

# 目 錄

- 一、腐蝕原理
- 二、材料破壞分析與鑑定
- 三、金屬材料之氫脆問題
- 四、鋼筋混凝土之腐蝕與防蝕
- 五、陰極防蝕及陽極防蝕工程應用
- 六、腐蝕偵測系統
- 七、腐蝕抑制劑之應用
- 八、材料之應力腐蝕破損

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

## 腐蝕原理

主講人：施漢章

行政院國科會  
贊助

台灣省  
交通處 港灣技術研究所主辦

中華民國七十五年六月十六日至二十日

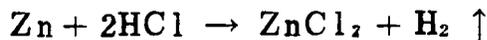
## 腐蝕原理

主講人：施漢章

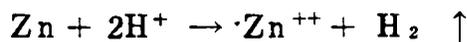
### 1. 電化學方面：

①電化學的反應—腐蝕的電化性質可用鋅在鹽酸中所遭受的侵蝕來說明。

當鋅置於稀鹽酸中，立刻就會有劇烈的反應發生，氫氣放出同時鋅也溶解，因而生成氯化鋅溶液，該反應是：



因為氯離子在反應中，並沒有價數上的變化。故上式可以簡化成：



就是鋅和酸溶液中的氫離子作用而生成鋅離子和放出氫氣，由上式可以看出：在反應過程中，鋅被氧化成鋅離子，而氫離子則被還原成氫氣，上式又可分開為二項反應，a 鋅的氧化，b 氫離子的還原：



陽極反應是指價數的增加，或電子的產生。

陰極反應是指價數的減少，或電子的消耗。

以上兩式是部份反應式，兩者必須同時以同樣的速率在金屬面上進行

，否則金屬就成爲一帶電體，顯然這是不可能的。因此我們得到一項重要的結論：就是在金屬的腐蝕過程中，其氧化速率應等於還原速率。換言之，就是電子的產生速率等於電子的消耗率。

上述觀念可參照圖 1. 的說明：

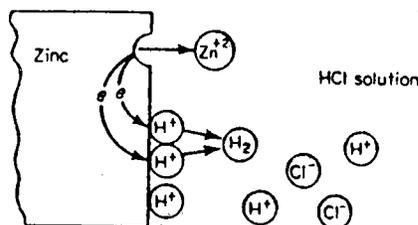
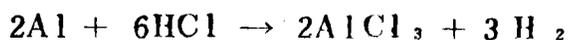
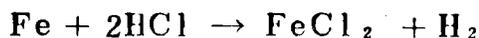


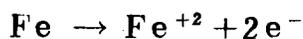
圖 1. 鋅在除氣 HCl 溶液中之電化反應

這裏的鋅原子轉換成鋅離子和兩個電子，此兩個電子立刻被氫離子的還原所消耗。在某些腐蝕的反應中，氧化反應很均勻地發生在金屬表面上，但也有一些是屬於局部性的氧化反應。

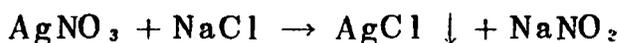
鋅在鹽酸中的腐蝕是一項電化過程；換言之，任何可以分解爲氧化和還原兩個部份的反應稱之爲電化反應，把腐蝕或其他的電化反應，分爲部份的反應以便於了解。正如同鋅一樣，鐵 ( Fe ) 和鋁 ( Al ) 在鹽酸中也很快地被腐蝕，它們的反應式分別如下：



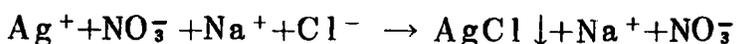
其實，這些反應和 Zn 在 HCl 中的溶解並無不同之處，它們的陰極反應都是氫離子的還原；其陽極反應則如下式所示：



爲了便於比較，現在讓我們考慮一個非電化性的反應，假如我們將硝酸銀溶液加入氯化鈉溶液中，白色氯化銀則自溶液中沉澱出，其反應如下式所示：



上式除  $\text{AgCl}$  外，其它的鹽類都能游離並產生離子。我們可將上式改寫成：



注意這反應式中的  $\text{NO}_3^-$  與  $\text{Na}^+$  均未直接參加反應，相消去後則得：

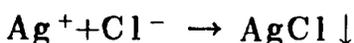


圖 2 說明，該反應不具氧化或還原的步驟，這反應也沒有電子的轉移，在整個反應中，銀和氯之價數均未改變，因此我們無法將其區分爲氧化和還原反應。

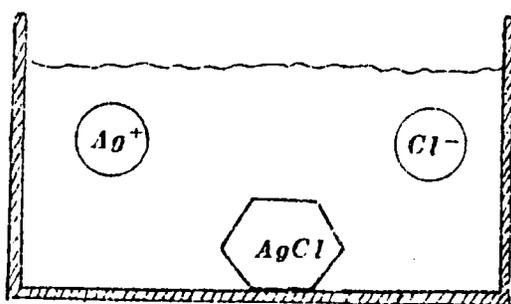
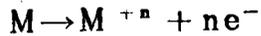


圖 2.  $\text{AgCl}$  之非電化性反應

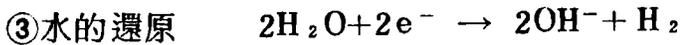
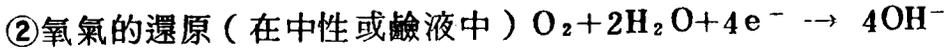
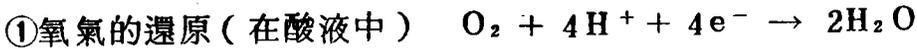
上面列舉鋅、鐵、鋁在鹽酸中的腐蝕，其中每一項的陰極反應都放出氫氣。在其他酸中也是一樣的，諸如硫酸、磷酸、氫氟酸和水溶性的有機酸如蟻酸、醋酸等，只有氫根離子是參加作用的，其他的酸根離子則不參加電化反應。

如果從氧化和還原的部份過程來看，那麼所有腐蝕可歸納成數種一般性的反應。腐蝕反應中的陽極反應，是金屬被氧化成離子的反應，其

一般表示法如下：

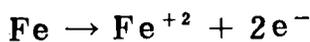


陰極反應除了氫離子的還原外，常見的還有：

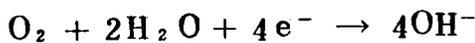


釋放氫氣是最常見的陰極反應，因為酸和酸性介質是常接觸的腐蝕環境。氧氣的還原也非常普遍，因為任何接觸空氣的水溶液都能產生這項反應，金屬離子的還原和金屬的沉澱則較少見，不過在地熱鹽水中存有重金屬離子，它們的還原也是可能造成腐蝕的原因。

以上所舉的部份反應，顯然可以用來解釋所有的腐蝕問題，例如鋼鐵浸在與大氣接觸的水或海水中，就導致鋼鐵的腐蝕，其陽極反應如下：

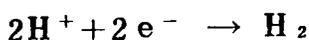


因為和空氣接觸之故，自然水中即含有溶解的氧氣，水或海水近於中性，因此其陰極反應為：



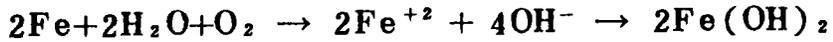
然而在除氣（deaerated）的溶液中，氫離子的含量只有  $10^{-7}$

gr.at/liter 陰極反應只有：

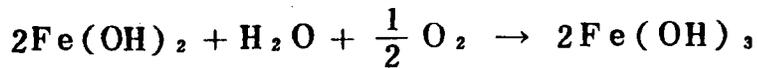


此式在酸液中進行的很快，但在中性或鹼溶液中則十分緩慢。

記住海水中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  是不參加作用的。因此，總反應式應為上兩式之和：



