物防止大氣腐蝕。現有油漆適合許多應用需要，但新油漆系統為應高度腐蝕情況之需例如在熱帶及亞熱帶環境(如本省)，而經常承受極為嚴重污染之海洋大氣環境下就需要發展新油漆使用。

(6)發展具有決定性之專家系統以便有能力可對曝露於海洋大氣環境下之系統，設計腐蝕控制策略。由於大氣腐蝕之極度複雜特性，因此有需要建立專家系統。

七、參考文獻

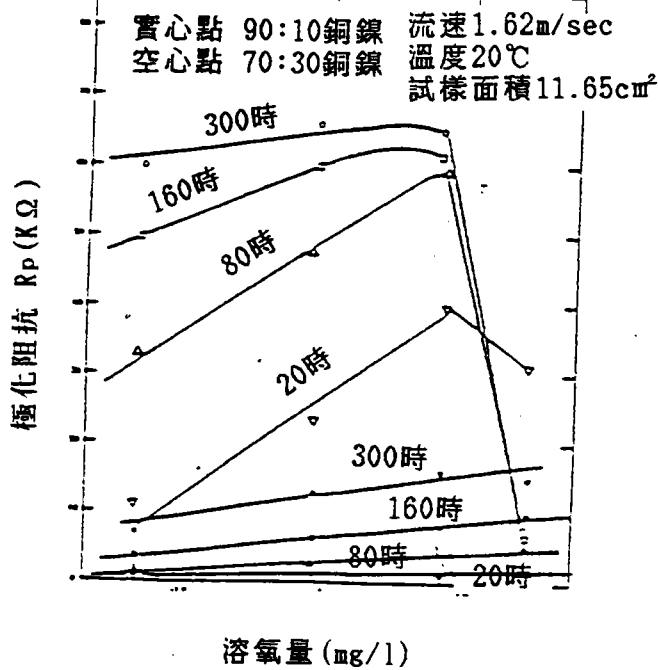
1. W. S. Broecker, Chemical Oceanography, Harcourt Brace Javanovich, Inc. NY. (1974).

2. J. A. Knauss, Introduction to Physical Oceanography, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ (1978).
3. G. L. Pickard, Discriptive Physical Oceanography, Pergamon Press, NY (1963).
4. S. C. Dexter and C. Culberson, Mat.Perform. 19, 16(1980).
5. W. Boyd and F. W. Fink. "Corrosion of Metals in Marine Environments", MCIC Report, MCIC-78-37, 1978.
6. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, TX, 1974.
7. D. D. Macdonald, ASTM STP 717, ASTM, Philadelphia, PA, 1981, p.10.
8. E. D. Verink, Electrochemical Techniques in Corrosion, Ed. R. Baboian, NACE, Houston, TX, 1977.
9. G. Bianchi and P. Longhi, Corros. Sci., 13, 853 (1973).
10. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, and S. S. Wing, Corrosion, 35, 1 (1979).
11. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, and S. S. Wing, Corrosion, 35, 1 (1979).
12. J. B. Lee, Corrosion, 37, 467 (1981).
13. C. Petersen and G. Soltz, in Introd. Ocean Eng., Ed. H. Schenck, McGraw-Hill, New York, N.Y., 1975.
14. E. Mattsson, "Properties of Materials in Sea Water-A Survey of Metallic Materials", Report 1980 : 4, Swedish Corrosion Institute, Stockholm, Sweden, 1980.
15. P. A. Akolzin and A. F. Bogachev, Protection of Metals, 5, 262 (1969).
16. H. Yamada and T. Nakamura, J. Japan Foundymen's Soc., 36, 470 (1964).
17. J. C. Rowlands, J. Appl. Chem., 15, 57 (1965).
18. E. D. Mor and A. M. Beccaira, Corrosion, 30, 354 (1974).

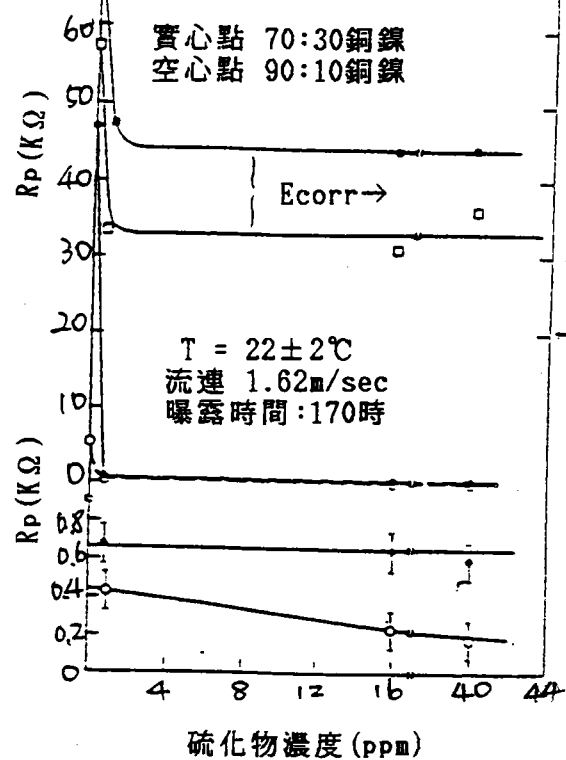
19. J. F. Bates and J. M. Popplewell, Corrosion, Vol. 31, p.269(1975).
20. E. D. Mor and A. M. Beccaria, Br. Corr. J., Vol.10, 33(1975).
21. J. P. Gudas and H. P. Hack, Corrosion/77, paper 93(1977).
22. B. C. Syrett, Corrosion 33, 257(1977).
23. L. Giuliani and G. Bombara, Br. Corr. J., 8, 20(1973)
24. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, and S. S. Wing, Corrosion, 34, 289
25. B. C. Cyrett, D. D. Macdonald, and S. S. Wing, Corrosion, 35, 409.
26. W. H. Ailor, Br. Corr. J., 1, 327(1966).
27. C. R. Southwell, Mat. Prot., 15(1976).
28. W. H. Ailor, J. Hydronautics, 2, 26(1968).
29. M. J. Pryor, in Localized Corrosion, Ed. R. W. Staehle, NACE, Houston, TX, 1974, p.2.
30. P. F. George, J. A. Manning, and C.F. Schrieber, esalination Mater-
ials Manual, Dow Chemical Co. for the US Office of Water Research
& Technology, NTIS No. PB-252043, 1975.
31. B. C. Syrett and R. L. Coit, Seminar Proceedings : Prevention of
Condenser Failures - The State of the Art Report CS-432P-SR, Elect-
ric Power Res Inst. Palo Alto CA, 1984.
32. B. C. Syrett, Corrosion, 32, 242(1976).
33. M. Urquidi and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., 132, 555 (1985).
34. B. Vyas, Erosion-Corrosion, Report BNL-2-884, Dept. Nucl. Energy ,
Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 1979.
35. P. Eisenberg, H. S. Preiser, and A. Thiruvengerdam, Trans. Soc.
Nav. Arch. Marine Eng., 73, 241(1959).
36. D. Peckner, Corrosion, 15, 269t(1959).
37. H. S. Preiser and B. H. Tytell, Corrosion, 17, 535t(1961).
38. L. A. Glickman, "Corrosion-Mechanical Strength of Metals", Butter-

worths, London, 1962.

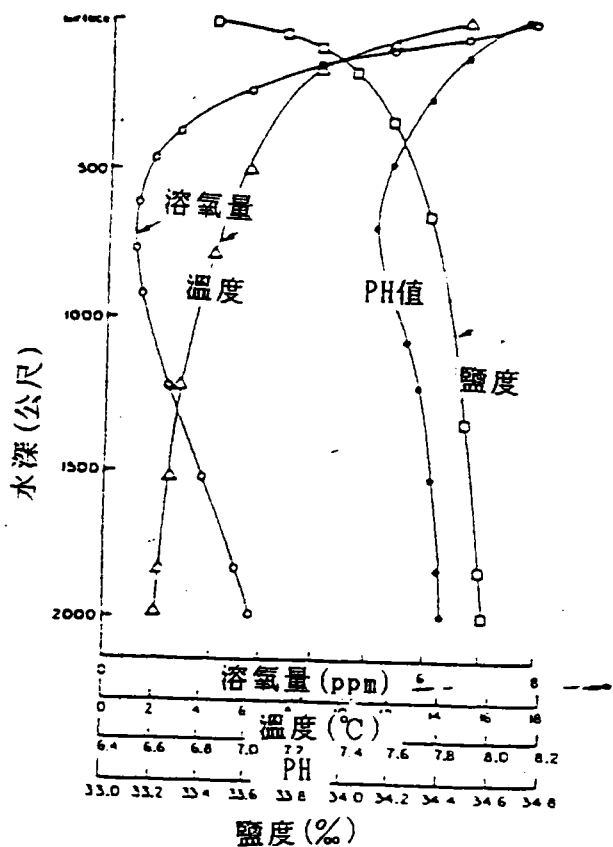
39. W. L. Nyborg, R. K. Gould, F. J. Jackdon, and C. E. Adams, J. Acoust. Soc. Am., 31, 706(1959).
40. A. Weissler, J. Acoust. Soc. Am., 25, 651(1953).
41. D. Lindstrom, J. Acoust. Soc. Am., 27, 654(1955).
42. I. E. El'piner, Sov. Phys. Acoust., 5, 135(1959); Sov. Phys. Doklady, 4, 1395(1960).
43. P. R. Grossman, ASTM STP 646, 1978, p.5.
44. P. J. Sereda, ASTM Bull. 246, May 1960, p.47.
45. P. J. Sereda, Ind. Eng. Chem., 52, 157(1965).
46. P. J. Sereda, in Corrosion in Natural Environments, ASTM STP 558, 1974, p.239.
47. F. Mansfeld and J. V. Kenkel, Corros. Sci., 16, 111(1976).
48. F. Mansfeld and J. V. Kenkel, Corrosion 33, 13(1977).
49. F. Mansfeld, S. Sai, S. Jeanjaquet, E. Meyer, K. Fertig, and C. Ogden, ASTM STP 767 1982 P.309.
50. V. Kucera and E. Mattsson, ASTM STP 558, 1974, p.239.
51. M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., 104, 56(1957).
52. B. C. Yrett and D. D. Macdonald, Corrosion, 35, 505(1979).
53. F. H. Aynie, ASTM STP 767, 1982, p.286.
54. E. A. Baker and T. S. Lee, ASTM STP 767, 1982, p.250.
55. W. Showak and S. R. Dunbar, ASTM STP 767, 1982, p.135.
56. L. P. Costas, ASTM STP 767, 1982, p.106.
57. R. Holm and E. Mattsson, ASTM STP 767, 1982, p.85.



圖二十四 不同銅鎳合金在不同暴露時間下
溶氧量與極化阻抗之關係

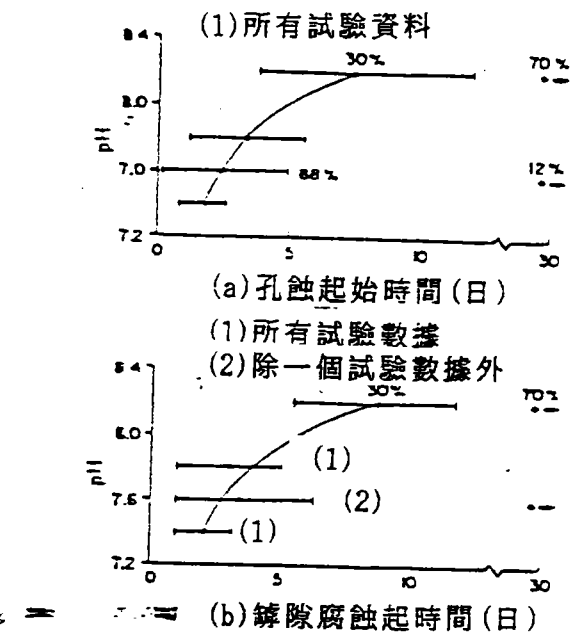


圖二十五 硫化濃度與極化阻抗
及腐蝕電位變化關係

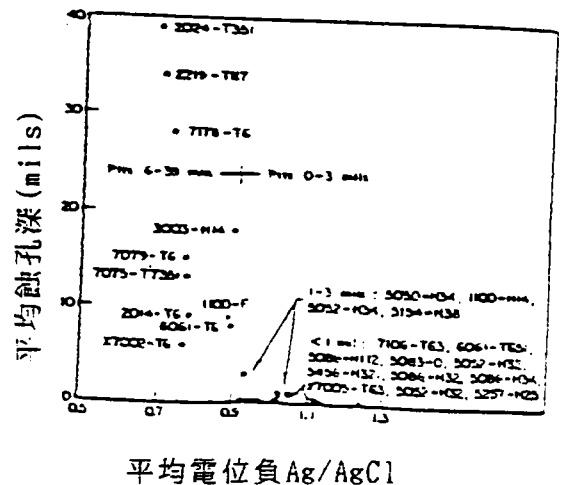


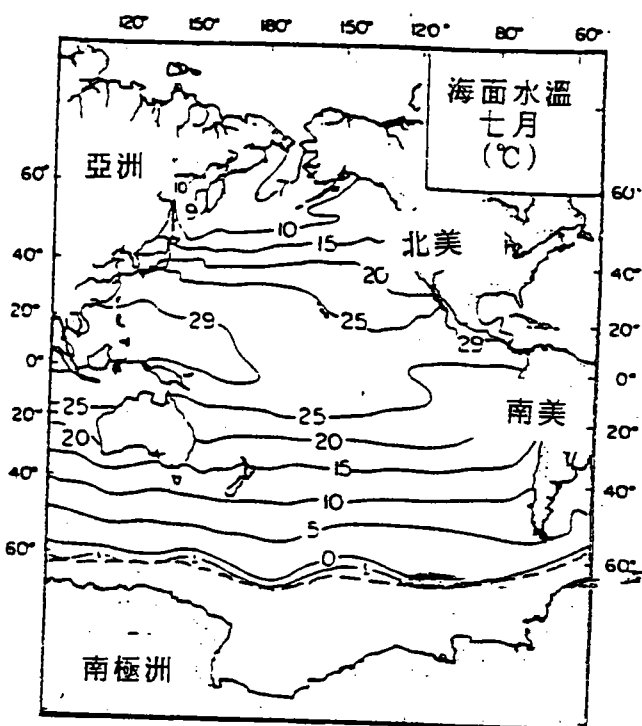
圖二十六 太平洋深海中海洋化學分析資料

圖二十八 曝露在佛羅里達州 KEY WEST
之海洋中鋁合金孔蝕與電極
電位之關係



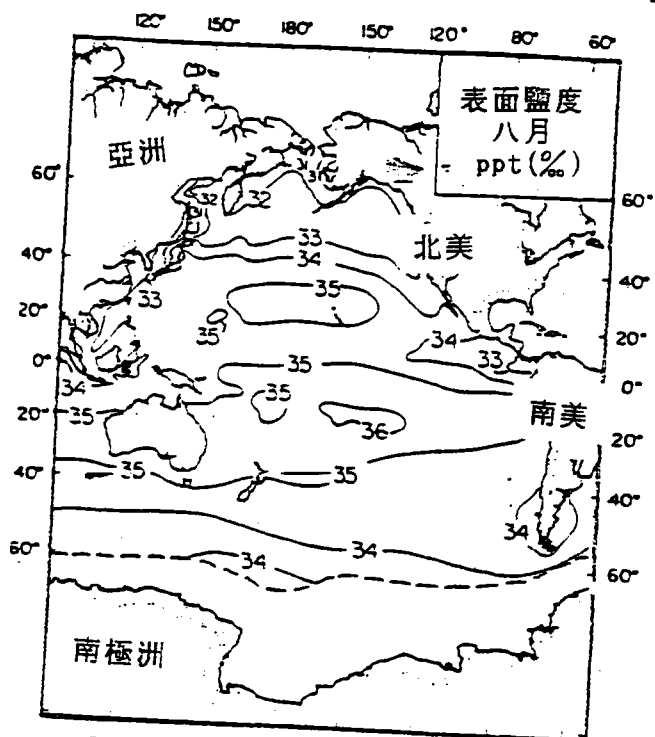
圖二十七 PH值對鋁合金5052在飽和空氣之
海水中發生腐蝕起始時間之關係





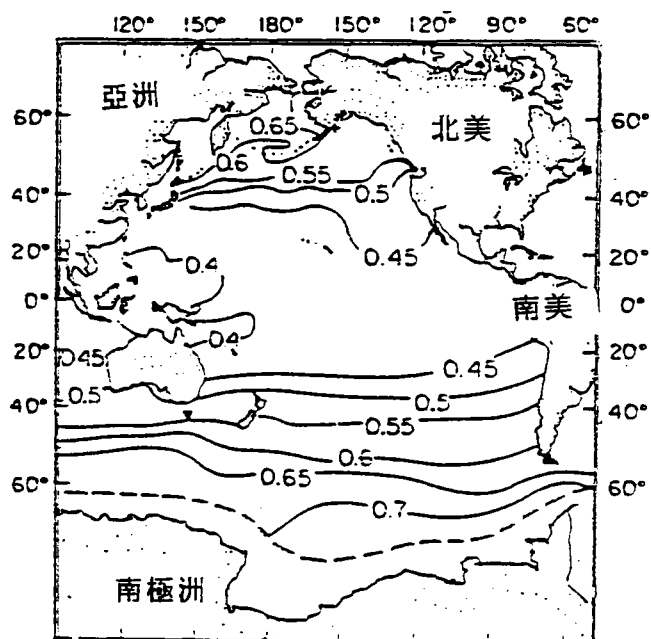
--- 浮冰邊緣

圖一 太平洋海面水溫分佈[4]



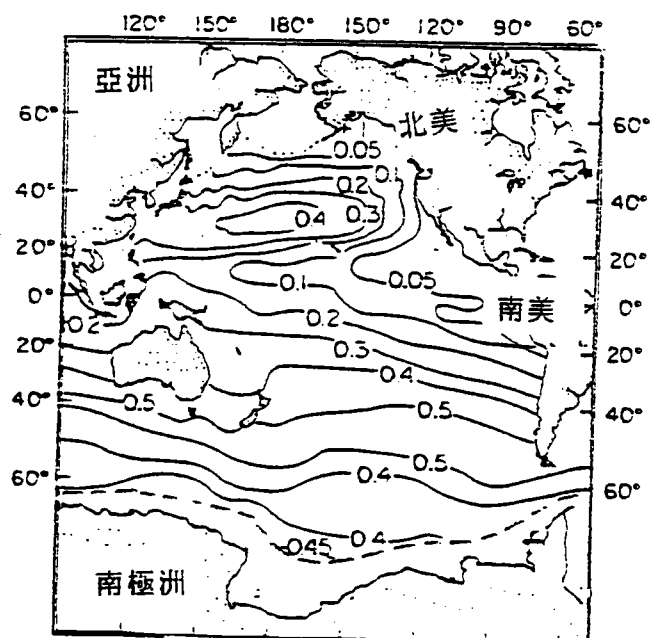
--- 浮冰邊緣

圖二 太平洋海面鹽度分佈[4]



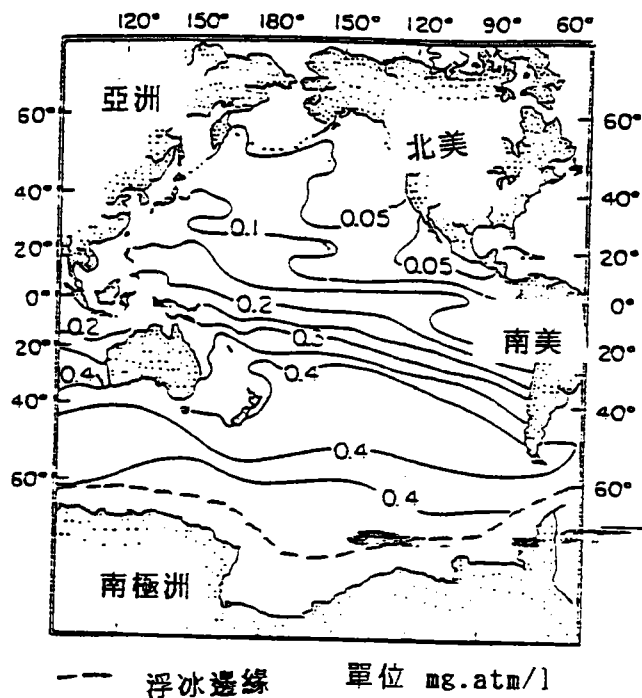
--- 浮冰邊緣 單位 mg.atm/l

圖三 太平洋海面溶氧量分佈[4]

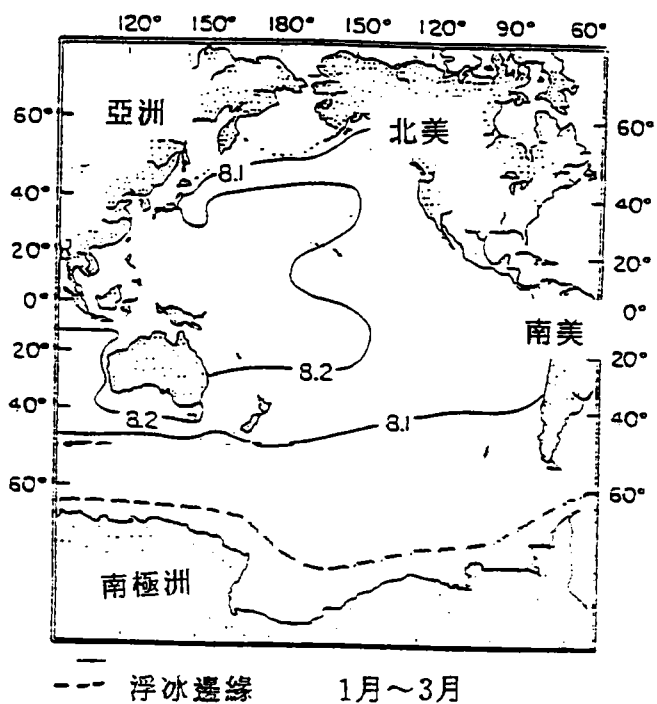


--- 浮冰邊緣 單位 mg.atm/l

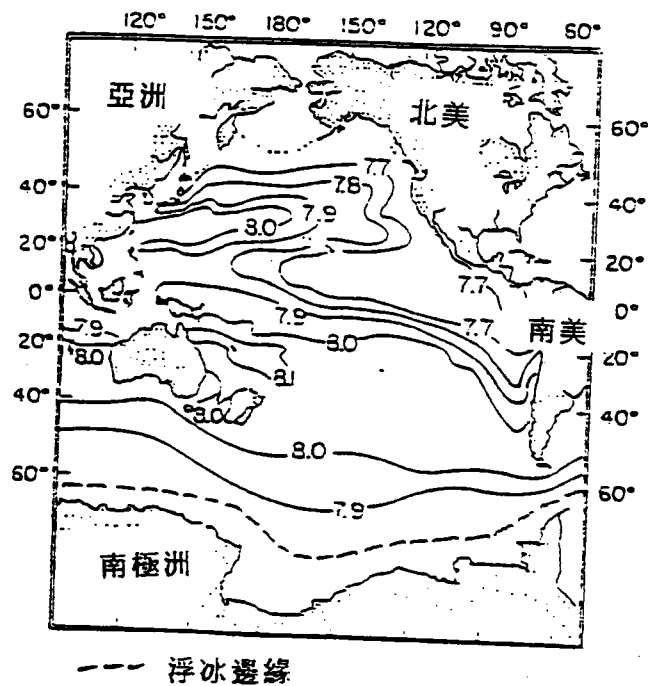
圖四 太平洋水深500公尺溶氧量[4]



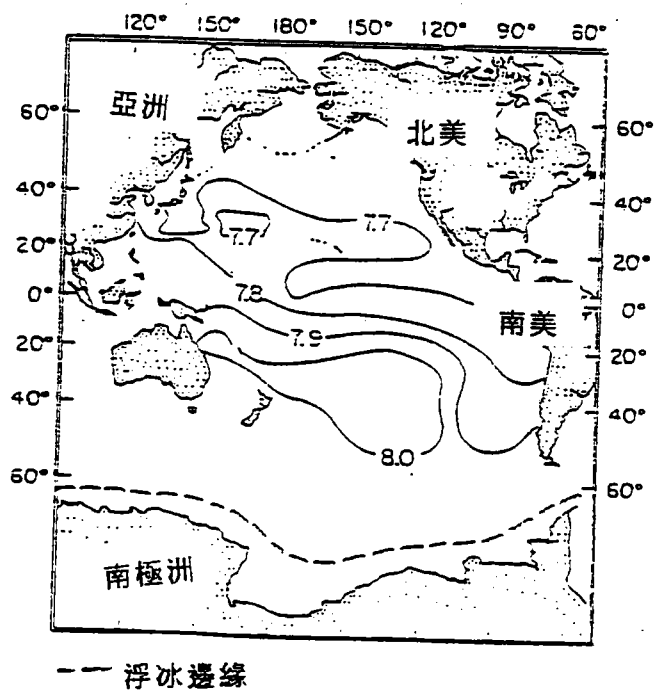
圖五 太平洋水深1000公尺溶氧量分佈[4]



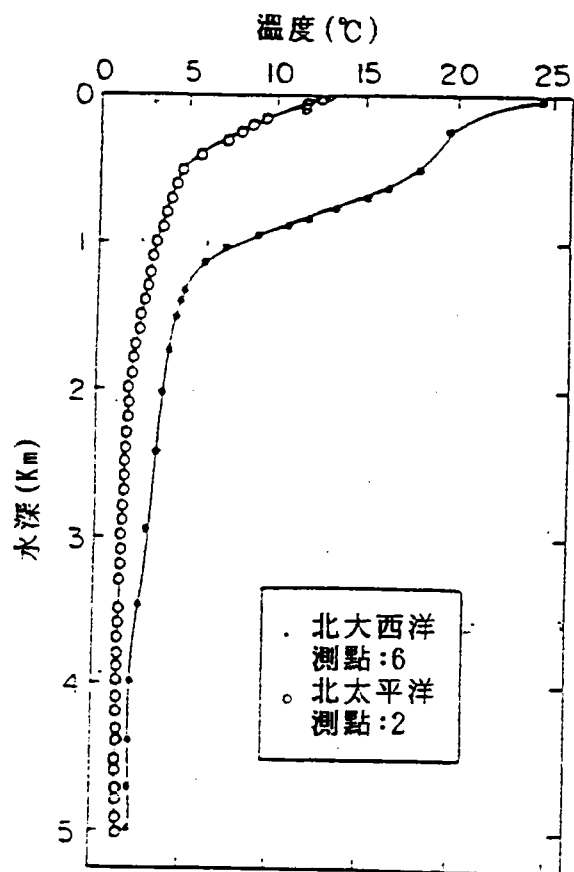
圖六 太平洋海面PH值分佈[4]



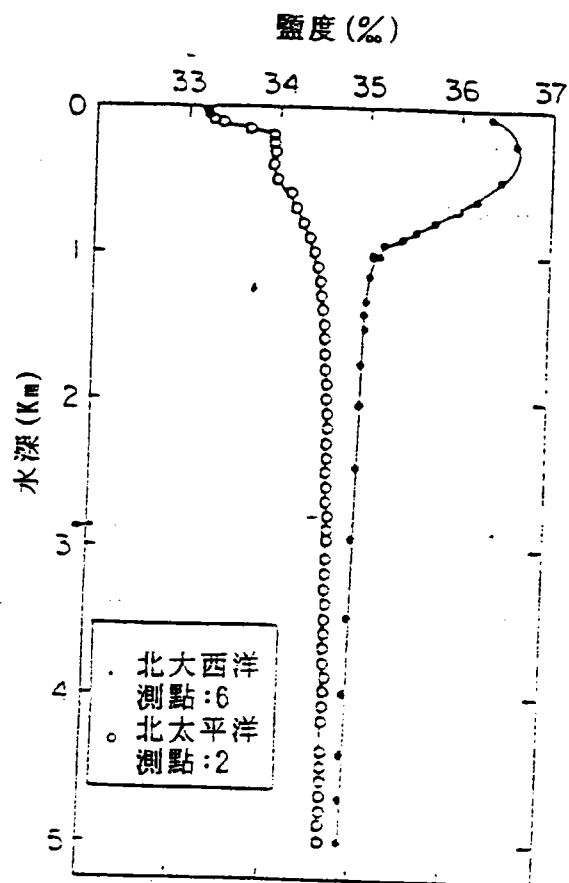
圖七 太平洋PH值分佈(水深500公尺)[4]



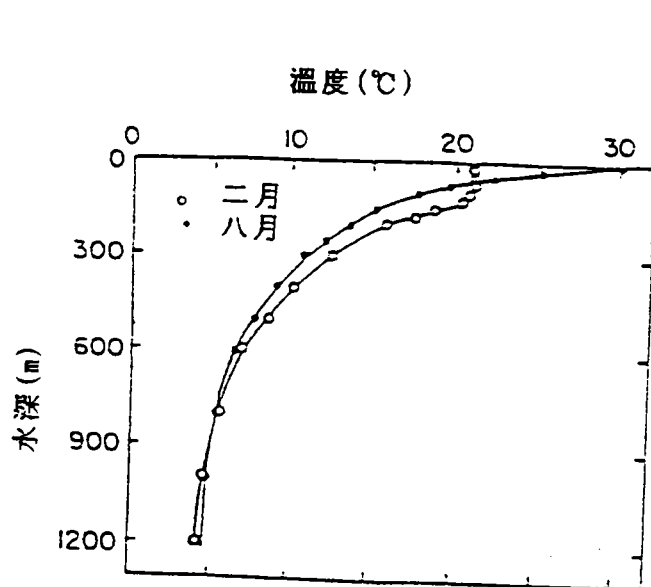
圖八 太平洋PH值分佈(1000公尺水深)



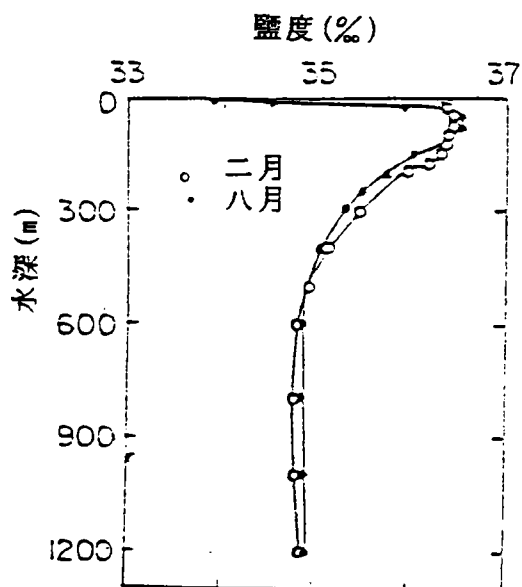
圖九 太平洋與大西洋實測之
溫度與水深剖面圖



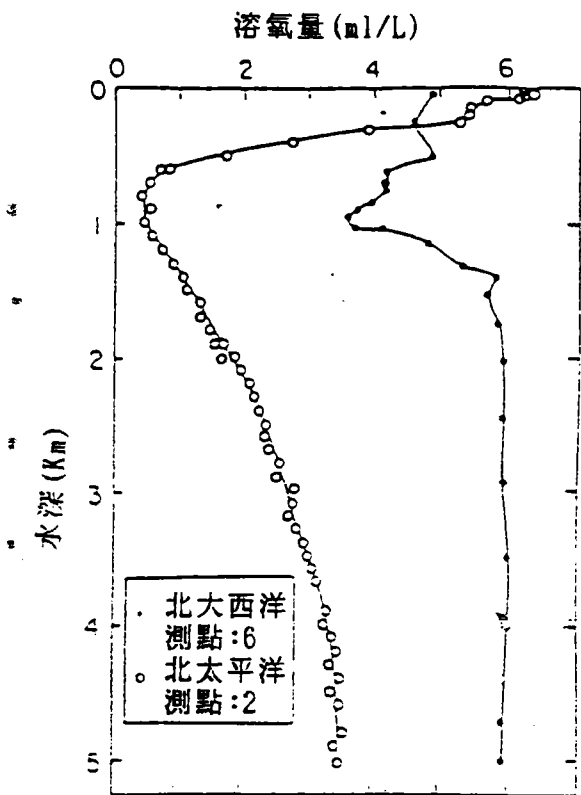
圖十一 太平洋與大西洋實測
鹽度與水深剖面圖



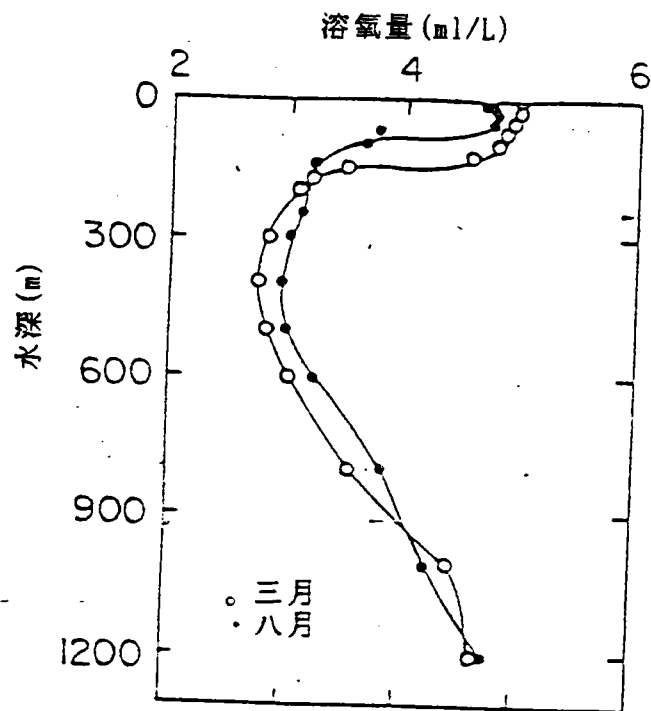
圖十 溫度隨水深及季節性變化
(墨西哥灣內)



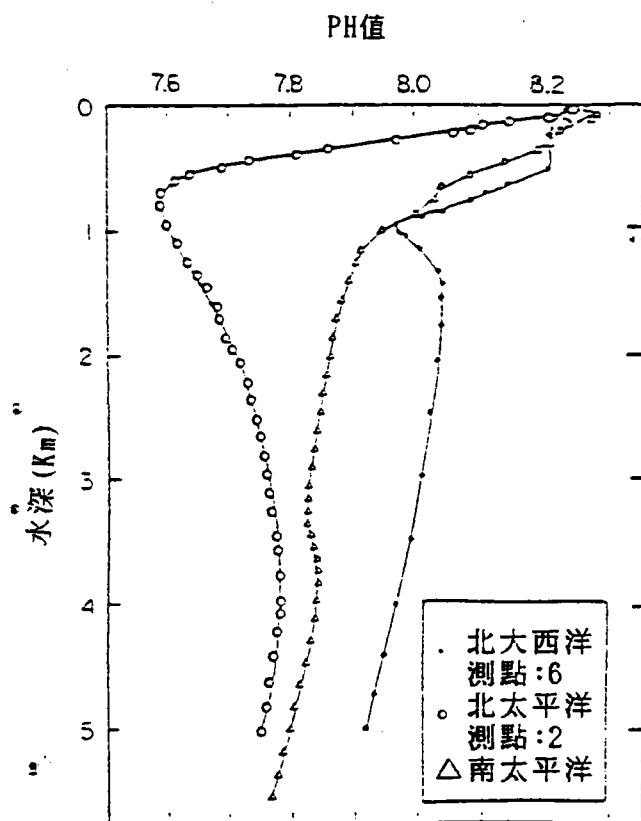
圖十二 鹽度隨水深及季節性變化
(墨西哥灣內)



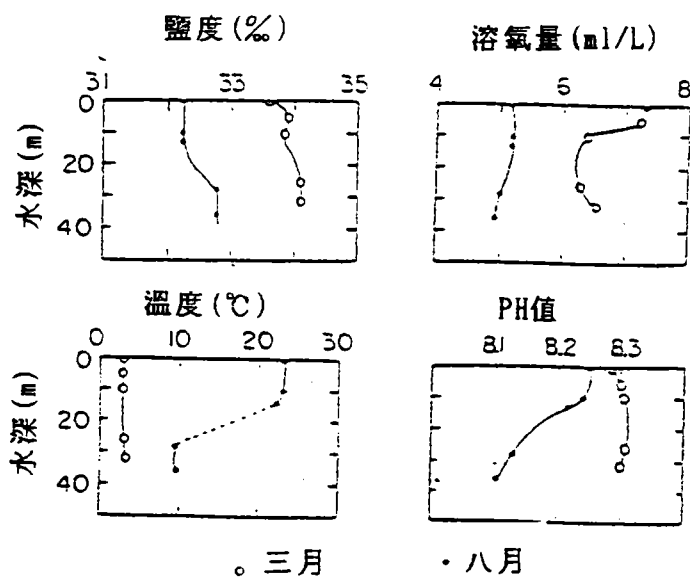
圖十三 溶氧量剖面分佈比較



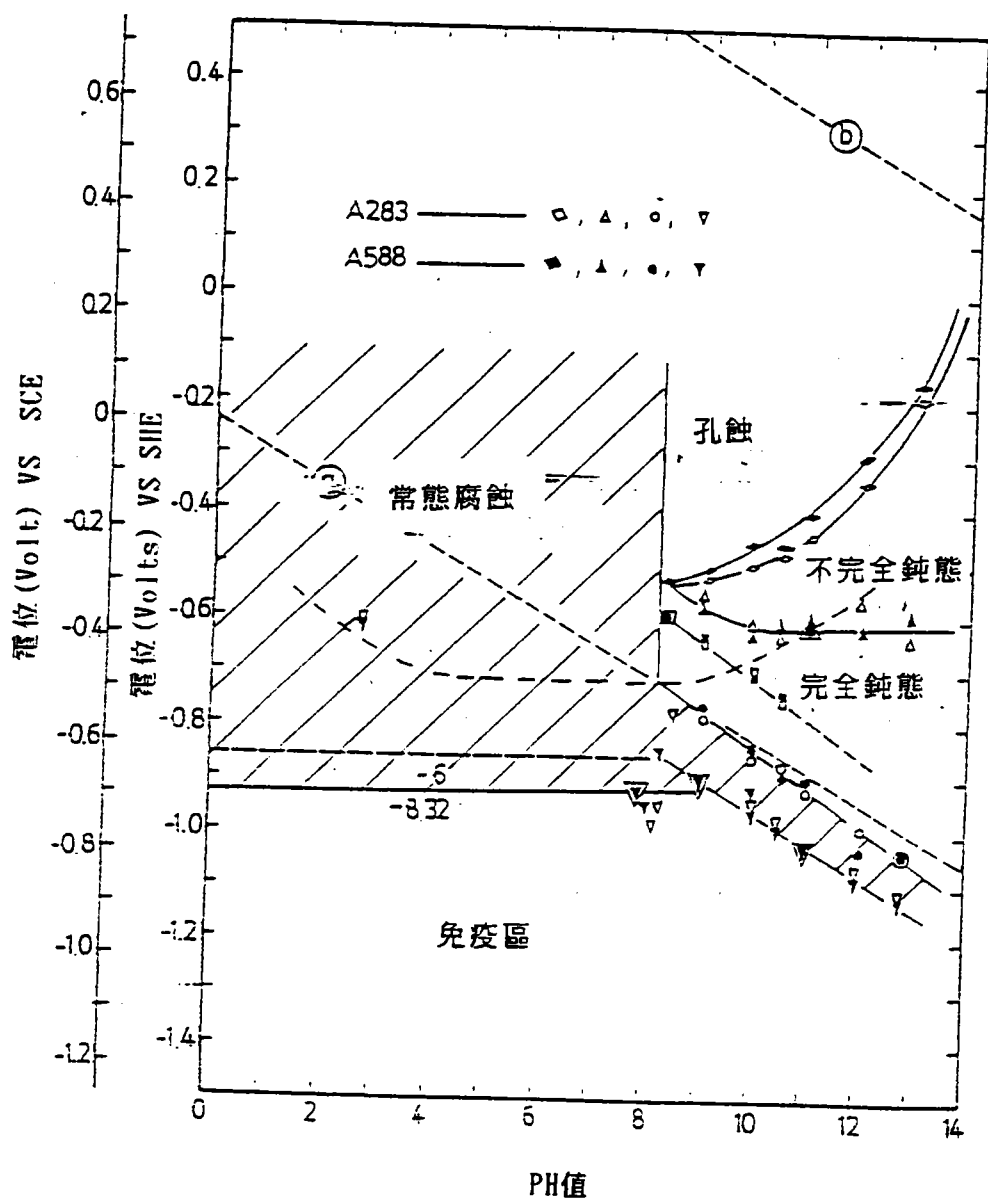
圖十四 墨西哥灣溶氧量變化



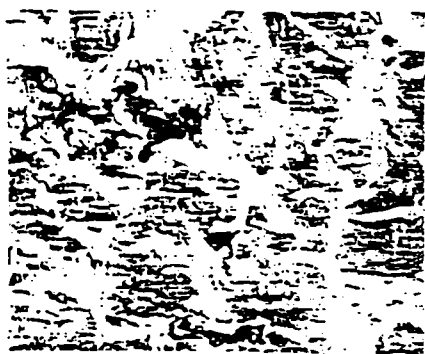
圖十五 PH值剖面分佈比較



圖十六 在美國新澤西及Delaware海岸之海水化性,水深與季節性變化



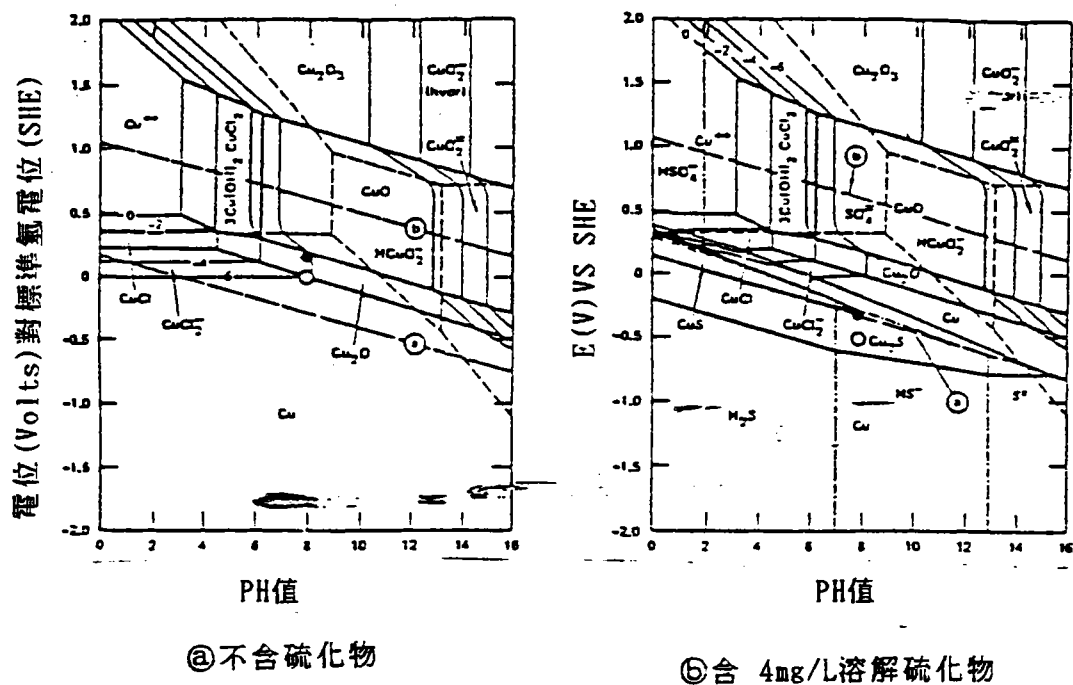
圖十七 普通鋼(A283)與合金鋼(A588)在
去氣,攪動海水中之Pourbaix圖(25°C)



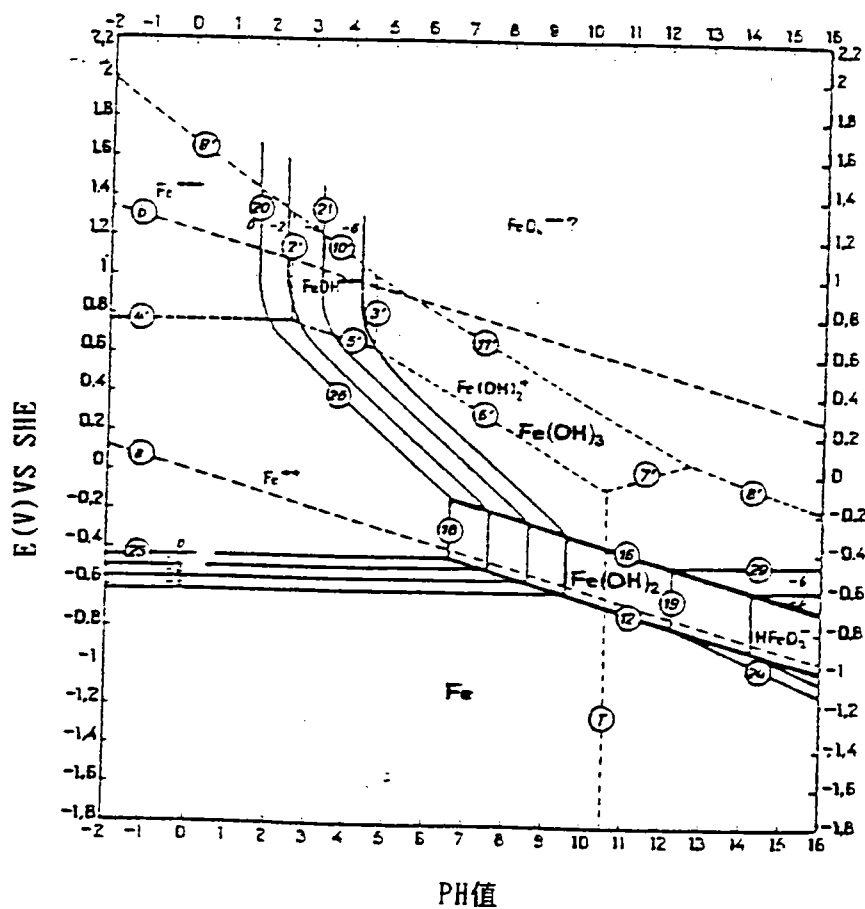
圖十八 (a)合金鋼(A588)
在相界之孔蝕範例
(SEM 1000X)



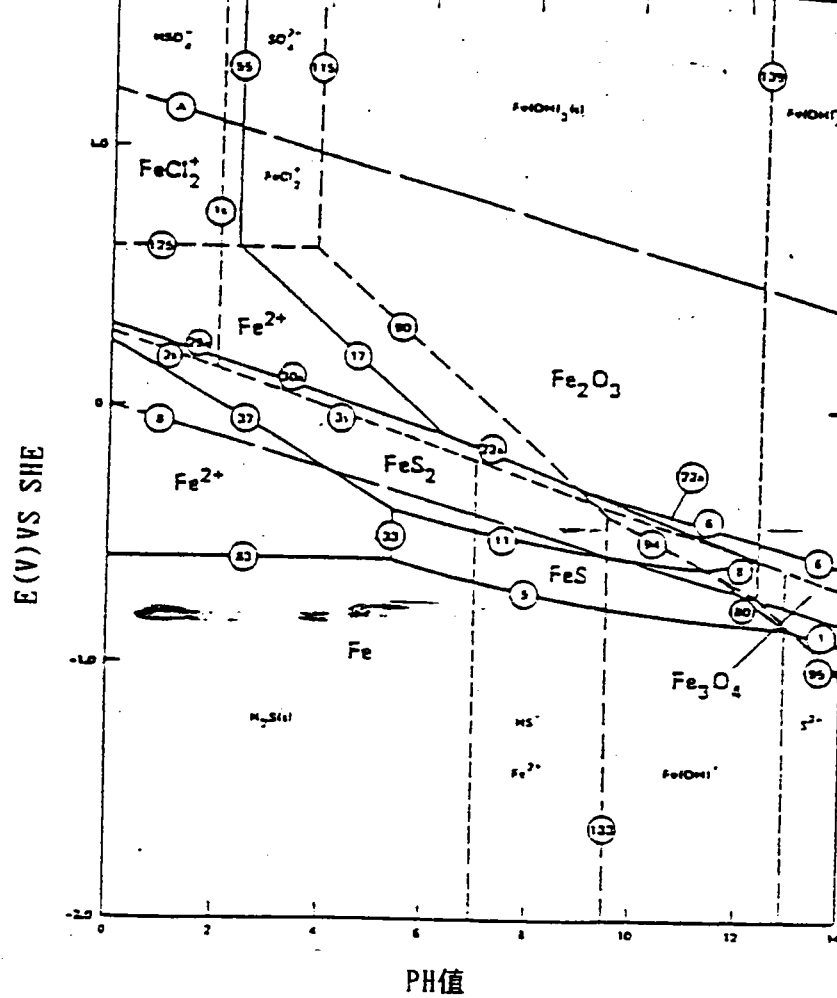
圖十八 (b)普通鋼(A283)晶體內在
PH值=12.7海水中孔蝕現象
(光學 500X)



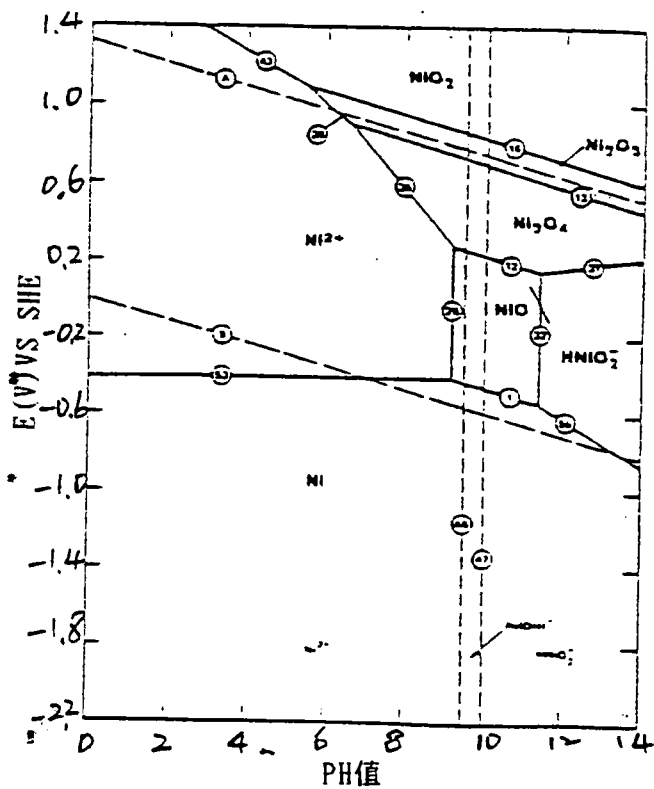
圖十九 銅在海水中之電位—PH值圖



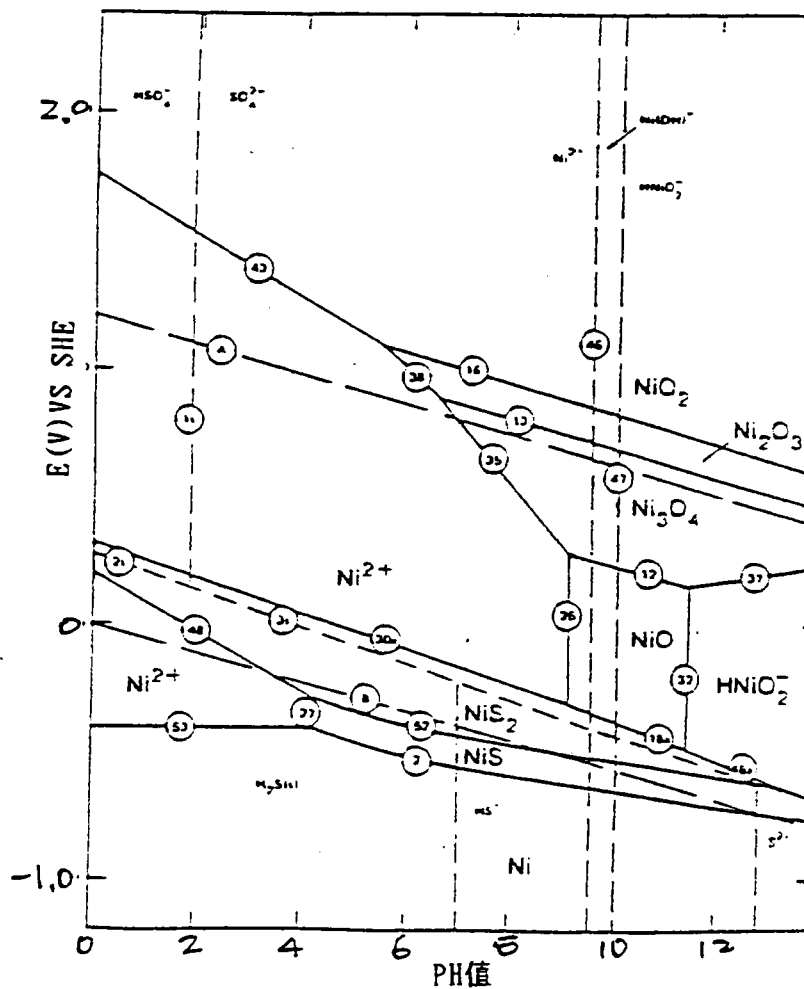
圖二十 鐵在不含硫化物之電位—PH值平衡圖



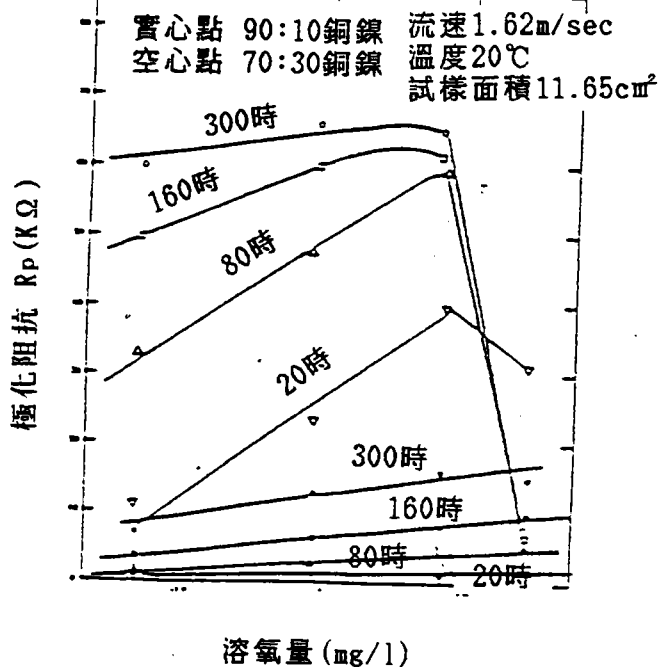
圖二十一 含10ppm硫化物鹽水中鐵之Pourbaix圖



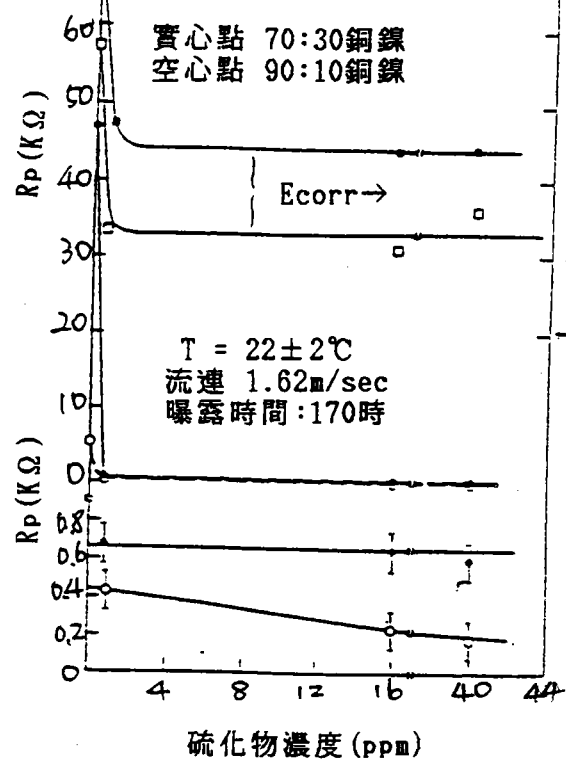
圖二十二 鎳在鹽水中之Pourbaix圖



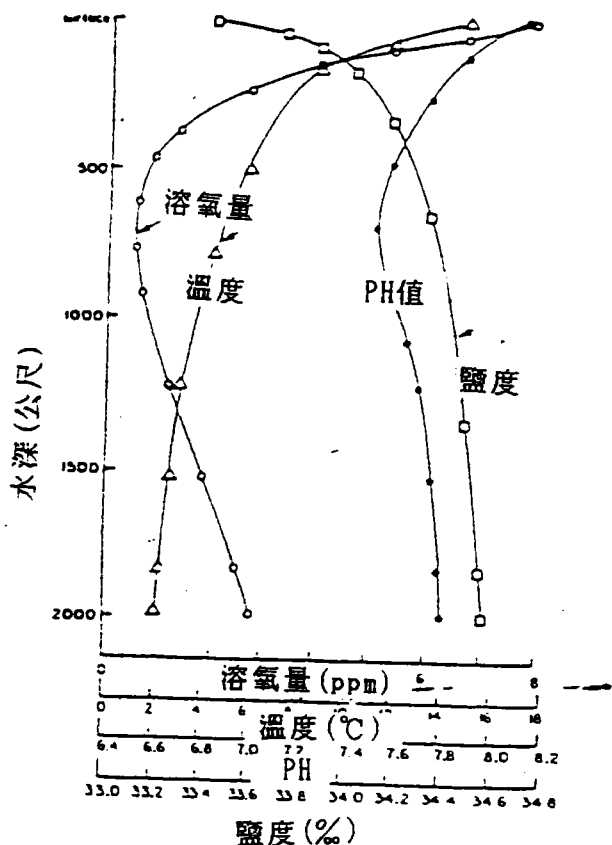
圖二十三 鎳在含10ppm硫化物鹽水中鎳之Pourbaix圖



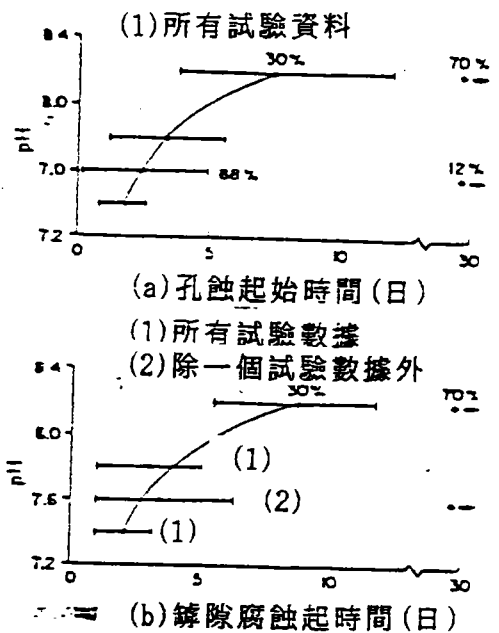
圖二十四 不同銅鎳合金在不同暴露時間下
溶氧量與極化阻抗之關係



圖二十五 硫化濃度與極化阻抗
及腐蝕電位變化關係

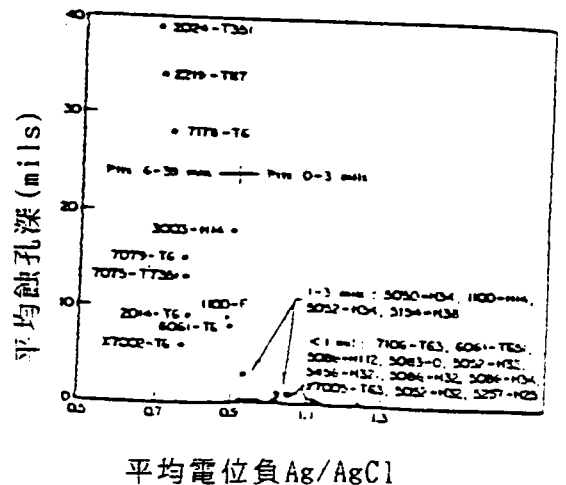


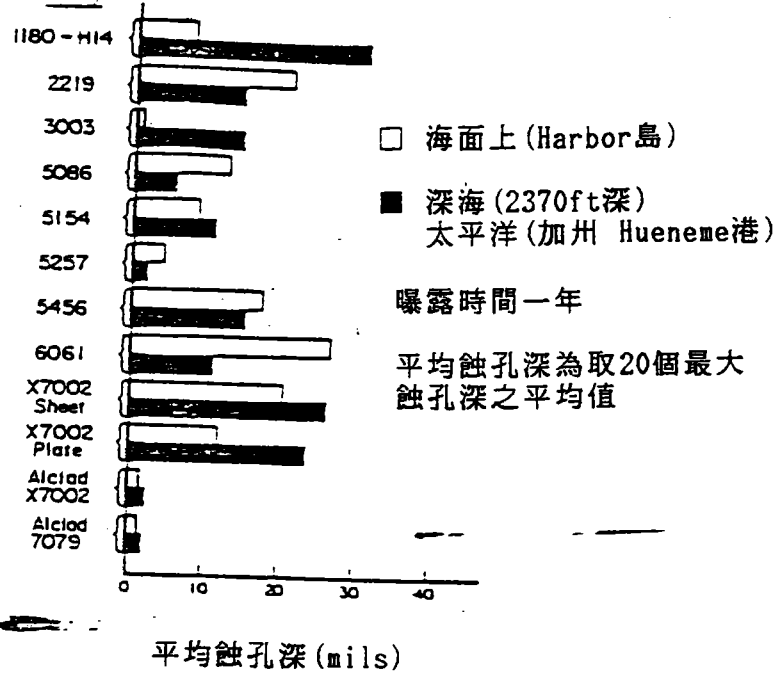
圖二十六 太平洋深海中海洋化學分析資料



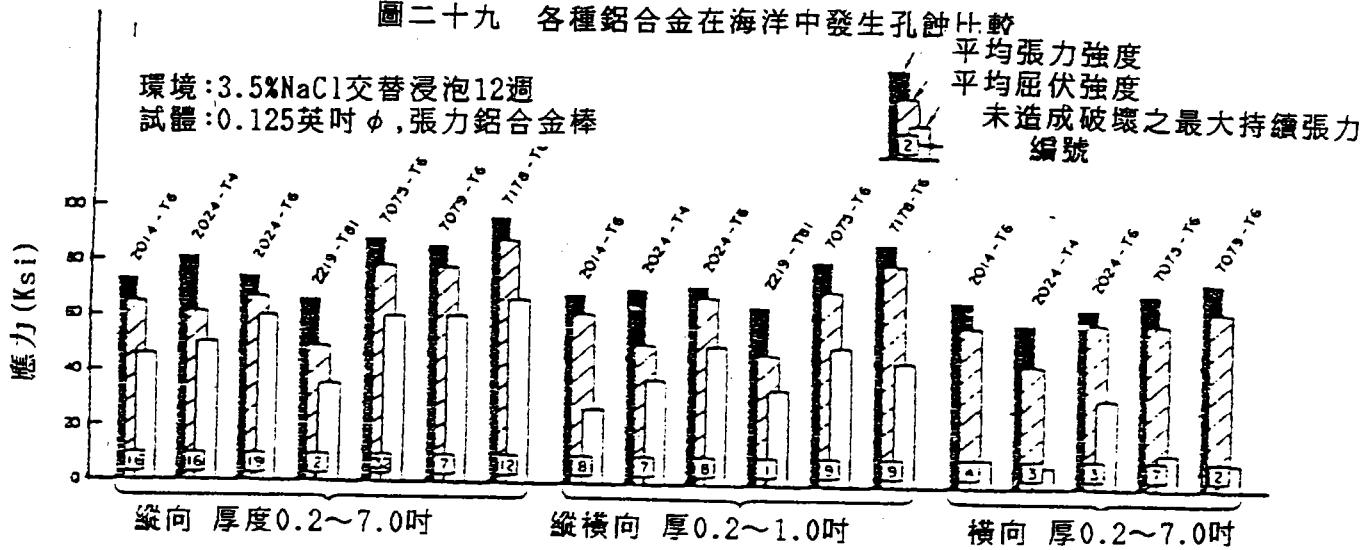
圖二十七 PH值對鋁合金5052在飽和空氣之
海水中發生腐蝕起始時間之關係

圖二十八 曝露在佛羅里達州 KEY WEST
之海洋中鋁合金孔蝕與電極
電位之關係

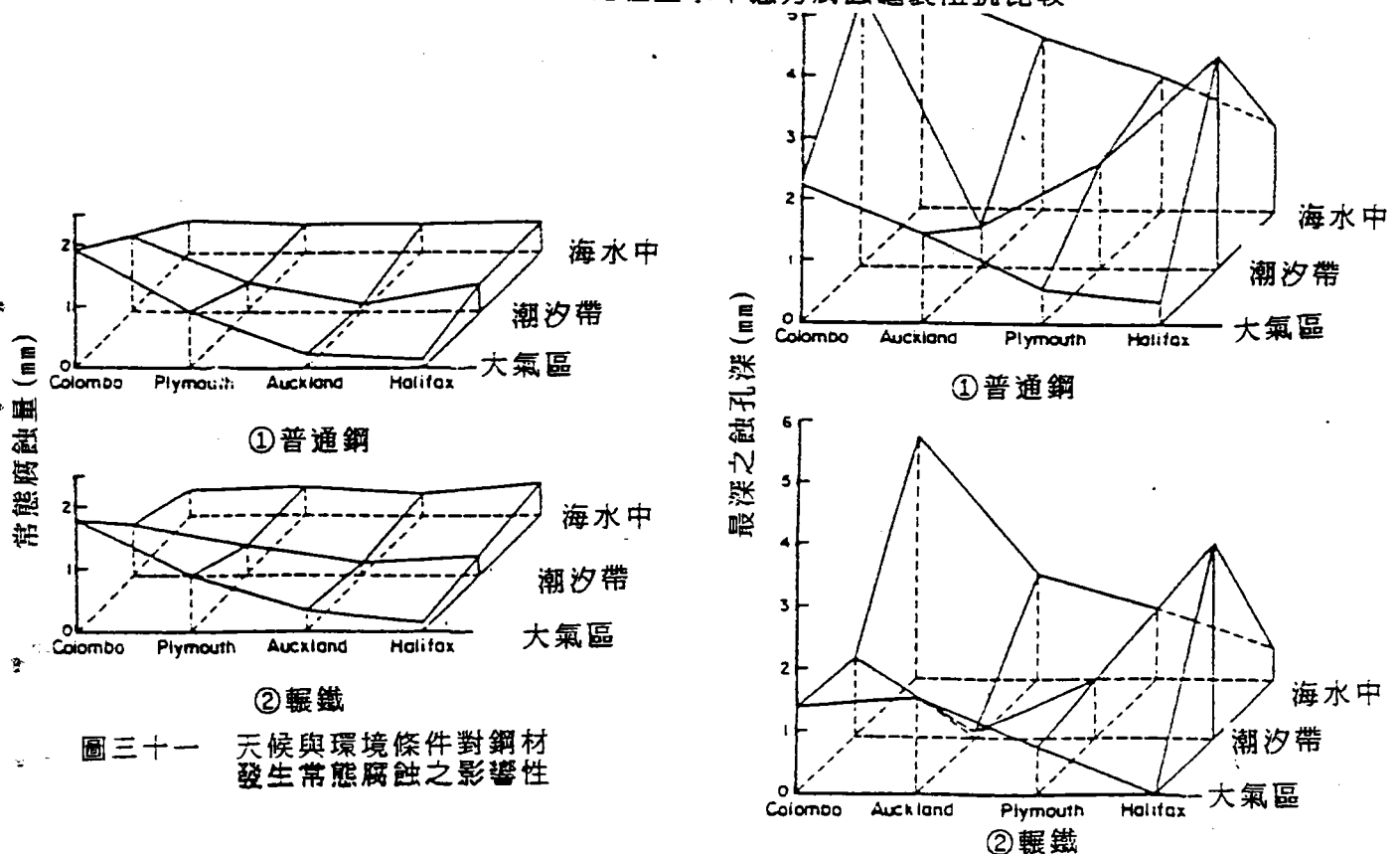


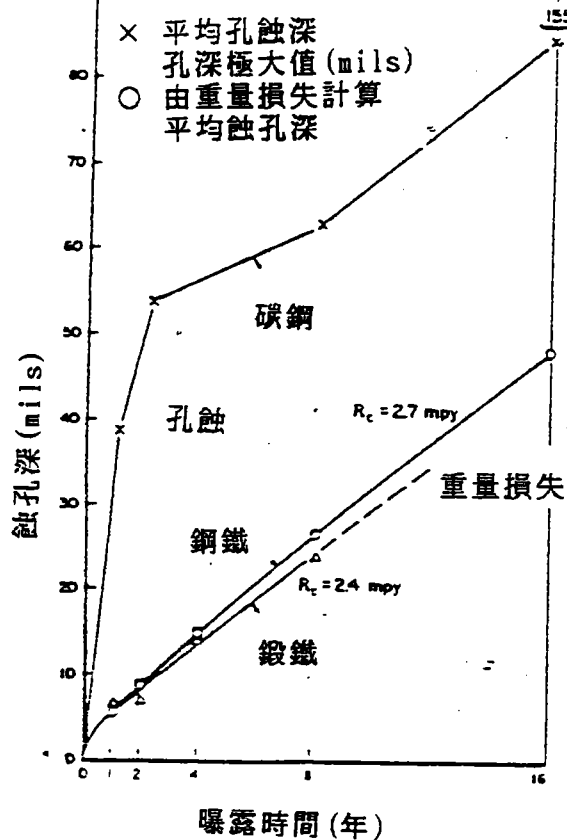


圖二十九 各種鋁合金在海洋中發生孔蝕比較



圖三十 鋁合金曝露在鹽水中應力腐蝕龜裂阻抗比較

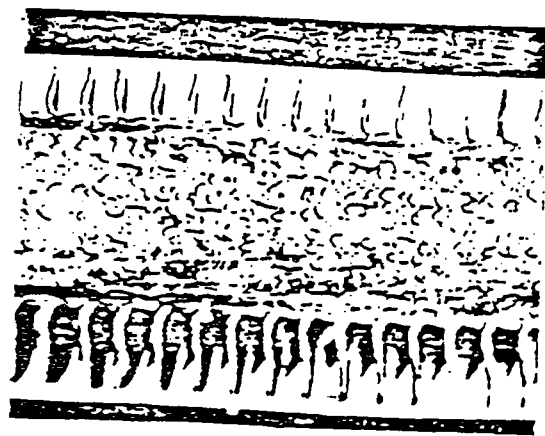




圖三十三 碳鋼與鍛鐵連續浸於海水中發生孔蝕之現象



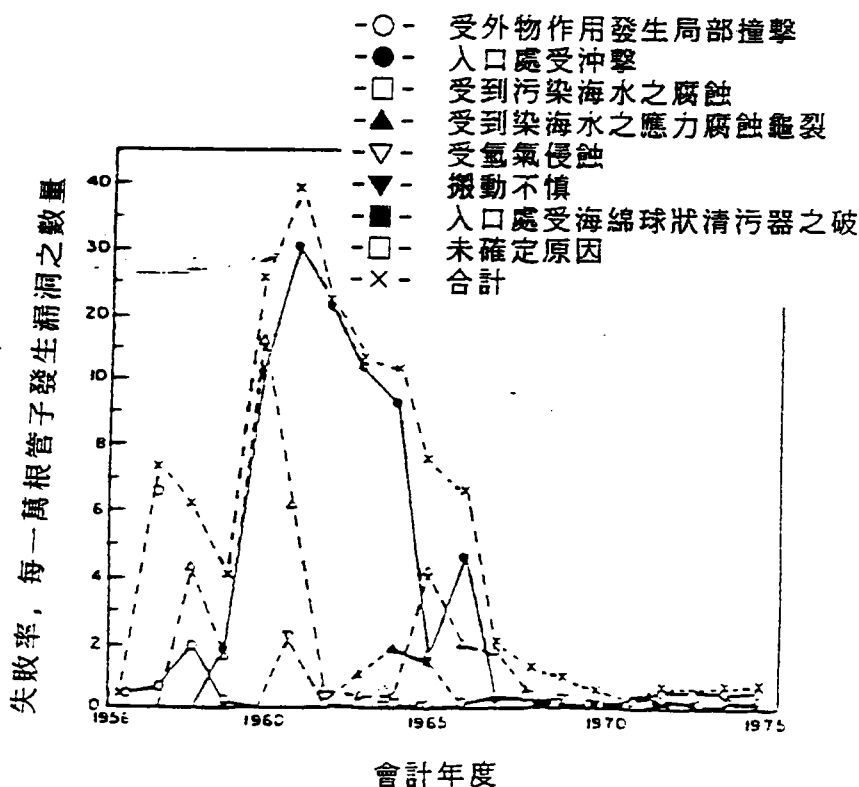
圖三十六 自堆積於管孔內石頭下游紊流區發生沖蝕及穿孔現象



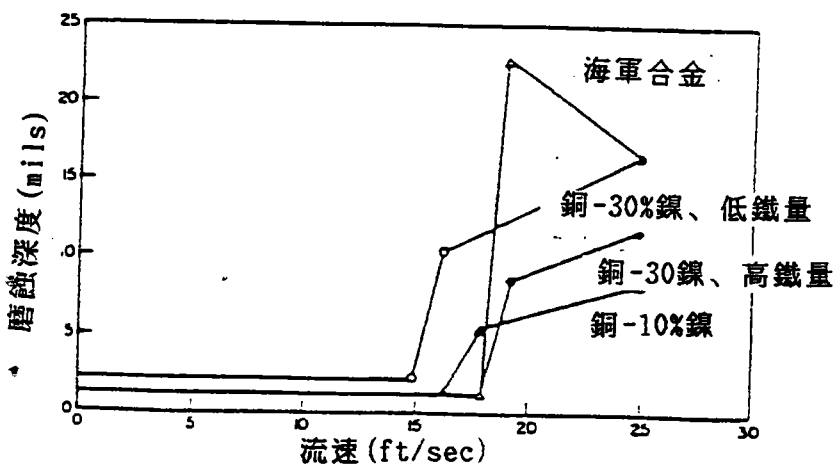
圖三十四 含砷銅管承受馬蹄形沖蝕現象



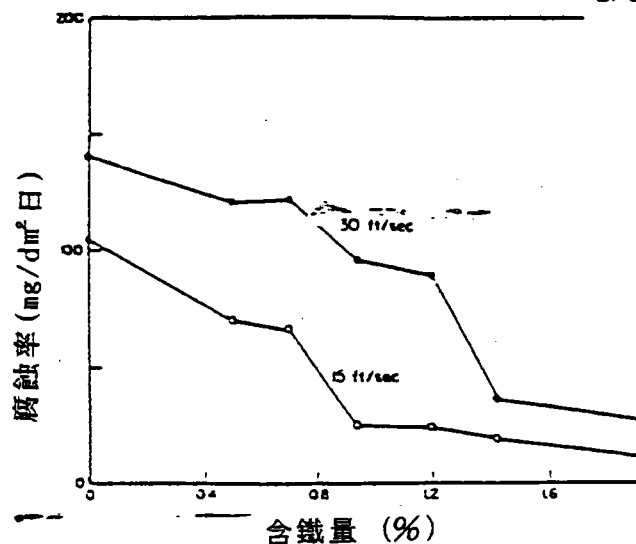
圖三十五 鋁黃銅管進口處受渦流造成沖蝕現象



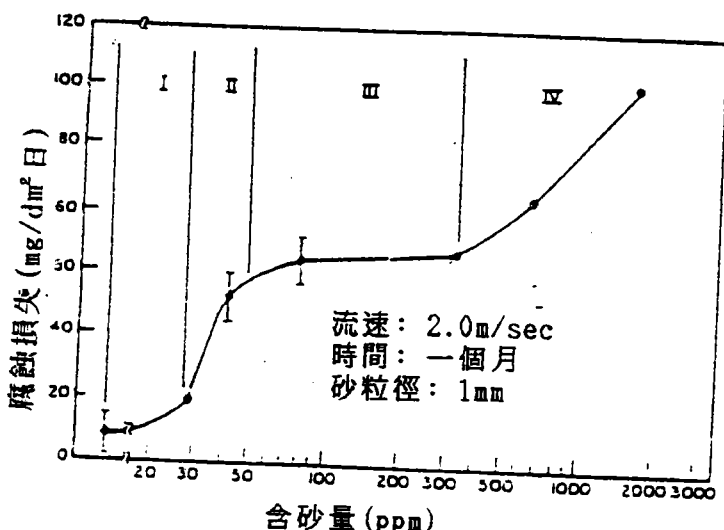
圖三十七 日本東京、千葉等88家電力公司之冷卻管發生故障原因統計



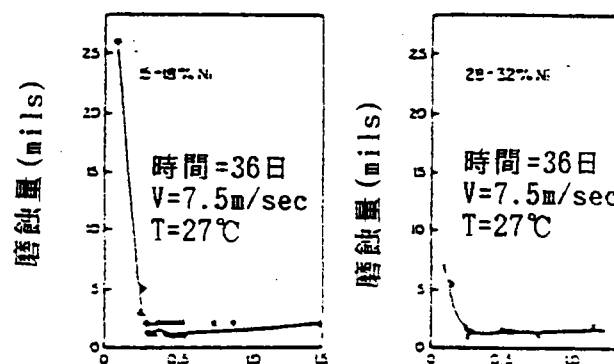
圖三十八 在美國北卡州 Kure海灘，海水中流速對銅合金磨蝕之影響性



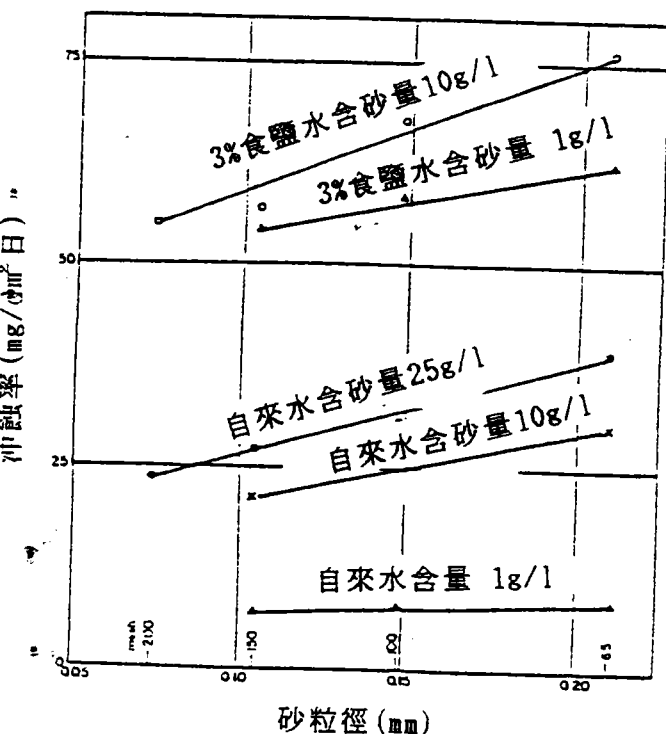
圖四十一 銅-10%鎳合金中含鐵量及海流速對沖蝕抵抗之影響性



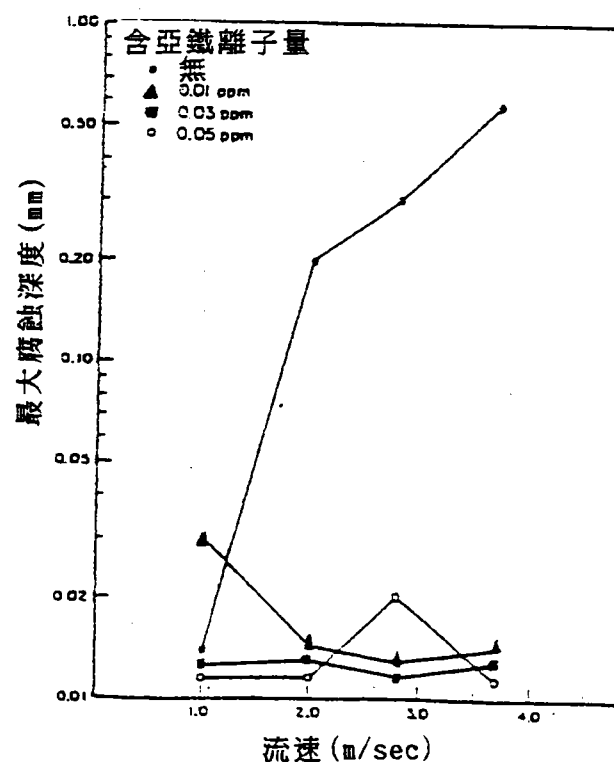
圖三十九 含砂量對鋁黃銅冷凝管腐蝕之影響性



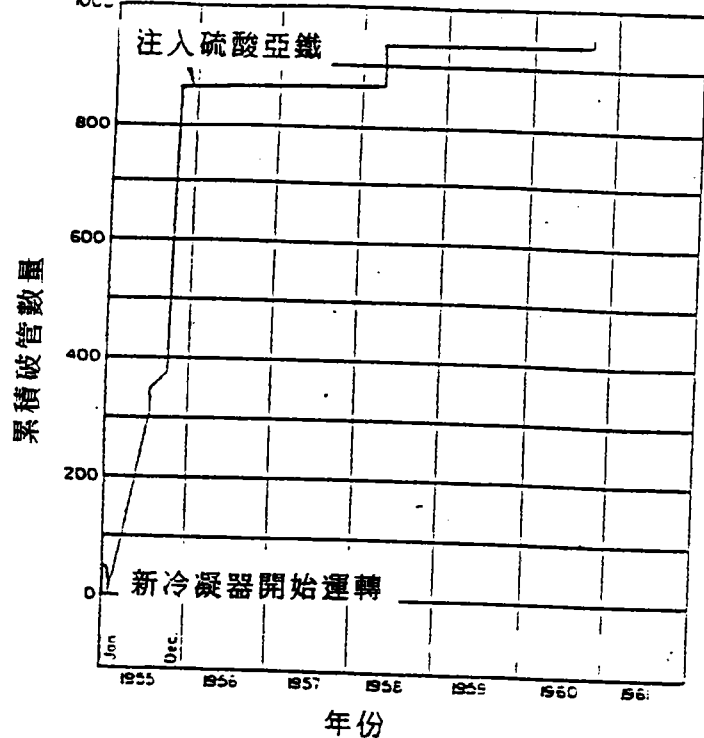
圖四十二 銅鎳合金中摻加鉻金屬對於海水磨蝕之阻



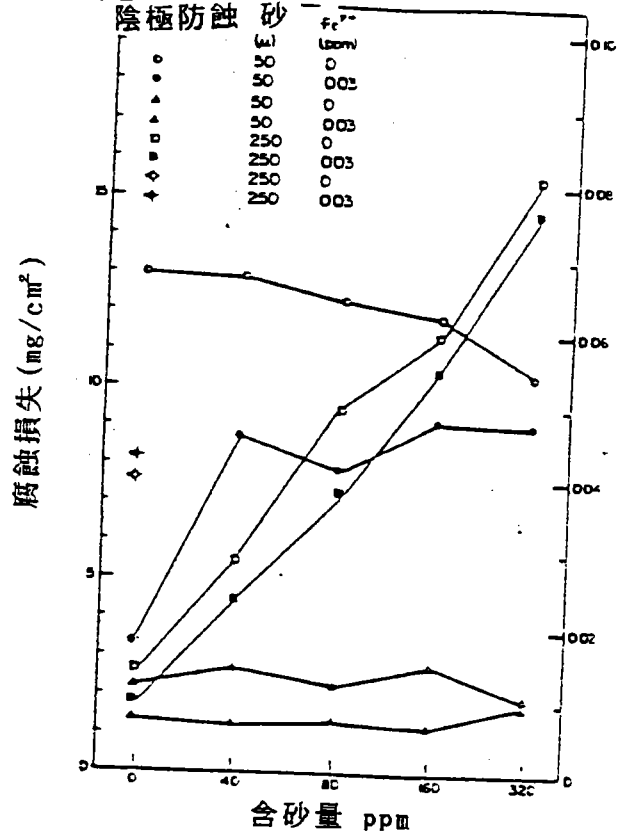
圖四十 砂粒徑對油蝕之影響性 (V=2m/sec)



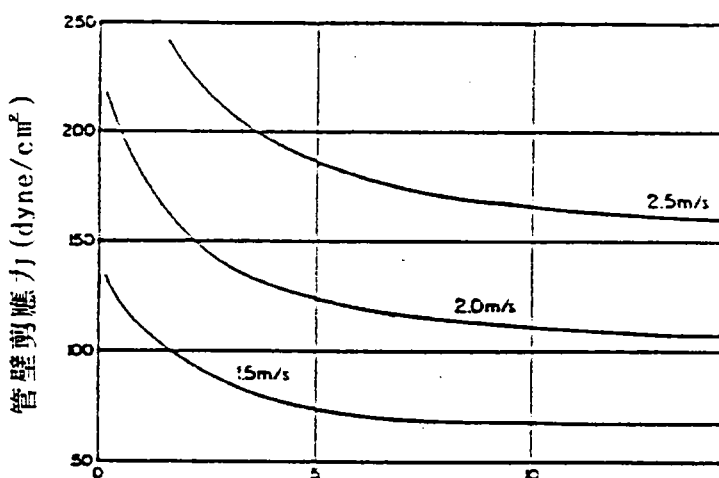
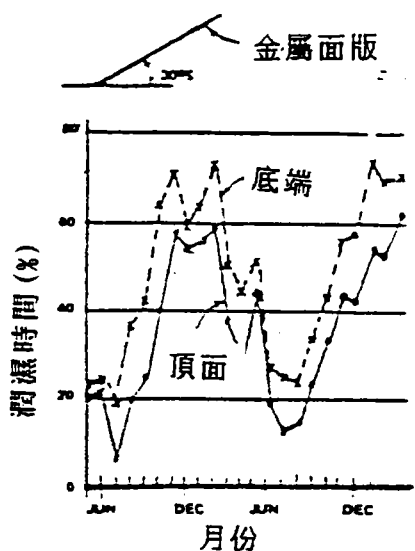
圖四十三 含亞鐵離子及流速對鋁



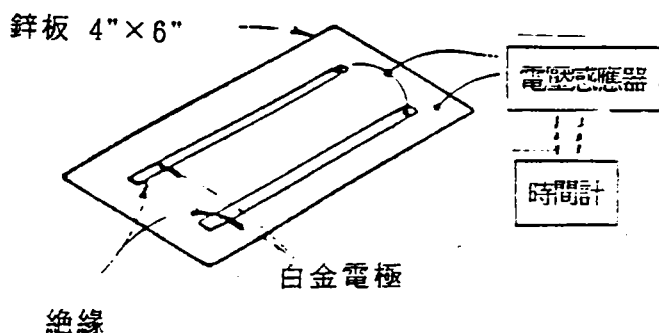
圖四十四 管線中注入硫酸亞鐵後抑制破管效果



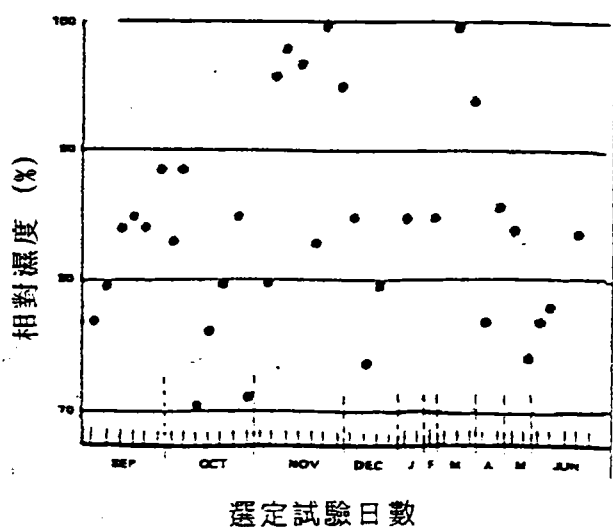
圖四十五 含砂量、陰極防蝕及注入硫酸亞鐵等對於鋁黃銅入口處之影響性



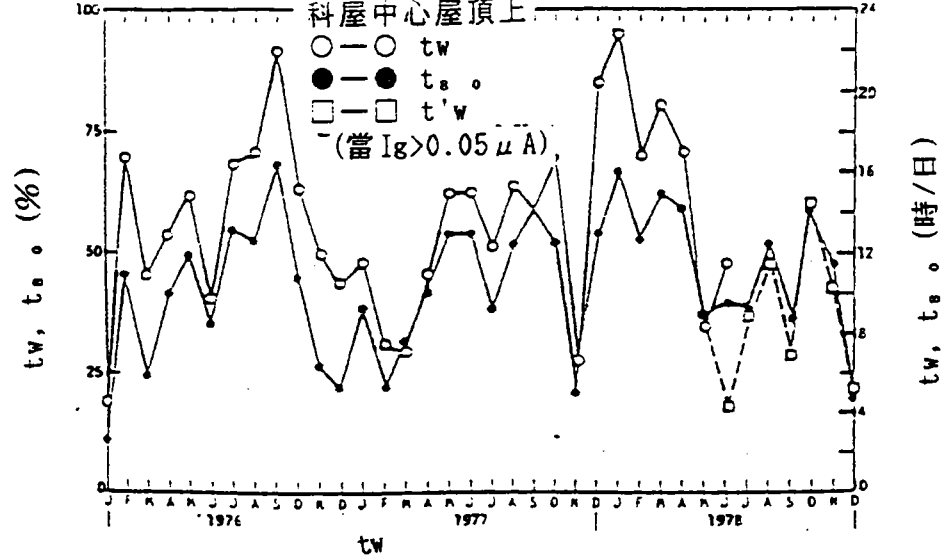
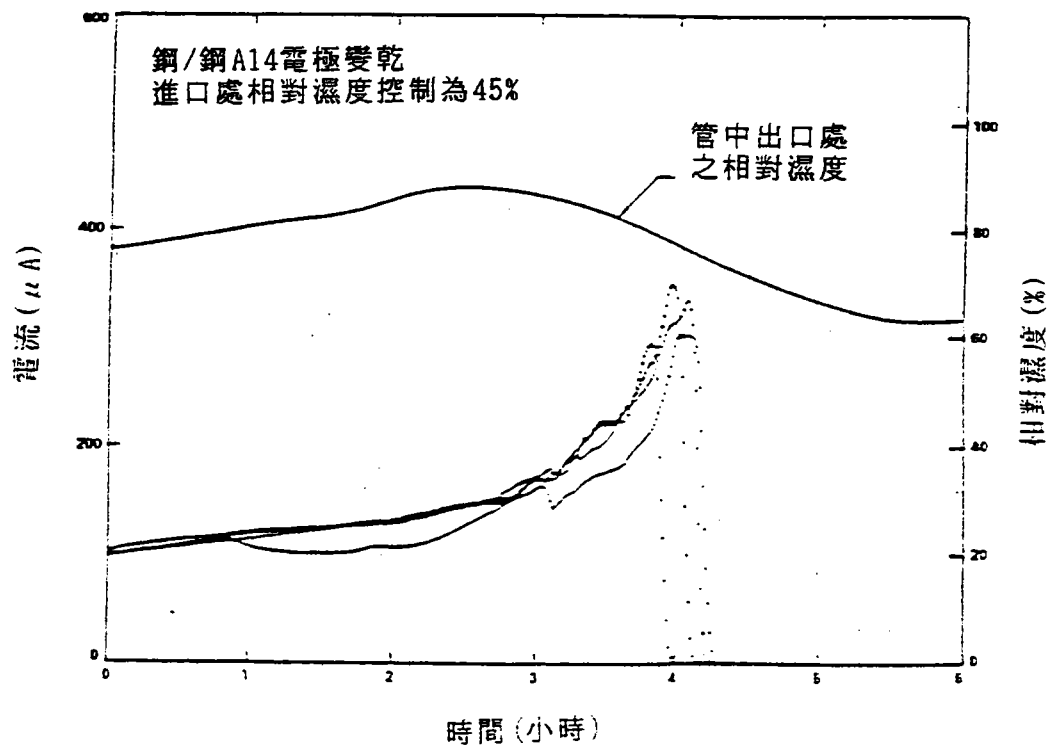
圖四十六 各種流速下，管壁剪應力與自進口端起算距離之關係