其中  $\text{Fe}^{+2}$  之離子半徑為  $0.67 \text{ \AA}$ ， $\text{OH}^-$  之離子半徑為  $1.32 \text{ \AA}$ ，兩者結合後即得氫氧化亞鐵的腐蝕生成物， $\text{Fe}(\text{OH})_2$  從溶液中沉積下來，但此化合物在含氧氣溶液中並不穩定，進一步被氧化成鐵鹽  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，其反應式如下：



最後生成物就是為人們所熟知的鐵銹。

腐蝕的發生可包括一個以上的氧化反應和一個還原反應。當合金腐蝕時，其成分金屬元素分別進入溶液中，因而生成個別的離子，再者，腐蝕的進行也可以包括一種以上的還原反應，現在考慮一下鋅在溶有空氣的鹽酸中所造成的腐蝕。其中兩項陰極反應是可能的，釋放氫氣和氧氣的還原，如圖 3 所示：

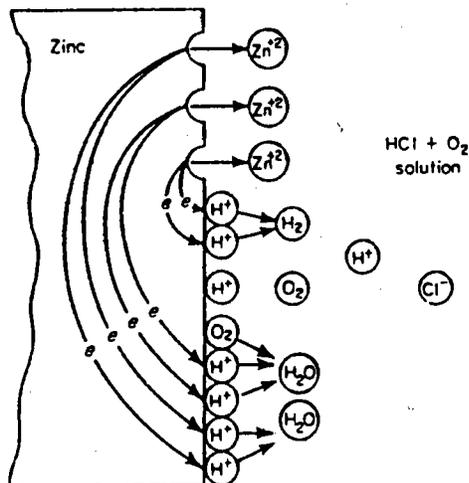


圖 3. 鋅在充氣 HCl 溶液中之電化反應

在鋅的表面上有兩項電子消耗的反應，因為氧化速率和還原速率必須相等增加總還原速率也就是增加 Zn 的溶解。因此在含溶解氧氣的酸液中要比不含氧的酸具有較高的腐蝕性，因為只要有溶解氧的還原反應就會增加電子的消耗，同理，任何含有氧化劑的酸液也具有較高的腐蝕性。工業上用的鹽酸常含有鐵離子的存在，因而多了一種陰極反應，它們分別是釋放氫和鐵離子的還原，因此金屬材料在不純的酸中要腐蝕的快些。

當腐蝕發生時，陽極反應和陰極反應是相互關聯的，因此只要設法減少其中之一反應速率就會降低腐蝕速率。上面所舉含有雜質的鹽酸，如能除去鐵離子令陰極還原的總速率降低，則可減少該酸的腐蝕性。防止空氣和水溶液接觸，或者除去水中已溶解的空氣，可以消除溶解氧的還原反應。鐵在不含空氣的普通水或海水中不被腐蝕，是因為沒有可能的陰極還原之故。

假如使金屬表面附著一層油漆或其他非導體的薄膜，也可大大地減少陽極反應和陰極反應，因此也就阻礙了腐蝕的進行。多數抑制劑是有機化合物，他們能在金屬表面形成一層不透的薄膜或者不是干擾陽極反應就是陰極反應。例如少量的胺就能阻礙氫釋放的反應，因而減少材料的腐蝕速率。當腐蝕進行時，很顯然金屬和電解質溶液二者都具有良好的導電性。當然，想要增加金屬的電阻來防蝕是很不切實際的做法，因為我們即無從得知也不能預測材料表面上存在的陽極和陰極的正確位置，唯一能辦到的便是增加溶液部份的電阻，使腐蝕減少。高純度水的腐蝕性較不純水的為低，主要是由於前者具有高電阻的緣故。

## (2)電化學的機構

①類似乾電池的腐蝕現象——前面已提過，金屬腐蝕的過程是一項電化

反應。在水溶液中，它類似乾電池的作用，我們知道乾電池是由碳極和鋅極所組成，其間填有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液，如果在兩極上連以燈泡，則燈泡能持續的發光。電能係由兩極間的化學反應供給，在碳極上（+ pole）發生還原反應；在鋅極（- pole）則發生氧化反應，於是金屬態的鋅則轉換成水合的鋅離子， $\text{Zn}^{++} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，當流經電池的電量愈大，鋅的腐蝕程度也就愈大。按照法拉第定律，我們可以得到金屬腐蝕量和電流之間的關係如下：

$$\text{參與金屬反應的重量改變} = K I t$$

其中電流  $I$  的單位是安培，時間  $t$  是秒，常數  $K$  是電化當量、克／庫倫）。

$$\text{例如鋅的電化當量是 } 3.39 \times 10^{-4} \text{ gm/coul} = \frac{65.38}{2 \times 96500}$$

$$\left( \text{因為 } \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e \Rightarrow \frac{W}{M} \times 2 \times 96500 = I t \right)$$

如果我們使電池短路（short circuit），那麼在幾個小時內，做為電池外殼的鋅就會發生腐蝕而造成穿孔。如果電池保持開路電位，那麼鋅殼在數年內不致產生腐蝕。即使如此，鋅也會慢慢的被消耗掉，其主要原因是鋅中含有少量的雜質鐵，在雜質的區域內，允許電流通過，而造成鋅的腐蝕。這一類的電流，稱為局部作用電流，與此相關的電池，則稱之為局部作用電池，當然局部作用電流供給毫無用處的能量，它只把電池加熱而已。

任何金屬表面和上面所講的鋅是一樣的，也是由許多小電極組合而成，它們借著金屬體的連續性而使電極間構成網狀式的短路，只要我們保持金屬表面的乾燥，就可免除局部作用電流，腐蝕也就無從發生。如果把金屬曝露於水溶液中，於是局部電池就會發生作用，使金

屬轉換成腐蝕生成物。換言之，局部作用電流是當金屬曝露在水、鹽、酸及鹼等溶液中所造成腐蝕的主要原因。

- ②陽極和陰極的定義——浸在電解質溶液中組成電池的兩個電極的組合，稱為伽凡尼電池 ( Galvanic cell )。這個名稱是爲了紀念 18 世紀末葉義大利科學家 Galvani 而定名的。伽凡尼電池使得化學能轉換成電能。如果使這個電池短路，即有正電流從正極經由金屬導體流向負極。在電流的性質未了解前。當時的科學家就把正電流的方向定爲電流的方向，但現在我們已知道在金屬體中只有帶負電的粒子 ( 電子 ) 才能移動，當然電子是由負極流向正極。因此我們規定：凡提到電流而未提及帶電粒子的正負時，一律指的是正電流。

電流在電解質溶液內是由正電粒子和負電粒子運動結果的總和。這種帶電的粒子是由原子或一群的原子所組成，我們稱之爲離子。每個離子對電流的供獻決定於它的移遷率 ( ionic mobility ) 及電荷的數目。電解液的正負離子產生電流之總和恒等於電子在金屬導體中所引起之電流。

腐蝕反應通常發生在陽極，但如果在陰極上有鹼性反應生成物時，往往能夠使兩棲性金屬，例如 Al、Zn、Pb 及 Sn 產生二次腐蝕 ( secondary corrosion )，因爲此類金屬在酸性或鹼性溶液中都能產生迅速的溶解。

### ③腐蝕電池的種類 ( Types of Cells )

在腐蝕反應的過程中，構成了以下的三種主要的電池：

A、異極電池 ( Dissimilar electrode cells )——前面討論過的乾電池就是一例。金屬表面具有可導電的雜質，而與母體分爲兩個不同的相 ( phase )，也就是說一個異極電池的形狀，例

如銅管與鐵管連接，又如船尾的青銅葉片與鋼製船身的聯接。

B、濃淡電池 ( Concentration cells ) ——這類電池是由相同材料的電極分別處於不同濃度的溶液中所構成，它們又可分為兩類：

(A) 鹽性濃淡電池 ( Salt concentration cell ) ——圖 4 即為一銅電極置於濃硫酸銅溶液中，另一銅電極則置於稀硫酸銅溶液中，兩者間以半透膜分開：

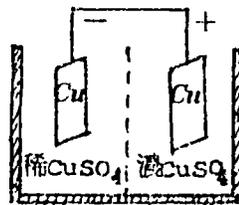


圖 4. 鹽性濃淡電池

一旦將此電池短路，在稀溶液中的銅溶解，而另一極則有銅離子的析出。陰陽兩極的反應在於拉平兩溶液濃度的差，當濃度一致時，電流也就停止流動。

(B) 差別充氣電池 ( differential aeration cell ) ——這種電池在實際的腐蝕過程中有相當的重要性。例如，兩個置於稀 NaCl 溶液中的鐵電極，圍繞其中之一的電解液完全充以空氣 ( 陰極 )，另一電解液則通入氮氣以便排除氧氣 ( 陽極 )，其組成即如圖 5 所示：

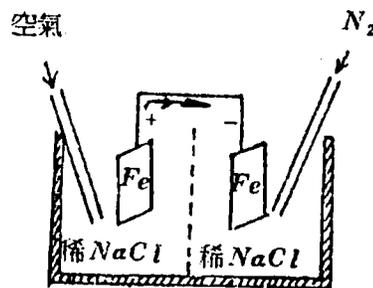


圖 5. 差別充氣電池

由於氧氣分佈濃度的差異而產生電位差，短路情況下即有電流的流動。這一型的電池最易在金屬構件上出現，並命名為窄縫腐蝕（crevice corrosion），例如用螺釘拴緊之二塊鋼板，其窄縫內氧的含量較窄縫外為低，因此產生電位差，導致窄縫的腐蝕，它也是造成鐵銹層下孔蝕（pitting corrosion）的原因，也比乾淨的鐵腐蝕的較多，這是因為組成鐵銹的氧化鐵是水的良好吸收劑（absorbent），因此使得金屬表面常保持濕潤如圖 6. 所示：

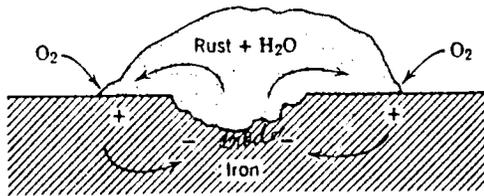


圖 6. 鐵銹在鐵上形成差別充氣電池

將不銹鋼、鋁、鎳以及其他所謂的鈍態金屬置於水溶液中，例如海水，則差別充氣電池亦為產生孔蝕的原因。

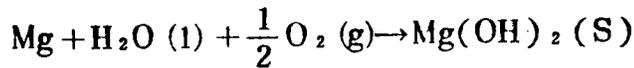
C、差異溫度電池（Differential temperature cells）——這是相同材料的電極處於共同的電解液中，但電極上有溫度的差異，因而形成兩個電極所構成之電池。這類電池常發生在熱交換器、鍋爐及電熱器等物件上。

例如，在  $\text{CuSO}_4$  溶液中，處於較高溫度的銅電極是陰極，而在較低溫度的則為陽極，如使二者間成短路，則有銅在熱電極上析出；在冷電極上溶解，Pb 也有同樣的特性。但 Ag 的極性則正好相反，就是熱電極溶解，而在冷電極上析出。此外還有浸在充氣稀 NaCl 溶液中的鐵，其熱電極為陽極，但數小時之後，它的極性可完全相反。總之，差異溫度電池在實際

應用上的重要性及其基本理論，目前了解的我們較上面討論過的電池為少。然而在應用上，造成腐蝕反應的原因可能是上述三種池的組合。

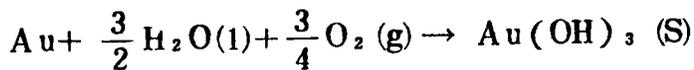
### (3) 腐蝕趨勢與電極電位

①自由能的改變：任何化學反應進行的趨勢，包括一金屬和它環境間的反應，可用Gibbs 自由能 $\Delta G$ 來衡量。 $\Delta G$ 的值愈負，則反應進行的趨勢愈大。舉例，先考慮在 $25^\circ\text{C}$ 的反應如下：



$$\Delta G^\circ = 142,600 \text{ cal}$$

由反應所得之 $\Delta G^\circ$  是一項很大的負值（標準狀態下的反應物和生成物），表示鎂和含空氣的水溶液具有明顯的反應趨勢，但現在再來看Au 在同樣環境中的反應：



$$\Delta G^\circ = +15,700 \text{ cal}$$

其自由能的改變竟為一正值，因此如箭頭所示之方向不是實際的反應方向。也就是說Au 在含氣的水中不可能形成 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 。

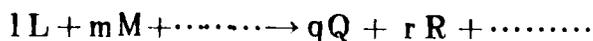
此處應強調的是，腐蝕的趨勢不代表反應的速率。具有高負值的 $\Delta G$ 並不一定表示高速的腐蝕反應。但 $\Delta G$ 為正值時，我們可以確定，反應是不會進行的。

鑒於腐蝕的電化反應機構，金屬腐蝕的趨勢也可以用腐蝕電池的電動勢（emf）來表示。因為電能是以 volt 和 coulomb 的乘積（joule）來表示，其間的關係可以 $\Delta G = -EnF$ 來聯繫， $n$ 是電子的數目（或化學當量）， $F$ 是 Faraday 常數（96500

coul/chem equiv),  $\Delta G$  可從 calorie 轉換成 joule ( 1 cal = 4.184 joule )。因此, 任何電池的 E 值愈大, 其總反應趨勢也就愈大。

② Nernst 方程式: 半電池電位 ( Half-cell potential ) 的計算法。

基於熱力學觀點, 我們可以藉反應物和反應生成物的濃度, 導出表示電動勢的方程式。電池反應的一般表示法如下:



其中 l 代表 L 物質的 mole 數, 餘此類推。此反應的  $\Delta G$  就是生成物和反應物二者間 molal 自由能之差,  $G_Q$  表示 Q 物質的 molal 自由能, 餘此類推。

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots)$$

用相似的辦法, 可得每項物質在標準狀態下的自由能, 並以  $G^\circ$  代表標準 molal 自由能:

$$\Delta G^\circ = (qG_Q^\circ + rG_R^\circ + \dots) - (lG_L^\circ + mG_M^\circ + \dots)$$

若以  $a_L$  表物質 L 已校正的濃度或壓力,  $a$  稱為活度 ( activity ), 其中  $a = \gamma M$ , 當  $M \rightarrow 0$ , 則  $\gamma \rightarrow 1$ 。L 物質在任何狀態之自由能與標準狀態之自由能比較, 兩者之差可以  $a_L$  表示如下:

$$l(G_L - G_L^\circ) = lRT \ln a_L = RT \ln a_L$$

R 是氣體常數 ( 8.314 joules/mole deg ), T 是絕對溫度, 將前兩式之  $\Delta G$  與  $\Delta G^\circ$  相減, 則得:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \dots}$$

當平衡時, 沒有反應進行的傾向, 即  $\Delta G = 0$ , 又因

$$\frac{a^q_Q \cdot a^r_R \cdots \cdots}{a^l_L \cdot a^m_M \cdots \cdots} = K$$

K 是反應平衡常數，因此

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

只需將  $\Delta G = -nEF$  及  $\Delta G^\circ = -nE^\circ F$  的關係代入即可獲得

Nerst 方程式：

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^j_J \cdot a^k_K \cdots \cdots}{a^l_L \cdot a^m_M \cdots \cdots}$$

它分別用反應物和生成物的活度來表示電池的電動勢。 $a_L$  就是指以每仟克水中 L 物質的 mole 數乘以校正因數  $\gamma$ 。  $\gamma$  稱爲活性係數 (activity coefficient)，它是溫度及濃度的函數，除非是在極稀溶液中，否則要用實際方法來決定  $\gamma$  值。純固體的活度爲 1。同樣，水的反應前後濃度爲一常數，因此其活度應爲 1。