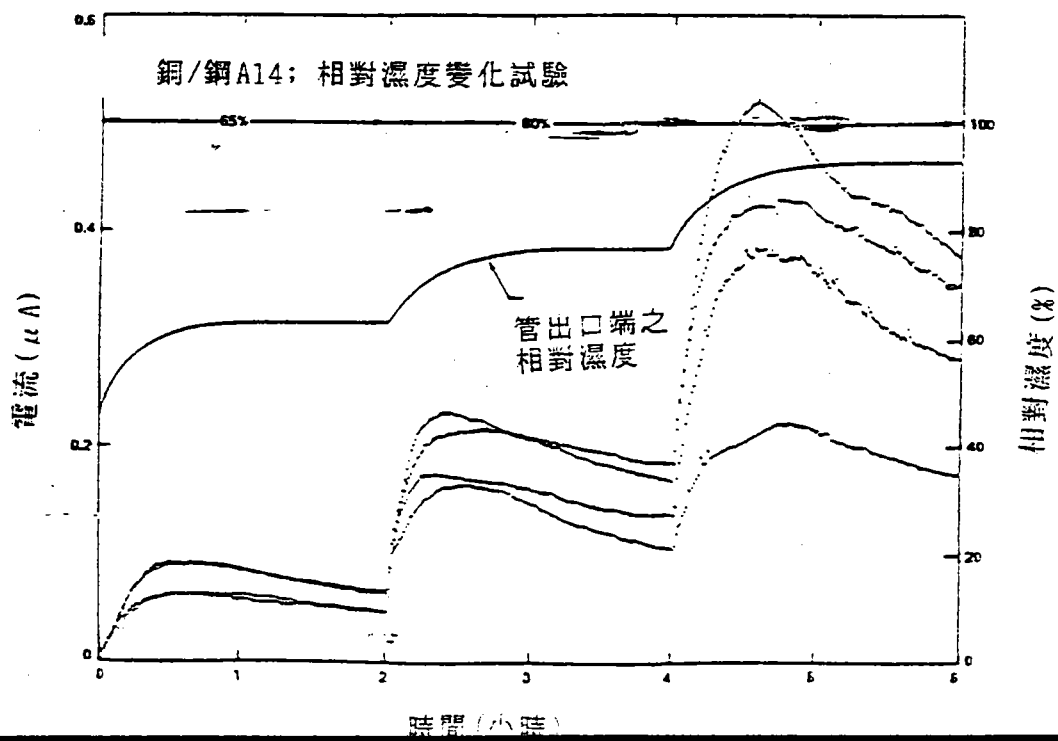
圖四十八 潤濕時間計

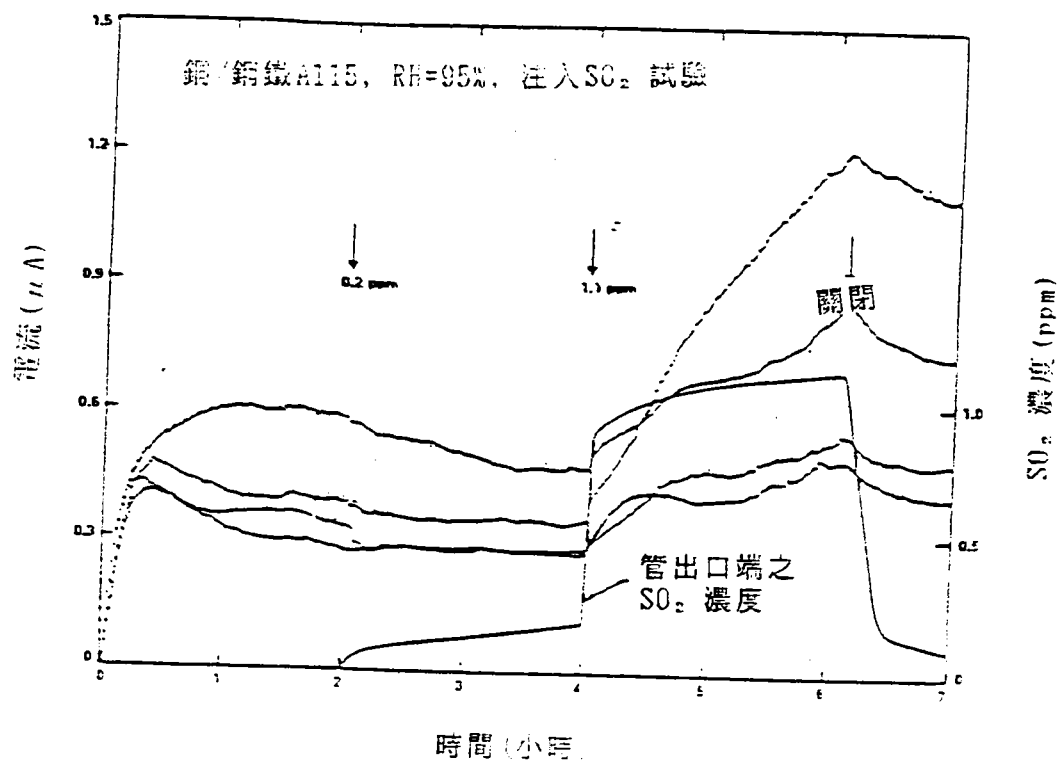


圖四十九 在潤濕開始時之相對濕度

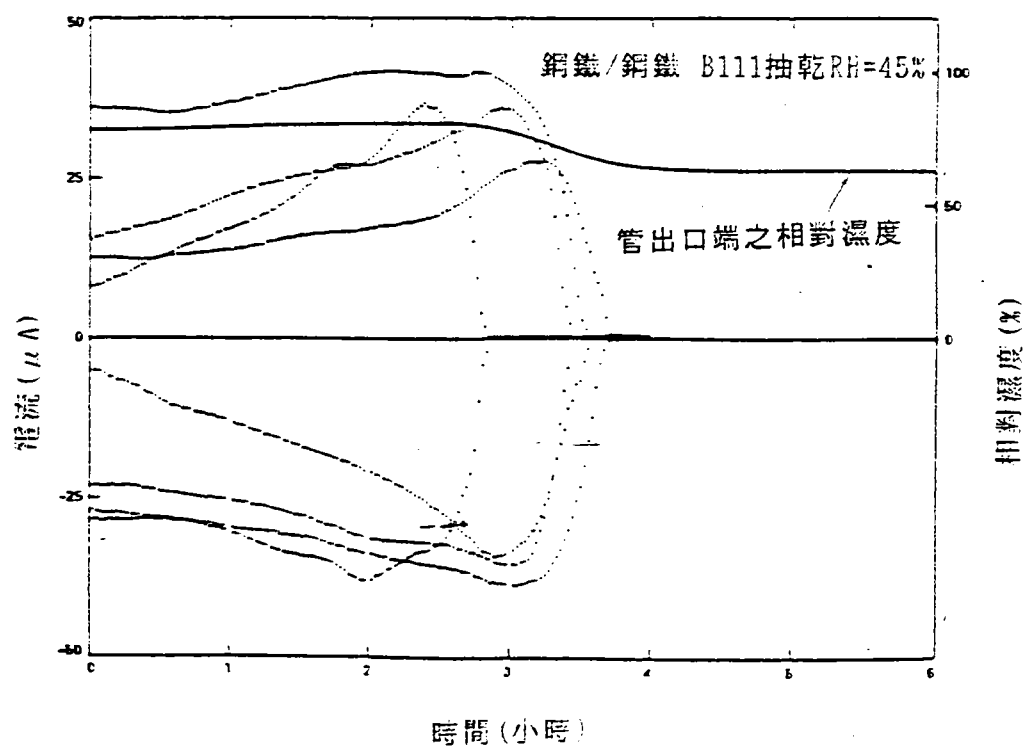
圖四十九 潤濕時間(t_w)與相對濕度 $>80\%$ 之時間(t_s)之歷時變化

圖五十 銅與鋼棒電極間流電電流變化

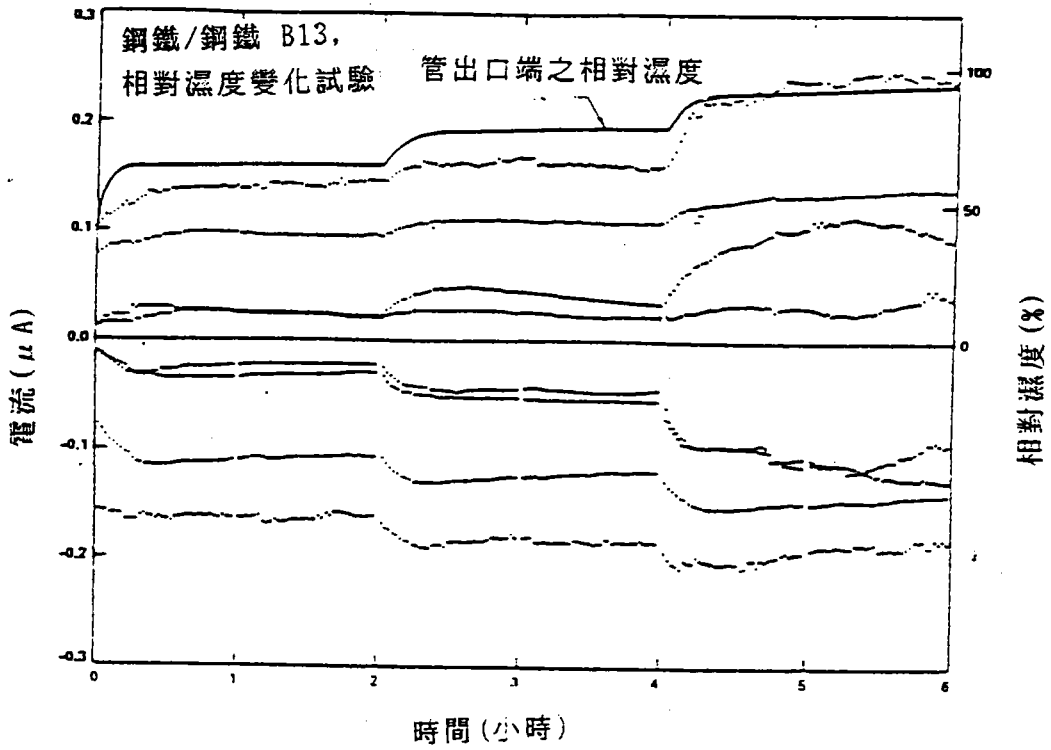




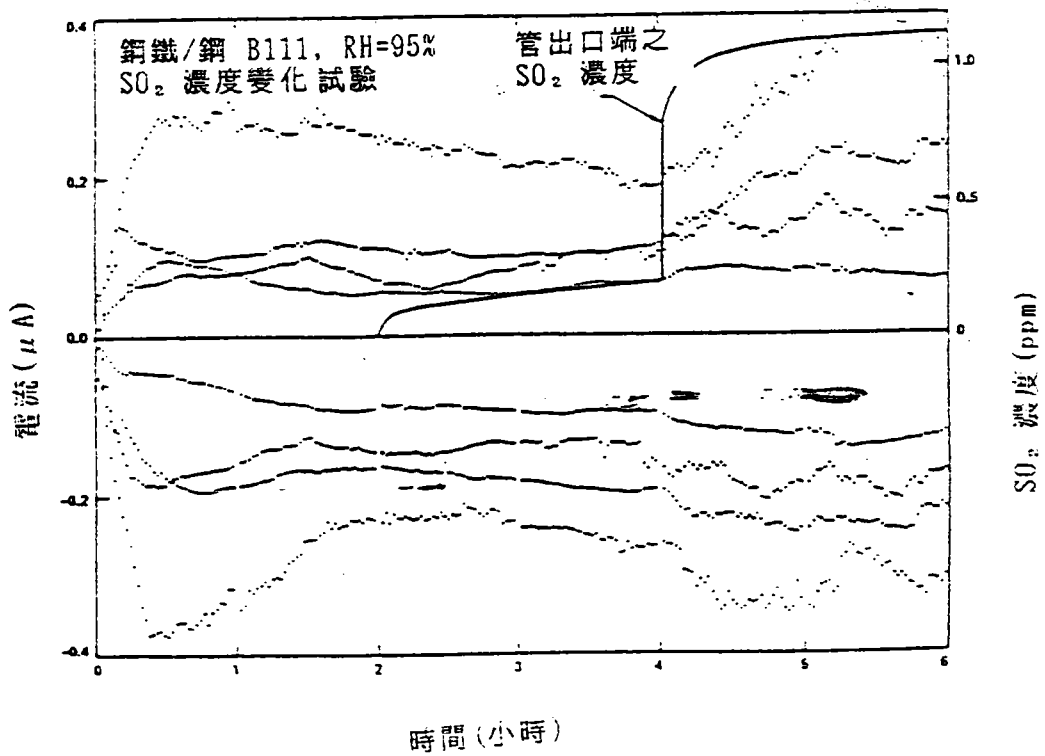
圖五十二 銅/銅鐵暴露於SO₂ 濃度為 0, 0.2及1.1ppm 各二小時之流電電流試驗結果



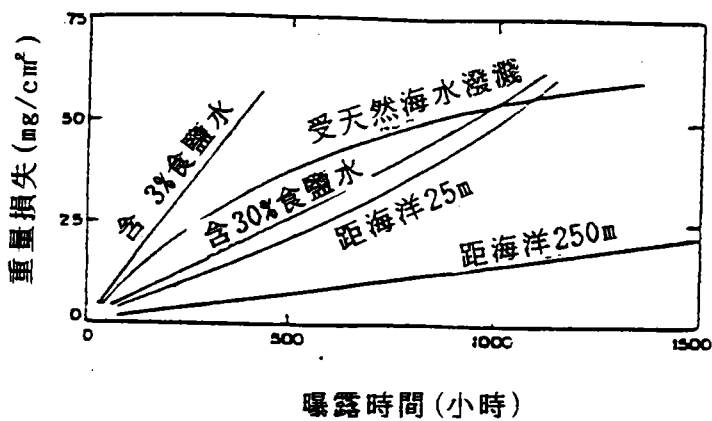
圖五十三 兩銅棒電極在相對濕度為45%之流電電流變化



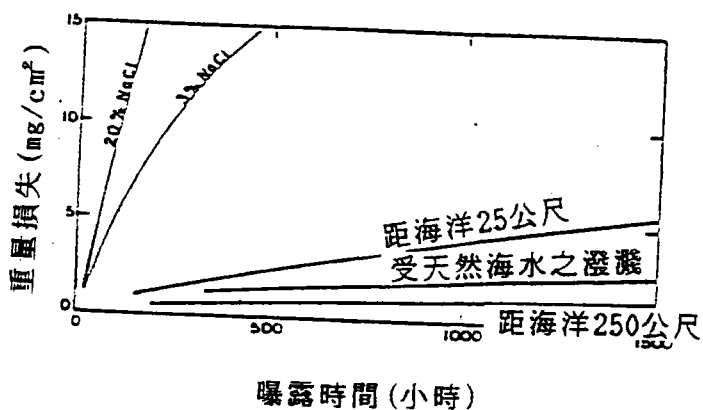
圖五十四 兩鋼棒電極間曝露於相對濕度RH=65.80及95%各兩小時流電電流變化



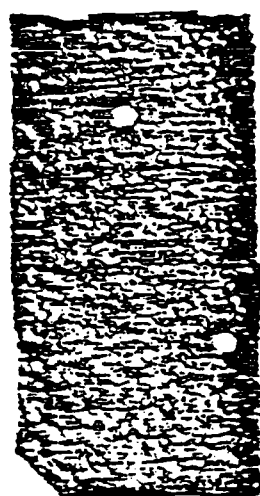
圖五十五 兩鋼棒電極在SO₂ 濃度每二小時變化為0, 0.2及1.1ppm之情況下之流電電流變化



圖五十六 鐵曝露於大氣中行為之比較



圖五十七 鋅曝露於大氣中行為比較



①海側



②陸側

(a) 直立曝露



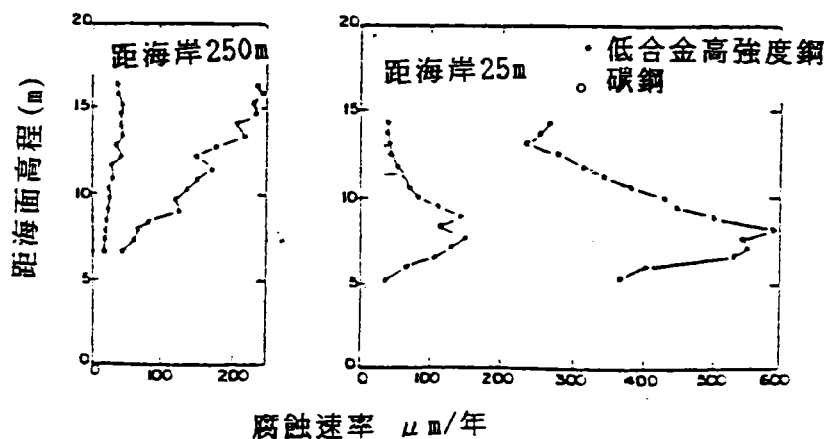
③向天空向



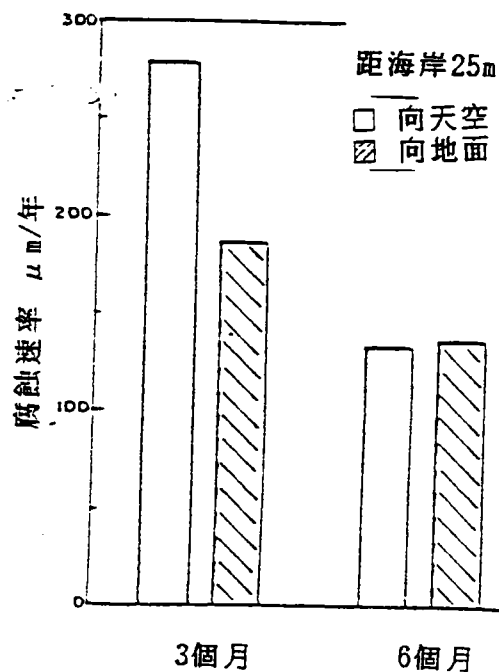
④向地面側

(b) 斜向30° 曝露

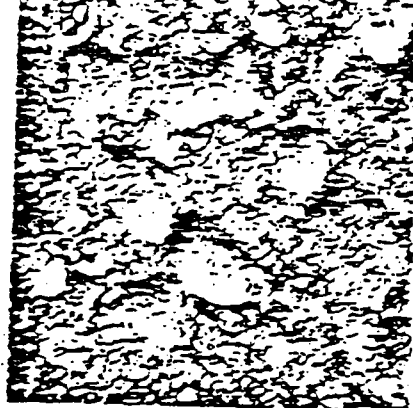
圖五十八 濱海25公尺處鐵片曝露於大氣下一年後之情形



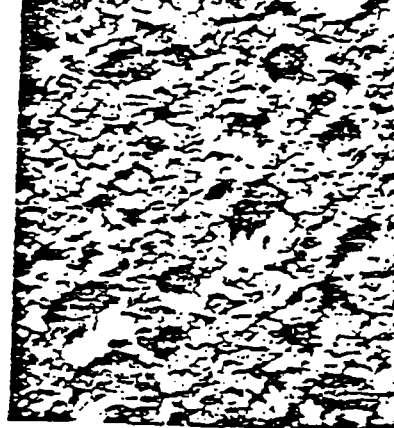
圖五十九 碳鋼與低合金高強度鋼曝露於海洋大氣中26個月後腐蝕行為與距海面高程之關係。



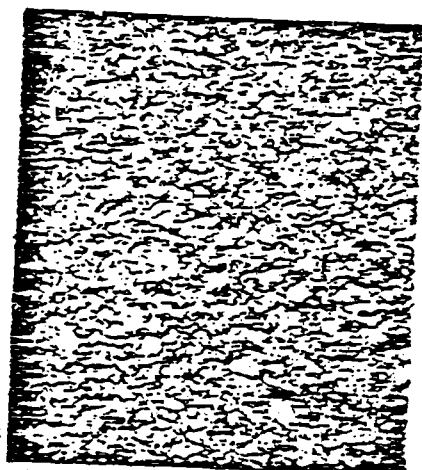
圖六十 在 Kure 海灘，鐵試體大氣曝露試驗結果



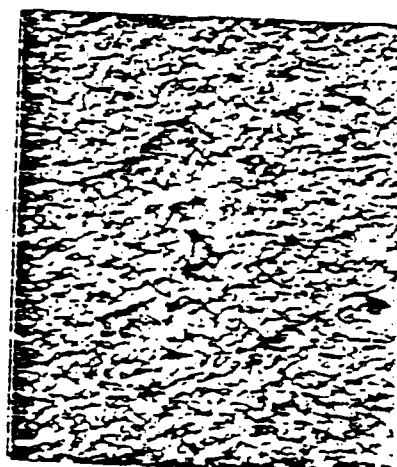
A 合金61-高級鋅向空



B 合金62-1Cu-鋅向空

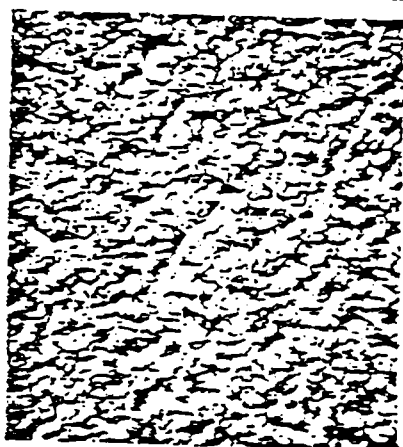


C 合金61-高級鋅向地

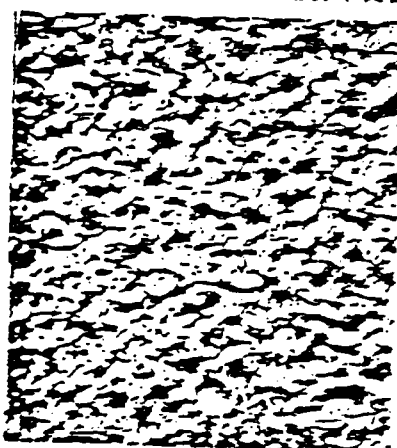


D 合金62-1Cu-鋅向地

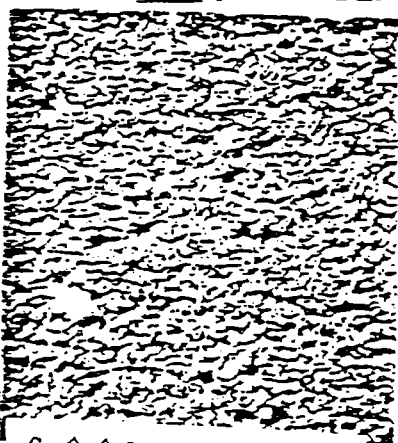
圖六十一 嵌板暴露於大氣20年在Kure海灘清除腐蝕生成後其表面之照片



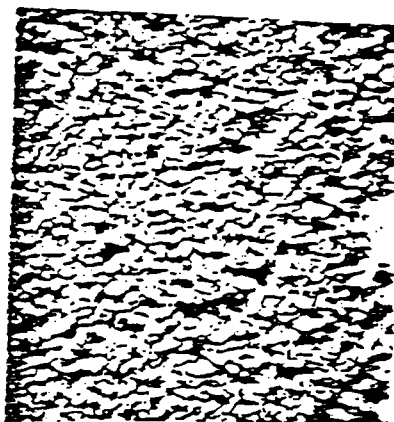
A 合金61-高級鋅向空



B 合金62-1Cu-鋅向空

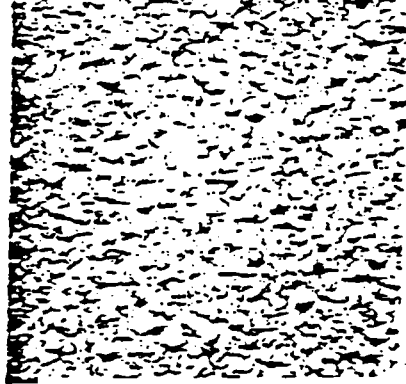


C 合金61-高級鋅向地

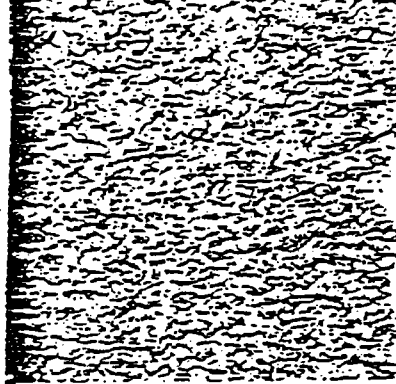


D 合金62-1Cu-鋅向地

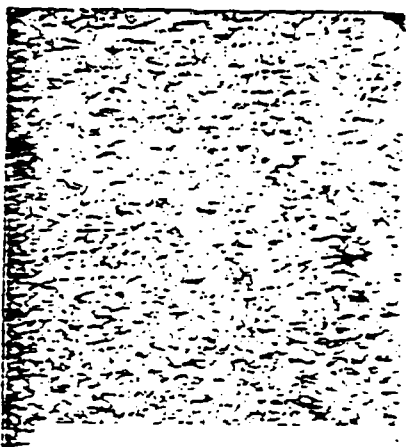
圖六十二 嵌板暴露於大氣20年在Newark海灘清除腐蝕生成物後表面照片



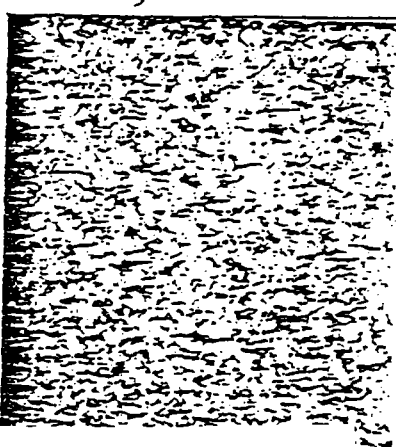
A 合金61-高級鋅向空



B 合金62-1Cu-鋅向空

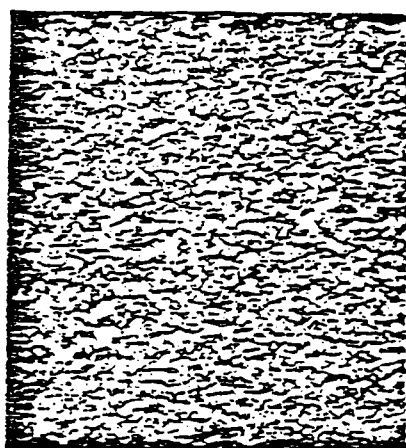


C 合金61-高級鋅向地

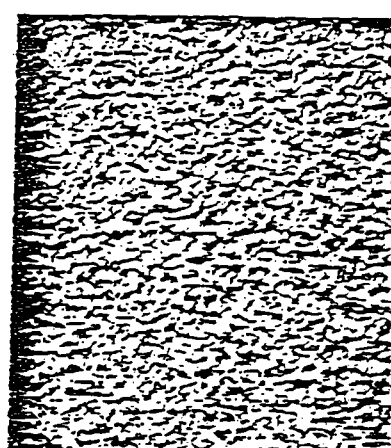


D 合金62-1Cu-鋅向地

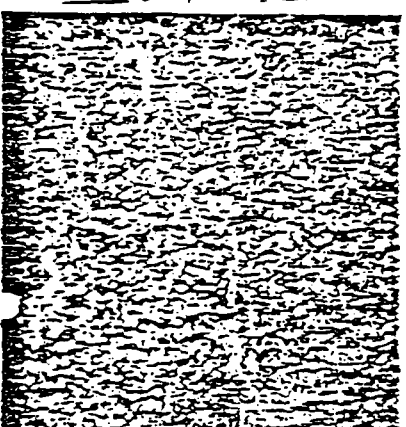
圖六十三 嵌板暴露於Point Reyes 大氣中15年清除腐蝕生成物表面照片



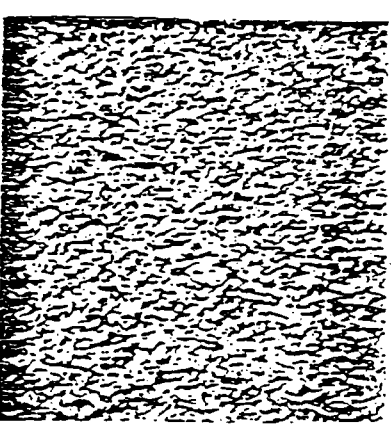
A 合金61-高級鋅向空



B 合金62-1Cu-鋅向空

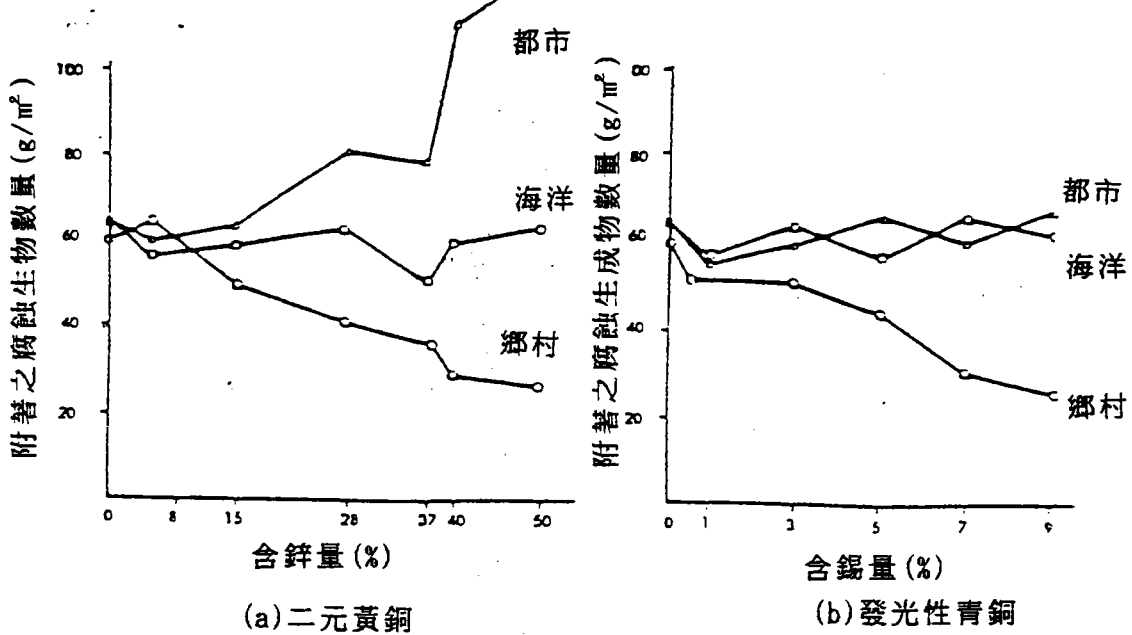


C 合金61-高級鋅向地

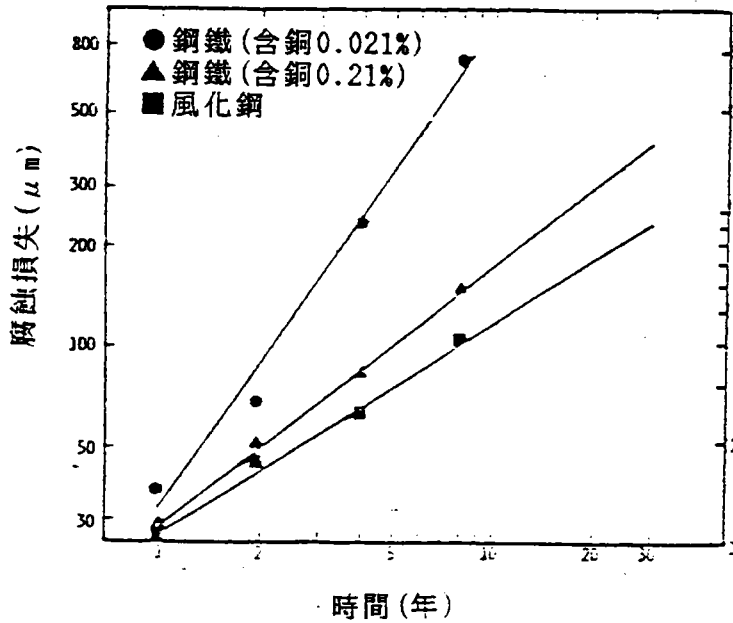


D 合金62-1Cu-鋅向地

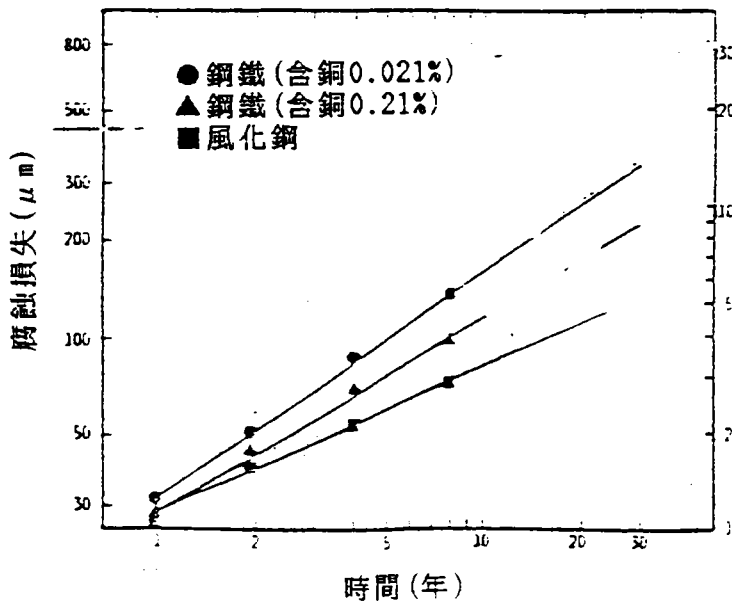
圖六十四 嵌板暴露於州立大學20年清除腐蝕生成物後表面照片



圖六十五 二元黃銅及發光性青銅曝露16年後附著之腐蝕生成物之數量分別與含鋅量及含錫量之關係



圖六十六 a 各種鋼材在Kure海灘之腐蝕性能



圖六十六 b 各種鋼材在Saylor'sburg海灘之腐蝕性能

表一 海洋中總溶解固體量

海洋名稱	總溶解固體量 (ppm)
波羅的海	8,000
黑 海	22,000
大 西 洋	37,000
地 中 海	41,000
裡 海	13,000
愛爾蘭海	32,500

表二 海水及其中主要離子成分含量

元 素	含量 (ppm*)	陽離子	含量 (%)	陰 離 子	含量 (%)
氯 (Chloride, Cl)	19,353	Na ⁺	1.056	Cl ⁻	1.898
鈉 (Sodium, Na)	10,760	Mg ⁺²	0.127	SO ₄ ⁻²	0.265
硫酸鹽 (Sulphate SO ₄ ⁻²)	2,712	Ca ⁺²	0.040	HCO ₃ ⁻	0.014
鎂 (Magnesium, Mg)	1,294	K ⁺	0.038	Br ⁻	0.0065
鈣 (Calcium, Ca)	413	Sr ⁺²	0.001	F ⁻	0.0001
鉀 (Potassium, K)	387	合 計	1.262	合 計	2.184
重碳酸鹽 (Bicarbonate HCO ₃ ⁻)	142				
溴 (Bromide, Br)	67				
銫 (Strontium, Sr)	8				
硼 (Boron, B)	4				
氟 (Fluoride, F)	1				

* 總鹽份量 (total salinity) 為每公斤之海水含鹽量為35公克 (35%)

表三 代表性海洋環境歸類 [5]

海洋區	環境描述	鋼鐵之腐蝕行為特性
大氣區	- 海風攜帶微小顆粒之海鹽。 - 腐蝕因素為距海面高度；風速與風向；露水潤濕循環；降雨；溫度；太陽幅射；灰塵；季節及污染等。既使鳥糞亦為影響因素。	表面在隱避處可能比完全曝露情況更易惡化，頂面之海鹽易被海水沖走，珊瑚塵埃再加上海鹽，則對於鋼結構特別容易造成腐蝕，結構體距海岸愈遠，則腐蝕性將愈遞減。
潑濺區	結構體表面呈潤濕，通風性佳狀況，且無污著現象。	對各種金屬(例如鋼鐵)為腐蝕性最嚴重之區域，防蝕塗裝之維護較之其他區更為困難。
潮汐區	- 海洋污著易於出現至高水位。 - 受污染之港灣可能出現一層油污 - 經常有分份的氧氣供應。	在打入海床之鋼管樁情況，在潮汐區之鋼鐵，由於通風性佳，可能當作陰極而剛在潮汐帶下受到某些防蝕作用。而孤立之鋼鐵嵌板在本區內腐蝕性相當高。金屬表面上有油污可能降低腐蝕。
淺水區 (近水面及近海岸)	- 海水經常充滿氧氣。 - 污染、泥砂、污著、流速等都可能扮演活性之角色。	腐蝕可能較大氣區迅速，在陰極區形成一種含鈣質之磷垢。可能使用防蝕塗裝或陰極防蝕作為腐蝕控制。在大多數海域中在鋼鐵表面上生成一層硬殼或微生物附著而限制可供之氧氣量，且因而降低腐蝕量(必須防備由於附著物造成結構體應力之增加量)
大陸棚深處	- 無植物之污著，距離海岸愈遠，介殼類之污著物即非常地少。 - 氧氣有點降低，特別是太平洋而且水溫亦降低。	
深海	- 氧氣量變化，在太平洋深海中，含氧量比海面上情況低很多；但在大西洋差異不大。 - 流速及PH值及水溫均比海面上為低。	經常很少有鋼鐵腐蝕，當在表面消耗大量之陽極以便極化鋼鐵之相同範圍。很少有保護礦物磷狀物之趨向。
海床污泥中	- 經常有細菌出現，例如硫酸鹽還原型態。 - 海床泥砂在來源、特性及行為上為多變。	污泥經常具腐蝕性，有時呈惰性。污染與海底水成一腐蝕循環似乎是可能的，半埋於污泥中之嵌板似乎易受侵蝕，硫酸鹽為一腐蝕因子。對於鋼鐵結構體埋於污泥中獲取陰極極化所需消耗之電流較在海水中之情況較少。

表四 相當純金屬之流電系列[5]

(浸在美國佛羅里達州 KEY WEST 海中60日試驗資料)

金 屬 名 稱	純 度 (%)	SCE參考電位 (Volts)
鈀 (Palladium, Pd)	99.99 ⁺	+ 0.308
鉑 (Platinum, Pa)	99.99 ⁺	+ 0.295
鈦 (Titanium, Ti)	區域精煉的	+ 0.200
鉭 (Tantalum, Ta)	99.9	+ 0.195
金 (Gold, G)	99.97 ⁺	+ 0.175
鈷 (Columbium, Co)	99.9	+ 0.110
銮 (Zirconium, Zr)	99.9	+ 0.010
銀 (Silver, Ag)	99.95	- 0.025
鎳 (Nickel, Ni)	99.99 ⁺	- 0.038
銀 (Silver, Ag)	99.999	- 0.115
銅 (Copper, Cu)	99.99 ⁺	- 0.142
鎳 (Nickel, Ni)	99.99 ⁺	- 0.172
鉭 (Antalun, Ta)	99.99 ⁺	- 0.172
鉬 (Molybdenum, Mo)	99.9	- 0.173
鈮 (Vanadium, V)	99.99 ⁺	- 0.209
鎢 (Tungsten, W)	99.9	- 0.240
鉍 (Bismuth, Bi)	99.9	- 0.248
銦 (Indium, In)	99.999	- 0.368
錫 (Tin, Sn)	99.999	- 0.671
鐵 (Iron, Fe)	99.9 ⁺	- 0.749
鋁 (Aluminum, Al)	99.99 ⁺ (片狀)	- 1.472
	99.99 ⁺ (塊狀)	- 1.455

表五 海流速13ft/sec下之流電系列[5]

(溫度約25℃)

材 料	穩定狀況下之電極電位 (Volts) (飽和甘汞半電池)
鋅	- 1.03
鋁 3003-(H)	- 0.79
鋁 6061-(T)	- 0.76
鑄鐵	- 0.61
碳鋼	- 0.61
不銹鋼430型; 活性	- 0.57
不銹鋼304型; 活性	- 0.53
不銹鋼410型; 活性	- 0.52
海軍黃銅箔	- 0.40
銅	- 0.36
紅色黃銅	- 0.33
青銅(成分G)	- 0.31
海上黃銅	- 0.29
90%銅-10%鎳 0.82%鐵合金	- 0.28
70%銅-30%鎳 0.47%鐵合金	- 0.25
不銹鋼430型鈍態	- 0.22
青銅(成分M)	- 0.23
鎳	- 0.20
不銹鋼410型鈍態	- 0.15
鈦(a)	- 0.15
銀	- 0.13
鈦(b)	- 0.10
蒙銅400	- 0.08
不銹鋼304型鈍態	- 0.08
不銹鋼316型鈍態	- 0.05
鋇(c)	- 0.04
鉑(c)	+ 0.15

- (a) 由冶金成粉狀技術，用鞘塞緊成粉，熱捲鞘移或在空氣中冷捲等技術配製
 (b) 利用碘化物製程配製。
 (c) 由其他來源。

表六 在海水中流電耦合範例 [5]

耦合後特性	金屬 A	金 屬 B	耦 合 後 腐 蝕 現 象
經常任一金屬或兩者引起不良結果。	鎂	低 合 金 鋼	鎂金屬上將加速腐蝕；而在低合金鋼造成氫脆之危險。
	鋁	銅	鋁金屬上將加速孔蝕銅離子侵蝕鋁金屬。在銅金屬上之還原腐蝕反應可能導致其上有微生物附著
	青銅	不 銹 鋼	在青銅上孔蝕量增大。
兩種金屬可能可應用但未確定。	銅	白 鐵	焊接之接頭可能受侵蝕，但可能具有可供使用之壽命。
	石墨	鈦	
	蒙銅400	不銹鋼316型	兩種金屬都可能孔蝕。
通常可相容的	鈦	Inconel不銹鋼625型	
	鉛	銅鎳合金 (鎳含量 40%)	

表七 腐蝕原度達 $250\mu\text{m}$ (0.02in)所需之時間 [58]

試 驗 地 點	所 需 時 間 (年)			時 間 比 值		
	①風化鋼	②0.21%銅鋼	③0.021%銅鋼	① — ②	① — ③	① — ③
Kure Beach N.C	34.8	16.6	4.2	2.1	8.3	4.0
Saylorsburg, Pa	122.0	37.1	19.6	3.3	6.2	1.9
Bathlehem, Pa	682.0	65.9	36.9	10.4	18.5	1.8
Newark N.J.	1260.0	597.0	107.0	2.1	11.8	5.6

表八 大氣腐蝕之較佳腐蝕損失函數[60]

金屬	腐蝕損失函數
鋅	$M = [t^{0.838} + 0.0456 \ln(H^+) + [4.244 + (0.547 \pm 0.023)f_{ss} \cdot SO_2 + (0.029 \pm 0.006)Cl^- + (0.107 \pm 0.021)Hj^+]]$
銅	$\ln(M) = \ln[(12.6 \pm 2.47)t] [0.66 + (0.0081 \pm 0.0016)f_{ss} \cdot SO_2 - (0.0002 \pm 0.0001)DUST]$
鋁	$\ln(M) = -1.595 + (0.987 \pm 0.059) \ln(t) + (0.870 \pm 0.082) \cdot \ln[0.139(f_{ss} \cdot SO_2) + 0.0925Cl^- + 0.00164H^+ - 0.0013 DUST]$
鋼鐵	$\ln(M) = 5.74 + (0.541 \pm 0.029) \ln(f_{ss} \cdot t) + (0.257 \pm 0.029) \ln(f_{ss} \cdot SO_2) + (0.067 \pm 0.019) \ln(H^+) + (0.125 \pm 0.023) \ln(Cl^-) - (0.022 \pm 0.029) \ln(DUST) - (0.150 \pm 0.043) (PRECIP)$

式中 M : 腐蝕損失 (gm/m²)
 f_x : 相對濕度 > x%之部份時間
 SO₂ : 大氣中SO₂之濃度 (μg/m³)
 Cl⁻ : 氯化物沉澱率 (mg/m²·日)
 H⁺ : 酸雨量
 DUST : 灰塵量 (mg/m²·日)
 PRECIP: 降雨量

表九 腐蝕損失函數比較[60]

作者	原方程式	Lipfert論文所引用函數[60]
A. 鋅		
Haynie(2)	$C = 2.32tw + 0.0134v^{0.78} SO_2 \cdot tw(\mu m/y)$	$M/t = 16.94 + 0.315SO_2 \cdot f$ (v = 10mph)
Atteraas and Haagenrud(4)	$C = 4.5 + 0.22 SO_2 + 0.27Cl^- (g/m^2-y)$	$M = 4.5 + 0.55(SO_2 \cdot f) + 0.1 Cl^- (for f=0.4) (g/m^2-y)$
OECD(28)	$C/t = 2.46 + 0.204(SO_2) (g/m^2-y)$	$M/t = 2.46 + 0.51(SO_2 \cdot f) (for f=0.4) (g/m^2-y)$
B. 銅		
Barton and Czerny(10)	$C = 0.0013f^{0.55} SO_2^{0.499} (g/m^2-day)$	$M = 2.722f^{0.55} SO_2^{0.499} \Rightarrow 2.72(f \cdot SO_2^{0.5}) (g/m^2-day)$
Rice et al.(29)	$C = 0.22SO_2^{0.36} (\mu g/cm^2-hr)$	$M = 19.3SO_2^{0.36} (g/m^2-y)$
C. 鋼鐵		
Atteraas and Haagenrud(4)	$C = 1.54 SO_2 + 2.34 DRPREC + 0.05H^+ - 15.2 (g/m^2-mo)$	$M/t = 1.18 + 18.48 SO_2 + 2.19 H^+ (P=1m/yr)$
Barton and Czerny(10)	$C = 0.015f^{0.428} SO_2^{0.570} (g/m^2-day)$	$M = 31.4f^{0.428} SO_2^{0.570} \Rightarrow 31.4(f \cdot SO_2^{0.5}) (g/m^2-yr)$

參、 台灣海域之腐蝕特性 饒 正

一、前 言

台灣位處亞熱帶，溫度高，全年平均相對濕度超過腐蝕臨界濕度，又四面環海，大氣含鹽量及酸性廢氣..等腐蝕因子濃度均高，且港灣結構物建築於海上，處嚴重之腐蝕環境中，為有效防腐蝕，首先需針對台灣地區海域之腐蝕特性加以測試，剖析其造成腐蝕之原因，以作為爾後研究之依據。

根據文獻[1]、[2]指出溫度、相對濕度、露點、太陽輻射量、降雨量、風向、風速、積塵量、海鹽、酸性氣體含量及海水中之 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{+2} 、 S^{-2} 等離子及溶氧、PH值、水溫、 CO_2 、導電度、流速..等因子，對腐蝕均造成嚴重之影響，本研究因限於人力及經費之關係無法全面進行測試，現就本研究所測試及蒐集之海氣象及水文資料分述如后。