一個電池的電動勢 (emf) 常以其各別電極電位 (或稱爲兩個半電池電位) 之代數和來表示。只需應用 Nernst 方程式我們可計算每一個電極的電位如下：



$$E_{Zn} = E^\circ_{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{Zn^{++}\}}{\{Zn\}}$$

$\{Zn^{++}\}$  代表鋅離子活度 (molality  $\times$  活性係數)； $\{Zn\}$  是金屬鋅的活度，因爲它是一純固體，所以等於 1。 $E^\circ_{Zn}$  稱爲鋅的標準氧化電位亦即鋅與活度爲 1 之鋅離子接觸時的平衡電位。爲了方便，我們把自然對數換成以 10 爲底的對數，再把  $R = 8.314$

joule/degree·mole,  $T = 298^\circ \text{C}$ ,  $F = 96500 \text{ coul/equ}$   
 等常數代入  $2.303 \frac{RT}{F}$  中即得  $0.0592 \text{ volt}$ 。

標準氧化電位  $E^\circ$  在有關參考書中均可查到，例如 *corrosion Handbook* 等。

- ③ 氫電極：因為絕對電位無法測量到，同時它的意義還在討論中，為方便起見可指定一電極之電位為標準電位，例如氫電極：

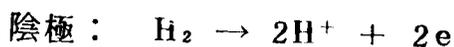
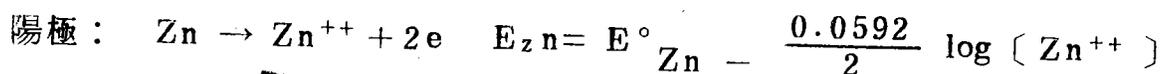


其標準電位定為 0，因此：

$$E_{\text{H}_2} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$P_{\text{H}_2}$  是氫的分壓； $[\text{H}^+]$  是氫離子的活度。製造氫電極可將一鉑線浸入與一大氣壓氫氣飽和的溶液而得，其它金屬的電位值可參照氫電極而量得。

例如，由鋅與氫電極組成之電池，其中  $[\text{Zn}^{++}]$  及  $[\text{H}^+]$  為已知，我們只要量出該電極間之電動勢，便可由下式計算出鋅電極之標準氧化電位；



$$E_{\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}_2} - \frac{0.0592}{2} \log [\text{H}^+]^2$$



$$\text{emf} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{H}_2} = E^\circ_{\text{Zn}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{H}^+]^2}$$

式中之 emf 可由高輸出阻抗之伏特計測量得到， $[\text{Zn}^{++}]$  及  $[\text{H}^+]$  為溶液已知之濃度，於是即得到  $E^\circ_{\text{Zn}} = 0.763 \text{ V}$ 。

為了方便，常以 PH 來表氫離子的活度，因此氫在一大氣壓下的半電池反應是  $E_{\text{H}_2} = 0.0592 \text{ PH}$ ，亦即還原電位

$$f_{\text{H}_2} = -0.0592 \text{ PH}$$

#### ④ EMF 之計算

根據前面的討論，鋅的氧化電位，不能單獨的測量，而必須和標準氫電極比較始得 emf： $\text{Zn}; \text{Zn}^{++}, \text{H}^+, \text{H}_2; \text{Pt}$

其反應可由左端的氧化反應減去右端的氧化反應，於是得到：



其自由能變化： $\Delta G^\circ = -0.763 \times 2F$ ，負值代表勢力學上的反應可能性。如果使電池的極性對調，則得： $\text{Pt}; \text{H}_2, \text{H}^+, \text{Zn}^{++}; \text{Zn}$   $\text{emf} = -0.763$

於是有關之反應則為： $\text{Zn}^{++} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + 2\text{H}^+$ ，其中 emf 為負值； $\Delta G^\circ$  則為正值並表示此方向之反應是不可能的。Zn 的標準還原電位的符號和氧化電位則正相反：



$f^\circ$  是標準還原電位， $f^\circ = -E^\circ$ ，歐洲多採用還原電位，使用還原電位的優點較多，例如，Zn 的還原電位為負值，同時它也是和

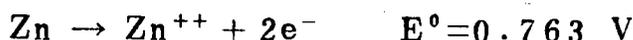
氫電極構成伽凡尼電池的負極，因此我們說鋅較氫電極為負。

因此，欲計算由  $\text{Cu}; \text{Cu}^{++}$ ， $\text{Zn}^{++}$ ， $\text{Zn}$  所組成電池的電動勢  
首先我們寫下左首電極 ( $\text{Cu}$ ) 的反應式，並假設他是陽極，至於  
是與不是，從下面的計算就可知道：



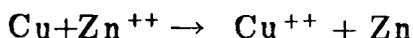
$$E_{\text{Cu}} = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

右首電極的反應是：



$$E_{\text{Zn}} = 0.763 - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{++}]$$

將上兩反應式相減以消去電子，於是得到電池之反應式如下：



$$\text{emf} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = -1.100 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Zn}^{++}]}$$

如果  $\text{Cu}^{++}$  和  $\text{Zn}^{++}$  的活度相等，那麼  $\text{emf} = -1.1 \text{ volt}$ ，

因為  $\text{emf}$  為負極，因此電流是由右端自發地流向左端，如圖 7 所示

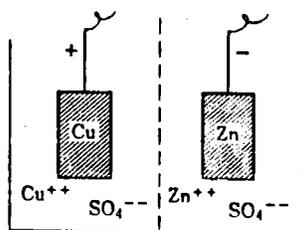


圖 7 銅—鋅電池

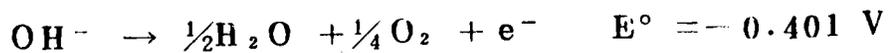
如此也就固定了電池的極性 (polarity)，即左首的  $\text{Cu}$  電極為  
正極，而右首的  $\text{Zn}$  電極則為負極，此與原先之假設正好相反。從  
自由能與  $\text{emf}$  間的關係，即  $\Delta G = -nEF$ ，我們知道上式

$\text{Cu} + \text{Zn}^{++} \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{Zn}$  的  $\Delta G$  為正值，因此我們所寫的反應方向不是自然的方向，自然的方向應該是  $\text{Cu}^{++}$  在銅電極上析出，而  $\text{Zn}$  電極則產生腐蝕。

因此，只要知道任何電池的半電池反應和標準電位，便可決定該電池的 emf 以及電極極性和自發反應的方向。

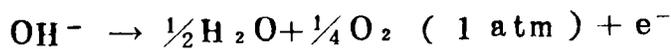
- ⑤ 氧電極：氧電極可用 1 鉑線浸到一含有飽和氧的電解質液中而得。此電極在腐蝕研究上特別重要，因為由氧電極所構成的差別充氣電池 ( differential aeration cell ) 是窄縫腐蝕 ( crevice corrosion ) 及孔蝕 ( pitting ) 反應機構的重要成因。

在平衡狀態下，氧電極可用下式表示

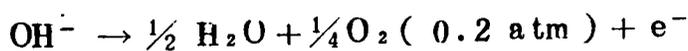


$$E_{\text{O}_2} = -0.401 - 0.0592 \log \frac{P^{1/4} \text{O}_2}{(\text{OH}^-)}$$

例如，在水溶液中的兩個氧電極，其中一電極接觸的氧壓力為 1 大氣壓；另一電極接觸的氧壓力為 0.2 大氣壓。左邊和右邊電極的氧化電位分別為：

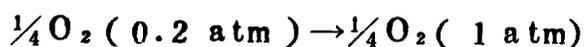


$$E_1 = -0.401 - 0.0592 \log \frac{1^{1/4}}{(\text{OH}^-)}$$



$$E_2 = -0.401 - 0.0592 \log \frac{0.2^{1/4}}{(\text{OH}^-)}$$

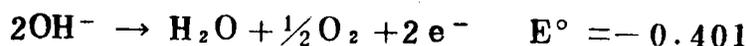
兩式相減得：



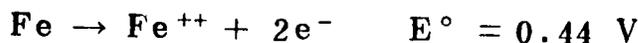
$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= -0.0592 \log \frac{1^{\frac{1}{4}}}{0.2^{\frac{1}{4}}} \\ &= \frac{0.0592}{4} \log 0.2 = -0.01031 \text{ V} \end{aligned}$$

上式的電動勢為負值，亦即  $\Delta G$  為正值，故向右的反應不能自然發生，亦即正電流應由右向左自然流動，因此左邊電極為陰極而右邊則為陽極。此顯示一事實，即任何差別充氣電池，電極接觸之氧壓力較小者則有成為陽極的傾向，而接觸較大者則成為陰極。

類以上述的電池如以鐵電極代替鉑電極，在陰極面上生成與鐵密接的氧化鐵，成為氧電極。鐵電極 ( $E^\circ = 0.44 \text{ V}$ ) 為陽極，如此構成的電池其電動勢遠大於鉑電極所構成的電池。



$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{(\text{OH}^-)^2}$$



$$E_2 = E_2^\circ - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Fe}^{++}]$$

$$E = -0.440 - 0.401 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P^{\frac{1}{2}}_{\text{O}_2}}{[\text{Fe}^{++}](\text{OH}^-)^2}$$

假設陽極鐵離子的活度為 0.1，水溶液的 PH 值為 7.0，而氧氣的分壓為 0.2 atm，則電池的電動勢根據上式的計算應等於 -1.26 V，這樣大的電壓可產生相當大的電流，因此造成腐蝕。

實際上，由於氧電極的不可逆性（特別是在鐵表面生成氧化鐵膜），因此真正的電動勢較上述理論值為小，但比兩個由鉑電極所計算的值為大。

#### ⑥ 電動序 (Emf) 與伽凡尼序 (Galvanic Series)

電動序是將所有金屬的氧化電位（或還原電位）按照大小順序排列起來的 (Table 1)。氧化電位愈正或還原電位愈負就是愈活潑的金屬。這裏我們應當注意，Emf 是純金屬與它的離子活度為 1 的溶液相接觸是所量到的平衡電位。由兩種不同金屬組成的電池，假如這兩種金屬離子的平衡活度均為 1，於是成為陽極的電極應為 emf 上較活潑的金屬。在某些情況中，由於金屬鹽溶解度的限制，很難得到離子濃度為 1 的溶液。由於上述的理由，使得 emf 對於預測兩種金屬的極性，用途是不大的。

另一因素使得金屬的伽凡尼位置改變是由於金屬表面上有特殊表面膜的形成，尤其是在氧化性環境中。這些膜使金屬的電位朝向貴重方向移動。處於這種狀態下的金屬稱為鈍態 (passive)。因此，雖然鉻 ( $E^\circ = 0.74$ ) 和鋅 ( $E^\circ = 0.763$ ) 在 emf 系列上的位置十分接近。但在許多飽和空氣的水溶液中 Cr 的電位却近似 Ag，這是因為在 Cr 表面形成鈍態膜 (passive film)，鉻成為氧電極而不再是鉻電極。因此，如果將它和鐵組成偶，Cr 則成為陰極而加速鐵的腐蝕。當 Cr 處於活態 (active state)，例如在鹽酸中，上述偶聯的電極性則完全相反，亦即 Cr 變的比 Fe 活潑。許多金屬，尤其是週期表上的過渡性金屬元素，它們充氣之水溶液中常呈鈍態。

由於電動序中預測伽凡尼相對關係的種種限制，以及合金材料

並不包括在電動序的排列中。因此，我們增加所謂的伽凡尼序 ( Galvanic series )，它是把金屬材料以及合金材料，在實際環境中，按照量到電位的高低所排列起來的 ( Table 2 )。在伽凡尼系上，決定金屬位置的電位，除去包括可逆值外，還可能包含了穩定電位 ( steady - state ) 值，因此合金以及鈍態金屬都也都包括在此系內。表 2 是各金屬材料和未污染海水接觸時的電位。其中某些金屬佔有二個位置，即活態與鈍態。然而在電動序 ( emf ) 上，却只有一個活潑的位置，因為只有在活潑狀態下，才能建立真正的電化平衡。反之，鈍態代表一項非平衡狀態，由於表面膜的存在，使金屬與它的離子處於非正常的平衡狀態。雖然我們知道僅有一種電動序，但伽凡尼序的種類却有很多，這是因為環境的複雜性以及表面膜各有不同所致。因此，一特定伽凡尼序只能適用於一特定的環境中，金屬在伽凡尼序上之相對位置也就隨環境而異。從表 2 中，我們可以看出不銹鋼處於鈍態時及佔有較貴重的位置；處於活態時則佔有較活潑的位置。Inconel 600 ( 76 Ni-16Cr-8Fe ) 也是一樣的，因此有時也稱之為不銹鎳 ( stainless nickel )。

此外，伽凡尼序還告訴我們不同金屬間可能產生的腐蝕，例如一個以 Monel ( 70Ni-30Cu ) 做的船身，銜接用之卯釘 ( rivet ) 仍應使用同材料的 Monel。鉛管和黃銅管接在一起也能產生嚴重的腐蝕。家庭熱水槽是用鋼料做的，如果與銅管接觸時就會產生腐蝕。此外，還有抽水機中的鋼製軸承，因與石墨接觸之故，也是容易造成腐蝕的地方。有時因為特殊需要或減少設備成本，而有必要

使用不同種類的金屬，因此在選擇材料時應特別注意伽凡尼腐蝕的可能性。

由兩種金屬的聯偶所造成的腐蝕不僅決定於它們在伽凡尼上的位置，同時也決定於它們被極化的程度以及二金屬所佔幾何面積之大小。兩個電極受極化的電位差及腐蝕環境的導電度 ( conductivity ) 決定腐蝕電流的大小。鈦在海水中是非常不活潑的金屬，因此鈦在海水中具有非常良好的耐蝕性，然而，當一個較活潑的金屬與鈦連接成短路，該金屬所產生的腐蝕比我們預料的要小太多，原因就是 Ti 在海水中能立刻陰極化之故。

#### ⑦ 參考半電池 ( Reference Half- Cells )

當我們測量 emf 時，即得到的是兩個電極同時發生反應的傾向，然而我們有興趣的只是其中某一電極上所發生的反應。測定這類電極的方法是使用一個電位固定的電極為參考電極，它的電位不易受到環境的影響。因此，我們測量電動勢的變化，就是該特定電極電位的改變，因為參考電極本身的電位是固定不變的。參考電極是利用特殊電極的穩定可逆電位來做基準的，茲介紹幾種常用的參考電極如下：

##### A、甘汞電極 ( Calomel half-cell )

甘汞電極是實驗室中常用之標準參考電極，它包括液態汞和平衡狀況下之亞汞離子，其活度可利用甘汞 (  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ) 的溶解度來決定，其半電池之反應如下：



$$E = -0.268 - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

$$= -0.268 + 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

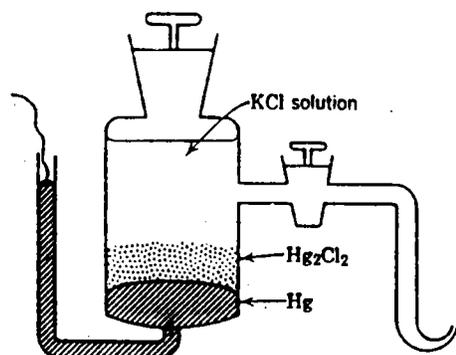


圖 8 甘汞參考電極之一

這類電極的形式如圖 8 所示，其中由純汞覆蓋著鉑線，然後將鉑線封在玻璃內，氯化亞汞再覆蓋在汞上，氯化亞汞僅微溶於 KCl 溶液，亞汞離子的活度決定於 KCl 的濃度，因為  $[\text{Hg}_2^{++}][\text{Cl}^-]^2$  的溶度積 (solubility product) 為一常數值，甘汞電極在不同的 KCl 濃度中的標準氧化電位為：