二、海、氣象調查[3]

(一)風

海風會挾帶含有鹽份之水汽侵蝕結構體，因此一般向風面易發生腐蝕，本研究蒐集中央氣象局之資料(1971- 1980)繪製成五大港口之風速、風向、玫瑰圖，請參考參考資料[3]之4-1頁。

(二)氣溫

本研究根據中央氣象局之資料(1971- 1985)繪製五大港口之平均氣溫月變化圖如圖 3-1，由圖中可看出其平均氣溫均在 16°C - 29°C 之間，屬於P.G. Fooks 所提[4]之熱濕(Hot Wet)型之腐蝕地區如圖3-2，即年平均溫度在 30°C 以下。

(三) 相對濕度

本研究根據中央氣象局之資料(1971- 1985)繪製五大港口之平均相對濕度變化圖如圖3-3, 由圖中可看出相對濕度均在80%左右, 超過鐵之臨界相對濕度(70%), 故鋼材腐蝕相當嚴重。

(四) 雨量

本研究根據中央氣象局之資料(1971-1985), 繪製五大港口之平均雨量圖如圖3-4, 由圖中可看各港口均有相當充沛之雨水。

(五) 酸雨

根據文獻指出[5], 本島酸雨已普遍可見, 平均PH值約為4.69, 硫酸根離子濃度約為 $72.9 \mu \text{eq/l}$, 與國外其它地區之濃度大致相同, 鈉及氯離子之濃度與國外相比有偏高之趨勢, 而鈣離子濃度($68.4 \mu \text{eq/l}$)較其它國家($22.0 \sim 45.6 \mu \text{eq/l}$)顯然高出一倍。

(六) 潮位

本研究根據五大港口之實測資料, 得出其天文潮統計資料如表3-1, 由表中可看出台中港之最高與低潮差約5.2公尺, 花蓮港約 3.28公尺, 其它各港約2公尺。

三、水文調查

(一) 台灣海域

本研究在台灣五大港口, 選擇適當地點, 於高潮位與低潮位時, 各在水面及水面下 1公尺、 2公尺處作海水化性調查, 上年度共進行四次調查其結果及最大最小值、全距(Range)如下表。

台灣海域之海水特性分析

海域位置	水溫(℃)	PH值	溶氧(mg/l)	Cl ⁻ (ppm)	S ⁻² (ppm)	SO ₄ ⁻² (ppm)
基隆港內	20	8.3	4.4	17335	0.02	2737
台中港內	22	8.4	6.8	17745	0.01	2430
高雄港內	27	8.1	3.2	17568	0.22	2855
花蓮港內	24	8.4	5.5	16517	0.02	2575
蘇澳港內	24	8.2	5.3	17650	0.02	2738

	PH 值	溶氧(mg/l)	Cl ⁻ (ppm)	S ⁻² (ppm)	SO ₄ ⁻² (ppm)
最大 值 (位 置)	9.0 (台中港)	10.3 (台中港)	21709 (台中港)	7.0 (高雄港)	3800 (高雄港)
最小 值 (位 置)	7.1 (高雄港)	0 (高雄港)	11058 (高雄港)	0 (各港口)	1600 (台中港)
全 距	2.1	10.3	10751	7.0	2200

(1) 水溫

在20℃~27℃之間沒有很大變化。

(2) PH值

在8.1~8.4之間呈微鹼性,最大值為台中港區之9.0,最小值為高雄港之7.1,對材料不會造成腐蝕。

(3) 溶氧

在3.2~6.8之間,最大值為台中港之10.3,最小值為高雄港之0,可見高雄港區受污染之嚴重情形,且含氧量趨於零,使好氣菌無法生存,嫌氣菌大量繁殖,致使材料加速腐蝕。

(4) 氯離子(Cl⁻)

各港口之氯離子濃度平均值均在17000ppm左右,而最大值為台中港之21709

ppm，最小值係高雄港之11058ppm，相差 10751ppm之多。氯離子對鋼結構及鋼筋混凝土結構均會造成嚴重之腐蝕。

(5) 硫離子 (S^{2-})

各港口之硫離子濃度平均值約為0.02ppm，可是高雄港區之平均值為 0.22 ppm，且有 7.0ppm之最高值出現，可見高雄港區有嚴重污染之現象，由於硫氧化菌存在使硫化物氧化成酸，而加速材料之腐蝕。

(6) 硫酸根離子 (SO_4^{2-})

各港口之硫酸根離子濃度在2400~2800ppm之間，其中高雄港內有3800ppm，台中港內有1600ppm之紀錄，均超過鋼筋混凝土材料，可以使用Type I水泥之規範 ($< 150ppm$)。所以各港灣結構物應使用Type II或 Type V水泥。而鋼結構更應注意防蝕。

(二) 基隆港內

本研究在基隆港之 1號、14號、23號、30號、東 6號及東20號碼頭附近，於高潮位及低潮位時，取水面、水下 1M、2M之水樣作化性分析，共計四次，分析結果如表 3-2，及圖 3-5所示，其平均值、最大值、最小值、全距 (Range)如下表：

	水溫 (°C)	PH值	溶氧 (mg/l)	Cl^- (ppm)	S^{2-} (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)
總平均值	20	8.3	4.4	17335	0.02	2737
最大值 (碼頭編號) 潮位		8.7 (23)	6.6 (23) H.W.L.	20069 (23) L.W.L.	0.176 (E6) L.W.L.	3700 (23) H.W.L.
最小值 (碼頭編號) 潮位		7.4 (1)	2.3 (1) H.W.L.	12986 (11) L.W.L.	0.0	1700 (1) L.W.L.
全距		1.3	4.3	7083	0.18	2000

由以上之資料可知23號頭之溶氧及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 離子之濃度最高。

1號碼之 Cl^- 、 SO_4^{2-} 濃度最低， Cl^- 濃度甚至出現12986ppm之低濃度，且1號碼頭之PH值、溶氧值亦低，而 S^{2-} 離子濃度較高。

所以在基隆港內之材料選用及防蝕設計，在1號及23號碼頭需特別注意。

(三)台中港內

本研究在台中港之4號、5號、8號、25號及29號碼頭附近，同上述之方法，共計取樣四次，其分析結果如表2-3，圖3-6所示，其平均值、最大值、最小值、全距如下表：

	水溫(°C)	PH值	溶氧(mg/l)	Cl^- (ppm)	S^{2-} (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)
總平均值	22	8.4	6.8	17745	0.01	2430
最大值 (碼頭編號) 潮位		9.0 (5)	10.3 (5) H.W.L.	21709 (25) H.W.L.	0.03 (8) H.W.L.	3036 (8) H.W.L.
最小值 (碼頭編號) 潮位		8.0 (8)	4.1 (8) H.W.L.	13263 (29) L.W.L.	0.0	1600 (29) L.W.L.
全距		1.0	6.2	8446	0.03	1436

由以上資料可知8號碼頭之溶氧值較低，而 S^{2-} 離子濃度較高。

5號碼頭溶氧較高，而 S^{2-} 離子濃度較低。

29號碼頭之 SO_4^{2-} 、 Cl^- 離子濃度較高，可是居然在低潮位時出現最低濃度， Cl^- 離子(13263ppm)， SO_4^{2-} 離子(1600ppm)。

(四)高雄港內

本研究按上述之方法在2號、16號、32號、41號、50號、60號及70號碼頭共取樣四次，其結果如表3-4及圖3-7所示，其平均值、最大值、最小值、全距值如下表：

	水溫(℃)	PH值	溶氧(mg/l)	Cl ⁻ (ppm)	S ⁻² (ppm)	SO ₄ ⁻² (ppm)
總平均值	27	8.1	3.2	17568	0.22	2855
最 大 值 (碼頭編號) 潮 位		8.7 (2)	7.3 (2) L.W.L.	20219 (30) H.W.L.	7.0 (30) L.W.L.	3863 (30) L.W.L.
最 小 值 (碼頭編號) 潮 位		7.1 (30)	0.0 (30) H.W.L.	11058 (16) L.W.L.	0.0	2165 (70) L.W.L.
全 距		1.6	7.3	9161	7.0	1698

由以上資料可知，30號碼頭之PH值、溶氧值較低(並出現最低值)，而 S⁻² 離子濃度較高(出現最高值7.0ppm)，Cl⁻ 離子、SO⁻² 離子濃度亦出現最高值，在材料之選用時應特別注意。

50號與70號碼頭之溶氧值、Cl⁻ 離子、SO⁻² 離子之平均濃度較高。

(五)花蓮港內

本研究按上述方法在 3號、5號、15號、18號及23號碼頭附近取樣，共計四次，其結果如表3-5及圖3-8所示，其平均值、最大值、最小值、全距如下表：

	水溫(℃)	PH值	溶氧(mg/l)	Cl ⁻ (ppm)	S ⁻² (ppm)	SO ₄ ⁻² (ppm)
總平均值	24	8.4	5.5	16517	0.02	2575
最 大 值 (碼頭編號) 潮 位		8.9 (12)	8.2 (23) L.W.L.	19369 (23) L.W.L.	0.06 (15) L.W.L.	3350 (23) H.W.L.
最 小 值 (碼頭編號) 潮 位		8.0 (5)	4.2 (15) L.W.L.	13040 (18) L.W.L.	0.0	1683 (12) L.W.L.
全 距		0.9	4.0	6329	0.06	2667

由以資料可看出各碼頭之海水特性相近。

15號碼頭之溶氧值出現最低值，而 S^{2-} 離子濃度出現最高值。

23號碼頭之 Cl^{-} 離子濃度、 SO_4^{2-} 濃度出現最高值。

(六)蘇澳港內

本研究按上述方法在 3號、5號、12號、15號、18號及23號碼頭取樣四次，其結果如表3-6及圖3-9所示，平均值、最大值、最小值、全距如下表：

	水溫(°C)	PH值	溶氧(mg/l)	Cl^{-} (ppm)	S^{2-} (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)
總平均值	24	8.2	5.3	17650	0.02	2738
最大值 (碼頭編號) 潮位		8.7 (8)	6.8 (8) H.W.L.	21660 (3) H.W.L.	0.3 (13) H.W.L.	3850 (3) L.W.L.
最小值 (碼頭編號) 潮位		7.4 (7)	3.5 (13) L.W.L.	13458 (7) H.W.L.	0.0	2083 (3) L.W.L.
全距		1.3	3.3	8202	0.3	1767

由以上資料可知13號碼頭之溶氧值較低， S^{2-} 離子濃度較高，並出現最小值及最大值。

3號碼頭之 Cl^{-} 離子、 SO_4^{2-} 離子濃度較高，亦出現最高值，而3號碼頭之 SO_4^{2-} 離子濃度亦出現最低值，其最高與最低值相差1767ppm。

四、參考文獻

1. 鮮祺振 "大氣腐蝕測試技術"，大氣腐蝕研討會資料，民國75年 8月。
2. Bryant Mather "Concrete in Sea Water"，Concrete International，March，1982.

3. 林維明 " 港灣鋼筋混凝土結構物耐久性研究 " , 港灣技術研究所, 76-研(七)專刊.
4. P.G. Fookes " Performanace of Marine Cncrete and Characteristics of Component Materials in Different Climatic Environments ", Conference in Marine Environments Conference, Hong Kong, June 1987.
5. " 台灣地區酸雨調查研究(一) " 台電電研所, 台大環工所 .

- 基隆港
- ▲ 台中港
- 高雄港
- 蘇澳港
- △ 花蓮港

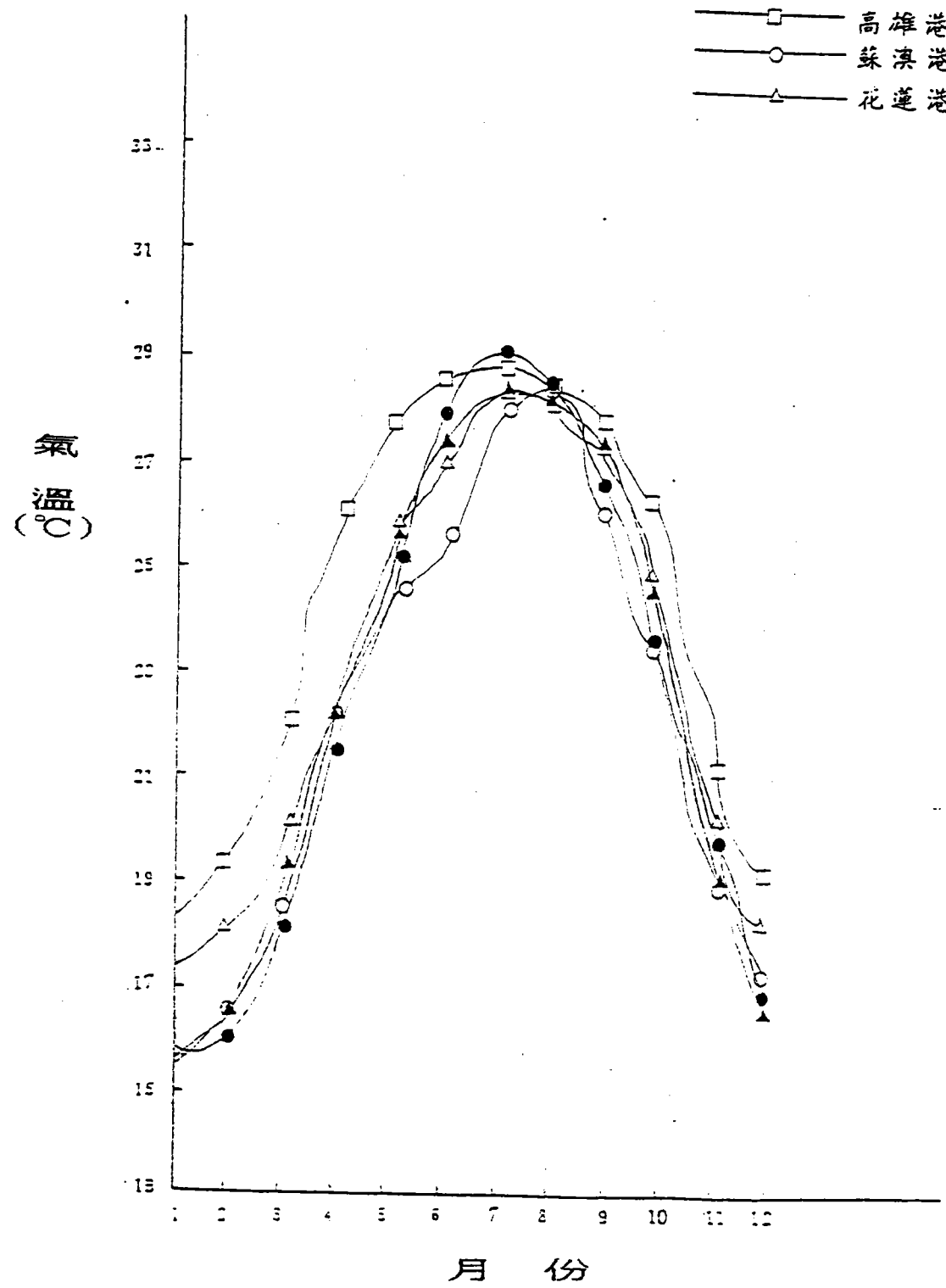


圖3-1 五大港口之平均氣溫圖

Hot wet

Mainly tropical climate. No freeze/thaw and with only moderate or small summer/winter temperature differences, annual average temperatures usually not exceeding 30°C . Moderate to high humidity, usually over 60%. Sometimes windy and with at least one rainy season.

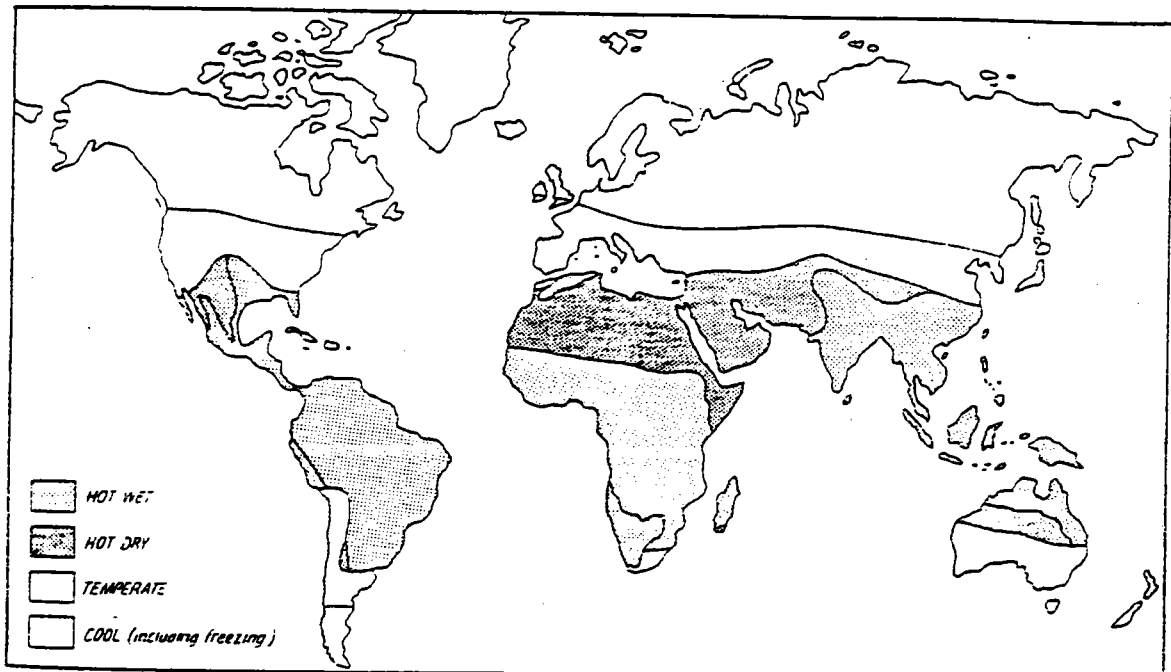


圖3-2 世界氣候分佈圖

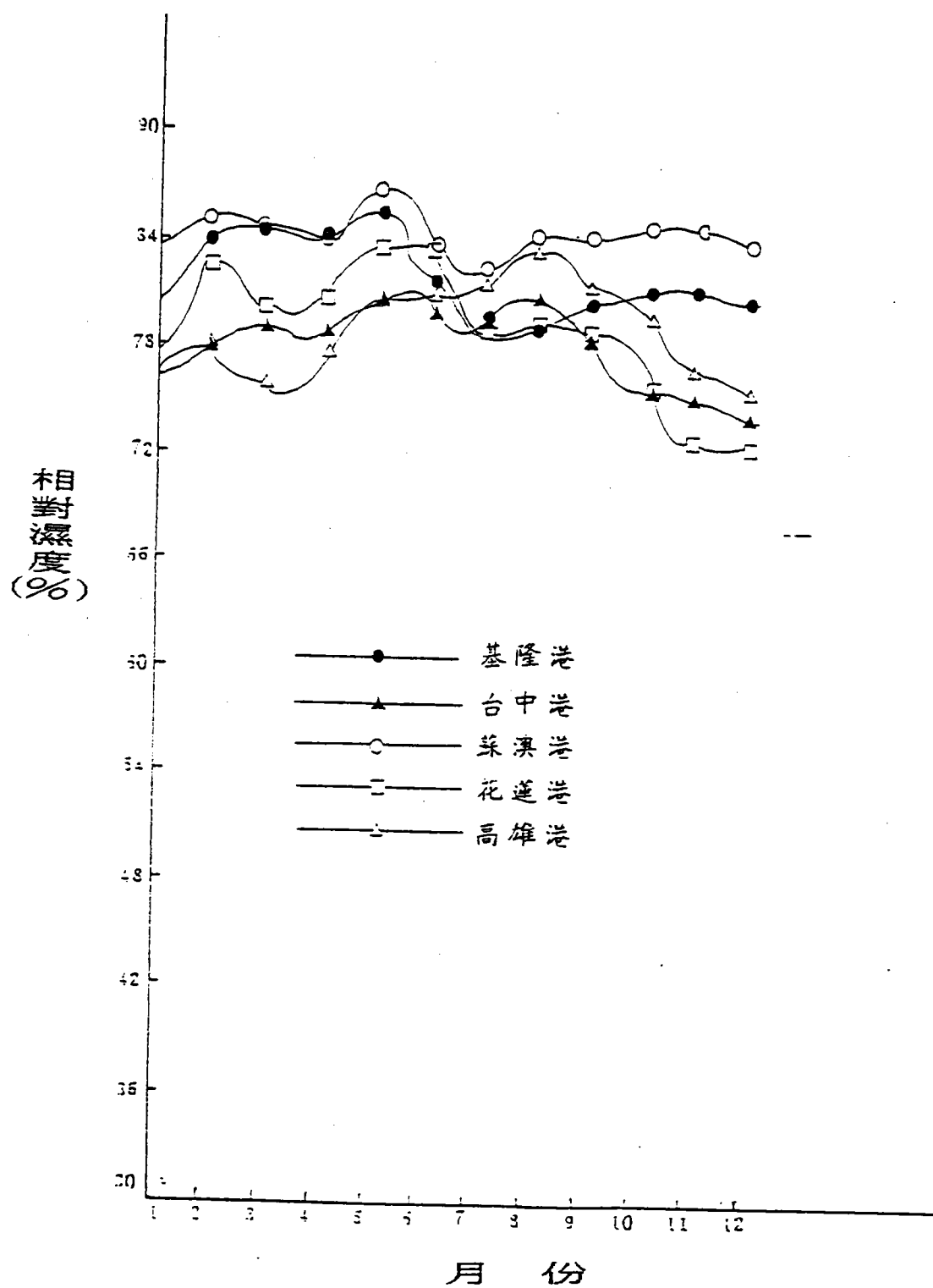


圖3-3 五大港口之相對濕度

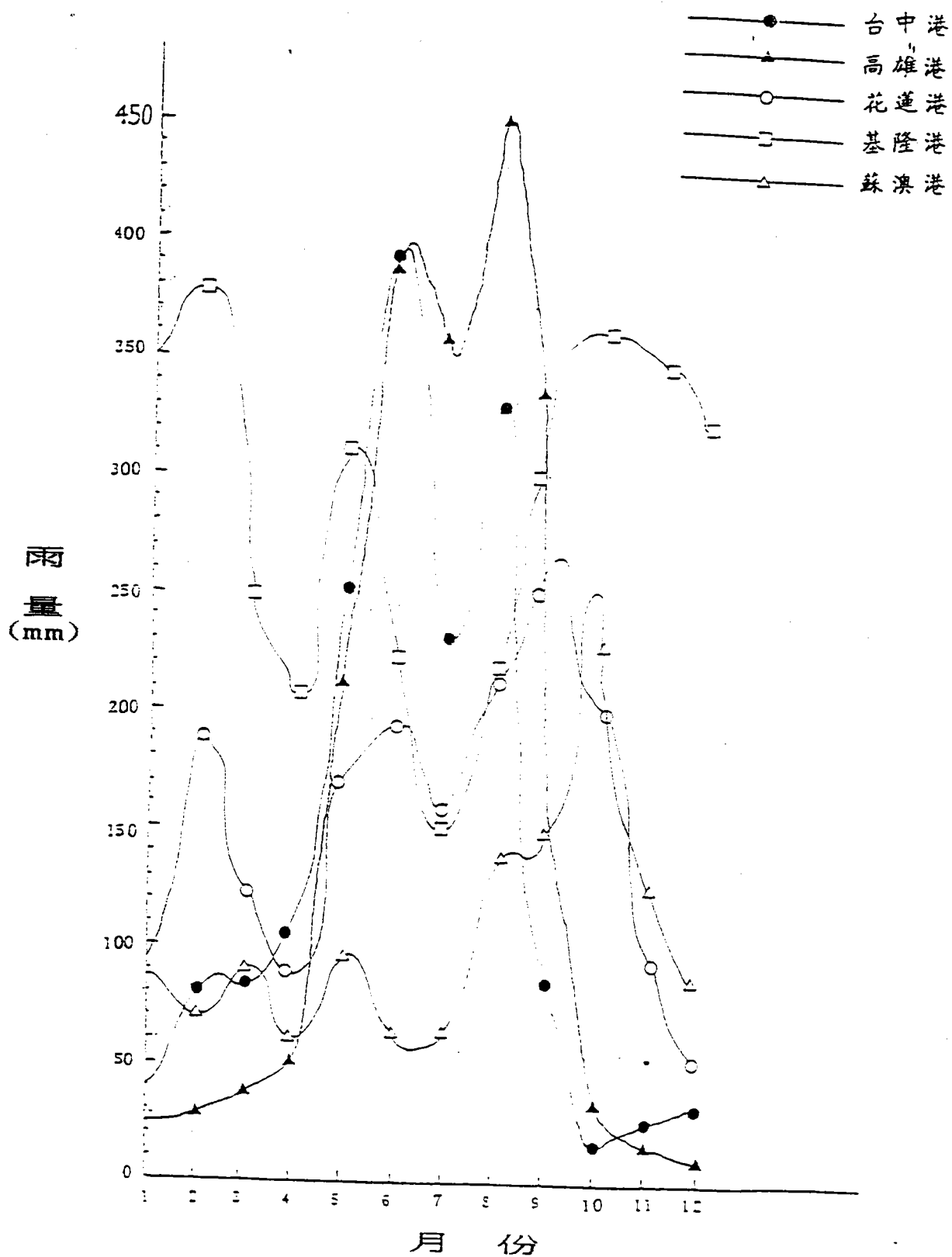
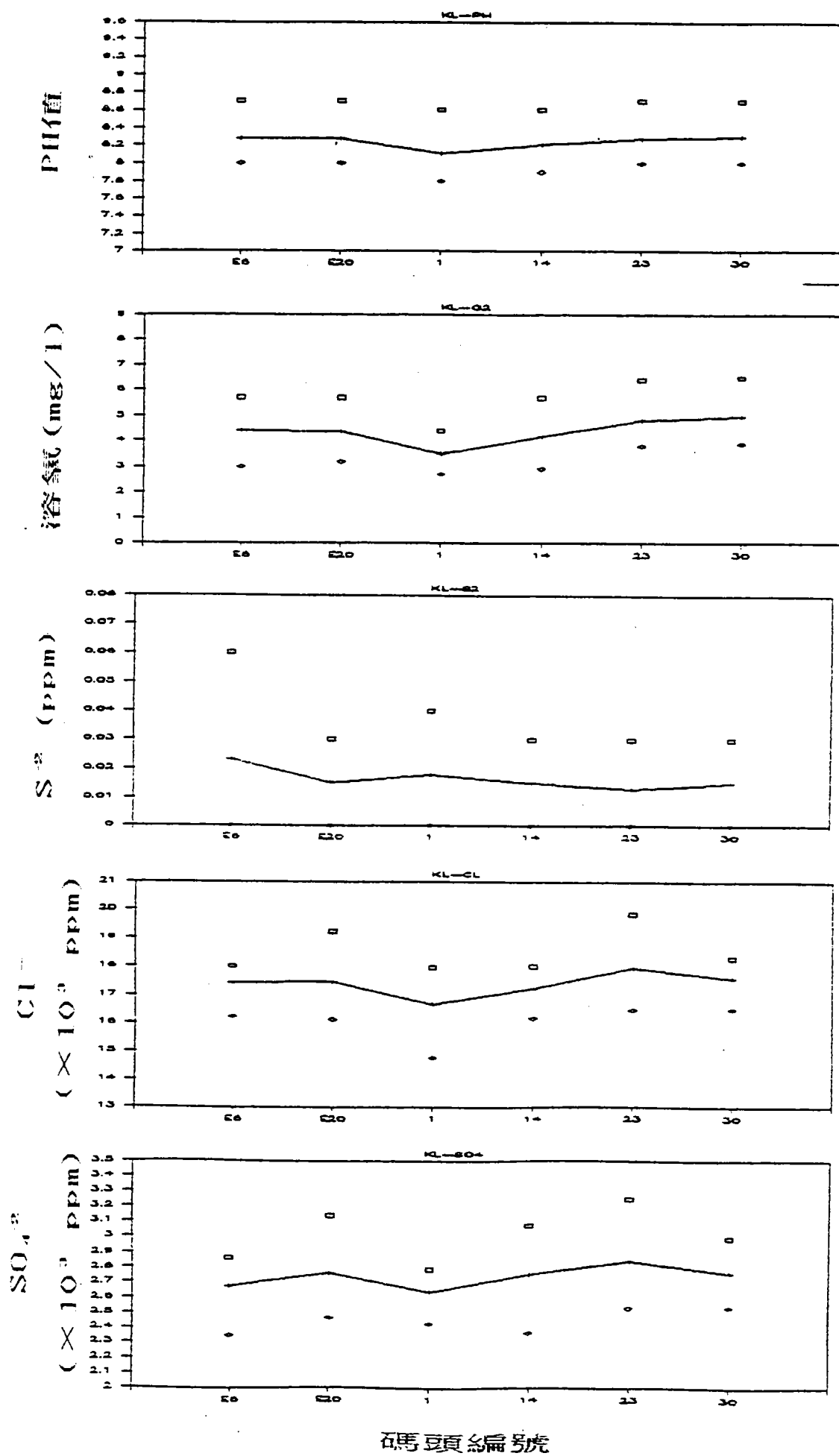


圖3-4 五大港口之平均雨量



碼頭編號
圖3-5 基隆港內碼頭之海水化性分析圖

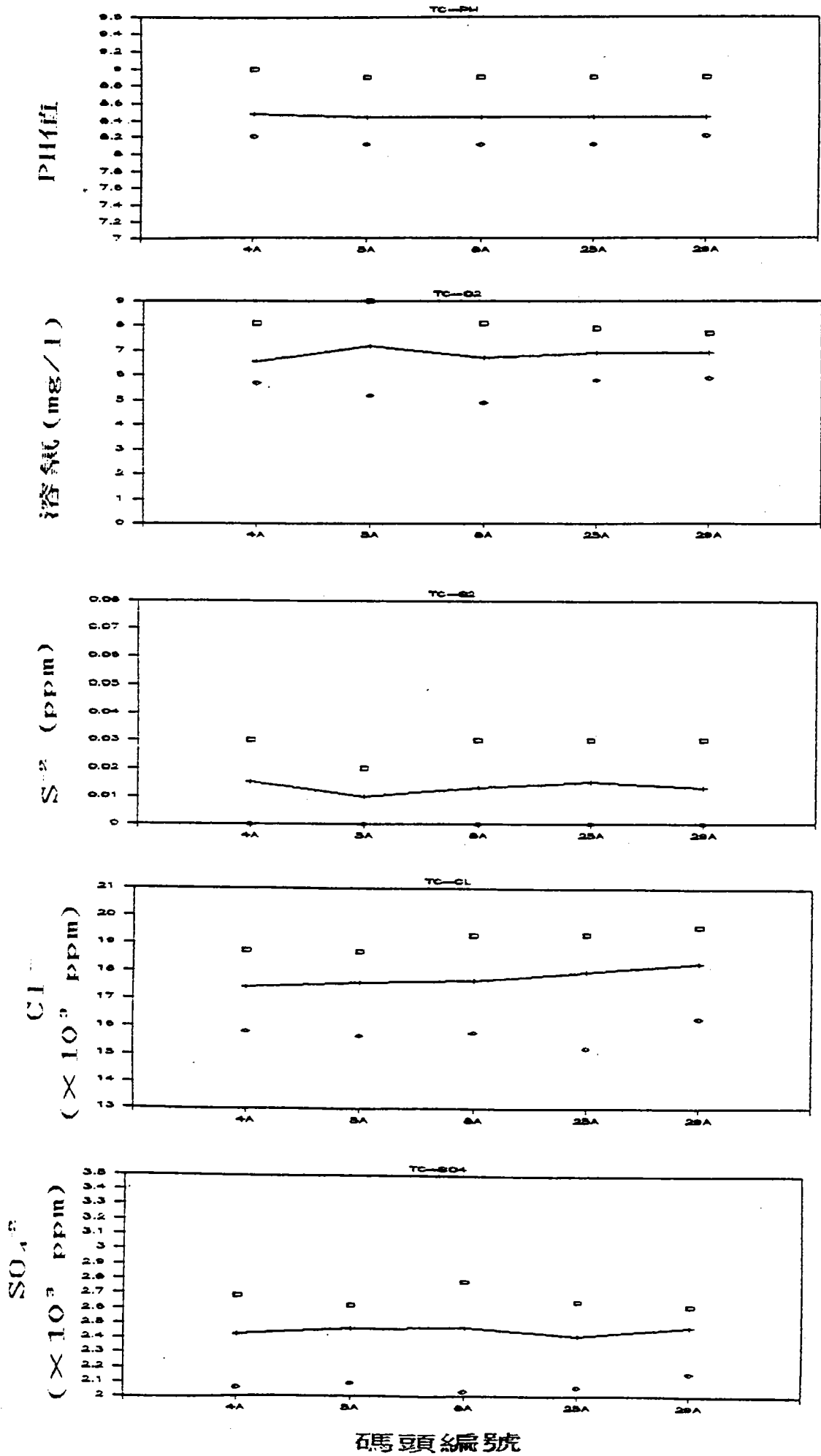


圖3-6 台中港內碼頭之海水化性分析圖

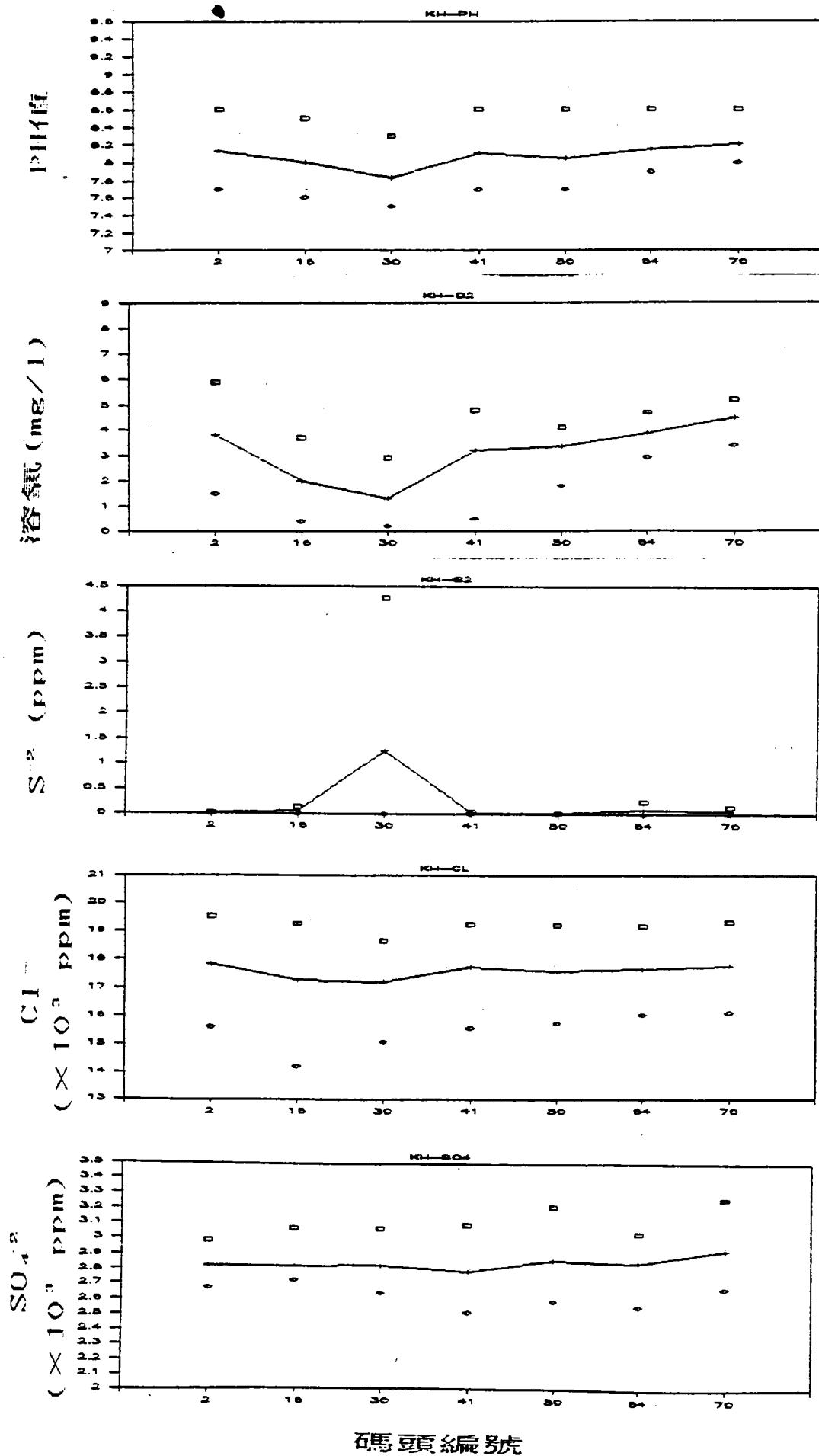


圖3-7 高雄港內碼頭之海水化性分析圖

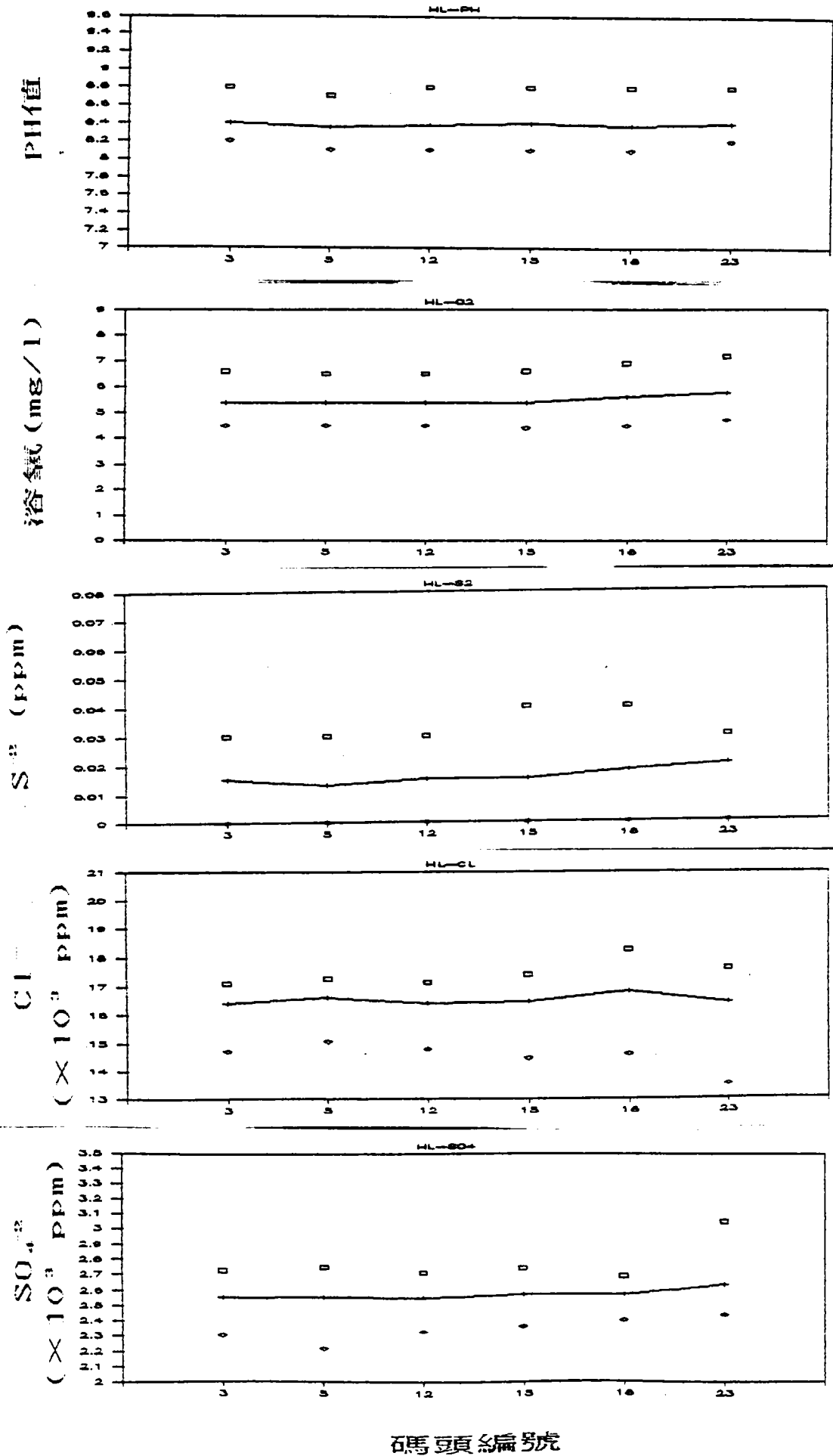


圖3-8 花蓮港內碼頭之海水化性分析圖

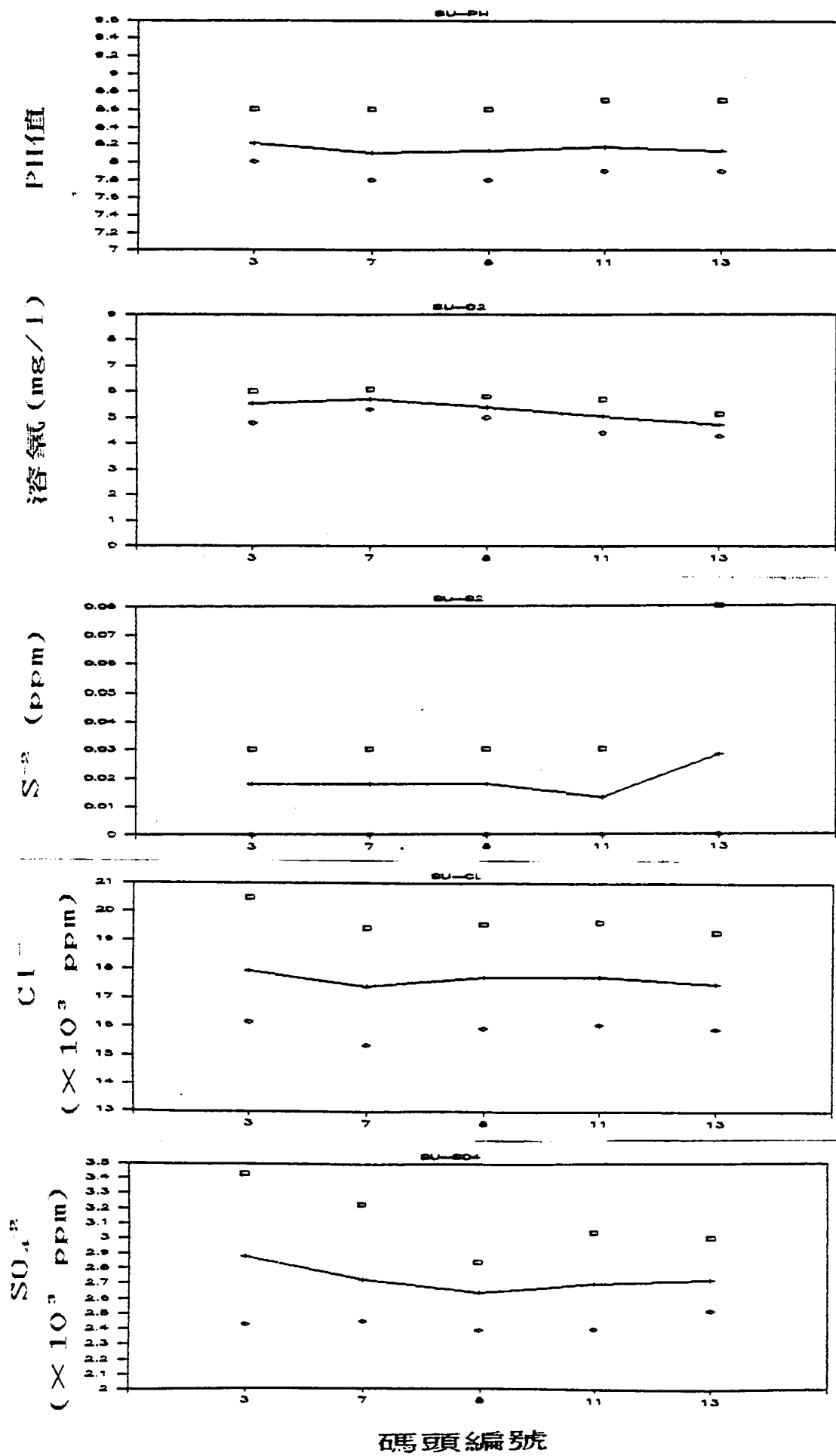


圖3-9 蘇澳港內碼頭之海水化性分析圖

表3-1 五大港口天文潮統計資料

潮位 港名	基 隆	台 中	高 雄	花 蓮	蘇 澳
最高潮位	2.31	5.07	1.70	2.55	1.68
平均高潮位	1.13	4.45	1.13	1.31	1.27
平均潮位	0.88	2.57	0.74	0.83	0.80
平均低潮位	0.65	0.79	0.42	0.34	0.33
最低潮位	-0.22	-0.13	0.07	-0.78	-0.20

本表單位：公尺

統計資料來源：基隆港：民國64年～70年

台中港：民國70年～75年

高雄港：民國55年～64年

花蓮港：民國40年～63年

蘇澳港：根據基隆港務局蘇澳工程處

民國72年所出版“蘇澳港興

建工程”上冊第89頁資料

表3-2 基隆港內碼頭之海水化性分析

位 置	水樣	水溫℃	PH值	溶氧mg/l	Cl ⁻ ppm	S ⁻² ppm	SO ₄ ⁻² ppm	備註
E6碼頭	(1)	26	8.7	3.0	17828	0.06	2340	
	(2)	19	8.1	4.8	17978	0.0	2817	
	(3)	19	8.0	5.7	16233	0.0	2852	
	(4)	18	8.3	4.1	17569	0.03	2638	
E20號碼頭	(1)	26	8.7	3.5	17763	0.03	2463	
	(2)	19	8.1	5.1	19227	0.0	3142	
	(3)	19	8.0	5.7	16127	0.01	2824	
	(4)	18	8.3	3.2	16585	0.02	2608	
1 號碼頭	(1)	26	8.6	2.7	17930	0.04	2426	
	(2)	19	7.9	4.2	17095	0.0	2696	
	(3)	19	7.8	4.4	14745	0.0	2640	
	(4)	18	8.1	2.7	16833	0.03	2787	
14號碼頭	(1)	26	8.6	2.9	17588	0.03	2359	
	(2)	19	8.1	4.8	17994	0.0	2728	
	(3)	19	7.9	5.7	16179	0.0	3068	
	(4)	18	8.2	3.2	17135	0.03	2782	
23號碼頭	(1)	26	8.7	3.8	18060	0.03	2525	
	(2)	19	8.1	5.4	19852	0.0	3250	
	(3)	19	8.0	6.4	16463	0.0	2978	
	(4)	18	8.3	3.3	17310	0.02	2597	
30號碼頭	(1)	26	8.7	3.9	18270	0.03	2533	
	(2)	19	8.1	5.3	18253	0.0	2992	
	(3)	19	8.0	6.5	16455	0.0	2918	
	(4)	18	8.4	4.2	17149	0.03	2611	
平 均 值	(1)	26	8.7	3.3	17906	0.04	2441	
	(2)	19	8.1	4.9	18329	0.0	2958	
	(3)	19	7.9	5.7	16034	0.0	2878	
	(4)	18	8.3	3.5	17069	0.03	2671	
總平均值		20	8.3	4.4	17335	0.02	2737	
最 大 值			8.7	6.6	20069	0.176	3700	
最 小 值			7.4	2.3	12986	0.0	1700	
全 距			1.3	4.3	7083	0.18	2000	