<u>KCl concen.</u>	<u>E ( volt )</u>	
0.1 N	- 0.3337	活性方向 ↓ ( active )
1.0 N	- 0.2800	
飽和 KCl	- 0.2415	

飽和 KCl 溶液的甘汞電極準備起來較容易，但電位對溫度的反應較遲緩，0.1 N KCl 電極的溫度係數最低，下面是甘汞電極在 25° C 附近時，電位與溫度的關係：

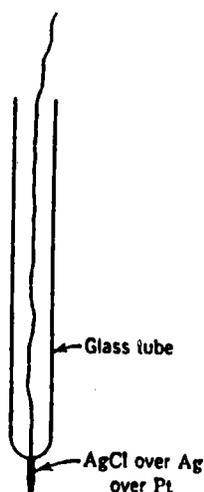
$$0.1 \text{ N KCl } E^{\circ} = -0.3337 + 0.00007 (t - 25)$$

$$1.0 \text{ N KCl } E^{\circ} = -0.2800 + 0.00024 (t - 25)$$

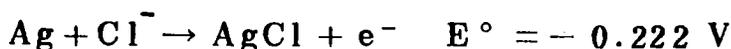
$$\text{satdkCl } E^{\circ} = -0.2415 + 0.00076 (t - 25)$$

由上式中，我們可以看出，而含 0.1 N KCl 的甘汞電極可以得到較準確的電位測量，因為它的溫度係數最低。

### B、Ag-AgCl 電極



此類電極的製造法就是把封在玻璃管中之鉑線浸在高純度的 AgCN 電解液中，然後將銀鍍上，再將之浸在稀鹽酸中，並通以電流使成陽極，於是即有部份的銀轉換成 AgCl 如圖 9 所示。在腐蝕研究上，常使用退火之高純度銀線，經氯化後便可組成 Ag-AgCl 電極。當電極浸在氯化鹽溶液中，即得下列平衡之建立：



$$E = E^{\circ} - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{Cl}^{-}]}$$

本電極和甘汞電極一樣，在較高  $\text{Cl}^{-}$  溶液中，電位則愈為活潑。其他 KCl 濃度的電位，可以把  $\text{Cl}^{-}$  的平均離子活度代入 Nernst 方程式中便可獲得。

### C、飽和 Cu-Cu SO<sub>4</sub> 電極

此電極為將純銅浸於飽和之  $\text{CuSO}_4$  水溶液中，如圖 10 所示由於它攜帶方便，也不怕震動，主要的用途是用在實地測量

上，它的精確度較甘汞電極或 Ag - AgCl 電極為差，其半電池反應如下：



飽和  $\text{CuSO}_4$  電極電位為 0.316 V

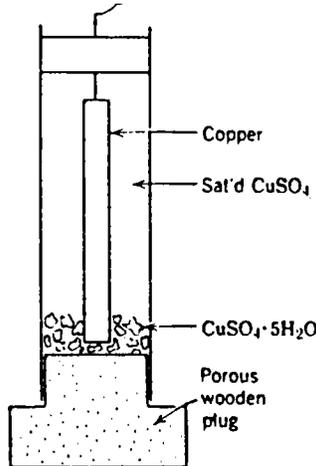


圖 10. 銅—飽和硫酸銅參考電極

⑧ 電位——PH 平衡圖 ( 又稱為 pourbaix diagram )

電位——PH 平衡圖是以電位和 PH 分別為縱橫座標而劃分出金屬——金屬離子——金屬氧化物——金屬氫氧化合物等領域之等溫相圖。例如在 Fe -  $\text{H}_2\text{O}$  的電位 - PH 平衡圖中，

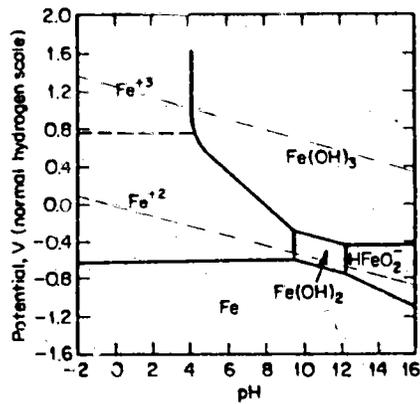


圖 11. Fe /  $\text{H}_2\text{O}$  系 25° C 之平衡圖

由圖 11. 我們發現每一成份物，如  $\text{Fe}^{++}$  僅能存在於一熱力安定之範圍內，圖中圍繞住小塊 ( domain ) 之線條代表  $\text{Fe}^{++}$  和其它不同狀態之鐵，彼此間的一項平衡。我們首先來考慮圖中的橫線部份，在 25° C 時我們得到二項平衡

:

$$(1) \text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++} + e \quad \phi = \phi_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

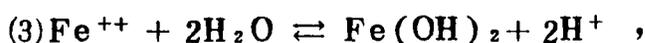
$$= 0.771 + 0.0592 \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

$$(2) \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2e \quad \phi = \phi^{\circ}_{\text{Fe}/\text{Fe}^{++}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Fe}^{++}]$$

$$= -0.440 + 0.0296 \log [\text{Fe}^{++}]$$

(1)和(2)均為半電極反應，它們的電位應遵照 Nernst 方程式並決定於有關離子的濃度。因此在上式的反應式中，沒有質子  $\text{H}^+$  的存在，只涉及到電子。因此，電位與 PH 值無關，於是在平衡相圖中，構成水平線的部。

圖11.的垂直線代表下式的平衡



$$[\text{Fe}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-14.71}$$

按照質量作用定律，與其固相呈平衡狀態之  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  有一定之

濃度，即  $\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{H}^+]^2} = K \cdot 10^{13.29}$ ，這裏沒有氧化反應。因此，

方程式中也就沒有用來平衡的電子；當然也就沒有這項反應的半電極電位。但離子的濃度却遵照溶度積 (solubility product) 的規則，我們已經知道  $[\text{H}^+]$  與  $[\text{OH}^-]$  有下列的關係：

$$\log [\text{OH}^-] = \text{PH} - 14$$

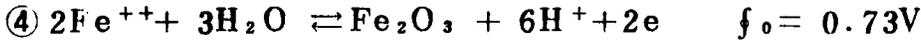
於是將(3)式重新整理，即得到：

$$\log [\text{Fe}^{++}] = 13.29 - 2 \text{PH}$$

此式完全決定於 PH 值，因此就是圖中的垂直線部份。當  $[\text{Fe}^{++}]$

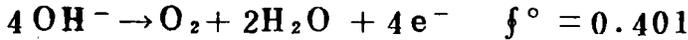
= 1，垂線在  $\text{PH} = 13.29 / 2 = 6.65$  處，每當  $[\text{Fe}^{++}]$  增加或減少十倍時， $\text{PH}$  則向左或右移動 0.5  $\text{PH}$  值。

平衡圖中的斜線部份，則同時涉及電子（氧化）和  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$ ，例如：

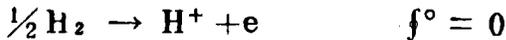


$$\begin{aligned} \phi &= \phi^\circ \text{Fe}^{++}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{3RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{F} \ln [\text{Fe}^{++}] \\ &= 0.73 - 0.177 \text{PH} - 0.0592 \log [\text{Fe}^{++}] \end{aligned}$$

此圖還包括兩條斜向虛線，他們分別代表：



$$f = 123 - 0.0592 \text{PH}$$



上面的一條線是氧線（oxygen line），在線上的區域內，氧能由電極上釋放出；下面的一條叫氫線（hydrogen line），在該線以下的區域內，水能釋放出氫；在此兩虛線間是水的安定區域。同時在此範圍內的某一電位和  $\text{PH}$ ，也是主要腐蝕發生的區域。