表3-3 台中港內碼頭之海水化性分析

位 置	水樣	水溫℃	PH值	溶氧mg/l	Cl ⁻ ppm	S ⁻² ppm	SO ₄ ⁻² ppm	備註
4A碼頭	(1)	15	8.4	6.3	17237	0.03	2392	
	(2)	30	8.2	5.7	17869	0.0	2058	
	(3)	16	8.3	6.1	15817	0.0	2675	
	(4)	28	9.0	8.1	18739	0.03	2531	
5A碼頭	(1)	15	8.4	6.6	18239	0.02	2520	
	(2)	30	8.1	5.2	17703	0.0	2088	
	(3)	16	8.3	8.0	15669	0.0	2610	
	(4)	28	8.9	9.0	18698	0.02	2589	
8A碼頭	(1)	15	8.4	6.6	17179	0.03	2448	
	(2)	30	8.1	4.9	18402	0.0	2033	
	(3)	16	8.3	7.3	15780	0.0	2770	
	(4)	28	8.9	8.1	19290	0.02	2575	
25A碼頭	(1)	15	8.4	6.4	19041	0.03	2310	
	(2)	30	8.1	5.8	18269	0.0	2058	
	(3)	16	8.3	7.5	15222	0.0	2598	
	(4)	28	8.9	7.9	19331	0.03	2633	
29A碼頭	(1)	15	8.3	6.6	18599	0.03	2558	
	(2)	30	8.2	5.9	18652	0.0	2150	
	(3)	16	8.3	7.5	16296	0.0	2606	
	(4)	28	8.9	7.7	19597	0.02	2524	
平 均 值	(1)	15	8.4	6.3	17658	0.03	2458	
	(2)	30	8.1	5.3	17179	0.0	2061	
	(3)	16	8.3	7.0	15816	0.0	2652	
	(4)	28	8.9	8.2	19131	0.03	2570	
總平均值		22	8.4	6.2	17745	0.01	2430	
最 大 值			9.0	10.3	21709	0.03	3036	
最 小 值			8.0	4.1	15263	0.0	1600	
全 距			1.0	6.2	8446	0.03	1436	

表3-4 高雄港內碼頭之海水化性分析

位 置	水樣	水溫℃	PH值	溶氧mg/l	Cl ⁻ ppm	S ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	備註
16號碼頭	(1)	29	7.9	3.7	19269	0.0	3067	
	(2)	29	8.5	1.7	18653	0.03	2742	
	(3)	26	7.6	0.4	14191	0.14	2721	
	(4)	22	8.0	2.2	16981	0.05	2760	
30號碼頭	(1)	29	7.8	2.9	18663	0.0	2925	
	(2)	29	8.3	1.3	18542	0.2	2638	
	(3)	26	7.5	0.2	15052	0.6	3065	
	(4)	22	7.7	0.8	16580	4.28	2679	
2 號碼頭	(1)	29	8.1	5.9	19519	0.0	2704	
	(2)	29	8.6	3.8	19184	0.03	2671	
	(3)	26	7.7	1.5	15604	0.03	2922	
	(4)	22	8.1	4.1	16955	0.03	2981	
41號碼頭	(1)	29	8.0	4.8	19236	0.0	3096	
	(2)	29	8.6	3.6	18862	0.03	2634	
	(3)	26	7.7	0.5	15554	0.04	2895	
	(4)	22	8.1	3.8	17214	0.05	2513	
50號碼頭	(1)	29	7.9	3.9	19210	0.0	3220	
	(2)	29	8.6	3.6	18509	0.03	2593	
	(3)	26	7.7	1.8	15722	0.02	2885	
	(4)	22	8.0	4.1	16814	0.03	2764	
64號碼頭	(1)	29	8.0	4.4	19194	0.0	2900	
	(2)	29	8.6	2.9	18596	0.24	2555	
	(3)	26	7.9	3.4	16040	0.04	2377	
	(4)	22	8.1	4.7	16731	0.07	3038	
70號碼頭	(1)	29	8.0	4.3	19327	0.0	3267	
	(2)	29	8.6	3.4	18520	0.14	2676	
	(3)	26	8.0	5.2	16119	0.04	3053	
	(4)	22	8.2	5.0	17115	0.05	2714	
平 均 值	(1)	29	8.5	2.9	18695	0.1	2644	
	(2)	29	8.0	4.5	19194	0.0	3023	
	(3)	26	7.7	2.0	15470	0.13	2917	
	(4)	22	8.0	3.5	16913	0.65	2835	
總平均值		27	8.1	3.2	17568	0.22	2855	
最 大 值			8.7	7.3	20219	7.0	3863	
最 小 值			7.1	0.0	11058	0.0	2165	
全 距			1.6	7.3	9161	7.0	1698	

表3-5 花蓮港內碼頭之海水化性分析

位 置	水樣	水溫℃	PH值	溶氧mg/l	Cl ⁻ ppm	S ⁻² ppm	SO ₄ ⁻² ppm	備註
3號碼頭	(1)	28	8.8	4.5	17095	0.03	2303	
	(2)	22	8.3	5.5	16778	0.0	2558	
	(3)	23	8.2	6.6	14709	0.0	2621	
	(4)	23	8.3	4.9	17036	0.03	2726	
12號碼頭	(1)	28	8.8	4.5	16679	0.03	2332	
	(2)	22	8.3	5.5	16928	0.0	2521	
	(3)	23	8.1	6.5	14783	0.0	2651	
	(4)	23	8.3	5.0	17141	0.03	2714	
15號碼頭	(1)	28	8.8	4.4	17373	0.04	2360	
	(2)	22	8.3	5.5	16595	0.0	2738	
	(3)	23	8.1	6.6	14468	0.0	2586	
	(4)	23	8.4	5.0	17418	0.02	2598	
18號碼頭	(1)	28	8.8	4.5	18234	0.04	2399	
	(2)	22	8.3	5.6	17395	0.01	2592	
	(3)	23	8.1	6.9	14605	0.0	2611	
	(4)	23	8.3	5.4	17048	0.02	2688	
23號碼頭	(1)	28	8.8	4.7	17252	0.03	2437	
	(2)	22	8.3	5.5	17612	0.02	3050	
	(3)	23	8.2	7.2	13517	0.0	2443	
	(4)	23	8.3	5.7	17361	0.03	2619	
5 號碼頭	(1)	28	8.7	4.5	17200	0.03	2216	
	(2)	22	8.3	5.5	16853	0.0	2754	
	(3)	23	8.1	6.5	15065	0.0	2659	
	(4)	23	8.3	5.0	17259	0.02	2609	
平 均 值	(1)	28	8.3	4.5	17305	0.03	2341	
	(2)	22	8.3	5.5	17027	0.0	2702	
	(3)	23	8.1	5.7	14525	0.0	2596	
	(4)	23	8.3	5.2	17210	0.02	2659	
總平均值		24	8.4	5.5	16517	0.02	2575	
最 大 值			8.9	8.2	19369	0.06	3350	
最 小 值			8.0	4.2	13040	0.0	1683	
全 距			0.9	4.0	6329	0.06	2667	

表3-6 蘇澳港內碼頭之海水化性分析

位 置	水樣	水溫℃	PH值	溶氧mg/l	Cl ⁻ ppm	S ²⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	備註
3 號碼頭	(1)	27	8.6	4.8	18284	0.03	2429	
	(2)	23	8.2	5.5	20519	0.01	3433	
	(3)	22	8.0	5.9	16205	0.03	2722	
	(4)	22	8.0	6.0	16151	0.0	2930	
7 號碼頭	(1)	27	8.6	5.3	17604	0.03	2446	
	(2)	23	8.0	5.6	19419	0.01	3229	
	(3)	22	8.0	5.8	17144	0.03	2700	
	(4)	22	7.8	6.1	15360	0.0	2544	
8 號碼頭	(1)	27	8.6	5.5	18321	0.03	2392	
	(2)	23	8.1	5.3	19569	0.01	2850	
	(3)	22	8.0	5.0	17031	0.03	2645	
	(4)	22	7.8	5.8	15930	0.0	2714	
11號碼頭	(1)	27	8.7	5.0	18248	0.03	2409	
	(2)	23	8.1	5.1	19627	0.0	3050	
	(3)	22	8.0	4.4	16937	0.02	2657	
	(4)	22	7.9	5.7	16051	0.0	2705	
13號碼頭	(1)	27	8.7	4.6	17894	0.08	2525	
	(2)	23	8.0	4.8	19302	0.0	3008	
	(3)	22	7.9	4.3	16829	0.03	2534	
	(4)	22	7.9	5.1	15921	0.0	2842	
平 均 值	(1)	27	8.6	5.0	18072	0.05	2440	
	(2)	23	8.1	5.3	19687	0.0	3114	
	(3)	22	7.9	5.7	15833	0.0	2747	
	(4)	22	8.0	5.1	16960	0.02	2651	
總平均值		24	8.2	5.3	17650	0.02	2738	
最 大 值			8.7	6.8	21660	0.3	3850	
最 小 值			7.4	3.5	13458	0.0	2083	
全 距			1.3	3.3	8202	0.3	1767	

肆、材料選用、開發與防蝕設計

饒 正

一、前 言

由前章之調查資料顯示，本省屬高溫高濕型腐蝕區，且四面臨海，濱海結構物極易腐蝕損壞，甚至危及公共安全。目前國內尚未建立一套適合使用之防蝕規範，且工程界設計及施工時亦未採用國外文獻建議使用之規範，故腐蝕問題層出不窮。

本研究先對目前本省經常使用之材料狀況作一了解，並將待開發使用之材料作一系列之試驗，包括室內腐蝕速率量測及現場之浸泡試驗..等，以了解該材料在特定腐蝕區域之特性供使用人員參考，並對老舊結構物提出防蝕設計之策略以維護公共安全並延長結構物之使用年限，現就結構物中最被廣泛使用之材料；鋼筋混凝土與鋼材分開討論如后。

二、鋼筋混凝土材料

(一)材料選用之現況

目前港灣結構物中使用 R.C. 材料之情形列如表4-1。大部份均未能符合防蝕要求，以致使用僅12年之新港亦有腐蝕情形發生[1]。

1. 水泥

各結構物均使用波特蘭第 I 型水泥，其規範如 表4-2 [2]，由表中可知其 C_3A 含量未受限制，故不適合用於海中結構物，因過量之 C_3A 會與海水中之 SO_4^{2-} 離子，形成鈣矾石 (Ettringite) 而膨脹使混凝土破壞。高雄港第119號碼頭係使用波特蘭 Type II 水泥，其 C_3A 值限制在8%以下，其耐久性應較 Type I 好。

2. 水灰比

水灰比嚴重影響混凝土品質，也決定水及氯化物之滲透性，由 表4-3 [3] 台中港港灣結構物所使用之配合表中顯示其水灰比在0.53~ 0.70之間，與ACI

規範建議之0.40以下相差甚多，所以台中港使用僅10年餘，鋼筋已有腐蝕現象[1]。

3. 鋼筋

目前各港大都使用竹節鋼筋，其規範如表4-4 [4]，一般鋼筋在鹼性之混凝土環境保護下，會生成鈍化膜而不腐蝕，但如若混凝土保護層因設計或施工不良，則鋼筋極易銹蝕，使斷面積減少，而影響結構體之安全，故使用鍍鋅鋼筋或環氧樹脂塗裝鋼筋有其必要性。

(二) 材料選用、開發與防蝕設計

本研究利用不同之水泥種類、摻料、水灰比、保護層厚度....等參數製成試體，在試驗室內完成一系列之試驗，並將試體浸泡於台中港區內，以量測其在特定海域之腐蝕特性(詳細研究情形請參閱港灣技術研所77-研(八)港灣R.C.結構物之耐久性研究報告)。

另外本所規劃完成一抽取台中港海水之暴露試驗用水槽，長約27公尺，寬4公尺，深3公尺[1]，可供試體之浸泡試驗用，並將於下年度起作為研究R.C.結構物之陰極防蝕法之試驗場地。

三、鋼鐵材料

(一) 材料選用之現況

目前港灣結構物使用鋼鐵材料情形如表4-5，僅高雄港內之鋼板(管)樁有全面作陰極防蝕，而基隆港只有東2-4號碼頭，蘇澳港僅6號碼頭一部份作陰極防蝕，可見仍有許多碼頭鋼結構未作防蝕設計，亦未作檢查工作，這是非常危險的，因在海中之碳鋼並非如一般設計標準0.2mmpy之腐蝕速率作均勻腐蝕，而會因 Cl^- 之作用產生孔蝕，使結構體快速破壞，故鋼結構必須作防蝕處理。現在國內使用之鋼鐵材料SY30、STK41之規範如表4-6。

(二) 材料選用、開發與防蝕設計

本研究由工業技術研究院工業材料研究所負責辦理，選用 1019 碳鋼，304、316 不銹鋼，5086、6061 鋁合金及 1019 鍍鋅碳鋼放置於試驗架上約 $(2 \times 2 \times 10\text{M})$ 安放於台中港區 4A 與 5A 碼頭間，作浸泡試驗，由長期浸泡後量測試片之重量損失，換算成試片之腐蝕速率，經過一年之浸泡，碳鋼在平均海水面下之腐蝕速率約為 0.45mmpy ，較一般之設計標準 0.2mmpy 為高，詳細之研究過程附錄一、二。

耐海水低合金鋼之研究由中鋼公司負責辦理，安放試片於台中港區內之試驗架上，有關之文獻資料請參考附錄三。

四、參考文獻

1. 林維明，" 港灣鋼筋混凝土結構物之耐久性研究 "，港灣技術研究所 77-研(八)專刊。
2. " Concrete and Aggregates "，Annual Book of ASTM Standard Sec 04.02 U.S.A. 1987.
3. " 台中港第一期工程完工報告 " 上冊，台中港務局，民國 65 年。
4. " 港灣構造物設計標準 " 上冊，台灣省交通處，民國 70 年。

表4-1 鋼筋混凝土結構物之現況

位 置	使 用 材 料	防蝕設計	檢 查 結 果
基隆港西 1~20號碼頭 西28~33號碼頭 東 1號及東10-22號碼頭	波特蘭第 I型水泥 配比: 1:2:4 或 1:3:6 抗壓強度約3000psi 採用竹節鋼筋	無	已有腐蝕情形 發生[1]
台中港 1~13號碼頭 16~28號碼頭	波特蘭第 I型水泥 詳見表4-3	無	已有腐蝕情形 發生[1]
高雄港 2~10、13~33 48~52、71~115 碼頭 119~121號頭	同基隆港 採用波特蘭第 II 型水泥	無	已有腐蝕情形 發生[1]
花蓮港 1~3, 7號及10 ~19號碼頭	同基隆港	無	已有腐蝕情形 發生[1]
蘇澳港 1~ 5號,8~10 碼頭	同基隆港	無	已有腐蝕情形 發生[1]

表4-2 水泥之規範

CS C 150

TABLE 1 Standard Chemical Requirements

Cement Type ^a	I and IA	II and IIA	III and IIIA	IV	V
Silicon dioxide (SiO ₂), min. %	...	20.0	...	...	...
Aluminum oxide (Al ₂ O ₃), max. %	...	6.0	...	...	...
Ferric oxide (Fe ₂ O ₃), max. %	...	6.0	...	6.5	...
Magnesium oxide (MgO), max. %	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Sulfur trioxide (SO ₃), ^b max. %					
When (C ₃ A) ^c is 8 % or less	3.0	3.0	3.5	2.3	2.3
When (C ₃ A) ^c is more than 8 %	3.5	^d	4.5	^d	^d
Loss on ignition, max. %	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
Insoluble residue, max. %	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Tetracalcium silicate (C ₄ S) ^c max. %	...	...	...	35 ^e	...
Dicalcium silicate (C ₂ S) ^c min. %	...	...	...	40 ^e	...
Tetracalcium aluminat (C ₄ A) ^c max. %	...	8	15	7 ^e	5 ^e
Tetracalcium aluminoferrite plus twice the tricalcium aluminat ^c (C ₄ AF = 2(C ₃ A)), or solid solution (C ₄ AF + C ₂ F), as applicable, max. %	...	...	...	...	25 ^f

TABLE 2 Optional Chemical Requirements

[illegible]**TABLE 3** Standard Physical Requirements[illegible]**TABLE 4 Optional Physical Requirements^a**[illegible]

表4-3 台中港混凝土配比表

結構物名稱	設計 強度 kg/ cm ²	最大 粒徑 cm	厚度 cm	水灰比 W/C	細粒 料率 %	水 kg	水泥 kg	附 加 劑 kg	細粒料 kg	粗 粒 料 kg				
										60—40 mm	40—25 mm	25—5 mm	合計	
工作船渠、船臺、沈箱渠、 鋪裝坡岸	210	25	10	0.60	46	195	325	—	834				983	983
防波堤、防砂堤、海堤等 緊靠方塊	140	60	7.5±2	0.70	33	163	233	—	738	379	379	504	1252	
袋裝泥漿土及墊層等	140	40	7.0	0.80	41	180	225	—	797		541	610	1151	
施工道路臨時路面	140	40	5±2	0.70	41	173	250	—	774		548	618	1166	
沈箱封蓋、上部填裝土、 胸牆、臨時護岸等	175	60	7.5±2	0.55	35	148	228	NBL C×4c.c. 或 Zecon C×0.2%	705	473	394	447	1314	
沈箱封蓋、上部填裝土、 胸牆、臨時護岸等	175	60	7.5±2	0.65	35	153	235	Tricosal BV C×0.15%	597	468	391	443	1302	
沈箱封蓋、上部填裝土、 胸牆、臨時護岸等	175	60	7.5±2	0.65	35	147	225	Pozzolith 5L C×0.25%	700	392	392	522	1306	
裝型填裝土塊	210	40	7.5±2	0.60	39	178	237	—	736		462	694	1156	
沈箱底層	210	40	10±2	0.53	37	162	306	Pozzolith 5L C×0.25%	683		572	646	1218	
沈箱底層	210	40	10±2	0.53	37	165	313	NBL C×4c.c. 或 Zecon C×0.2%	656		559	630	1185	
沈箱底層	210	40	10±2	0.53	37	170	320	Tricosal BV C×0.15%	589		554	624	1172	
沈箱隔牆及外牆	210	25	12±2	0.53	42	173	338	Pozzolith 5L C×0.25%	761			1055	1055	
沈箱隔牆及外牆	210	25	12±2	0.53	43	183	345	NBL C×4c.c. 或 Zecon C×0.2%	770			1025	1025	
沈箱隔牆及外牆	210	25	12±2	0.53	43	184	347	Tricosal BV C×0.15%	789			1008	1008	
沈箱接縫等水中填裝土	210	40	15±2	0.53	40	178	335	Pozzolith 5L C×0.25%	725		438	658	1096	
沈箱接縫等水中填裝土	210	40	15±2	0.53	39	180	340	NBL C×4c.c. 或 Zecon C×0.2%	710		445	668	1114	
沈箱接縫等水中填裝土	210	40	15±2	0.53	39	125	349	Tricosal BV C×0.15%	702		441	661	1102	
泥漿土堤面	175	25	5	0.55	45	187	267	—	837			1027	1027	
沈箱渠左岸門壓重	140	40	7.5±2	0.75	43	187	233	—	829		440	660	1100	
預力蓋板（水養治）	350	25	6	0.43	41	183	425	—	719			1039	1039	
預力蓋板（蒸氣養治）	350	25	5	0.36	38	167	520	—	633			1036	1036	
預力蓋板橋尖	350	25	7.5	0.43	40	170	395	Pozzolith 5L C×0.25%	715			1077	1077	
預力蓋板橋尖	350	25	7.5	0.43	41	172	400	NBL C×4c.c. 或 Zecon C×0.2%	729			1052	1052	
5—8 號碼頭上部結構	210	25	10	0.53	41	174	329	Pozzolith 5L C×0.25%	752			1086	1086	
5—8 號碼頭上部結構	210	25	10	0.53	42	180	340	NBL C×4c.c. 或 Zecon C×0.2%	759			1052	1052	
5—8 號碼頭鋪裝板	210	60	7.5±2	0.60	35	162	270	—	683	408	408	458	1274	
5—8 號碼頭 L 型塊	210	40	12	0.53	37	168	317	NBL C×4c.c.	692		556	627	1182	
5—8 號碼頭鋪裝區水中 填裝土	210	25	15—18	0.45	43	186	413	NBL C×4c.c.	744			990	990	
防風林透視港道路雨水 下水道	175	40	7.5	0.65	39	180	277	—	740		546	616	1162	
碼頭區排水系統	210	40	10±2	0.58	39	180	310	—	729		539	607	1146	
膠膜泥漿土	210	25	6—10	0.48	40	168	350	Tricosal MV C×0.75%	711			1071	1071	
膠膜泥漿土	210	25	8—10	0.41	35	154	375	Tricosal 181 C×1.5%	690			1085	1085	
臨港道路雨水下水道	280	40	7.5±2	0.50	39	178	365	—	720		529	597	1126	

表4-4 鋼筋之規範

種	類	記 號	化 學 成 分 (%)				
			C	Mn	P	S	$C + \frac{Mn}{6}$
熱軋光面	1 種	SR 24	—	—	0.060以下	0.060以下	—
	2 種	SR 30	—	—	0.060以下	0.060以下	—
熱軋竹節面	1 種	SD 24	—	—	0.060以下	0.060以下	—
	2 種	SD 30	—	—	0.060以下	0.060以下	—
	3 種	SD 35	0.30以下	1.60以下	0.050以下	0.050以下	0.50以下
	4 種	SD 40	0.32以下	1.80以下	0.050以下	0.050以下	0.50以下
	5 種	SD 45	0.35以下	1.80以下	0.050以下	0.050以下	0.06以下
冷軋竹節面	1 種	SDC40	—	—	0.060以下	0.060以下	—
	2 種	SDC50	—	—	0.060以下	0.060以下	—

種	類	記 號	力 學 性 質				彎 曲 性 質
			抗拉強度 (kg/mm ²)	屈服強度 (kg/mm ²)	伸長率 (%)	斷後斷面收縮率 (%)	
熱軋光面	1 種	SR 24	24以上	39 至 53	2 號 3 號 20以上 24以上	—	180° 彎曲直徑之 3 倍
	2 種	SR 30	30以上	49 至 63	2 號 3 號 16以上 20以上	—	180° 彎曲直徑之 4 倍
熱軋竹節面	1 種	SD 24	24以上	39 至 53	2 號 3 號 12以上 22以上	—	180° 彎曲直徑之 3 倍
	2 種	SD 30	30以上	49 至 63	2 號 3 號 14以上 18以上	—	180° 彎曲直徑之 4 倍
	3 種	SD 35	35以上	50 以上	2 號 3 號 18以上 20以上	—	180° 彎曲直徑之 4 倍
	4 種	SD 40	40以上	57 以上	2 號 3 號 15以上 18以上	—	180° 彎曲直徑之 5 倍
	5 種	SD 45	45以上	63 以上	2 號 3 號 12以上 14以上	90°	D25以下 彎曲直徑之 5 倍 超過 D25 彎曲直徑之 6 倍
冷軋竹節面	1 種	SDC40	40以上	50 至 63	2 號 3 號 10以上 12以上	—	180° 彎曲直徑之 5 倍
	2 種	SDC50	50以上	63 至 80	2 號 3 號 8以上 10以上	90°	D25以下 彎曲直徑之 5 倍 超過 D25 彎曲直徑之 6 倍

表4-5 鋼結構物現況

位 置	使用材料	防蝕設計	檢 查 結 果
基隆港19~20號碼頭 21~27號碼頭 23~26號碼頭 27 號碼頭 東 2~ 9號碼頭 東10~11號碼頭 東12~14號碼頭	鋼管樁 Z-38鋼板樁 Z-45鋼板樁 Z-25鋼板樁 Z-38鋼板樁 鋼管樁 鋼管樁	無 " " " " #2-#4 犧牲陽極法 無 "	未 檢 查 " " " " 完工後每年量測電位， 目前有部份電位已升高 至 -510mV 未 檢 查 "
台中港14~15號碼頭 29號碼頭	SK-30鋼板樁 鋼管樁	紅丹或鋅鉻 黃打底一度 ，再用核定 顏色油漆刷 二度 "	每年以目測方式檢查一 次 "
高雄港 1號碼頭 11~12號碼頭 34~47號碼頭 55~58號碼頭 60~62號碼頭 63~67號碼頭 68~70號碼頭 116號碼頭 117~118號碼頭	type Z鋼板樁 type U鋼板樁 type Z鋼板樁 Box type鋼板樁 type Z鋼板樁 Box type鋼板樁 Box type鋼板樁 鋼管樁 鋼管樁	犧牲陽極法 (Al-Zn-In 系鋁陽極) " " " " " " " " 樁頭至-1.5 m以上，以防 蝕帶包紮	完工後每年量測電位一 次，均合乎設計標準。 " " " " " " " " "
花蓮港 4~ 6及8~9號 碼頭	鋼管樁	無	未檢查
蘇澳港 6~ 7號碼頭	STK 41鋼管樁	6號碼頭前2 段作陰極防 蝕，其餘以 環氧樹脂柏 油漆施工厚 度0.675mm	完工後每年量測電位壹 次，均合於設計規範。

表4-6 銅板(管)樁之鋼料規範

鋼 材	化 學 成 份			
	C	P	S	Cu
SY 30		0.04 max	0.04max	0.25 min
STK 41	0.25 max	0.04 max	0.04 max	

鋼 材	物 理 性 質		
	抗 彎 強 度 (Kgf/mm ²)	降 伏 點 (Kgf/mm ²)	延 伸 率 (%)
SY30	50 min	30 min	18 min
STK 41	40 min	24 min	18 min

附錄一

台灣海域之腐蝕特性防蝕設計及材料之選用與開發研究年度報告(一)

1. 前言

本計畫係為偵測台灣海域內材料腐蝕特性而設，為能順利在港灣內安裝試驗設備，此海洋防蝕研究工作並與中鋼及港灣技術研究所合作，訂立一五年之合作計畫，在77年度間本所於合作計畫中負責之工作項目有試驗架之設計、安裝等，日後之工作項目則含蓋水泥防蝕之研究、陰極防蝕技術等。

2. 目標

長程目標：了解台灣海域內各種金屬材料之腐蝕特性，研究防蝕之因應對策，並制定海洋結構物之施工手冊。

短程目標：了解台灣海域中常用材料之腐蝕速率，建立海水浸泡試驗系統，設計加速實驗來驗證長期浸泡試驗結果。

3. 結果與結論

- (1) 於 75.10.底在台中港儲木池棧橋邊設置浸泡試驗架，並安裝 1019 碳鋼，304、316 不銹鋼，5086、6061 鋁合金及鍍鋅之 1019 碳鋼試片。
- (2) 在 76.4.收取第一批試片，經清洗並測其 Weight Loss 並給出 Depth-Weight Loss 之 Profile。
- (3) 1019 碳鋼之 Weight Loss 很明顯的在飛沫段及潮汐段有嚴重的腐蝕速率，其餘不銹鋼及鋁合金均是以孔蝕為主要形態，但並無明顯之 Weight Loss。

6. 討論

6.1. 背景介紹

在海洋環境之腐蝕研究中，雖有許多不同的方法，但浸泡試驗為其中最可靠之方法，固然浸泡試驗（Immersion Test）需要較長的時間，但卻是在現地環境下測量試片之 Weight Loss，由此可轉換為試片之 corrosion Rate，以及在特定環境特定深度下其腐蝕的情形。

在浸泡試驗中所取用之材料，通常都是選用在當地海域中所常用的材料，在76年度計畫中採用 1019 碳鋼，304、316 不銹鋼及 5086、6061 鋁合金等，除了希望與美國 Texas A & M University 所做過的類似實驗相對照之外，也因為這些材料均是海洋環境中常用之材料，如 5086 是常被用於船艙上零件，6061 則常是製造小型船殼之材料。

6.2. 實驗內容

6.2.1. 方法

(1) 地點選定：在合作計畫中，首先以腐蝕情況較嚴重地方開始，通常海水污染愈嚴重則腐蝕速率愈高，曾勘察之地點有高雄港、台中港、基隆港等港口內，高雄港內因作業較繁忙，配合工作較不易進行，故選定台中港內進行第一期之浸泡試驗。在台中港內之儲木池邊棧橋碼頭邊上及#32 碼頭邊上均為適當地點，但若為求較深之水深，則以儲木池邊較為

恰當。

- (2) 試驗架設計：在經過數次現地勘測後，對水深（漲潮時約—8 M），水底狀況（拋石）均有初步了解後，用測得之資料及由港研所提供之藍圖資料設計一試驗架（如附錄一），試驗架之材質為一般碳鋼，外表再鍍鋅，並加塗覆防污漆。
- (3) 試片選定：以海域中常用材料 1019 Carbon Steel，304、316 Stainless Steel 5086、6061 Aluminum Alloy 及 Galvanized 1019 Carbon Steel，試片尺寸及在試片架上安放情形如附錄二。
- (4) 試片固定：因試片架為碳鋼外加附污塗料所造成，而固定試片座之螺絲為求能有較久之抗蝕性，所以均採用不銹鋼材質，為避免試片架及螺絲產生 Galvanic Corrosion，所以所有金屬相接處均用塑膠垫片或塑膠管加以絕緣，如附錄三所示。
- (5) 試片架安放：試片架共做兩架，一架供二材所安放試片，另一架則代中鋼設計發包，試片架完全由中鋼使用。試片架加上第一期試片，重量有 7 Ton，所以安放時僅用 50 T 吊車一部，並僱用潛水俠三名負責海底工作，工材所參與同仁則負責岸上工作及攝影等。（如附錄四）
- (6) 試片維護：試片架安放後，每月一次檢查試片（水

面及水底)。

(7) 試片收取：浸泡半年後，收取1019碳鋼，Galvanized 1019 碳鋼，304、316 不銹鋼以及5086、6061鋁合金各一組，收取方式為每種試片由飛沫區、浸泡區、潮汐區等，以Column為單位收取。

6.3. 實驗結果

收取回之試片先觀察其外表，並測其因海生物附着所增加之Weight Gain，再依據ASTM G-1上所規定之Specimen Surface Cleaning之方法清除海生物，繼而再測各試片上之Weight Loss。對1019碳鋼試片是以Clarke's Solution (HCl -1 liter, Sb_2O_3 -20g, SnCl_2 -50g, 室溫, up to 25min)，碳鋼表面海生物(如藤壺等)附着甚為牢固，不易以敲擊方式清除，浸在Clarke's solution 內大約 3hrs左右，可將海生物及Corrosion Products同時清除乾淨。

對304、316 Stainless Steel 則用(HNO_3 -100ml, H_2O -900ml, 60°C , 20min)的溶液及條件來清洗，5086、6061鋁合金用 HNO_3 溶液清洗。鍍鋅之試片則用 NH_4OH -150ml, H_2O -850ml 溶液清洗。

1019、304、5086、6061、316等試片均在清洗後測其重量損失，但Galvanized之試片，則主要是在清洗後觀察，是否有用海生物或海水侵蝕而造成之腐蝕跡象，所有Weight-Gain及Weight-Loss與Depth相互關係如附錄五所示。

6.4. 討論

1019碳鋼之 Weight Loss-Depth 之Profile 變化，與一般 Marine Corrosion 方面試驗所得到之結果均能相符(Ref.2)，即是在飛沫區 (Splash Zone)、潮汐區 (Tide Zone) 上方各有一提高腐蝕速率區域，在浸泡區 (Immerstion Zone) 內則無明顯的腐蝕速率變化。

304 、 316 Stainless Steel 表面上均附着甚多之海生物，但清洗後，並無明顯的 Corrosion Weight Loss ，其表面上所顯示出的腐蝕情形，多為Pits，316 遠較304 為佳，在 Splash Zone內之試片，表面上亦無明顯的 Pits生成。

Al 合金在測 Weight Loss 時並無明顯的重量變化，但在表面上有極嚴重的 Pits生成，表面為多孔 (Porous) 之形狀。但是在 Weight Loss 卻無明顯改變，此嚴重的 Corrosion 情形，主要對其強度會造成影響。在 Corrosion-Depth Profile 上有不連續處係因試片遺失，而新補之試片，浸泡尚不滿 6 個月，以致在若干深度上無 Data。

6.5. 結論

以上所得到之結果，是經過半年浸泡所得到之結果，依照 ASTM上 Marine Exposure Test 及一般 Paper 上所得到的結果均是較長時間所得到，常用的 Immersion Period是 0.5 年、1 年、2 年、5 年、10 年、20 年等，0.5 年僅是用作參考，因海水變化 (溫度、塩度) 等均是以年為週期產生變化，所以最好

是以“年”為收取試片單位週期。

所以此項工作之後續研究即是繼續更換試片，收取資料，並應以加速實驗（諸如以較差之環境下，或較大的流速下）等來對照長期浸泡試驗之結果。

7. 參考資料

- (1) H. Unlig, "Corrosion and Corrosion Control", Wiley, New York 1973.
- (2) F. LaQue, "Marine Corrosion", Wiley, New York, 1978.
- (3) R. Griffin, L. Cornwell, r. White, W. Seitz & E. Estes. "Texas A & M University Marine Corrosion Facility, Galveston, TX", No.215, Corrosion/85, Boston MA, U.S.A. March 1985.
- (4) R. Griffin, L. Cornwell, c. Wong & r. White, "Comparison Between electrochemical and Weight change Corrosion Rate Measurements in Seawater", No.223, Corrosion/86, Houston, U.S.A., March 1986.

附錄說明：

附錄一：海水試驗架設計及安置圖

附錄二：試片種類、尺寸及安放位置

附錄三：試片固定座及試片固定詳圖

附錄四：試片架安放記錄照片

Fig.1 : 試片座安裝情形

Fig.2 : 試片架吊放前

Fig.3 : 試片架吊放中

Fig.4 : 潛水俠固定試片架

Fig.5 : 工材所同仁協助岸上工作

Fig.6 : 試片架安放後情形

Fig.7 : 試驗架旁棧橋上所安裝之說明

Fig.8 : 試片浸泡二個月後，顯現出之腐蝕情形

附錄五：Weight Loss-Depth之Profile

Fig.9: 1019 Carbon Steel

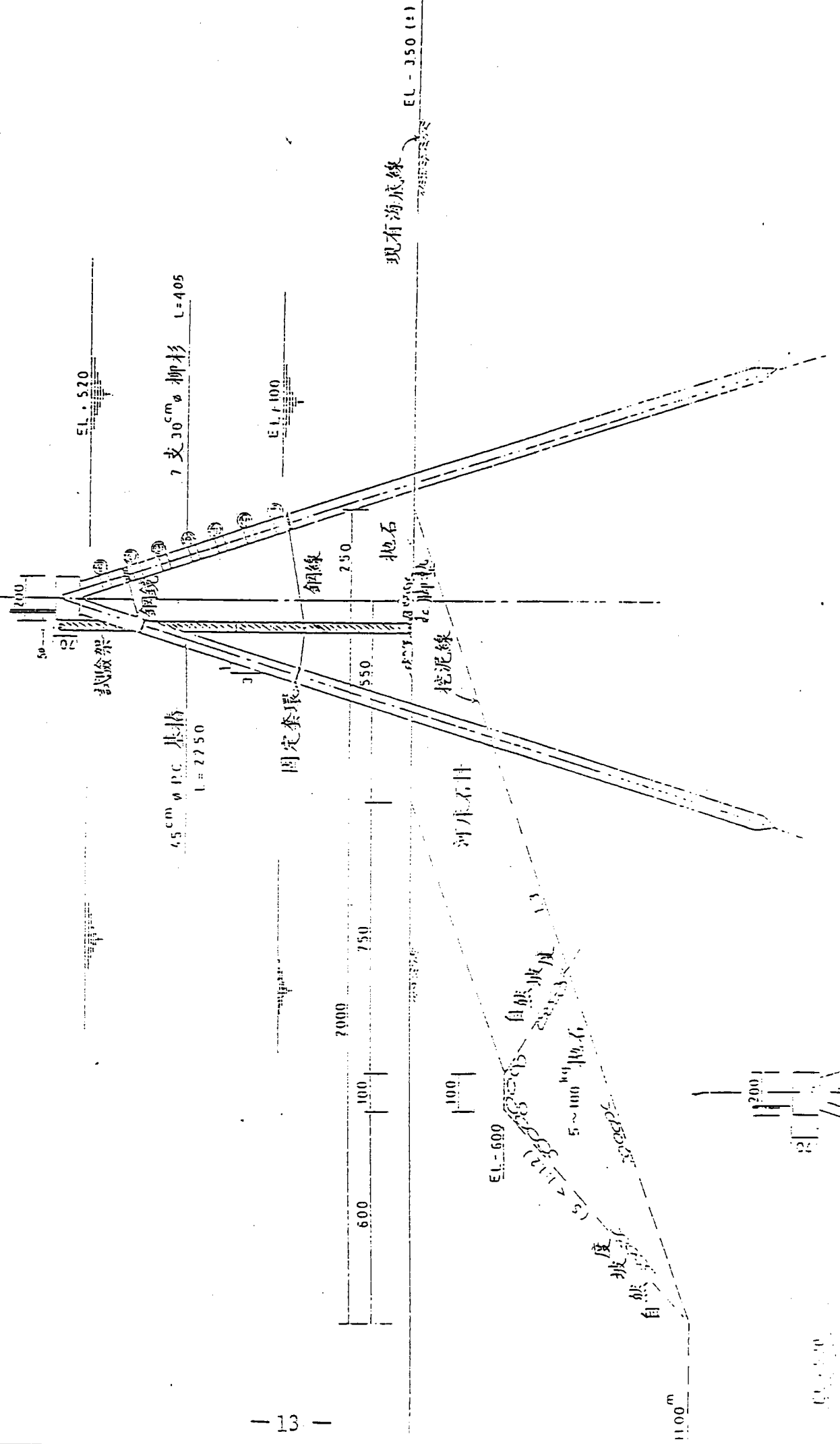
Fig.10: 304 Stainless Steel

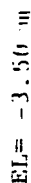
Fig.11: 316 Stainless Steel

Fig.12: 5086 Al-Alloy

Fig.13: 6061 Al-Alloy

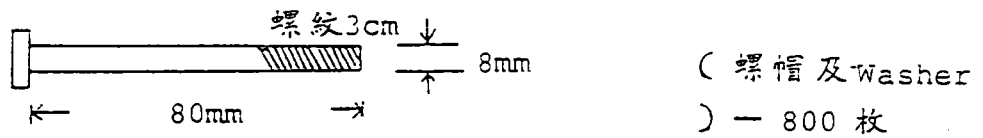
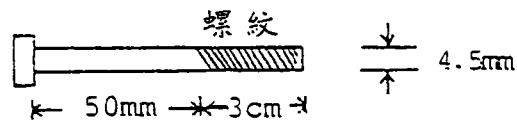
附錄一：海水試驗架設計及安置圖





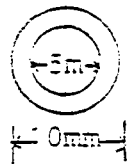
海水浸泡試驗架

1. 試驗架一碳鋼造成，尺寸型狀如附圖一 2 個（上、下半部各二）。
2. 固定試片螺絲—304 不銹鋼（含螺帽及Washer）— 4500 枚。

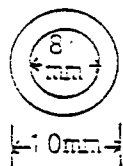


3. 試驗架表面須鍍鋅，並上漆（三道手工刷塗），油漆由工村所提供，並在本所人員指導下上漆。

4. 塑膠墊片



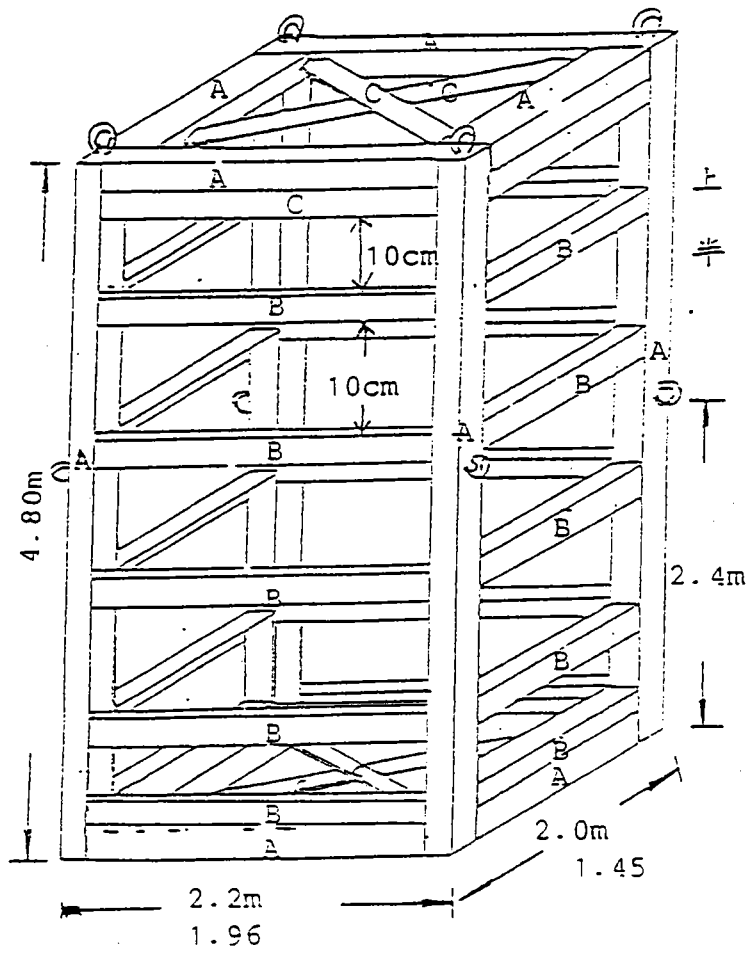
厚 5mm — 4500 片

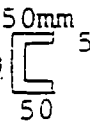


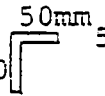
厚 5mm — 800 片

5. 塑膠Washer — 與螺栓 Washer 相同尺寸、數目。

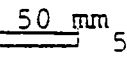
圖 一



A : 槽型鐵 100  一支架

B : 角鐵 50 

一試片安裝用

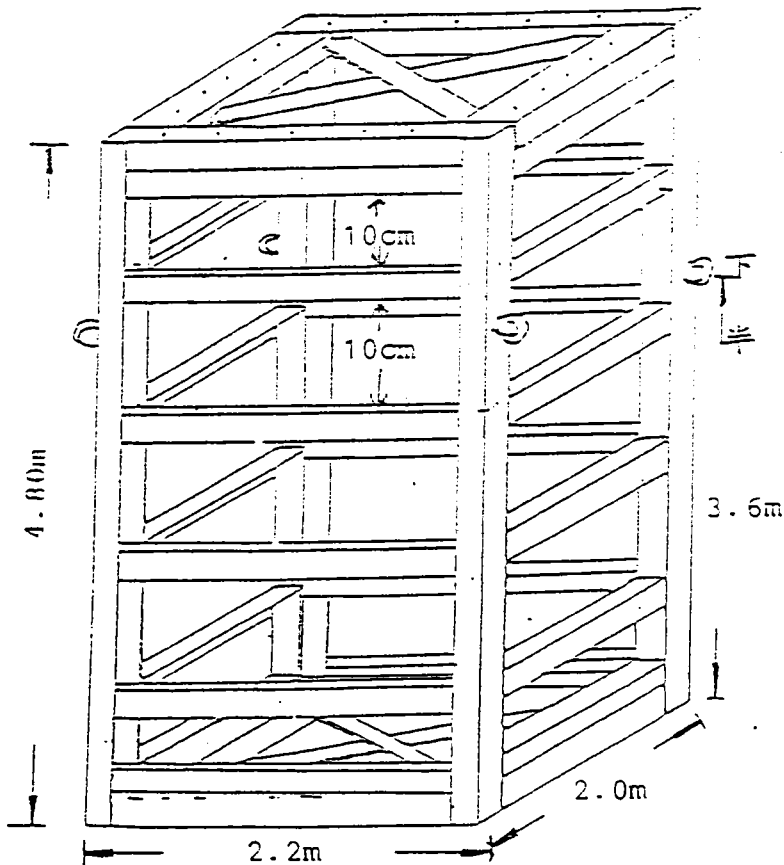
C : 鐵片 

D : 上半部頂端覆蓋 3mm 厚
之止滑鋼條踏墊

* 角鐵上須鑽孔 (圖二)
* 上半部鉚環首螺栓 8 枚
(每枚可吊重 1500Kg 以上)

下半部鉚環首螺栓 4 枚

* 上下半部以螺栓相連接
螺栓直徑 2cm，每邊 5
支，共 20 支。



[illegible]

角鐵中每隔 12cm 鉗一孔（直徑 1cm），上下兩支須間跳鉗孔，如上圖所示。

11

附錄二：試片種類、尺寸及安放位置

試片（單位：公分）

1019（低碳鋼）	500cm × 10cm × 0.4cm	× 2 片	* 參照 附圖	} 表面須噴砂
1019鍍鋅	500 × 10 × 0.4	× 2 片	* 參照 附圖	
1019	25 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
1019	28.0 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
1019鍍鋅	25 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
1019鍍鋅	28.0 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
316 不銹鋼	25 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
	28.0 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
304 不銹鋼	25 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
	28.0 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
6061鋁合金	25 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
	28.0 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
5086鋁合金	25 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
	26.0 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
海軍黃銅(70/29)	25 × 22.0 × 0.3	× 40 片		
	28.0 × 22.0 × 0.3 (22.0-22.3)	× 40 片		