應用 potential- $\text{PH}$  圖時，應注意下列事項：

- ①  $\text{PH}$  是緊靠電極表面的值，而非整體溶液（bulk solution）的值。例如，緊靠陰極處的  $\text{PH}$  可能增到 9，這是因為氫離子濃度減低之故（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ）或產生更多  $\text{OH}^-$  離子（例如  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ）之故，而此時整體溶液之  $\text{PH}$  却只有 3。因此，在  $\text{PH}$  - 電位圖上應查看  $\text{PH} = 9$  的位置，而非  $\text{PH} = 3$ 。
- ② 氧化物的形成並不一定就表示鈍態（passivation），鈍態氧化

物 ( passivating oxide ) 必須具有一定的性質；例如電導性 ( electronic conductivity ) 它必須具有良好的機械性質，不易破裂；膜必須要連續，如果是多孔狀的膜，它不但不具保護作用，反而會促使形成局部腐蝕。

從金屬的 PH- potential 圖中 ( 圖12. ) 我們可以預知防止腐蝕方法，例如，①使電位降至金屬狀態的安定區域內，此即陰極防蝕 ( cathodic protection )。可藉外加電流，或犧牲陽極如鋅、鎂，這些用作陽極的金屬，本身很快地被溶解，藉這反應  $M \rightarrow M^+ + e^-$

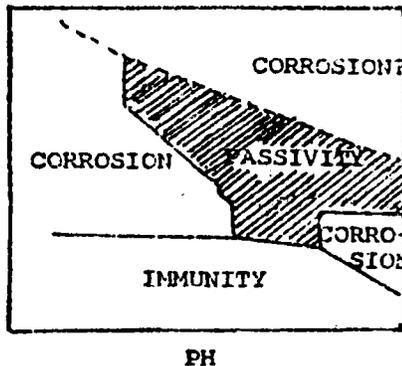


圖 12. Fe 腐蝕行為之各項領域

將產生的電子供應到被保護的金屬體內，使該金屬的電位降至免疫 ( immunity ) 範圍內。②如果在腐蝕區域上有  $Fe^{+2}/Fe_2O_3$  的平衡存在，我們只需將電位升高，則有利於生成保護性之氧化物，此法即為陽極防蝕。但我們必須確定該氧化物是否具有保護性。陽極保護的優點是可避免陰極保護時所發生的氫脆化的問題。

由於以上的考慮，我們可以把 PH - 電位平衡圖分為免疫區 ( immunity )，的腐蝕區 ( corrosion ) 和鈍態區 ( passivity ) 如上圖所示。

(A) 在圖中橫線的下方的左首邊，我們可以看出 Fe 在中性和酸性溶液中，屬於熱力免疫區，此範圍內的鐵離子不能穿過金屬面上的

電二重層 ( double layer )，因為在金屬面上具有高濃度的電子。

(B)利用外加電壓，升高電極的電位，也就是陽極防蝕 ( anodic protection )，它能除去電極附近的  $H^+$  濃度，也就是吸引更多的  $OH^-$ ，使電極附近的 PH 值到右首的(4)線，Fe 就從此進入鈍化狀態。

(C)鐵在 PH 值 9 ~ 13 間的溶液範圍內，絲毫不腐蝕，主要是由於  $Fe(OH)_2$  或  $Fe_2O_3$  的形狀，在更高的 PH 環境中，如施用陽極極化 ( anodic polarization ) 可保護 Fe，但過度的保護能使  $Fe_2O_3$  再溶解，生成 ferrate ion (  $FeO_4^{2-}$  )。

### 三極化與腐蝕速率

以前我們討論的是金屬和它所處環境間之平衡狀態，並且以  $\Delta G$  來表示腐蝕趨勢的觀念。然而在實際的工程應用上，我們更有興趣知道的是腐蝕速率。某些金屬像 Al、Mg 等，均具有很強的反應趨勢，然而它們的反應速率却是非常之低。因此，通常能滿足工程材料的要求。然而，它們在實際環境中，却能比其他具有較低反應趨勢的金屬更能耐蝕。

當電流進或流出一金屬，其電位就不再處於先前的平衡狀態，我們所量到電位變化的大小，則決定於外加電流的大小及方向。當電流流經一加凡尼電池 ( galvanic cell )，陽極的電位永遠朝向陰極變動，而陰極的則向陽極變動，其電位差則隨電流的增加而減小。由電流造成電位改變的程度，稱之為極化 ( polarization )。測量

的單位用 volt 。

1. 極化的電池 ( polarized cell )

我們現在來考慮一項電池，它是由於  $ZnSO_4$  溶液中的 Zn 和在  $CuSO_4$  溶液中的 Cu 所構成的 Daniel 電池，Cu 與 Zn 間連以可變電阻，然後串聯一安培計及並聯一伏特計。如圖 13 所示。在沒有電流通過時，Zn 與 Cu 間的電位差約為 1 volt 。

假如允許一小電流通過外在的電阻，於是我們量到的電位差就低於未通電流前的 1 volt，這是因為 Cu 與 Zn 彼此極化之故，當電流愈增加，電壓就繼續下降，在完全

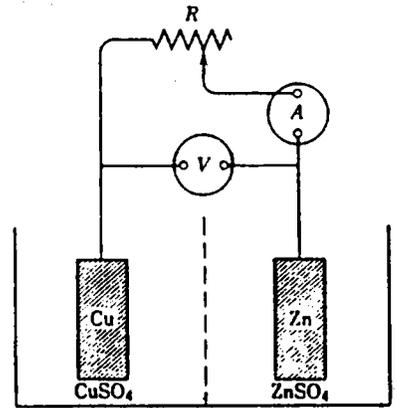


圖 13. 受極化的銅—鋅電池

成爲短路時，就有最大的電流通過，此時兩極間之電位差幾乎達到零值。淨電流對 Daniel 電池的電壓的影響可以 Cu 和 Zn 的個別電位 ( $\phi$ ) 和總電流 ( $I$ ) 來表示，如圖 14 所示，電池中之電壓是  $b - e$ ，它等於電流  $I$ ，乘以外在的電阻  $R_M$  加上內在電解質之電阻  $R_e$  之總和，亦即  $I \cdot (R_m + R_m + R_e)$ 。當短路時，電流獲

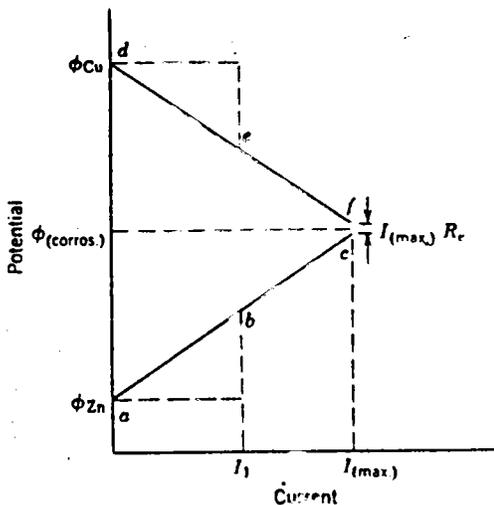


圖 14. 銅—鋅電池極化圖

得最大值  $I_{max}$ ，此時  $R_m$  可以忽略不計，兩極間之電位差也下降到一最小值，亦即  $I_{max} R_c$ ，此處極大電流值相當於  $\frac{65.38}{2} \frac{I_{max}}{F}$  克亦即每秒鐘 Zn 所腐蝕的量。陰極上的反應是同樣化學當量的 Cu 在陰極上析出。如果我們能利用某種方法降低 Zn 或 Cu 的極化或兩者的極化都予以降低，於是 Zn 的腐蝕速率即能超過相當於  $I_{max}$  的腐蝕速率。由於 a b c 或 d e f 斜率的減小，因此兩者相交於更高的電流位置。同理，任何因素能使極化增加，則減少電池中的電流，也就減少 Zn 的腐蝕速率。