海水浸泡試驗 (IMMERSION TEST)

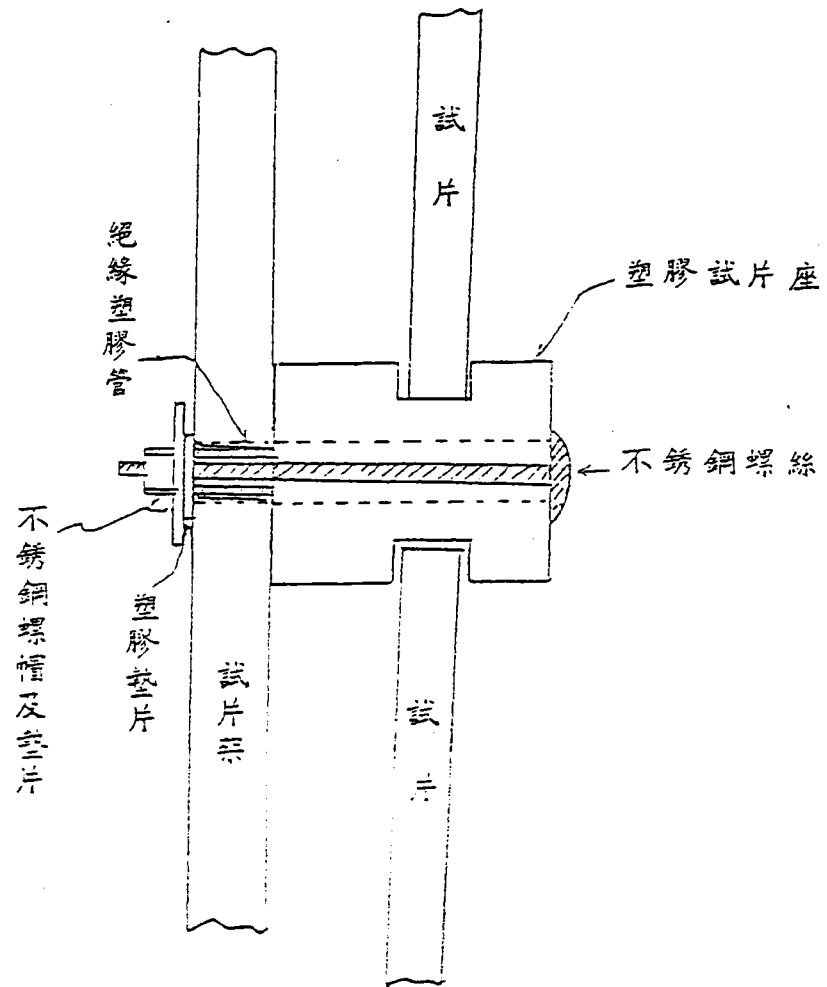
1. 1019 碳鋼	(280 × 220 × 3mm)	62 片
2. 連續式 1019 碳鋼	(3000 × 110 × 3mm)	6 片
3. Galvanized 1019 碳鋼		62 片
4. 連續式 Galvanized 1019 碳鋼		6 片
5. 304 stainless Steel		62 片
6. 316 Stainless Steel		62 片
7. 5086 Aluminum		62 片
8. 6061 Aluminum		62 片
* 9. 60/30 黃銅		62 片
** 10. Sea Cure Stainless Steel		16 片
** 11. 鋁溶射 Coating 鐵片		24 片
** 12. 鋅溶射 Coating 鐵片		24 片

* 尚未安裝

** 代裝試片

L1	K1	J1	I1	H1	G1	F1	E1	D1	C1	B1	A1
5061	SC	5096	304	GAV.	316	1019	reg	304	GAV.	316	1019
L31	K31	J31	I31	H31	G31	F31					

附錄三



試片固定詳圖

附錄四：
試片架安放
記錄

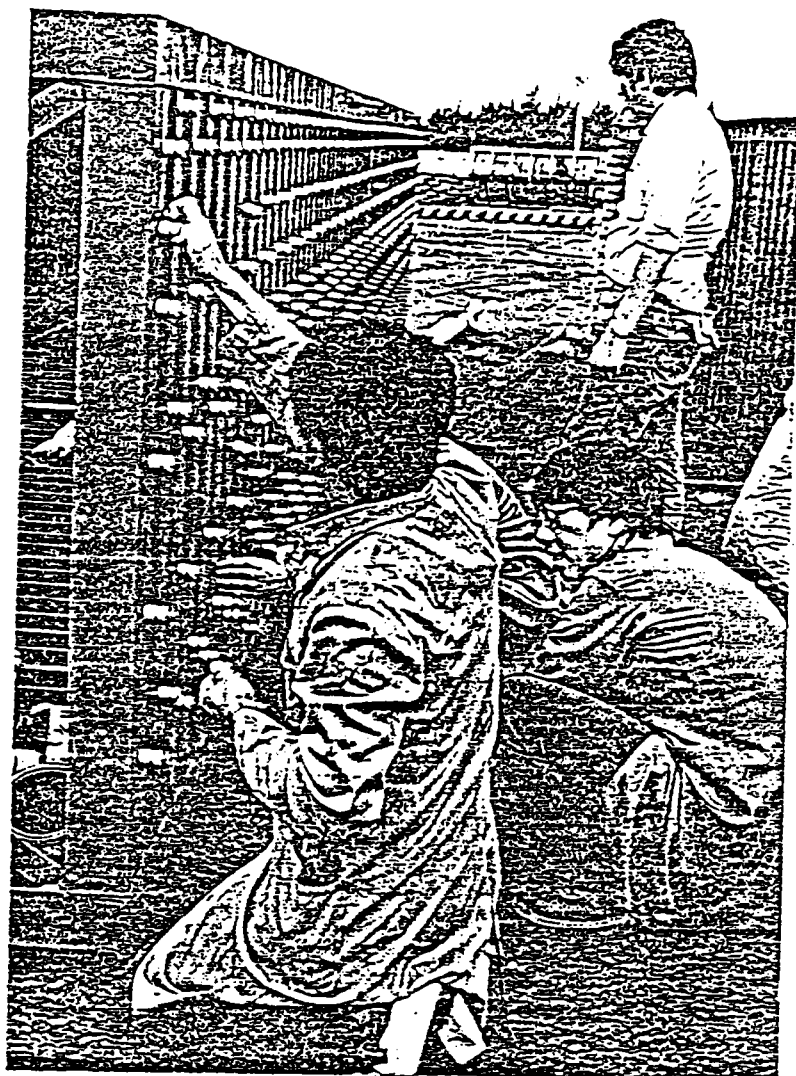


Fig.1
試片座安裝
情形

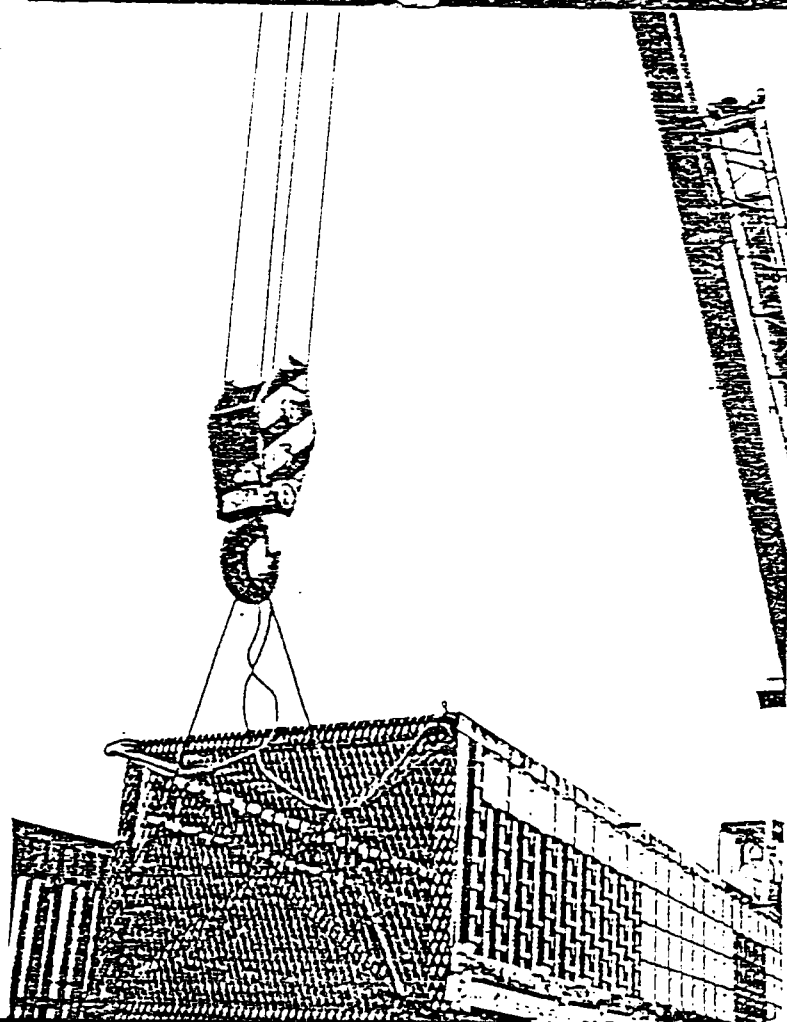


Fig.2
試片架吊放
前

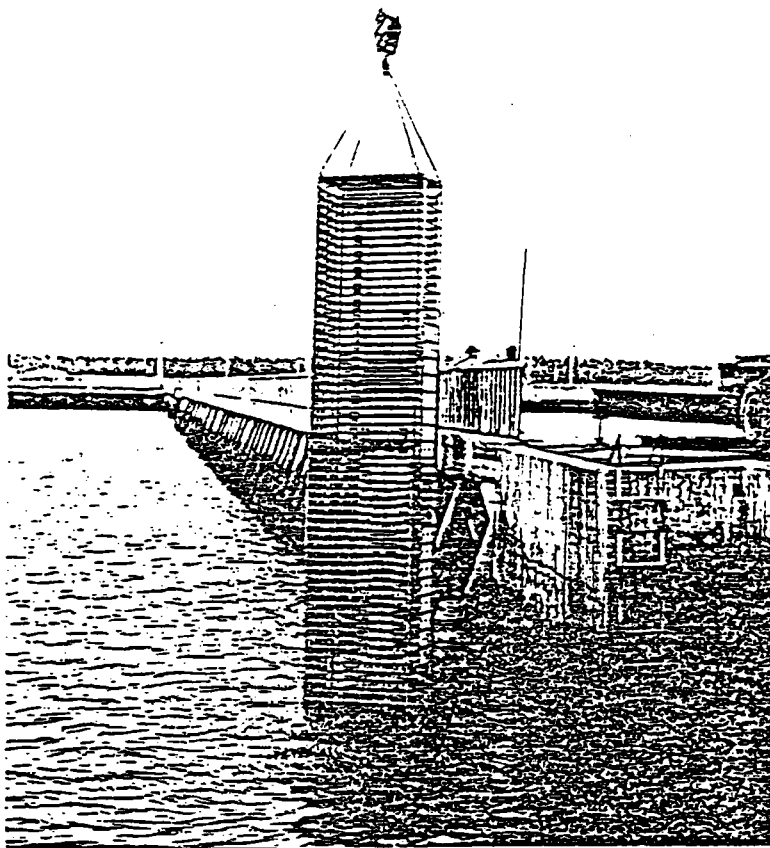


Fig. 3

試片架吊放中



Fig. 4

潛水俠固定試片架

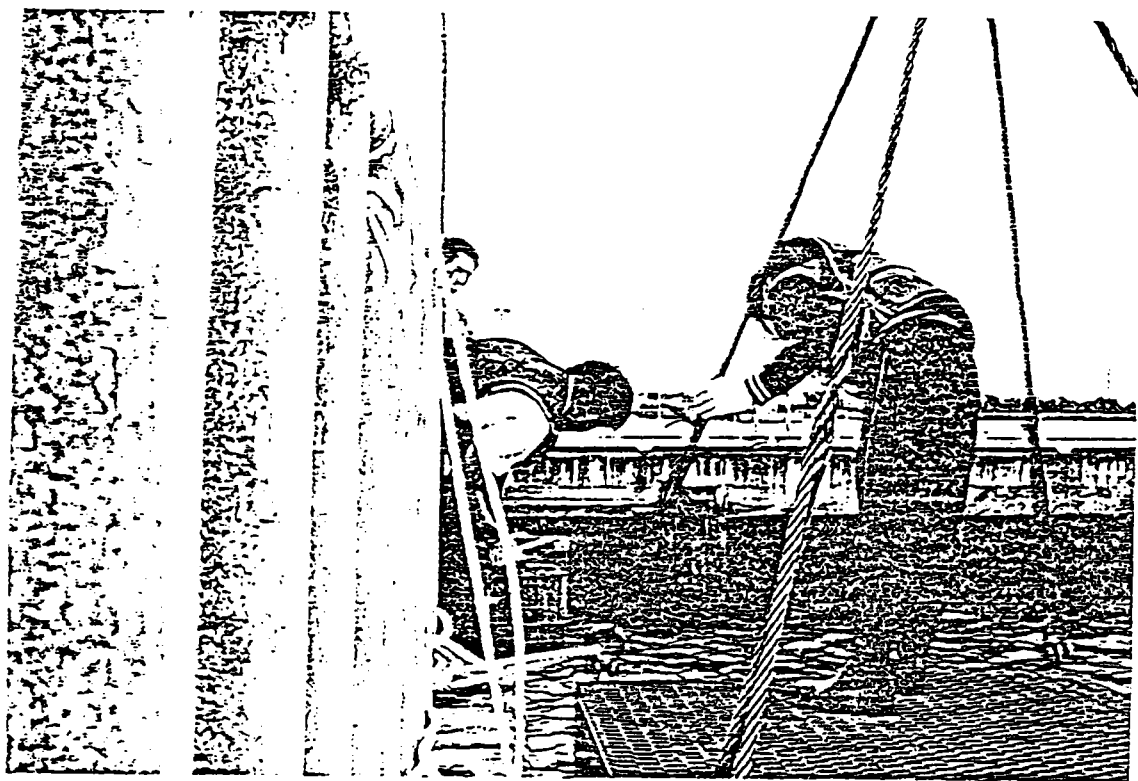


Fig.5 工材所同仁協助岸上工作

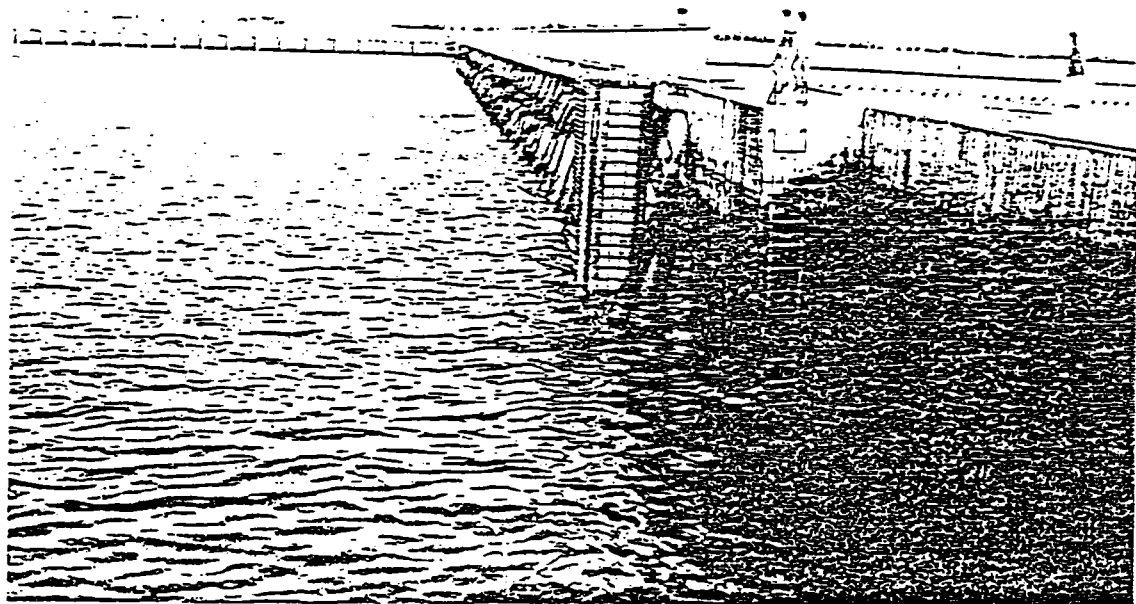


Fig.6 試片架安放後情形



Fig.7 試片架邊上棧橋上所安裝之說明

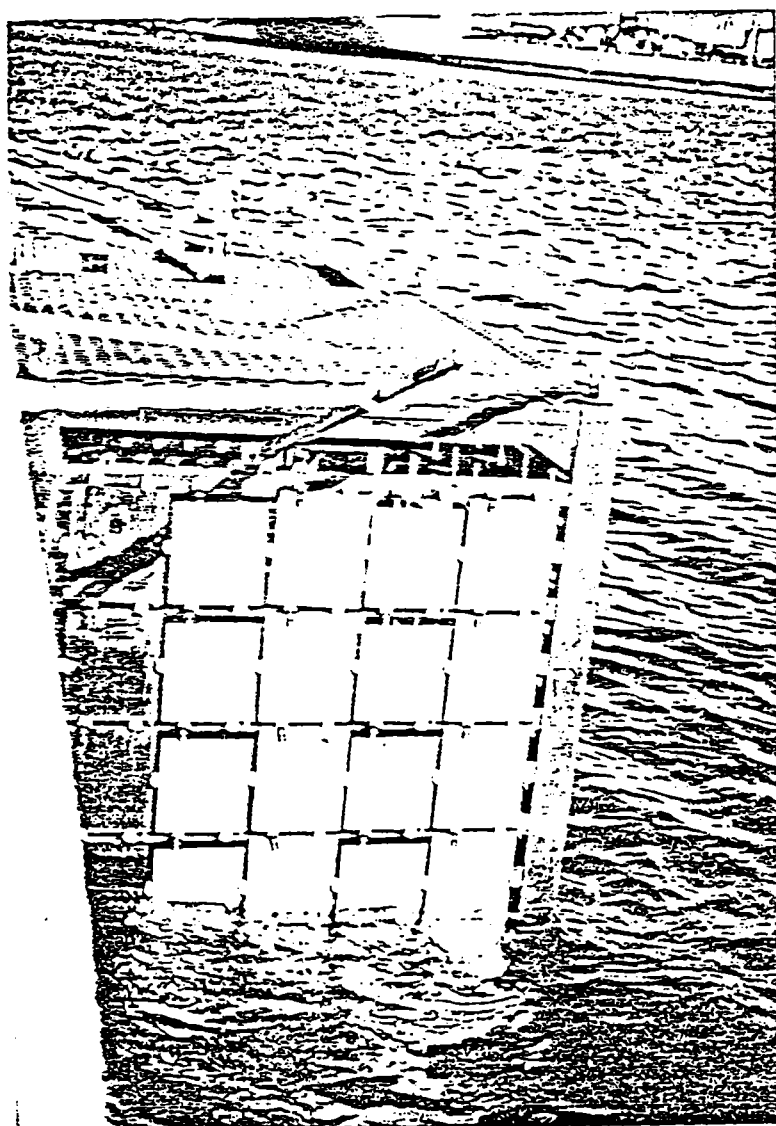


Fig.8

試片浸泡二月後
 即顯現出不同之
 腐蝕情形



1019 6 Months

Fig. 9

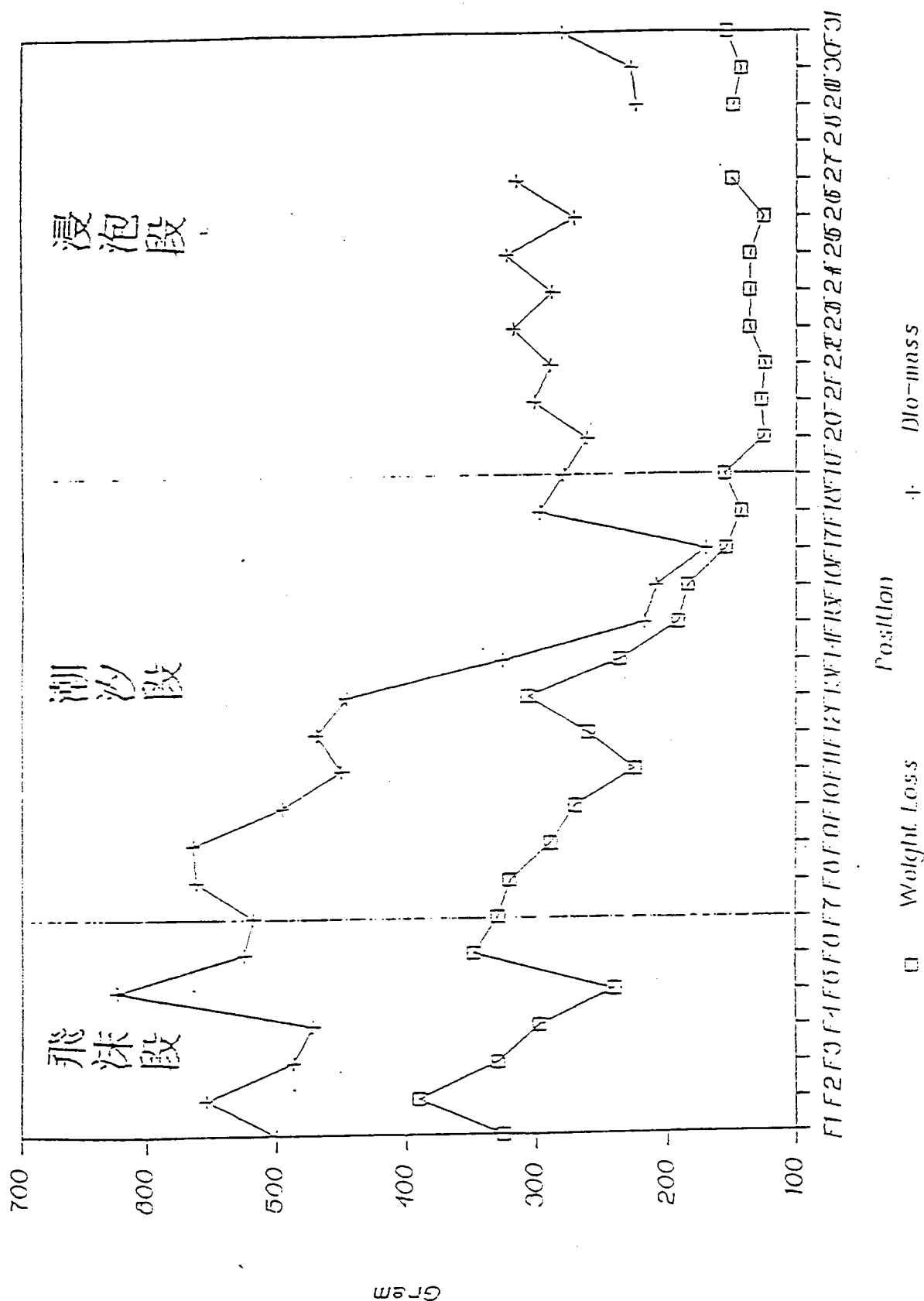




Fig. 10 304 6 Months

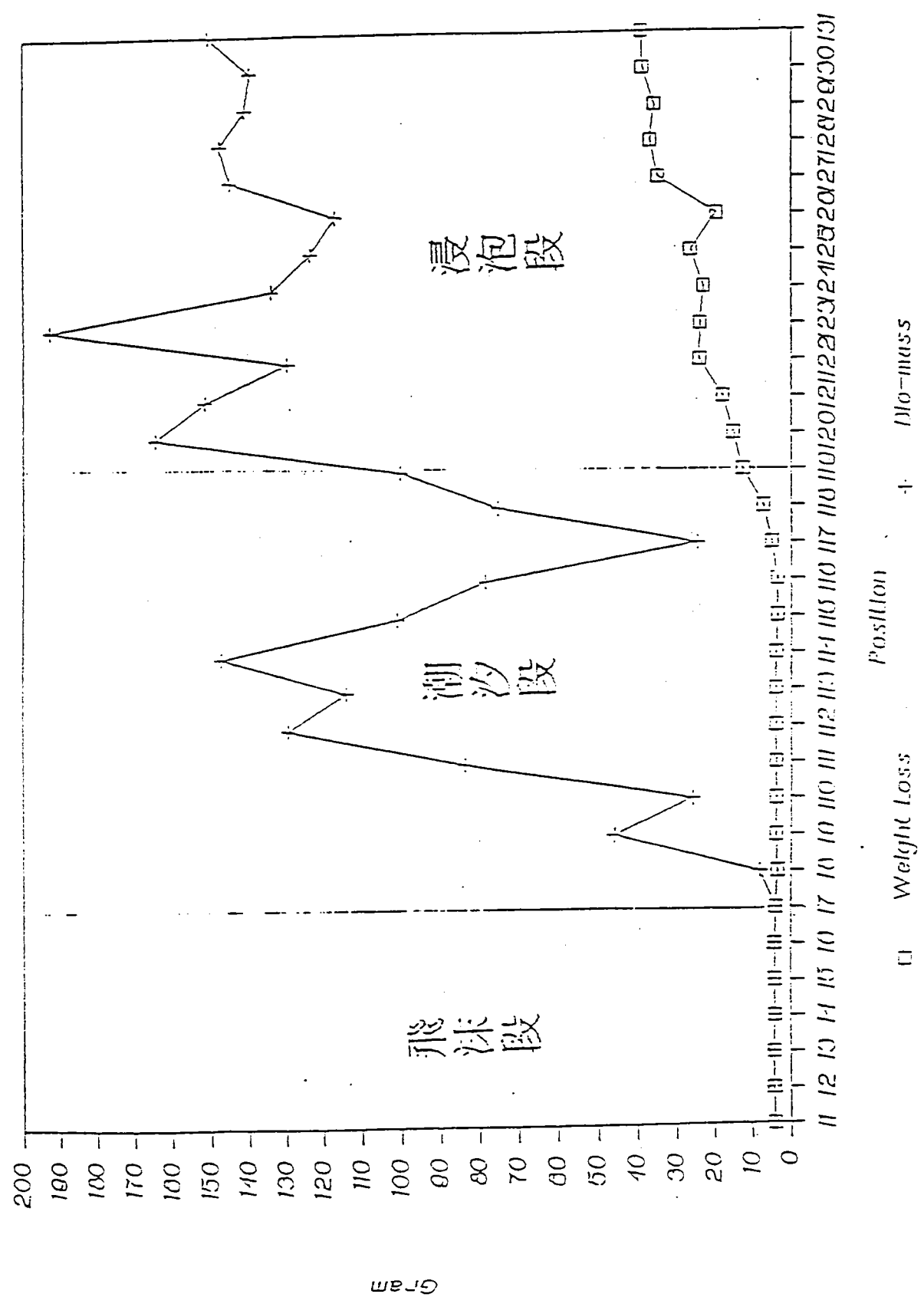
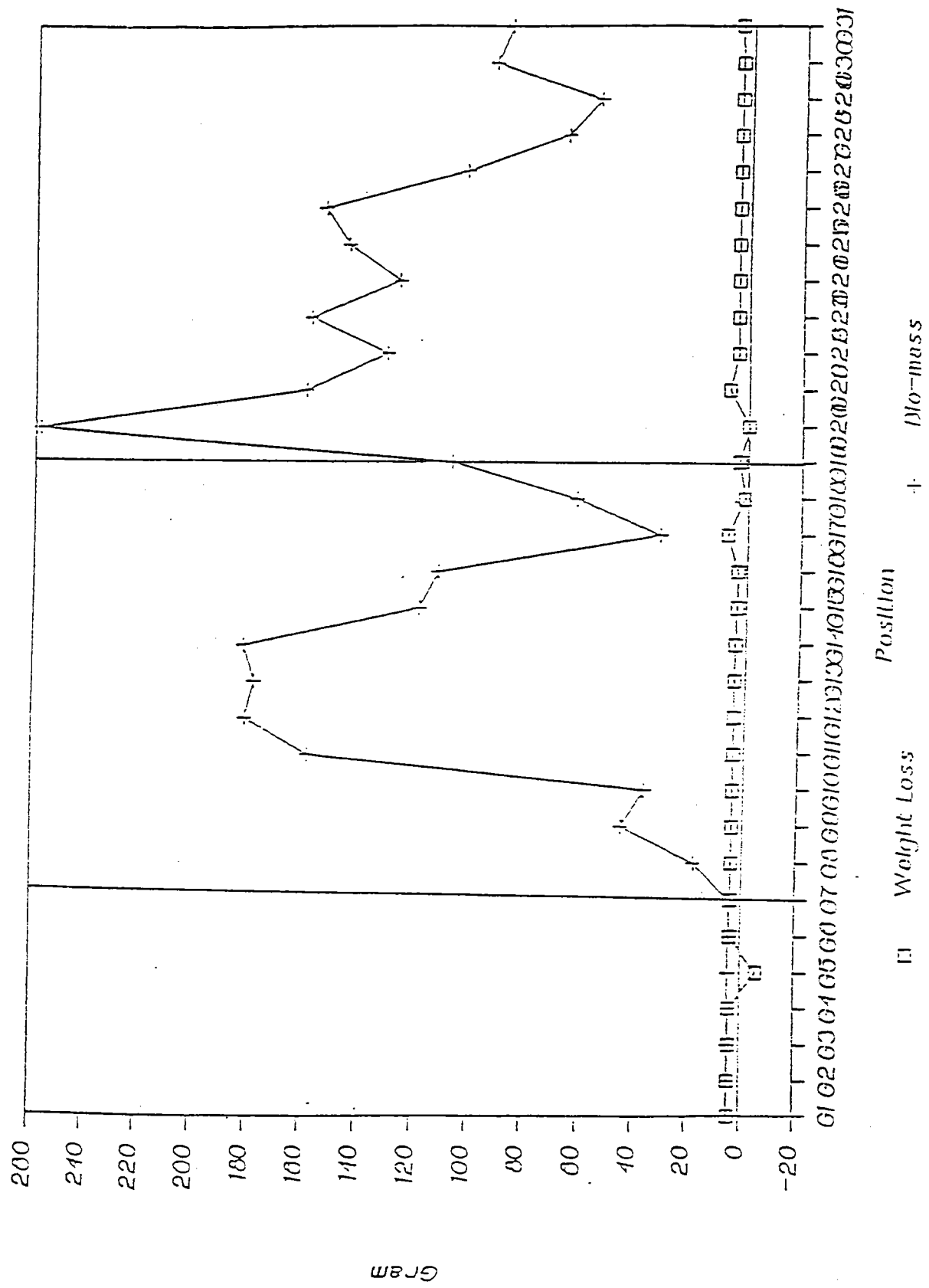




Fig. 11

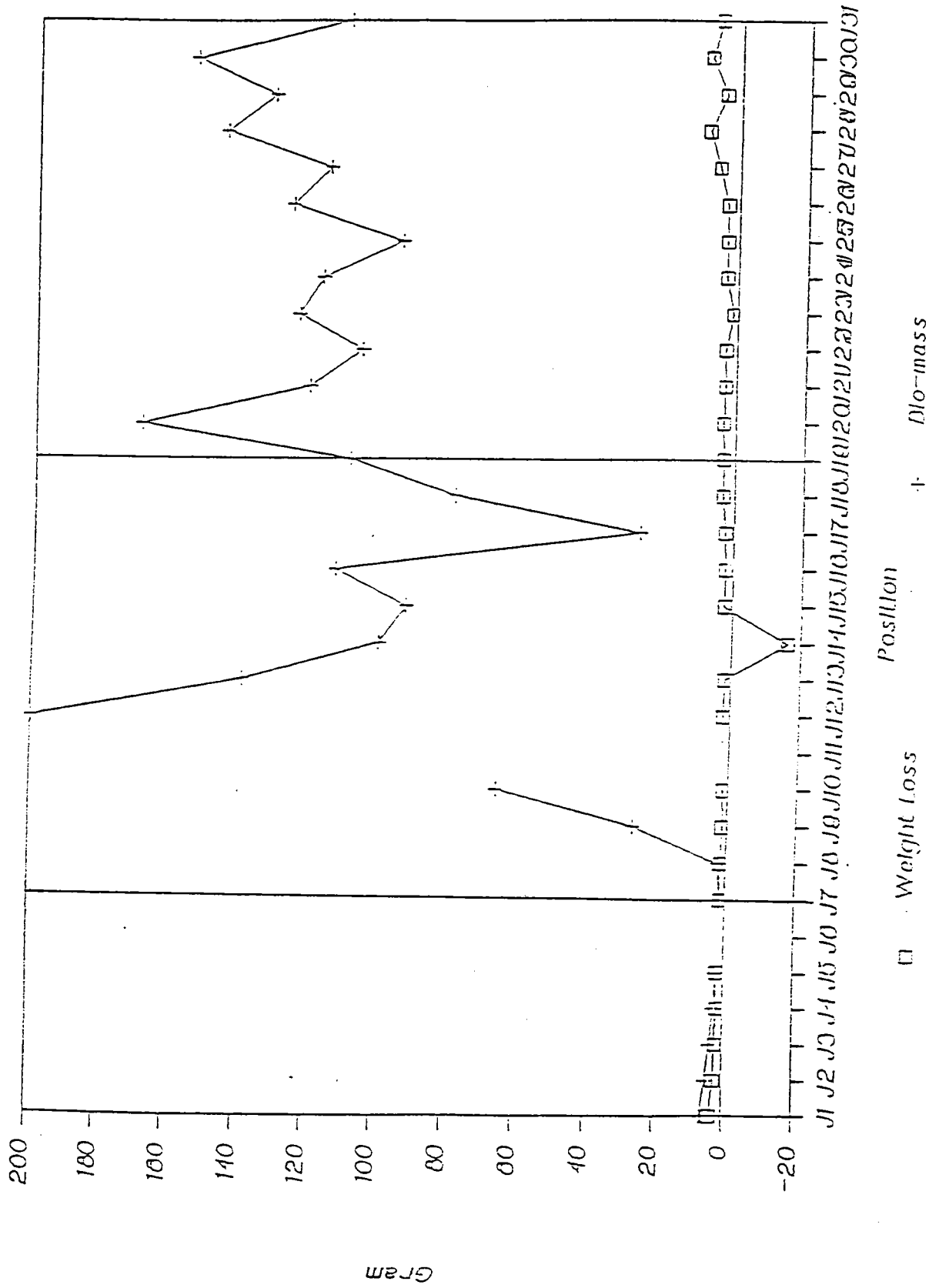




6 Months

5086

Fig. 12

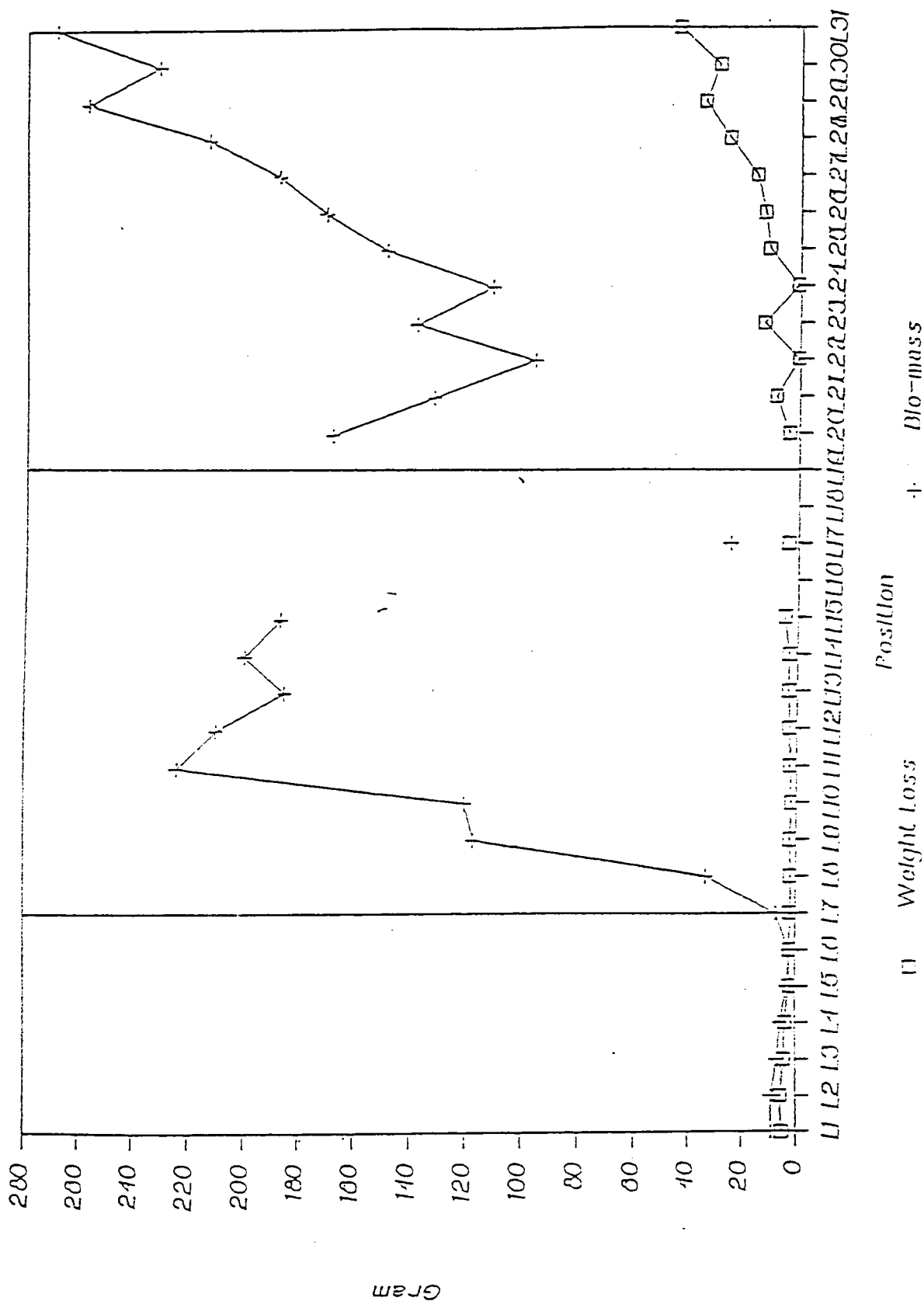




6 Months

6061

Fig. 13



附錄二

台灣海域之腐蝕特性防蝕設計及材料之選用與開發研究年度報告(二)

1. 前言:

本研究工作為一合作研究計畫，由本所與臺灣技術研究所及中鋼公司合作，在台中港內做為期五年的材料腐蝕等性研究。本所經費由經濟部專案支持，77年度為此研究計畫之第二年。

2. 目標:

工作長程目標在了解台灣海域常用材料腐蝕等性以及因應對策，制定材料防蝕手冊。

本年度執行目標有三：

- A. 繼續按時追蹤浸泡試驗。
- B. 分析浸泡一年期之碳鋼及鋁合金之腐蝕速率。
- C. 規劃非循環式海水試驗室。

3. 結果與結論:

- A. 平均每月一次至台中港偵測海水水質，PH 值在 7.0-9.0 之間。海水之 pH 值正常應在 8.1-8.4 之間，可能由海水污染所造成。

- B. 1019 Carbon Steel & 6061 Aluminum 經浸泡一年後之腐蝕速率，碳鋼在平均海水面下之腐蝕速率約為 0.45 mmpy。此數值遠超過一般國外的數據，或是一般用於陰極防蝕設計標準。台中港內所以有較高的腐蝕速率，可能因為海水受污染也可能因海生物附著情況不同所造成，若日後持續所測得之腐蝕速率均超過一般設計標準，則設計標準須修正，否則結構物無法達到預期的防蝕效果。

- C. 實驗室規劃所有引水及配電工程均已在六月底前完成發包。

4. 執行及建議措施:

- A. 目前水質偵測方式為每月一次，而所測得數據相差甚大，不易用於說明其對腐蝕速率的影響，在非循環式海水試驗室開始使

用後，可用記錄器連續追蹤水質，如此方有參考價值。

- B. 目前台中港浸泡試驗，係針對一般裸材試片而作，試片收取，分析均已駕輕就熟，日後可用在對實際結構物（如基隆港）之腐蝕調查或防蝕評估。
- C. 完成地下埋管工程及配線工程，預計78年第一季可完成引水工程。

5. 專利：無相關專利。

6. 環境影響：非循環式海水試驗室須待港研所海水蓄水池完成方能繼續進行。

7. 其他參與人員：張英傑，高志勇，林見晴

8. 研究內容

8.1 理論背景與研究範圍

海洋環境材料腐蝕研究，以浸泡試驗耗時最久但也最為可靠，於台中港試驗架上所安裝之試片均為一般海邊環境所常用的材料，如碳鋼常用於鋼版格，鋁合金常用於船殼等設備。由浸泡試驗所得到之金屬材料腐蝕速率可用於評估一般之防蝕設計是否恰當，也可了解一般材料於海洋環境下之使用壽命。

8.2 實驗內容

8.2.1 方法

- A. 以水質分析儀偵測及追蹤海水水質。
- B. 海水浸泡試驗中，將海域中常用的材料如 Carbon Steel, Stainless Steel Aluminum Alloy, Cu/Ni, Brass等浸於海中，於固定周期後取出，依照 ASTM G-1的方法清除試片表面之海生物，以及 Corrosion Products然後再秤重。測各試片之 Weight Loss 以及 Corrosion Rate。
- C. 配合港灣技術研究所之海水蓄水池工程及撥借之實驗室，並由工務室協助設計引水及配電工程。

8.2.2 材料

海水浸泡試驗中，所使用的試片有 1019 Carbon Steel, 304 Stainless Steel, 316 Stainless Steel, 5086 Aluminum, 6061 Aluminum 以及 Cu/Ni, Brass, 鍍鋅碳鋼片等。

8.2.3 設備

浸泡試驗架，水質分析儀(可量測 pH, 溫度, 導電度, 含氧量).
一般人員潛水器材。

8.3 實驗結果

A. 水質之 pH 值測出在 7.0 - 9.0 之間。

B. 1019 Carbon Steel & 6061 Aluminum 經浸泡一年之腐蝕速率如(附件一)所示，碳鋼在平均海水面下之腐蝕速率約為 0.45 mmpy。

C. 實驗室規劃示意圖如(附件二)，所有引水及配電工程均已在六月底前完成發包。

8.4 討論

A. 海水之 pH 值正常應在 8.1-8.4 之間(附件三)其中附件三內台中港內之數據係由港灣技術研究所提供，在本年度內所測得台中港內之 pH 值，最低及最高在 7.0-9.0 之間。但此測得數值並非連續式記錄所測得，而是分別在不同的兩個月內測得，所以無法以此來判定此為台中港內海水之常態現象或僅是偶發現象，若為前者則可能是因為海水受港內排水或河川污染所造成，若為後者則有可能因為船舶以海水清洗船艙或其他因素造成。兩者均可能對試片腐蝕速率造成影響。

B. 1019 碳鋼腐蝕速率在一年及半年浸泡結果所得的數據如(附件四)所示，一年試片為例，#17 號試片，半年所得的腐蝕速率約為 0.58 mmpy，而一年期試片的腐蝕速率約為 0.45 mmpy，試片在半年有較高的腐蝕速率，但逐漸趨向於穩定。但此數值仍遠超過一般國外的數據，或是一般用於陰極防蝕

設計的標準(附件五)，依照 ASTM G-1 方法清洗試片，其影響結果如(附件六)所示，不致造成太大的重量損失。台中港內所以有較高的腐蝕速率，可能係因為海水受污染也可能因海生物附著情況不同所造成，若日後持續所測得之腐蝕速率均超過一般設計標準(0.2 mmpy)，則此設計標準須要如此修正，否則結構物無法達到預期的防蝕效果。

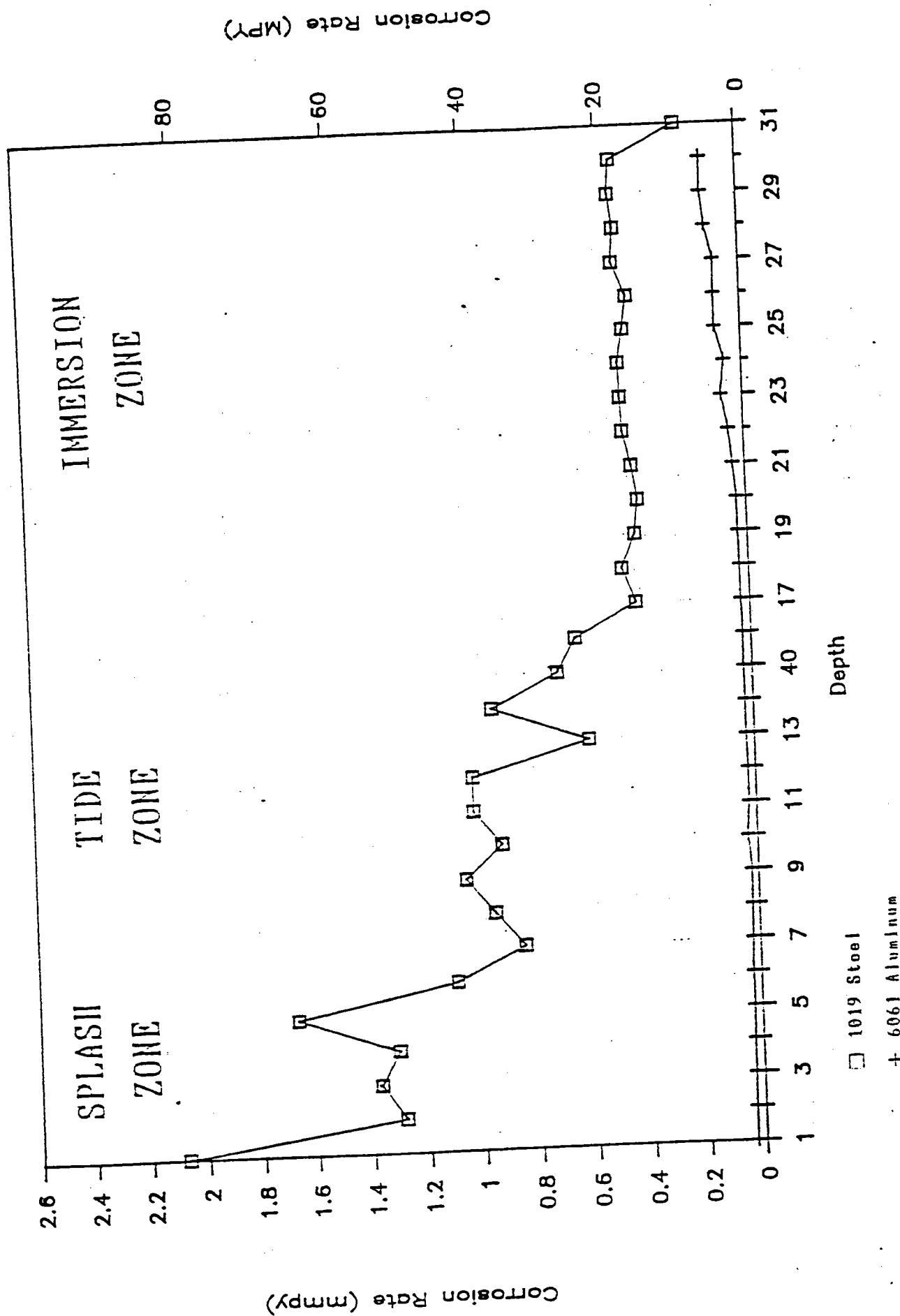
C. 非循環式海水實驗室須配合港研所海水蓄水池工程，預計在 78 年度第一季內可以開始使用。

8.5 結論：

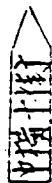
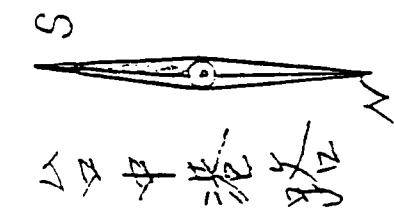
目前在台中港內所測得之碳鋼腐蝕速率偏高，其所以偏高的原因值得探討，水質的因素應是主要原因之一，但以目前水質測量方式無法連續式在記錄追蹤，待非循環式水實驗室完工後，當可做到此點，如此可以了解水質是否為影響因子，另外就是此數據僅為一年期之 Data，所以腐蝕速率有可能偏高，待 78 年度(兩年期)之 Data 取得後再相互比較，視其腐蝕速率是否降低，若仍維持此高腐蝕速率，則一般所用的防蝕設計標準須加以調整。

後續工作 -- 除了追蹤水質變化外，開始對一般防蝕方法做評估，以做為制定防蝕手冊的基礎。

腐蝕速率 - 深度 (1 yr Exposure)



材料地理位置



港湾技術研究所

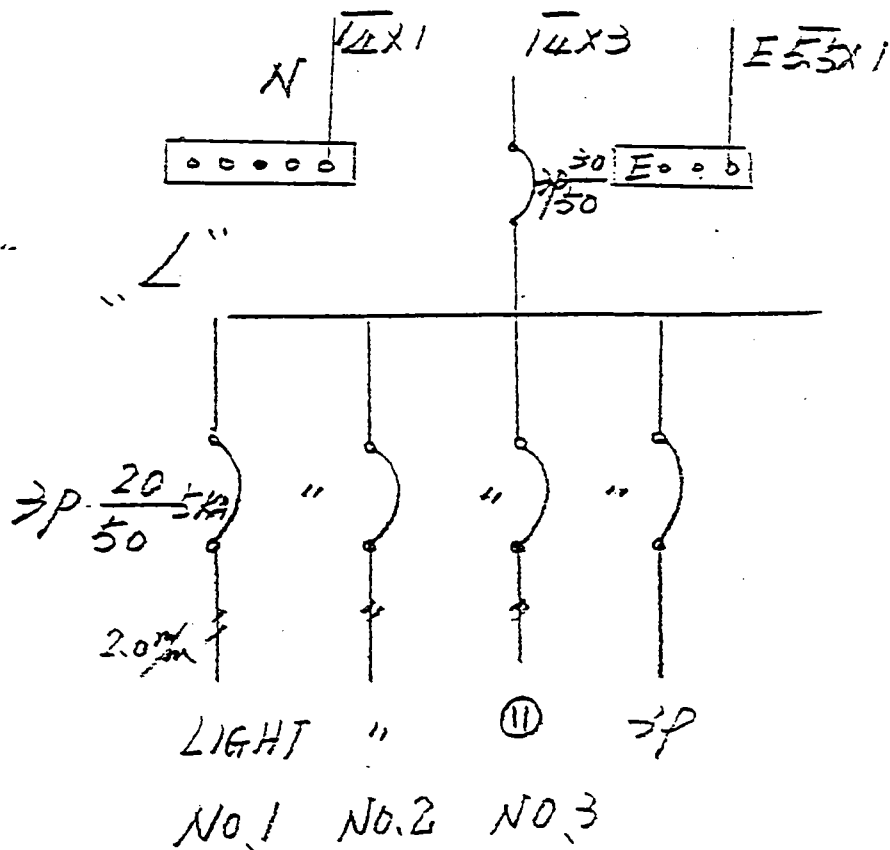
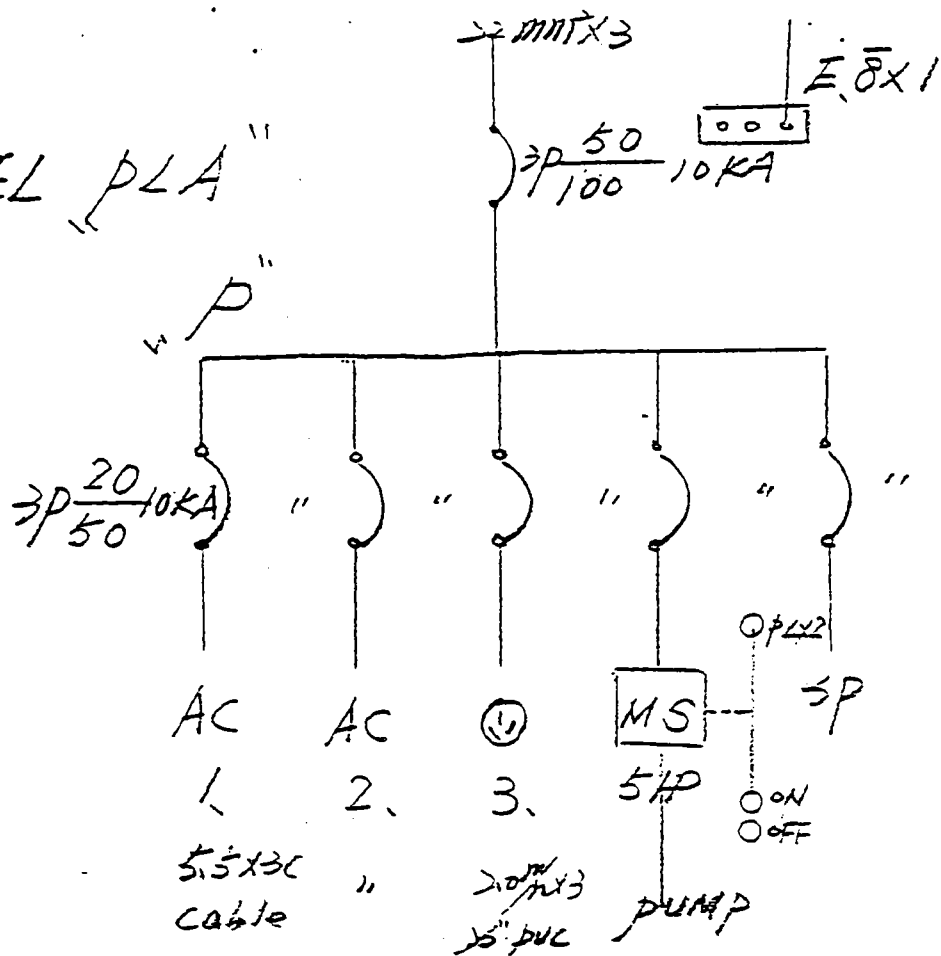
警備隊

第一試驗棚

材料試驗場

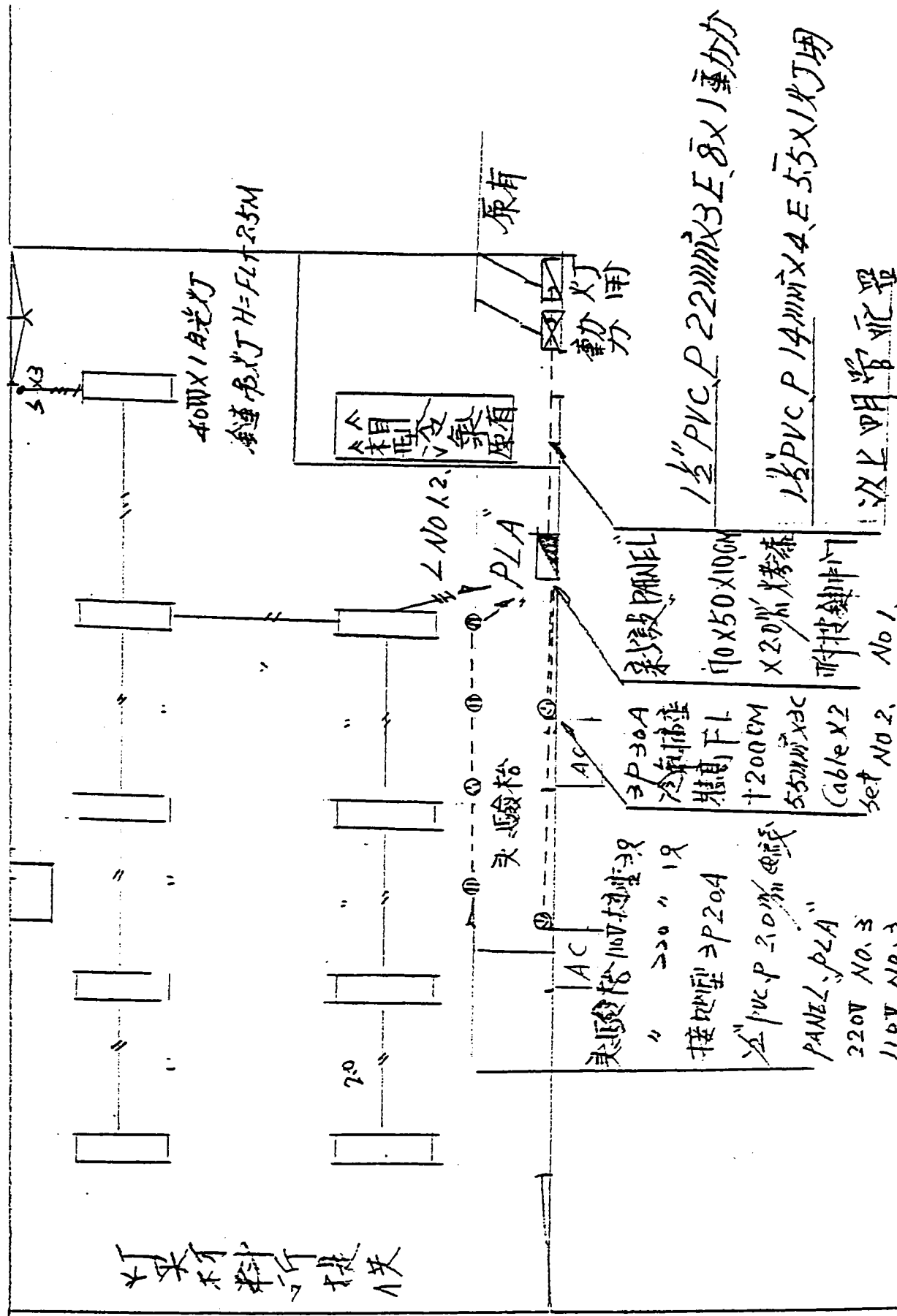
水池

PANEL PLA



配電系統圖

灯架材料提供



附电路图 No. scale

道路

第一試驗棚

美觀室

原有配電盤

→ $\phi 220V$ &

→ $\phi 4W 110/208V$

各1

港水池單程
約100M

PUMP

④ ④

道路

水

池

3" PVC X 2
埋於地中

1" PVC X 1
5.5mm² X 3
E35 X 1
埋於地中

港池技術研究設施

PUMP

海水池預定地

外水外電配置示意圖

至外海進水管
& 排水管
※ 港水池預定地

至屋外排水

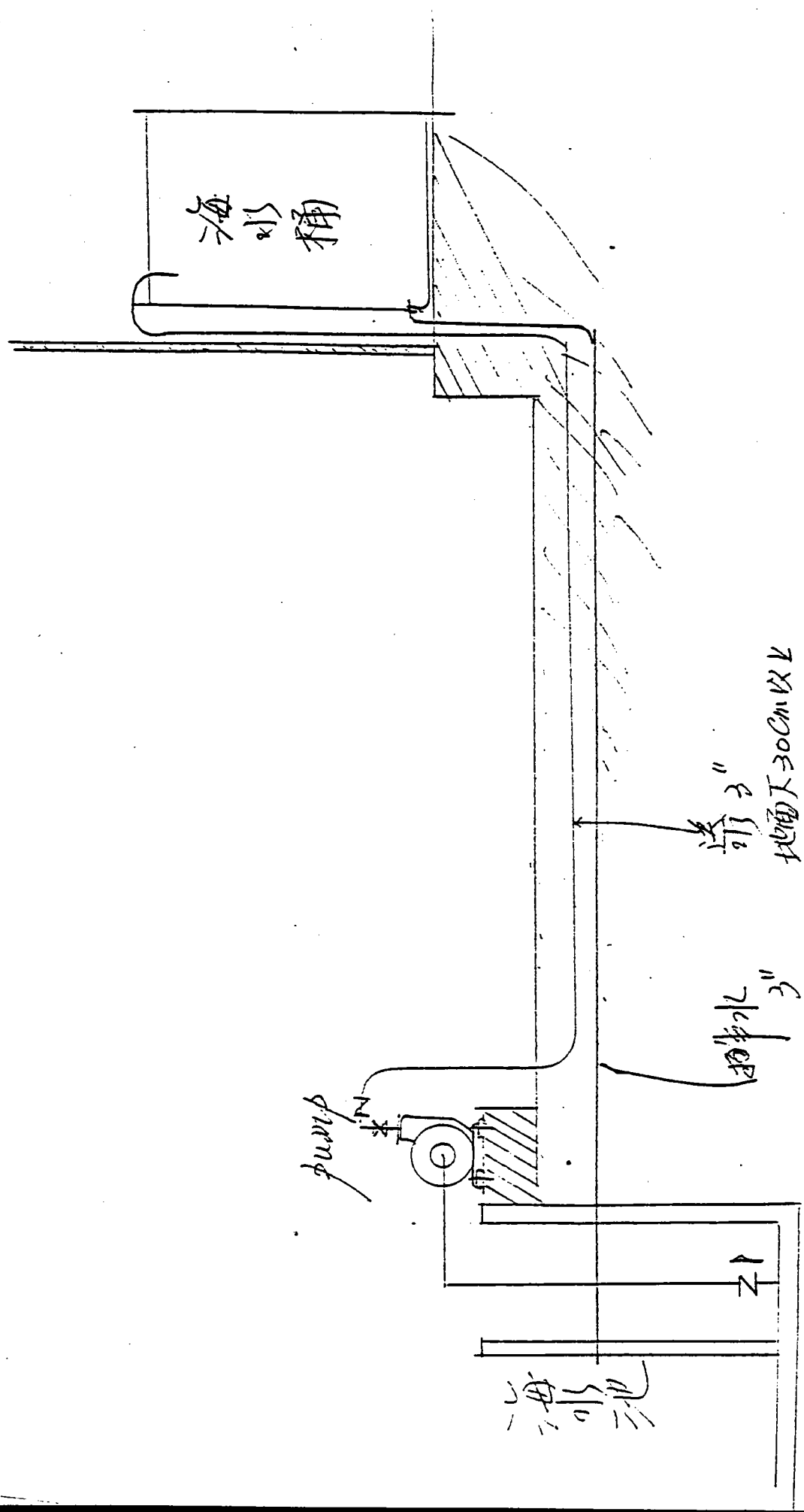
1" PVC 电至 LA PANEL 浴天花板



通水槽

水槽 浴盆 1/2" 龙头 x 3 set
排水 1/2" PVC x 3 set
水槽 x 3 set

1/2" PVC 浴盆配置

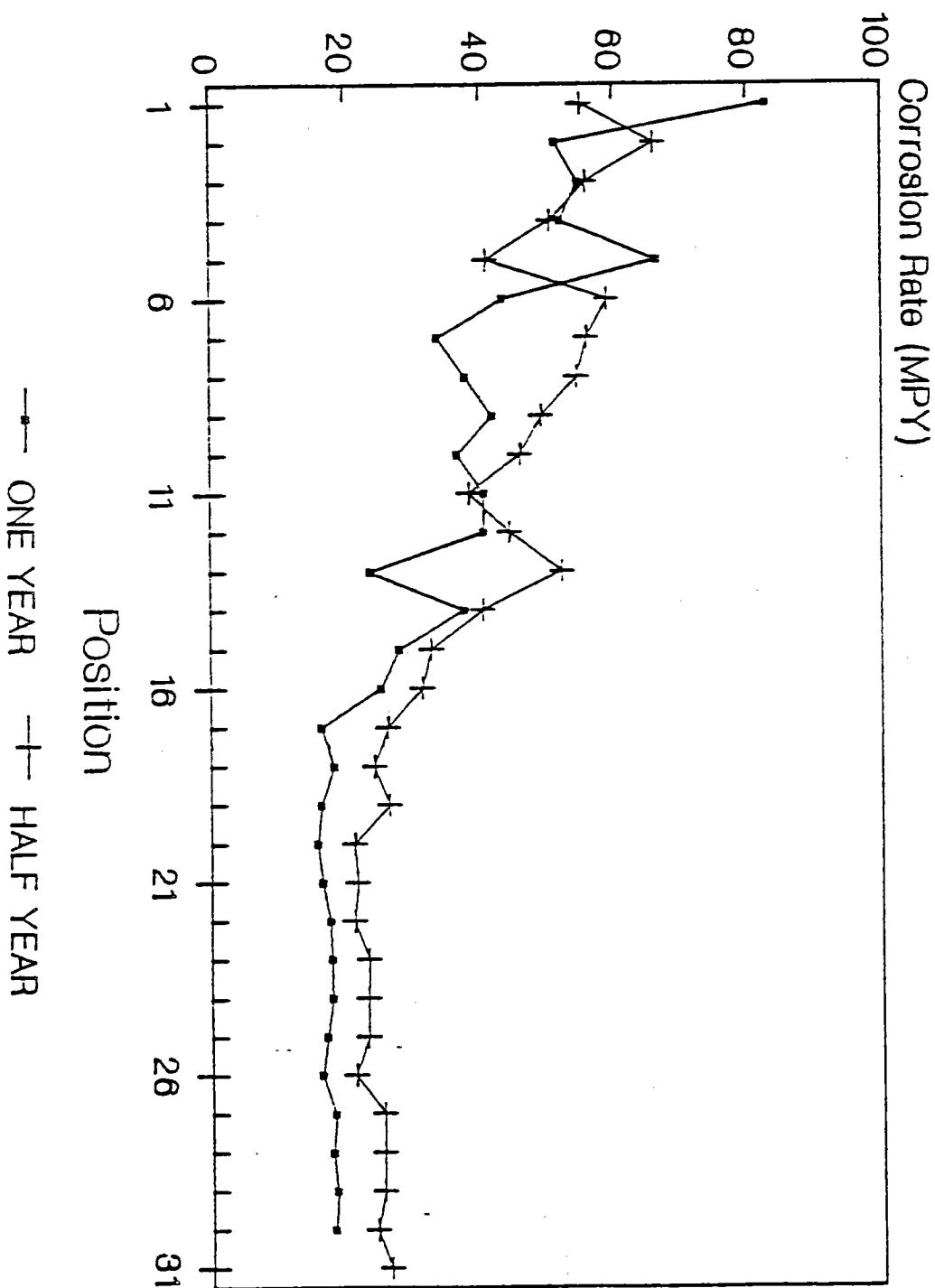


地下配管示意图

各地水質比較

	溫度(°C)	Cl ⁻ (ppm)	溶氧(ppm)	PH
台中港	16.1	16148	6.2	8.4
墨西哥灣	23.0	15241	8.97	8.1
Harbor Island	16.7	19380	9.50	8.15

The Corrosion Rate in TAI-CHUNG Port

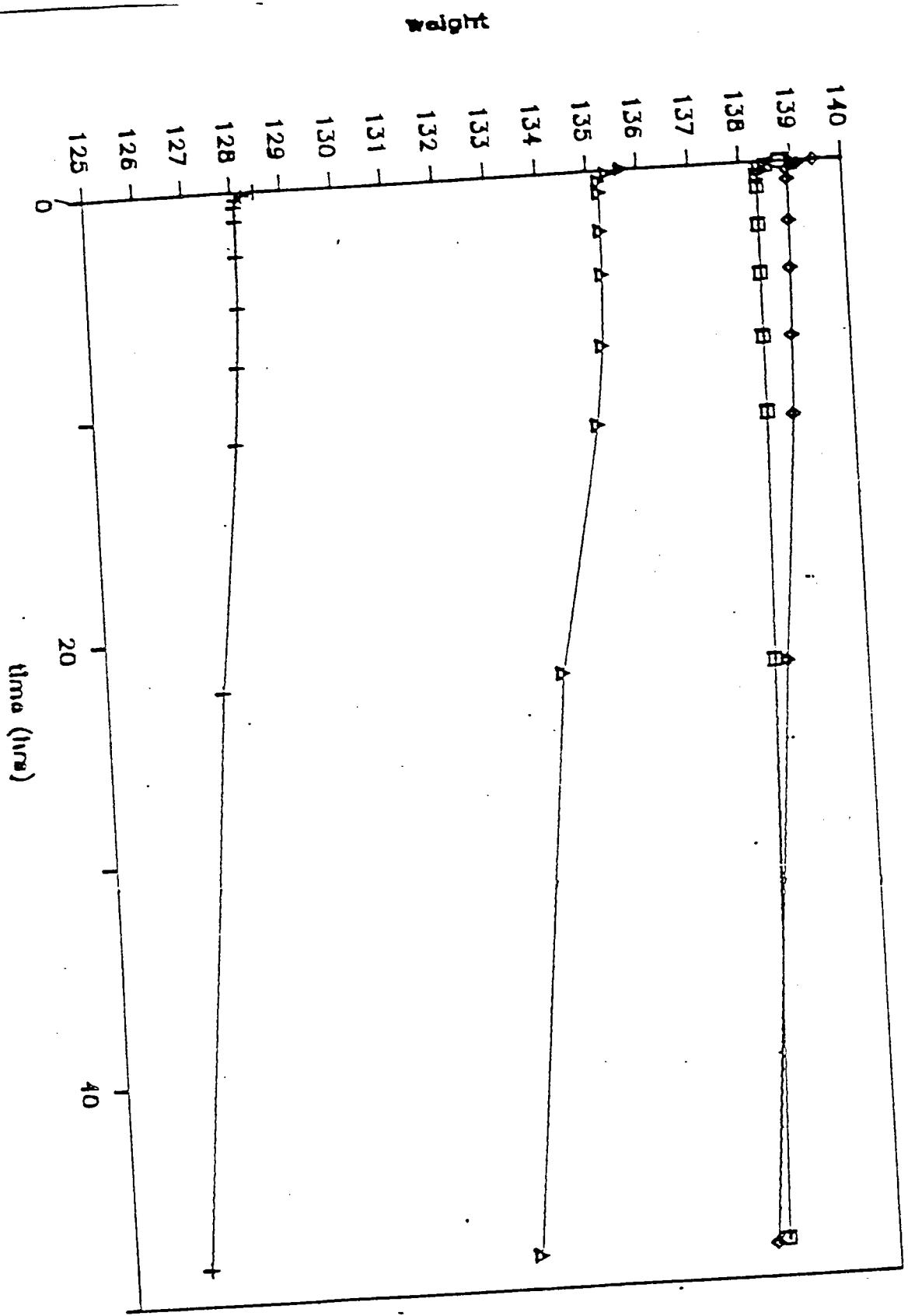


各港腐蝕速率及防蝕設計標準比較

地 點	深 度	試驗期間 (年)	腐蝕速率 (mmpy)	設計標準 (mmpy)
日本大阪港	IWL-海底泥面	5-20	0.05-0.2	0.2
日本豐川港	LWL 以下	5-20	0.05	---
日本函館港	海 中	21	0.06	---
美國Kure Beach	MWL 線	0.5	0.11	---
美國Iarbor Island	海 中	3.3	0.05	---
Panama Canal	海 中	16	0.07	---
墨西哥灣	海 中	0.5	0.15	---
台中港	海 中	0.5	0.58	---
台中港	海 中	1	0.45	---

* 台灣一般設計標準 0.12-0.2 mmpy

1019 steel



低合金鋼的海水腐蝕

魏豐義* · 錢淑翠**

摘 要

近年來，隨著海岸工程技術的進展，使用在海洋環境的鋼材也隨著增加。本文即在敘述不同合金元素添加在鋼材中，對其在海洋環境飛沫區、浸入海水區和熱海水的腐蝕、磨損和應力腐蝕的效應。

I · 前 言

近年來，開發海洋產業、礦物、水產資源和有效利用空間急速的發展，而在海洋開發中所使用之各種材料，以鋼鐵的價格低、強度高和易於加工等特點，因而成為主要之使用材料。鋼鐵被使用在海洋環境已有悠久的歷史，從木材的使用開始到混凝土的利用，從而到鋼鐵的使用，就因為它具有上述的特性，然而鋼鐵也有它的缺點存在，其中之一就是腐蝕的現象，因而年年招致莫大的損失，同時自然環境的因子十分複雜，在許多重大問題中像這樣的原因仍很難掌握。對鐵的防蝕而言，像這樣的腐蝕，原因為何，有無其他方法能在其未發生之前防止，於此不必再加說明。因塗裝防蝕法、電鍍、內襯法、表面熔射處理法和電氣防蝕，在古代環境處理上即有基礎，而今日乃將其應用之技術進行擴大的研究。鋼鐵自身的抗蝕性增強是為防蝕的優先手段，不銹鋼和耐蝕性鋼即為一例。以耐蝕性鋼而言，1910年代，在歐美即發現合金鋼在大氣中，較一般碳鋼抗蝕性為優，因而進行許多此方面的研究；1930年代美國發展出耐蝕性鋼，接著最近在日本也開發出許多成份不同之耐蝕性鋼。

有關鋼在海水中腐蝕之研究，自1910年左右即

被進行著，所研究的大部分均是限於普通碳鋼和合金鋼之浸漬試驗。鋼中之合金元素和海水腐蝕的關係，於1930年代後半期才有研究在進行，但和大氣腐蝕的研究相比，則太少了，只不過是幾個例子而已。在1951年美國完成Ni-Cu-P系之耐海水腐蝕鋼的開發，因而帶動了此方面之研究。

本文就有關低合金鋼在海洋性環境（海洋上、飛沫區和浸入海水區等）之耐蝕性之文獻做個整理，以為今後在此方面發展之參考。

II · 鐵在海洋環境之腐蝕現象和其腐蝕原因

與海水有某些程度關係之環境可說是海水腐蝕環境的定義，因此其涵蓋相當廣的腐蝕現象。關於牽涉到海水之腐蝕現象之要因，一般有海水中溶存之氧的濃度、塩份濃度、流速、溫度、PH值、海中生物和細菌的付著，伽伐尼腐蝕幾個因子的影響，大體上是幾個因子同時作用，因此要探究腐蝕的原因十分困難（圖1~11）。例如：在海上，從海底連續構成之海洋構造物（如：鋼板樁），含海洋大氣區、飛沫區、潮汐區、浸入海水區和海底區，由於環境之不同其腐蝕形態也就不同（圖12）。在海洋大氣區，由於大氣中所含海塩粒子促進腐蝕；飛沫區由於波浪飛沫的乾濕反覆和溫度之相乘作用，腐蝕更為激烈，因而生成硬且厚的銹層。在潮汐區其海水水膜比浸入海水區者薄，氧氣濃度也較高，因此

* 中鋼研究發展處副研究員

** 台灣機械公司工業工程師

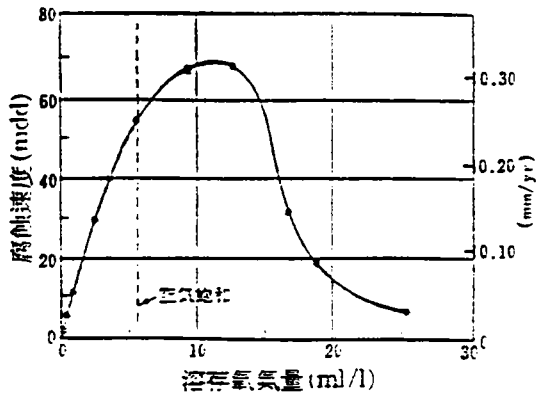


圖 1 鋼的腐蝕速度和氧氣濃度的關係

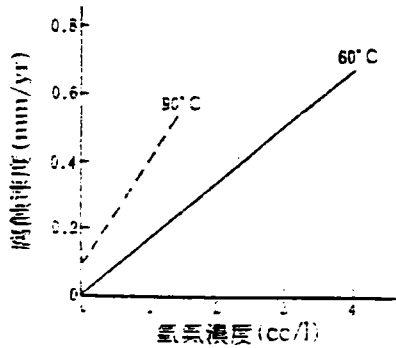


圖 2 鋼的腐蝕速度和氧氣流量、溫度的關係

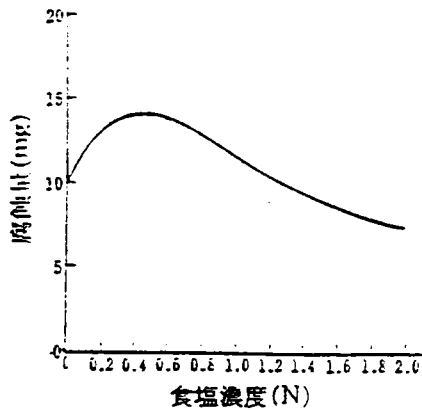


圖 3 鋼的腐蝕量和食塩濃度的關係

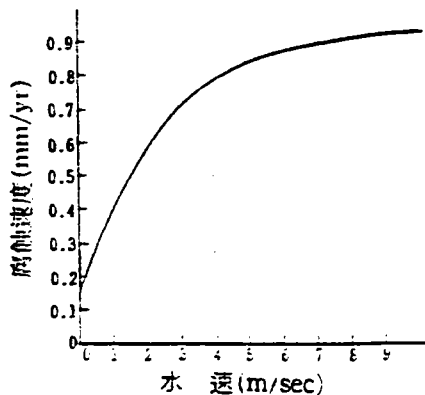


圖 4 鋼材在海水中之腐蝕速度和水速之關係

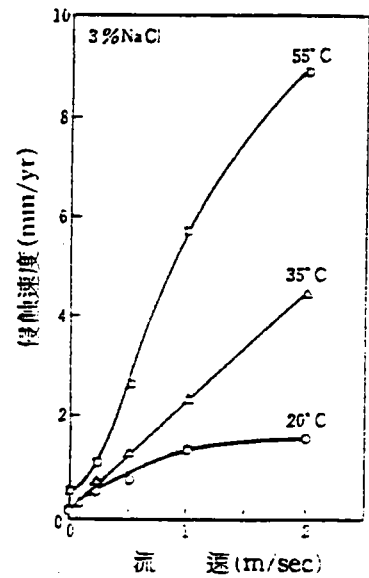


圖 5 在3%NaCl中，軟鋼的腐蝕速度和流速、溫度的關係

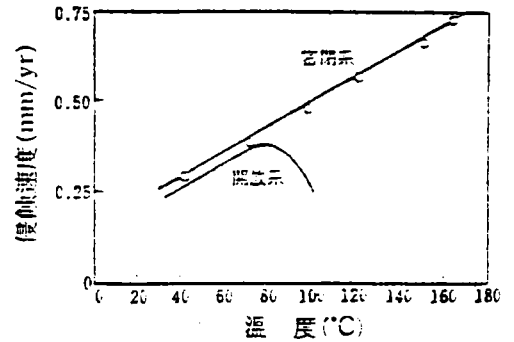


圖 6 鋼材的腐蝕性和海水溫度的關係

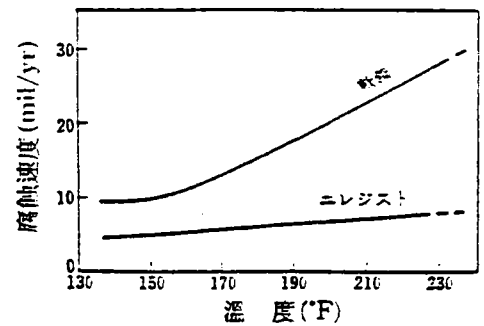


圖 7 脫氧海水中之鐵合金腐蝕速度和溫度的關係

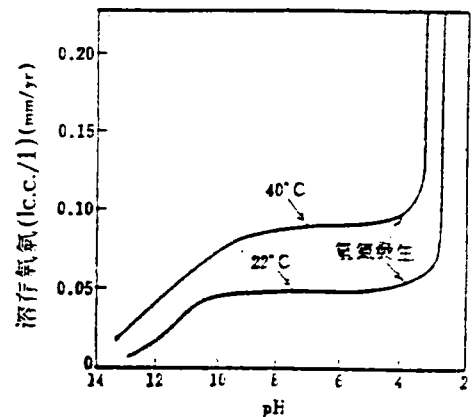


圖 8 軟鋼 (mild steel) 的腐蝕和PH值之關係

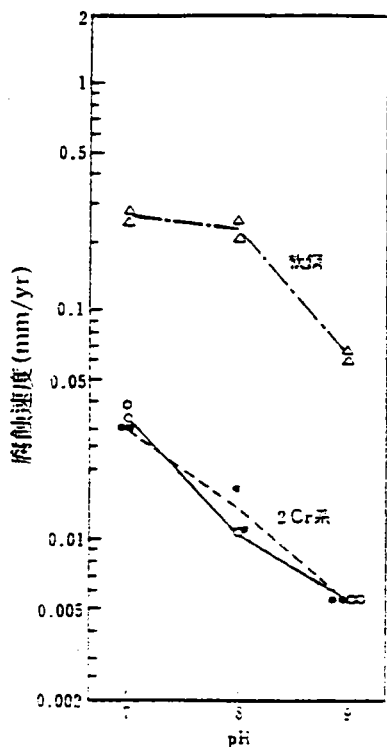


圖9 PH值對鋼材腐蝕的影響(125°C下之脫氣人工海水，流速2m/sec)

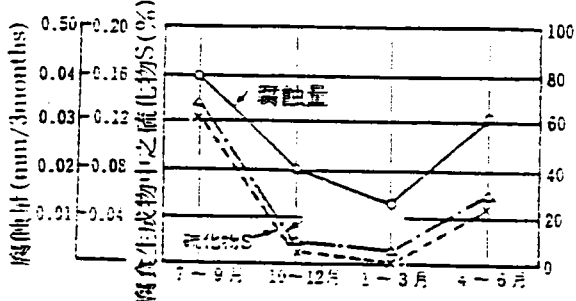


圖10 在不同季節裡，SS41鋼材腐蝕量和影響腐蝕的因素關係

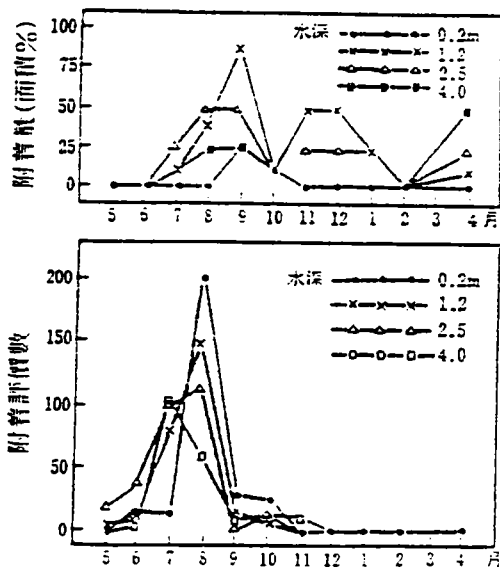


圖11 海中生物和水深之關係

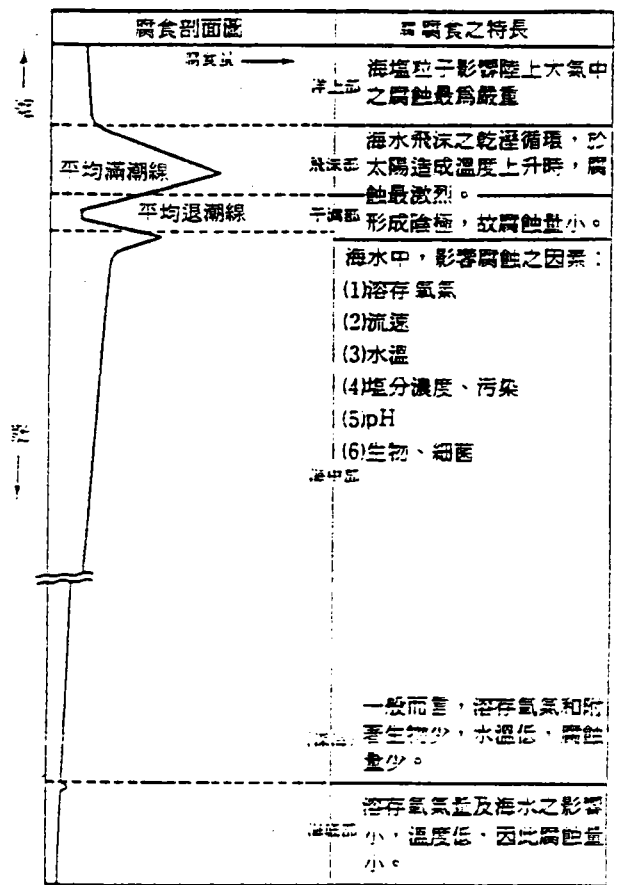


圖12 海洋構造物的腐蝕型態和特性

浸入海水區(anode)和潮汐區(cathode)生成氫氣濃淡電池，因此潮汐區之腐蝕速率較低，且附有Ca、Mg之碳酸鹽；另一方面，由於海水波浪之攪拌作用，使得成anode之浸入海水區之腐蝕量增加。Humble以長和短的試驗片作腐蝕失重的比較，並測定couple電流，實已證明此現象，(圖13、14)。在深海中，由於溶存之氧氣量少，因此腐蝕量減少。

III. 鋼中合金成份在不同環境下和耐蝕性的關係

如上所述，在海洋環境中，鋼的腐蝕儘管和海水有共通媒體的作用，也和別的因子有關，因此環境不同，呈現之腐蝕現象也就不相同。因而鋼中所含合金成份對腐蝕的影響亦依環境而有所不同。表1顯示國外一般平均的腐蝕量。

1. 海洋大氣中

空氣中的鹽份促進了在海岸和海洋上鋼構物之腐蝕，為眾所皆知的事。海岸鋼構造物一般生成厚片狀的鏽，其逐漸不斷的剝離，正如大氣暴露試驗

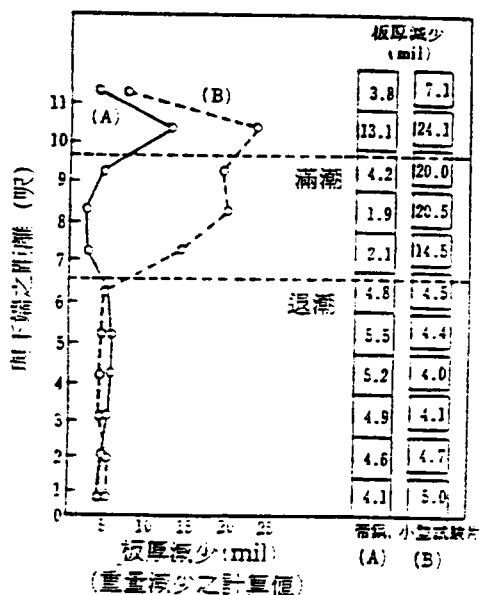
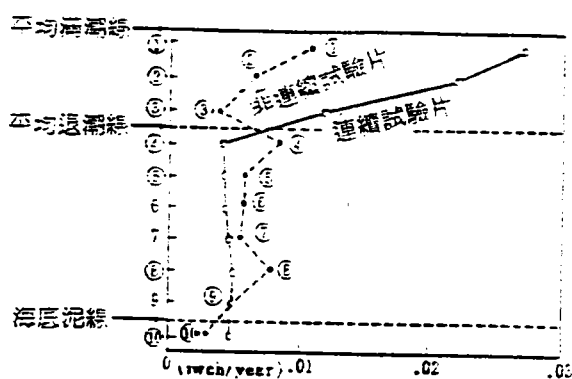


圖13 長型和小型試片於濺沙區之腐蝕量比較



軟鋼在海水環境曝露 6 個月之腐蝕速度
(連續和非連續試驗片的差異比較)

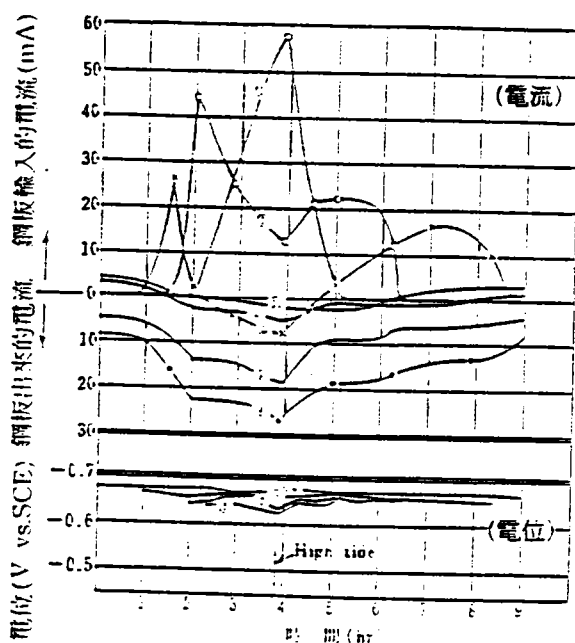


圖 14 連續試驗之鋼板之電流，電位和潮汐之關係

表 1 特性試驗結果

環 境	試驗材之狀況	測 定 數據數目	腐蝕速度 (mm/yr)
洋上六氣	腐蝕試驗片	19	0.128
	平 均	19	0.128
飛沫帶	鋼 矢 板	8	0.112
	鋼 管 樁	1	0.25
	H 形 鋼 樁	2	0.198
	腐蝕試驗片	16	0.363
	平 均	27	0.272
濺沙帶	鋼 矢 板	35	0.044
	鋼 管 樁	4	0.070
	H 形 鋼 樁	2	0.055
	腐蝕試驗片	27	0.137
	平 均	68	0.083
低水位線	鋼 矢 板	42	0.047
	鋼 管 樁	42	0.047
海 水 中	鋼 矢 板	59	0.039
	鋼 管 樁	3	0.062
	H 形 鋼 樁	3	0.049
	腐蝕試驗片	61	0.143
	平 均	128	0.090
土 中	H 形 鋼 樁	2	0.033
	腐蝕試驗片	3	0.103
	平 均	5	0.075

片受到海水散佈，而引起激烈腐蝕的現象。關於海鹽粒子的影響已有許多研究在進行，日本陸上鐵骨構造物防蝕研究會之福井曾就海鹽粒子對腐蝕關係作出定量化之回歸式。鋼中添加合金元素對海岸耐蝕性之關係，於開發耐蝕性鋼時已進行研究，合金元素之效應現在已相當清楚。圖15所示為離海岸800呎進行試驗，所得合金成份之效應，添加P, Cu, Si, Ni, Cr等於鋼中，明顯的降低了腐蝕量。Hudson對60種鋼材進行試驗，亦發現Cr, Cu, Ni, Si, P, Al, Mo有同樣之效應。Hudson之腐蝕試驗數據，以84.1%之成功機率進行成份效應定量化之回歸分析得

$$\begin{aligned}
 & -0.269(\text{Mn}\%) - 2.410(\text{S}\%) \\
 & -10.812(\text{P}\%) - 0.744(\text{Ni}\%) \\
 & -2.438(\text{Cu}\%) - 1.182(\text{Cr}\%)
 \end{aligned}$$

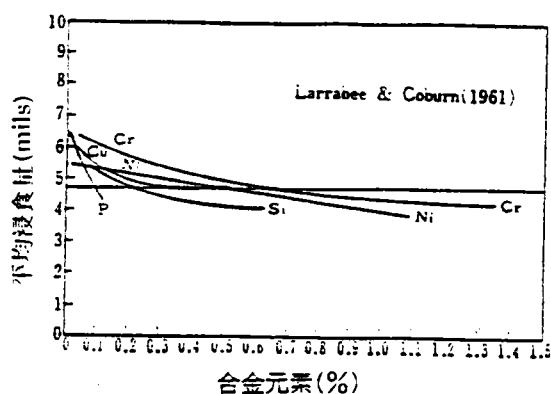


圖15 在海岸大氣中，合金元素對鋼鐵腐蝕的影響關係

另外，H.R.Copson以約160種鋼材在Kure Beach離海岸800呎進行15.5年之暴露試驗，就P, Cu, Ni, P-Cu, Si-Cu, Cu-Cr-Si, Cu-Mo, Ni-Cr, Ni-Mo, Ni-Cu, Ni-Cr-Mo, Ni-Cu-Cr, Ni-Cu-Mo系進行檢討，Ni(0.6~3%)~Cu(1%)系及Ni(1%)~Cr(0.7~1%)~Mo(0.2%)系顯示較好的耐蝕性。Herzog在離海岸24m進行試驗，發現Cr(2%以上)-Al-Ni系亦有類似之耐蝕性。

日本在近10年進行之研究，也得到同樣之結果。門智和渡邊常安以約80種鋼材在離海岸10m處進行試驗(Cl量：40mg/dm²/month, SO₂：60mg/dm²/month)，4年所得之數據如圖16所示：合金效應之順序依次為Mo, Cu, Ni, Al, P, Si, Cr。複合系中之Cu-Cr系以添加Mo, Si, Ni為最佳，P系中，因此元素在厚板焊接施工上不佳，因此P量必須壓低，又玉田等人也曾就Cr-Al-Cu系之耐

蝕性進行評估，另外其他許多被進行之研究，對合金元素之效應也有一致之結果。唯試驗場所環境的差異，其效果有某些程度之差異。圖17為在Kure Beach離海岸800呎和80呎不同位置試驗之結果，此可顯示環境造成之明顯差異。

2. 飛沫區

飛沫區的腐蝕如前所述，為海洋構造物中腐蝕最激烈的地方，其腐蝕速率有時每年可達0.4m/m。其關飛沫區，鋼合金元素對其腐蝕影響之研究比大氣腐蝕和浸入海水中者要少得很多，這理由是該處腐蝕最激烈，由此判斷不能直接使用鋼材，必須施以高度表面處理（如：內襯處理法），又在鋼板樁之土木基礎使用時，即考慮腐蝕後之壽命，因而使用較厚板等消極理由，使得以添加合金作鋼材抗蝕之改善不被考慮。

Larrabee是最先研究改善鋼材在飛沫區耐蝕性者。他用20呎長之試片，以Ni(0.3~0.5%)~Cu(0.2~0.5%)~P(0.1~0.2%)系之6種材質做5~9年海水中浸漬試驗，其中以0.5%Ni-0.5%Cu-0.1%P系最具耐蝕性（圖18），然而此種鋼材在飛沫區耐蝕性欠佳，圖19為其結果。門智和渡邊常安以含Si, Cr, Cu, Mo, Ni, P等元素之鋼材，切成5m長之試驗片，經一年試驗結果，如圖20所示。飛沫區中高Si-中Cr，高Si-中Cr-Mo（圖24），低Si-高Cr-Mo系之耐蝕性為最好，並對其成份效果進行迴歸分析，求得腐蝕量之推定式如表2所示。Mo在飛沫區是

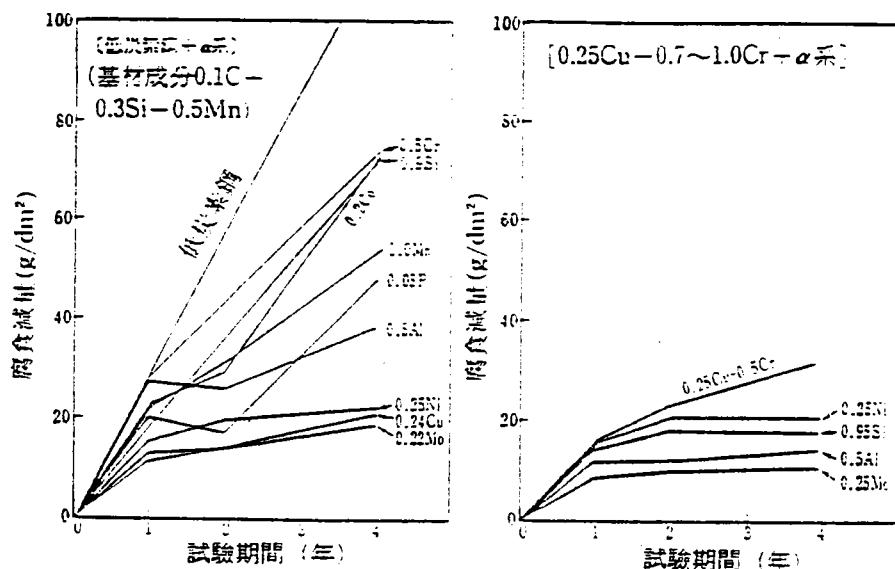
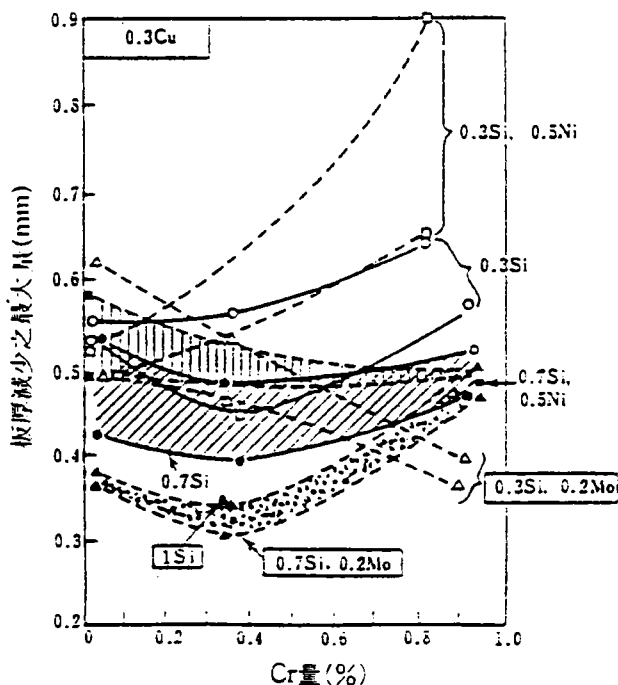


圖16 合金成分對鋼之耐海岸性氣候之關係



C	Mn	Si	0.3 Cu	0.3 Cu 0.2 Mo	0.3 Cu 0.5 Ni
0.13	0.8-1.3	0.7	●	▲	■
0.13	0.8-1.3	0.3	○	△	□

圖20 飛沫區板厚減少之最大量和添加Cr.Si.Mo.Ni之效果

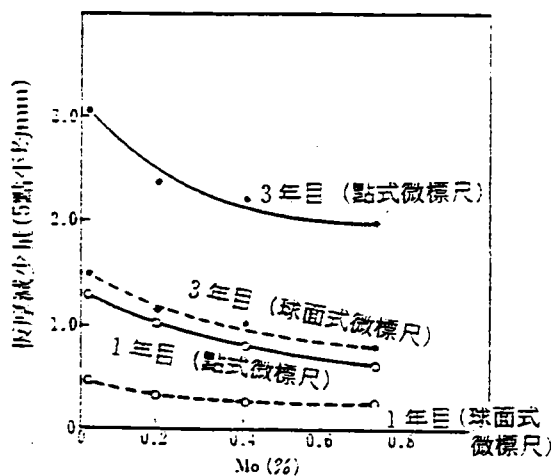


圖21 飛沫區，Mo添加於0.3Cu-0.1Cr鋼之抗蝕效果

蝕性之報告（圖25）。岡田等人以長試片實地做腐蝕試驗，發現添加W.Ti.Mo.P對抗飛沫區之腐蝕有效（圖26），W.Mo在銹層之效果為生成 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 。

由以上結果，顯示鋼中合金成份對海水飛沫區腐蝕的效應大體上較耐蝕性鋼不明確，以Si.Cu.P,

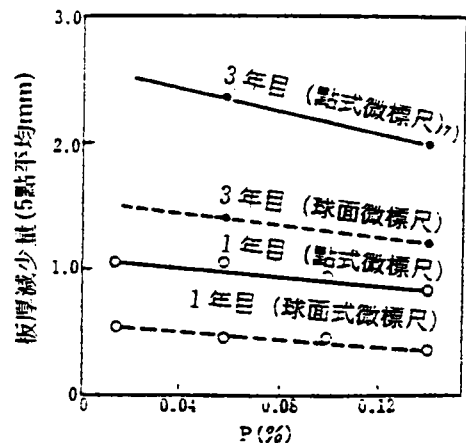
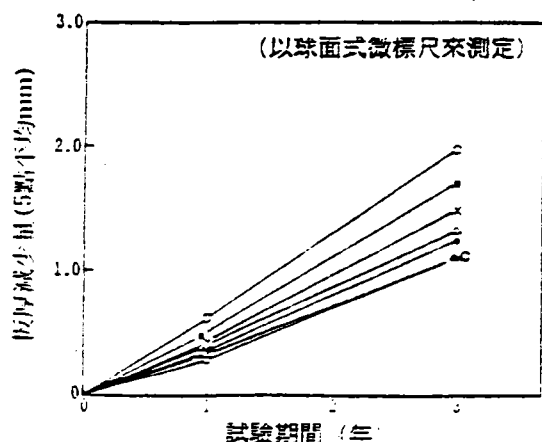


圖22 在飛沫區，P添加於0.7Si-0.5Cr-0.2Cu鋼之抗蝕效果



○: 0.1 C, ■: 2 1/4 Cr-1 Mo, ×: 0.5 Cu-0.5 Ni-0.1 P, △: 0.8 Si-0.2 Cr-0.5 Cr, ●: 0.3 Cu-0.5 Cr-0.2 Ni-0.08 P, ▲: HT 80 (1 Cr-0.5 Mo 系), □: 1 Cr-0.5 Mo

圖23 各種鋼在飛沫區的耐蝕性

Mo.Ni (Cr) ,W,Ti等進行特定組合之成份系列對耐蝕性相當有效。然而這些成份系之耐蝕性會依所用之場所而有所變動，以Ni-Cu-P鋼材為例，在美國數十個試驗結果，顯示其腐蝕量為碳鋼的0.25~14倍，因此其耐蝕性不是很簡單就能決定，必須對應用的環境做徹底的判斷，然而現在能用來判斷之知識卻很少。

3. 海水中

(1) 淺海

鋼材在淺海的腐蝕試驗數據比較多，關於鋼中合金成份在此環境之影響，以前述之Hudson所作研究較為著名，該研究說明了添加Cr是減少鋼腐蝕之最有效元素，腐蝕量隨Cr量呈直線式減少，在Cr, Al共存時耐蝕性更佳。另外以含Cr.Al.Mo.Si之鋼

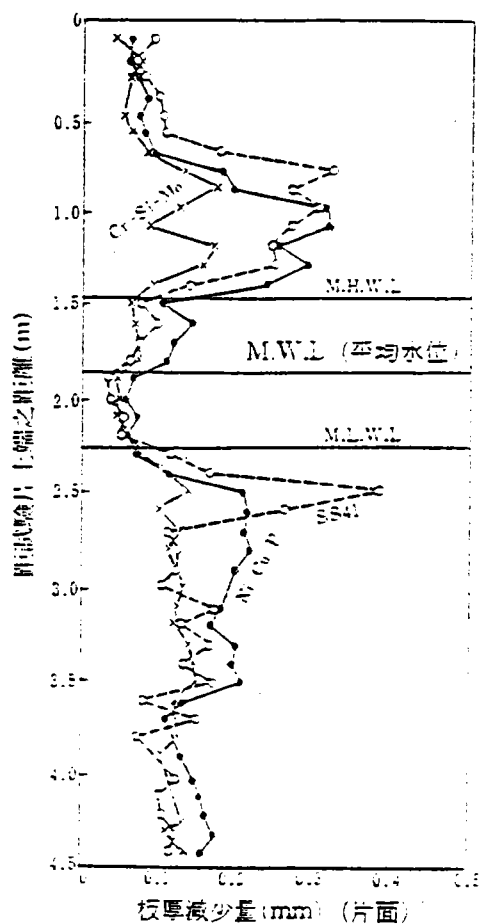


圖24 低合金鋼在海水環境之腐蝕剖面圖

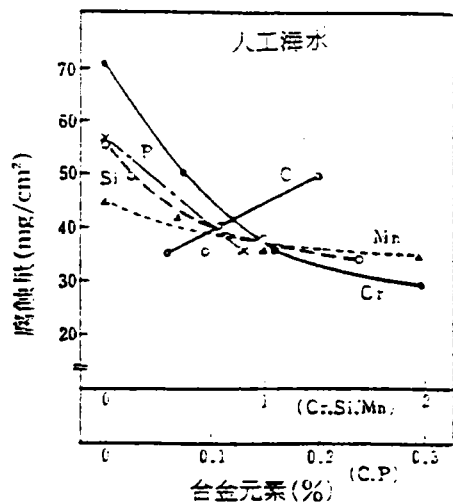


圖25 在乾濕循環試驗中，合金元素之影響

材耐蝕性最佳。渡邊常安利用Hudson的數據進行迴歸分析，得下列之腐蝕量推測式

$$C.I. (mil/yr) = 2.64 + 0.9214 (C\%) - 0.2420 (Si\%) - 0.0927 (Mn\%) + 2.6757 (S\%) - 0.7408 (P\%) - 0.0830 (Ni\%) - 0.1471 (Cu\%) - 0.4355 (Cr\%)$$

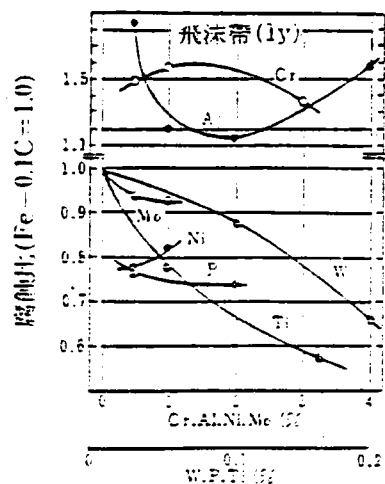


圖26 合金元素添加於鋼中，對其於海水飛沫區抗蝕之影響

這推測式之可信度為87.9%，適用於鋼成份為 $C < 0.51, Si < 0.83, Mn < 1.82, S < 0.054, P < 0.16, Ni < 3.11, Cu < 1.01, Cr < 2.5\%$ 時。由於數據不足，Al, Mo無法列入上式（圖27）。由此推測式來判斷，C, S有害於鋼的耐蝕性，而Cr, P, Si之效果較Ni, Mn, Cu為顯著。且由該式推算得純鐵（C, Si~Cr均為0%時）之腐蝕速更為 $2.624 mil/yr = 0.065 mm/yr$ ，此值尚算合理。另外含0.4%Be之含銅鋼之耐蝕性亦佳；同時於該研究中，以2.8%Cr-0.8%Si-1.4%Al之耐蝕性為最好。

圖29、31為渡邊常安於實驗室試驗之結果，以Al, Ti, Nb分別添加於2%Cr鋼材內，進行3年之海水浸漬試驗。圖32為Mo, P添加之效應，在Mo, Cr共存狀態下，孔蝕會有稍微減少的情形。由上述情形得

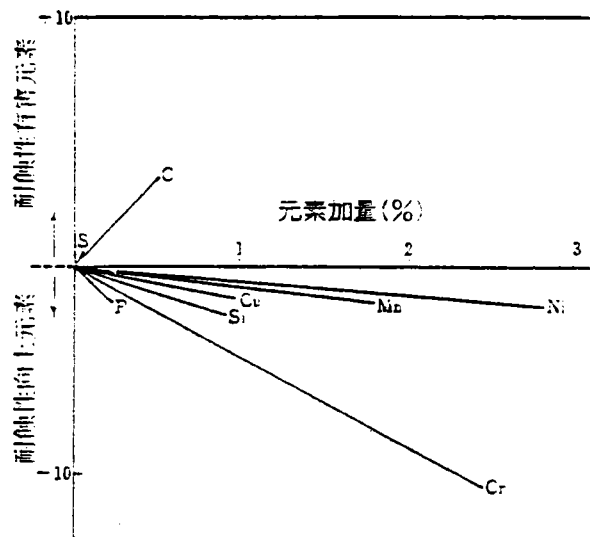


圖27 鋼中合金元素對耐海水侵蝕性之效果回歸係數

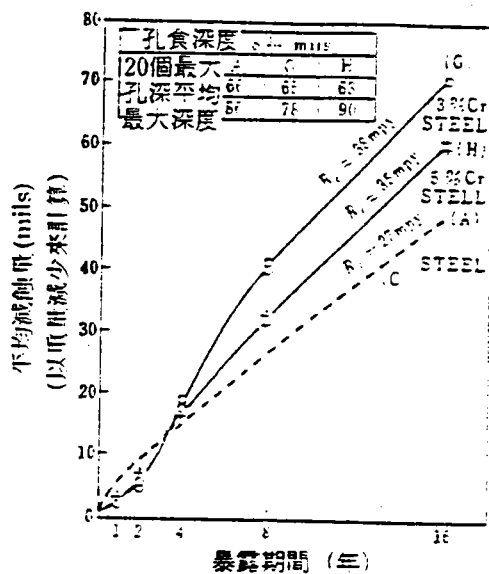


圖33 3%和5%Cr鋼在16年之間之海水侵蝕結果

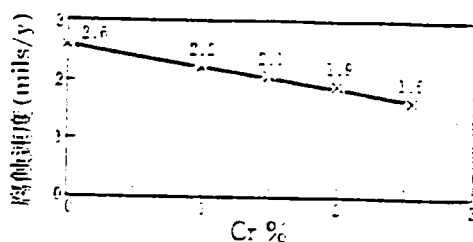


圖34 鋼中Cr含量對耐海水侵蝕性之影響

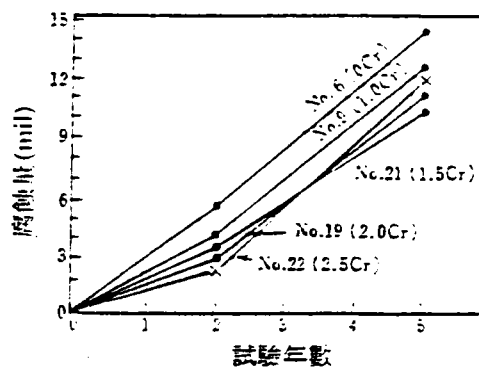


圖35 在不同鉻含量下，鋼之腐蝕量和試驗時間的關係

表4 數種低合金鋼之海水腐蝕結果
(在Wrightville Beach進行全面浸泡試驗)

材 料	腐蝕速度 (mils/年)			
	1.5	2.5	4.5	8.5
ASTM A242 Type 1 (Cr-Si-Cu-Ni-P) Steel	4.2	4.3	3.8	3.1
ASTM A588, Grade A Steel	4.4	3.8	3.0	2.6
1.8 Ni-0.8 Cu Steel	5.3	4.5	3.5	3.2
2.6 Cr-0.5 Mo Steel	1.4	1.6	1.6	0.3
Structural Carbon Steel	4.8	4.1	3.3	2.7

表3 低合金鋼在Kure Beach經1402天之腐蝕試驗之結果

鋼 種	表面狀態	重量減少量		孔蝕深度	
		g/m ²	mm	Max.	Av.
Mild, Killed	Sand-Blasted	3500	0.47	1.78	1.09
	Sand-Blasted and Tar-Painted	1122	0.15	1.32	1.02
2%Cr, 1%A1	Sand-Blasted	2804	0.37	1.07	0.76
	Sand-Blasted and Tar-Painted	1822	0.24	0.965	0.69
3.7%Cr, 1.3%A1	Sand-Blasted	1262	0.17	0.56	0.40
	Sand-Blasted and Tar-Painted	228	0.03	0.81	0.30
3%Cr	Sand-Blasted	2103	0.28	> 1.25*	1.25
	Sand-Blasted and Tar-Painted	1542	0.205	1.25	0.46
5%Cr, 0.5%Mo	Sand-Blasted	1963	0.26	3.1	1.52
	Sand-Blasted and Tar-Painted	421	0.06	1.14	0.66

*Perforation of sheet specimens 1.25 mm thick; the other specimens 5.6 mm thick.

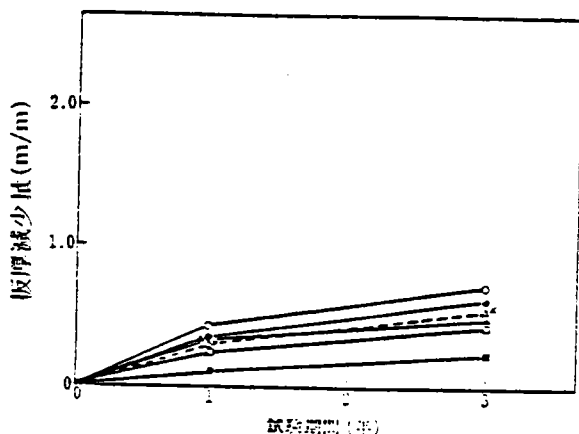


圖36 各種低合金鋼在北九州及洞海灣海水中浸漬試驗結果

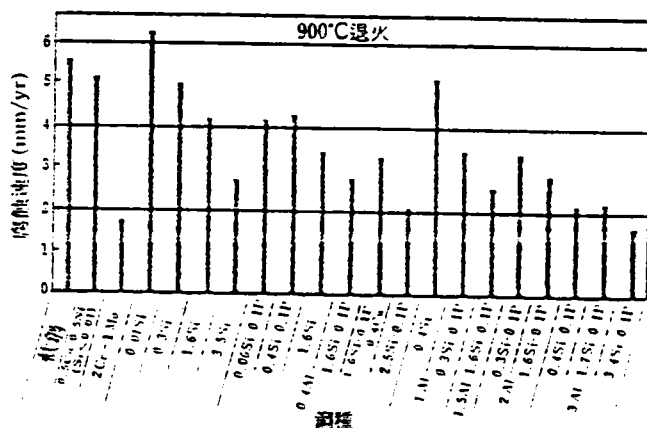


圖37 在流動之3%NaCl(35°C,2m/sec)中，鋼中Al,Si,P對其耐蝕性的影響

人進行海水浸漬及乾溼循環之試驗，在人工海水乾溼循環條件下，P和Cr有效，而C有害；在同一組成下，Cr鋼之麻田散鐵組織之腐蝕量只有肥粒鐵一波來鐵的一半，其原因為固溶Cr之麻田散鐵較具耐蝕性。玉田等人進行5年長期之海水浸漬試驗，以Cr-Al-Cu鋼系較具耐蝕性。表5為在Kure Beach海水中長期浸漬之結果，軟鋼之腐蝕速度為0.0071 IPY(0.18mm/yr)，平均孔蝕為128MIL (3.2mm/2162day)，相對的低合金鋼顯示有較好的耐孔蝕性。

由以上結果，可知合金元素中以添加Cr於鋼材中對抗海水腐蝕最為有效，但Cr鋼耐蝕性在長期試驗會變差，其添加量的限制或與其他元素併用之情形，有需做更進一步的檢討。

(2) 深海

在深海進行研究之材料及報告較少。圖38為美國海軍調查太平洋之水深與海水水質之關係。詳細

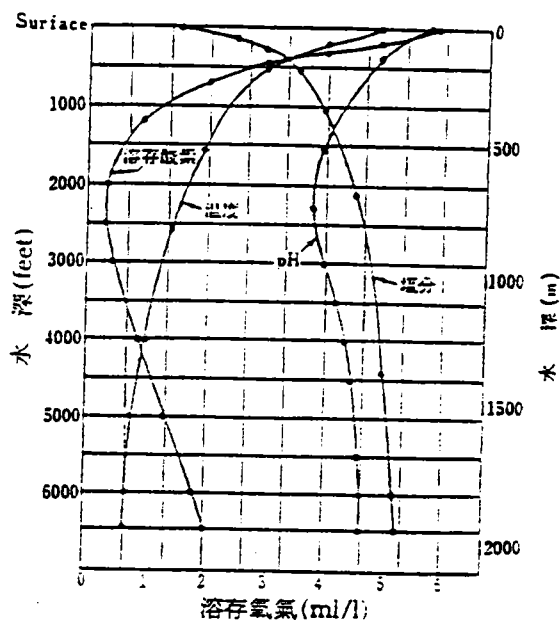


圖38 溶存氧氣、水溫、PH值、鹽份在水深方向分佈之情形(太平洋)

的海水水質則被省略。影響腐蝕較嚴重之因子有溶存氧氣、水溫、海中生物、海中生物消耗之氧氣加上動物死亡分解消耗之氧氣，造成在某一深度下有氧氣缺乏層，在這場所，鋼的腐蝕量會減少(圖39)。圖40顯示氧氣量多，腐蝕速度當然加速之情形。深度增加，水溫會下降，腐蝕量就減少。生物的附著隨水深而變化，一般各種生物有其固定適宜生存之水深。生物附著之詳細情形，則須參考其它資料。

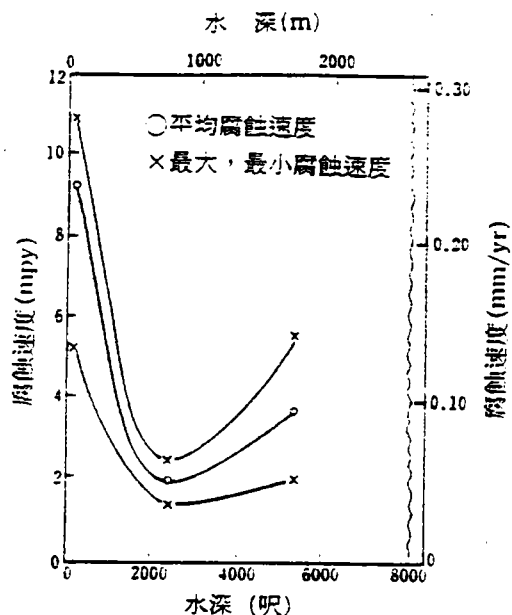


圖39 鋼材腐蝕量和水深之關係

表 5 各種鋼鐵材料長期在海水中之腐蝕和孔蝕速度比較 (Kure Beach)

材 料	化學組成 (%)	試驗日數	重量減 (g)	腐蝕速度		孔蝕-Mils		最初的表面狀態
				Mdd	IPY	Max.	Avg.	
Mild Steel	0.05Cu	2162	1439	36	.007	Perf.	128	Sandblasted
Hand Puddled Wr. Iron	2.5 Siag-0.2P	2384	1401	32	.006	Perf.	115	Mill Scale
Mechanically Puddled Wr. Iron	1.5 Siag-0.08P	2384	1247	28	.006	139	80	Mill Scale
Open Hearth Iron		2162	1942	48	.009	116	106	Mill Scale
Galvanized Ingot Iron		2754	1295	25	.005	142	88	
Cu Bearing Steel		3422	1654	26	.005	115	93	Mill Scale
Toncan Iron		3575	2168	33	.006	Perf.	73	Sandblasted
		3429	1530	24	.004	99	84	Mill Scale
		2162	1364	34	.007	Perf.	84	Sandblasted
2% Ni Steel	2.15 Ni	3776	2538	36	.007	107	76	Mill Scale
5% Ni Steel	4.97 Ni	3429	1468	23	.004	107	83	Mill Scale
8.5% Ni Steel	8.6 Ni-0.15 Cu	483	190	21	.004	27	20	Sandblasted
inland Hi Steel	0.5 Ni-1 Cu-0.1 P	3555	2725	41	.008	Perf.	94	Mill Scale
	0.5 Ni-0.9 Cu-0.7 Cr	3227	1460	24	.005	85	52	Mill Scale
Cu Ni Steel	0.3 Cu-0.6 Cr-0.5 Ni	627	237	20	.004	48	22	Pickled
Yaloy	2 Ni-0.9 Cu-0.05 P	3429	1616	25	.005	90	62	Mill Scale
Republic Double	0.7 Ni-1.3 Cu-0.2 Mo	3422	1484	23	.005	112	75	Mill Scale
		3576	1687	25	.005	106	57	Sandblasted
Mayari R	0.3 Ni-0.6 Cu-0.6 Cr-0.1 P	3072	1336	23	.004	87	54	Pickled
Cor-Ten	0.4 Cu-0.8 Cr-0.7 Si-0.1 P	3422	1154	18	.003	Perf.	60	Mill Scale
		3580	1593	24	.004	Perf.	62	Sandblasted
Ductilloy	0.2 Cu-0.6 Cr-0.8 Si	2410	1320	29	.006	57	37	Mill Scale
C-Mo Steel	0.3 Mo	3422	1471	23	.005	100	47	Mill Scale
Cr-Ni-Mo Steel	1 Ni-1 Cr-0.2 Mo	2758	1980	38	.007	73	56	Mill Scale
	1 Ni-0.7 Cr-0.3 Mo	2758	1560	30	.006	78	48	Mill Scale
SAE 4615 (Ni- Mo)	1.8 Ni-0.3 Mo	3422	1499	24	.005	74	42	Mill Scale
Cast Iron		3576	1849	28	.005	Perf.	55	Sandblasted
		2121	4634	112	.022	Graphitized	As Cast	

鋼鐵材料在深海之腐蝕研究，海軍土木工程實驗室建造之大型浸漬台，在太平洋水深2000m進行試驗，被認為是最好的。試驗材料包括碳鋼、合金鋼、低合金鋼，添加Cu(1.5%以下)，Cr(2.20%以上)，Ni(3%)，Mo(1.0%)，P(0.12%以下)及V、B、Ti、Nb等20餘種鋼材；其試驗結果大體上在深海中，碳鋼和低合金鋼之腐蝕量幾乎沒有什麼差異，且孔蝕少，表面亦較平滑。圖41為在大西洋和太平洋試驗之結果，試驗期限在3年以上，腐蝕速度固定在0.5~1.0mil/yr之間。表6為腐蝕量和水深之關係。在日本別府灣（水深60.90m），佐賀關沖（30m）及歌

山縣周參見港沖(147m)試驗亦得低合金鋼於淺海之耐蝕性趨勢：一般而言，溶存氧氣量減少，低合金鋼和普通碳鋼之腐蝕量差異減少。在深海中，潛艇所使用之材料必須是要耐水壓之超高張力鋼，但其有海中應力腐蝕問題。超高張力鋼中之低合金麻田散鐵鋼(如：AISI 4340)，析出硬化型不銹鋼(如：17-7PH)，麻時效鋼(12~25Ni系)，HY130等，其中低合金麻田散鐵鋼對抗海水之應力腐蝕性差(圖42)如前所述，在深海中之腐蝕情形較淺海者不嚴重，因此應力腐蝕破裂情形亦相對的較不嚴重。在太平洋深海進行之試驗，以AISI 4340.18%Ni麻

表 6 不同水深下，普通鋼和低合金鋼的平均腐蝕速度

深度 (m)	塩度 (ppt)	溫度 (°C)	pH	溶存氧量 (ml/l)	流速 (knots)	腐蝕速度 (mm/yr)
2067	34.60	2.2	7.7	1.6	0.03	0.060
723	34.36	5.0	7.5	0.4	0.06	0.032
15	33.51	12-19	8.1	3.9-6.6	Variable	0.117

(試驗期間：364~763日，數據數目：45，試驗場所：太平洋)

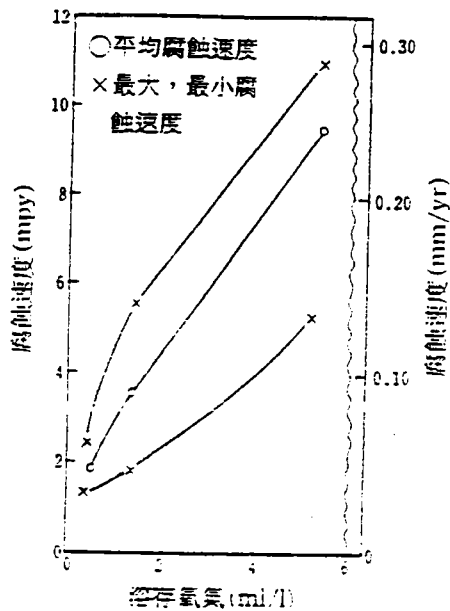


圖40 鋼材的腐蝕量和溶存氧氣的關係

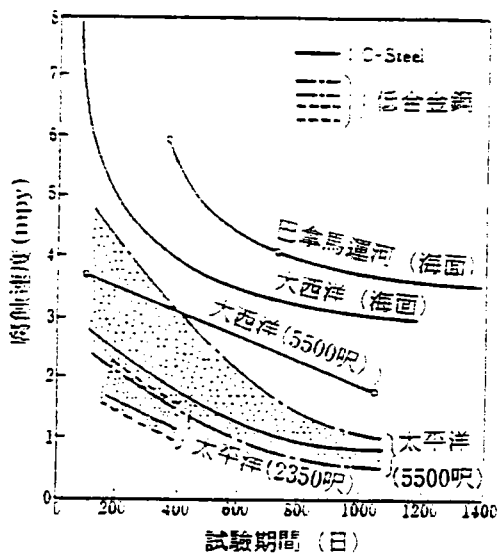


圖41 深海中碳鋼和低合金鋼的腐蝕情形

時效鋼等 9 種材料，附加其降伏強度之 35~75% 的應力，在 2340~6780 呎深下進行 123~403 天的浸漬，並沒有破裂發生。DeIuccia 在太平洋 1710m 水深

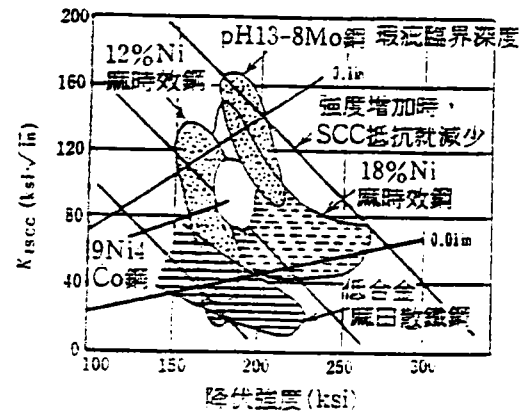


圖42 數種高強度鋼在海水中之降伏強度和 K_{ISCC} 的關係

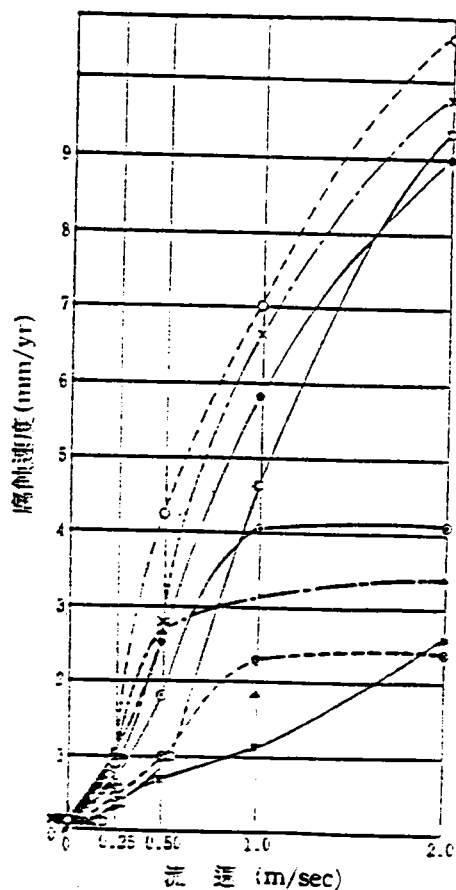
下進行試驗，17-4PH 鋼，18Ni-Co-Mo 耐時效鋼亦均沒有破裂發生。

4. 高溫（脫氣）海水

海水給排水管、熱交換器、冷却水用之管線大都使用銅管，最近海水之淡水化裝置用傳熱管，亦因考慮使用銅管，其抗蝕性即成一實際應用上之重要問題。

銅成份和抗高溫海水腐蝕之關係，和低温海水時的相同。小若等人在 20~55°C、3% NaCl 水中測試各種合金成份之影響；在液溫流速 (2.0m/sec 以下) 高時，腐蝕顯得較激烈。合金成份之效應在液溫高時變得較明顯。圖 43 為在 55°C 下測試之結果，其中 Cr-Mo 系鋼耐蝕性較佳。

在海水淡化裝置中之海水中溶存氧氣較少，在約 125°C 下，氧氣約在 50ppb 以下，因此鋼材之腐蝕速率就減低。銅鐵材料使用於海水淡水化裝置上，世界各先進國家正進行研究，美國 O.S.W 之研究最為先進，對合金元素之效應進行大規模研究。圖 44、45 顯示耐蝕性較佳之添加元素為 Cr、Al、Mo、Si、Co、Ni 及適量之 Zr、V、Ti 等。日本東工試驗中心亦有此一國家級的計劃在進行，即對傳熱管材料使用鐵系料之狀況進行研究。至於淡水化裝置中使用之海水水質對材料之影響仍不太明確。依據美國沿海地區



○ C-S, × 0.8 Cr-0.3 Ni-Cu, □ 3 Ni,
● C-S, ⊕ Cr-0.3 Mo, ▲ 5 Cr-0.5 Mo,
■ 9 Cr-1 Mo, & 2 1/4 Cr-1 Mo

圖43 3%NaCl中流速對銅腐蝕的影響(55°C)

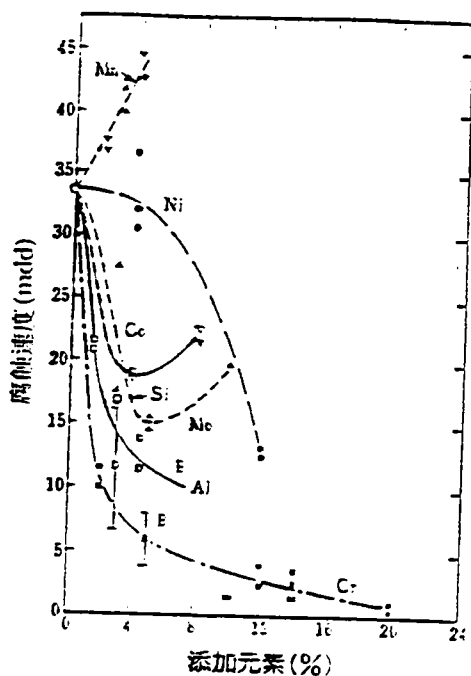


圖44 銅基合金在人工海水中的腐蝕情形
(250°C, 氧含量50ppb以下, 流速0.3ft/sec)

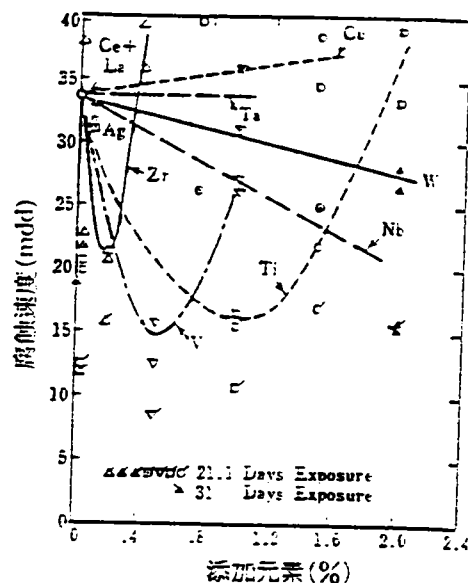


圖45 銅基合金在人工海水中的腐蝕
(試驗條件和圖44者同)

58個火力發電所冷凝管的故障率調查結果和其他之高溫脫氣海水試驗結果顯示污染較嚴重之海水腐蝕性較強，因此合金元素對抗污染海水腐蝕性有進一步研究之必要。

5. 腐蝕磨耗

海水中一般混有一些固體微粒造成有腐蝕-沖蝕(Corrosion-erosion)情形發生，加速了腐蝕速率，此與液體溫度、流速、固體粒子種類、大小等有很大的關係。重野等人以砂混入3%NaCl溶液，顯示SS41鋼材之腐蝕速度和溶液流速有顯著之關係(圖46)：一般流速慢，腐蝕為主因，但流速快，機械的磨蝕對損耗的比率佔得比較高。J.Postlethwaite等人以砂、鐵礦石、碳等數種黏土質(slurry)進行研究，發現鐵礦石和粗砂之腐蝕磨耗最為嚴重，碳的比較弱(圖47)。鋼材之成份和腐蝕-沖蝕之關係的研究不少，三好等人以約130種不同成份組織之鋼材進行研究，在同一硬度下，耐磨耗性依序為麻田散鐵、變韌鐵、波來鐵、肥粒鐵；另外添加Cr最為有效，此效果由於碳化物的改變使基質(matrix)硬化。宮野等人分析數種材料，發現拉力強度和成份有相當程度之關係(圖48)。渡邊常安等人以砂土進行鋼成份在磨耗試驗和Loop test之影響研究，其中Cr的效果最為顯著，如圖49所示。此可初步顯示鋼材成份影響的重要性。

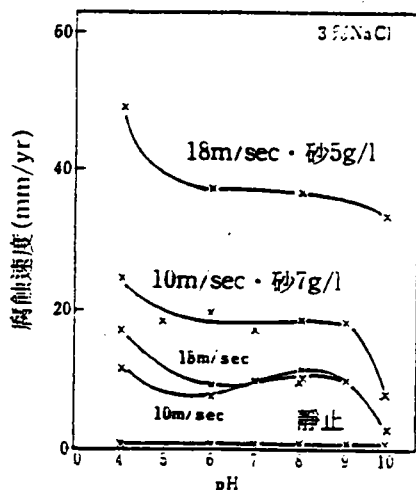


圖46 腐蝕速度和溶液中PH值之關係

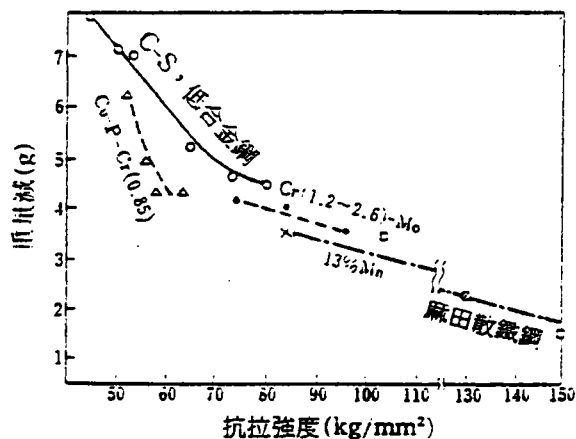


圖48 鋼的抗拉強度和摩耗量之關係

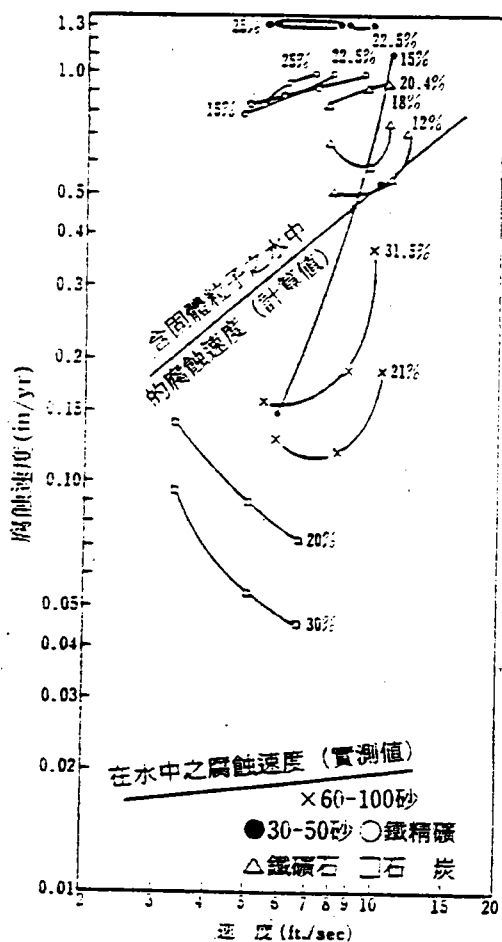


圖47 在不同之泥漿中，鋼管的腐蝕速度

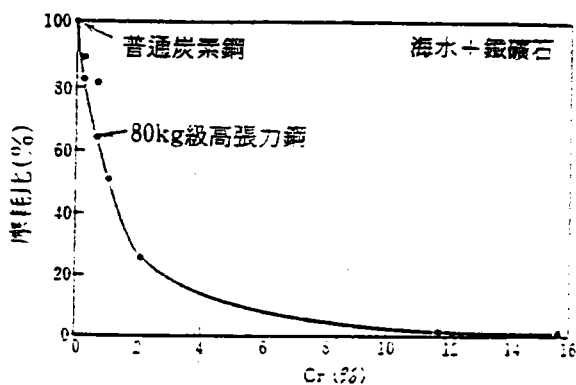


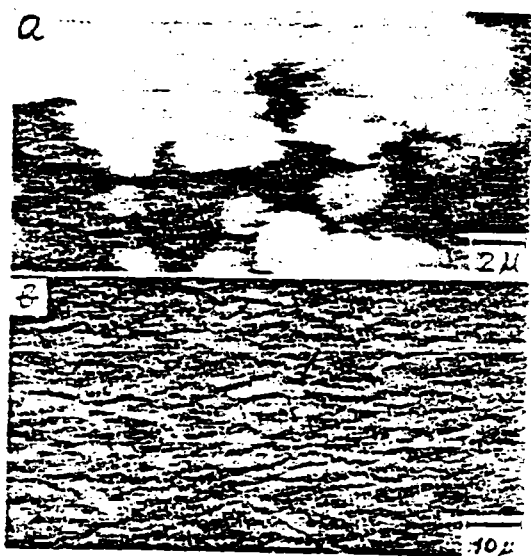
圖49 鋼中鉻含量和摩耗比之關係

IV · 腐蝕機構

由以上所述，可知在事實上，鋼中的合金元素對海水腐蝕有相當之影響，其腐蝕機構尚未被解釋

得清楚。合金鋼在海水之腐蝕機構和耐蝕性鋼相同，由腐蝕生成物來決定腐蝕速率，也就是其腐蝕量較碳鋼者少，亦即生成較硬且密著性佳的內層銹，其防止溶存氧氣對鋼底材之擴散，因此銹層開始起氧化還原反應不易，也就是為較安定的銹。圖50為渡邊常安等人研究含Cr鋼在海水中生成較軟之針狀外層銹，和內層硬且密著之銹的掃描式電子顯微鏡照片。此密著的銹在幾天內即容易生成，細小的龜裂就是用手去擦也不容易剝離，因其有此非常不易剝離的性質，因此對氧氣的擴散是一個好的屏障。

關於飛沫帶的腐蝕機構，由於海水中的腐蝕仍不清楚，但其依然有因銹的性質而腐蝕速率下降之傾向。岡田等人曾提出有關氫離子之高分子氫化物結晶化的學說；耐蝕元素有濃縮於銹中之情形，此和銹的變化關係，是值得加以考慮的。圖51顯示元素有濃縮於銹內層之情形。



a: 白色部份為針狀且軟的外層銹，在此下方為部份龜裂之密著銹。

b: 除去外層針狀銹後之硬且密著之內層銹。

圖50 2%Cr鋼於海水中生成銹之情形 (4天的浸漬試驗)

V. 後 記

關於鋼的海水腐蝕現象，合金成份的影響已在許多文獻中被提出說明，但其對鋼材在此環境下之

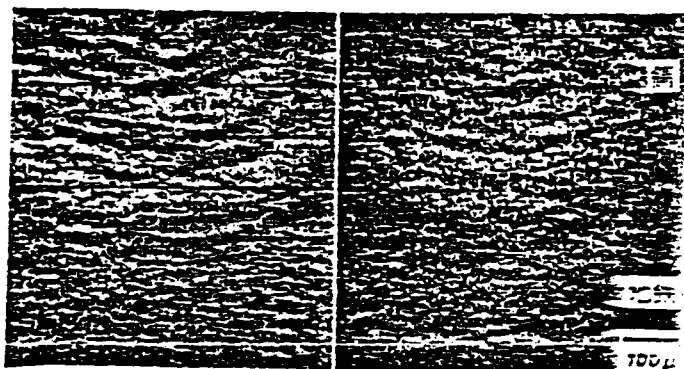


圖51 飛沫區中三皮內層銹中之元素分佈之情形
(Cr-Cu-Si系鋼，1年之浸漬試驗)

腐蝕機構的影響，大致上未被清楚的掌握，有待今後的研究。另外在不同環境下，合金成份的影響也須要作充份的調查和檢討，且對於適用之材料的開發，也是必須考慮進行的。

[本文譯自：門澤，渡邊常安：『低合金鋼的海水腐蝕』
，防食技術，vol25, (1976) P:176~190]