實際金屬腐蝕的情況和上面討論的短路電池是完全一樣的。我們所量到的電位就是極化了的陽極與陰極的共同電位，這電位稱之為腐蝕電位，並以  $\phi_{corr}$  表示；極大的電流值， $I_{max}$  稱之為腐蝕電流，並以  $I_{corr}$  表示。從法拉第定律得知陽極的腐蝕速率與  $I_{corr}$  成比例，因此單位面積的腐蝕速率可以電流密度來表示。

## 2. 極化的測量法

把將要測量的電極 B 置入極化試槽內，如圖 15. 所示。其中 D 為輔

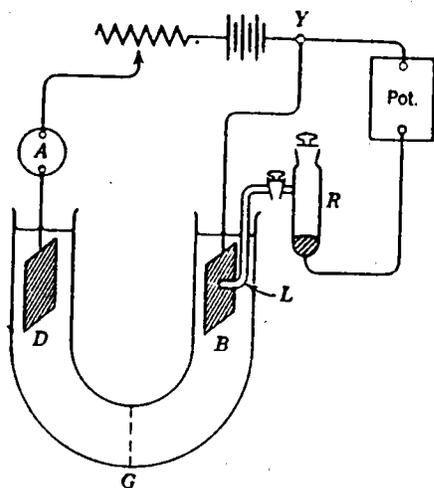


圖 15. 測定極化的電池裝置

助電極 ( counter electrode ) 通常是 Pt 做成的，L 是參考電極 ( Reference electrode ) 的 probe ( 又稱 Luggin capillary )，它是 R 和 B 間的鹽橋 ( Salt Bridge )，L 置於靠近 B 處，以減少電解液中的 IR drop。由電流計讀出的每一電流值，便記錄下 B—R 間的 emf，以半電池電極 R 為參考半電池，對於每一電流密度值，我們得到 B 電極的極化值。

### 3. 電解液中 IR 降之計算

任何具有導電性物質的此電導 ( conductivity ) 是比電阻 ( specific resistivity ) 的倒數，通常以 K ( Kapa ) 來表示，其單位為 ohm 的倒數 ( mho Siemens )。按照定義  $K = \frac{1}{\rho}$ ，因此  $R = \frac{1}{K} \cdot \frac{l}{A}$  ( ohm )。IR drop 等於  $i l / K$  其中  $i$  為電流密度。海水之  $K = 0.05 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，如果對鋼料施用陰極防蝕，其電流密度為  $1 \times 10^{-5} \text{ am/cm}^2$ ，probe 至陰極為 1 cm 之 IR drop 為  $IR = 1 \times 10^{-5} \times \frac{1}{0.05} = 0.2 \times 10^{-3} = 0.2 \text{ mv/cm}$ ，然而在某些軟水中， $K = 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，於是 IR drop 可達 1 volt / cm。

### 4. 電極極化的原因

電極極化的原因可分為三類；(1)濃度極化 ( concentration polarization ) (2)活性極化 ( activation polarization ) 及(3) IR drop。

(1)濃度極化：首先我們來看，如果使在  $\text{CuSO}_4$  溶液中的 Cu 成為

陰極，於是在沒有外加的電流通過時，Cu 的氧化電位  $E$ ，可用 Nernst 方程式來表示；

$$E_1 = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

一旦有電流通過時，Cu 則在電極上析出，因此使 Cu 極表面的  $\text{Cu}^{++}$  濃度降到  $[\text{Cu}^{++}]_s$ ，此時電極的氧化電位成爲：

$$E_2 = -0.337 - \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{++}]_s$$

因爲  $[\text{Cu}^{++}]_s$  較  $[\text{Cu}^{++}]$  低之故，陰極極化後的電位較沒有通電流時的電位活潑。前後之電位差， $E_2 - E_1$  就是濃度極化的量，並等於：

$$E_2 - E_1 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]_s}$$

電流愈大，Cu 表面之 Cu 離子濃度就愈小，因此相對之極化程度也就愈大。如果當  $[\text{Cu}^{++}]_s$  趨近零，於是極化 ( polarization ) 的量就趨近一無限大值。在很低值的  $[\text{Cu}^{++}]_s$ ，產生的電流密度稱爲極限電流密度 ( limiting current density )，實際上的極化是絕不可能達到無限大的，而是以別個電位更爲活潑的反應來代替。在銅析出例中，電位朝向放氫的反應方向移動，因此放氫與析出 Cu 可同時發生。

由於緩慢的擴散過程，於是離子在電極表面的濃度不同於在溶液本體之濃度。因此，介於電極表面和溶液本體遂產生一濃度坡度佔有一相當的空間距離，例如圖 16. 中之 K L M 即爲濃度分佈的實際情況；

其中K是電極表面的濃度，而a則為溶液本體之濃度，爲了方便，此處以綫性坡度來表實際之濃度坡度。從A至N的距離稱爲擴散層 ( diffusion layer )，實際上的 $\delta$ 當然是由K伸展至M。爲了數學上的便利，我們把擴散層當作由K開始延伸到N。

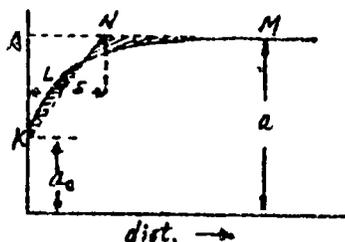


圖 16. 濃度分佈曲線

按照 Fick's 定律，一特定離子通過KN層時的擴散速率應等於：

$$J = \frac{D}{\delta} (a - a_c)$$

其中D爲離子的擴散係數， $\delta$ 是擴散層的假想厚度，在擴散層兩面的離子活動度分別爲a和 $a_c$ 。當陰極的平衡建立時，離子的放電速率應等於離子擴散到該電極的速率。利用法拉第定律，可得下式：

$$J = + \frac{i}{nF} = \frac{D}{\delta} (a - a_c), \quad i = \frac{DnF}{\delta} (a - a_c)$$

以上的結果是假設放電的離子完全藉擴散而達到電極的。但是，其中某些陽離子是靠 transference process 而被輸送 ( Transport ) 達到電極的。如果 $t_+$ 是放電的陽離子在擴散層內的 transference，它達到單位電極表面的速率是 $t_+ i/nF$ 。在平衡狀況下，離子放電的速率應等於擴散速率和 transference

速率之和，因此：

$$\frac{i}{nF} = \frac{D}{\delta} (a - a_c) + \frac{t_+ i}{nF}, \text{ 的化簡後得}$$

$$i = \left( \frac{DnF}{1 - t_+} \right) \delta (a - a_c) = \frac{DnF}{t \delta} (a - a_c)$$

其中以  $t$  代  $1 - t_+$

$t$  代表在擴散層內，除了已於電  $t^+$  離子外其它所有的離子。爲了簡單起見，現在我們以  $k$  代  $\frac{DnF}{t \delta}$  是上式則成爲：

$$i = k (a - a_c) \therefore a - a_c = \frac{i}{k}, \quad a_c = a - \frac{i}{k}$$

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_c}, \text{ 將 } a_c = a - \frac{i}{k} \text{ 代入其中}$$

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{ka}{ka - i}$$

由此式我們可以看出：當電流密度  $i$  爲一定值時，溶液中離子的活度愈大，則濃度極化愈小。再者，增加  $k$  可以減少  $\Delta E$ 。我們減少擴散的厚度，例如攪動溶液，或者增加擴散係數  $D$ ，例如升高溶液的溫度，都可以減少濃度的極化。

臨界電流密度的大小令  $i_d = ka$ ，然後再代入  $k = \frac{DnF}{t \delta}$ ，

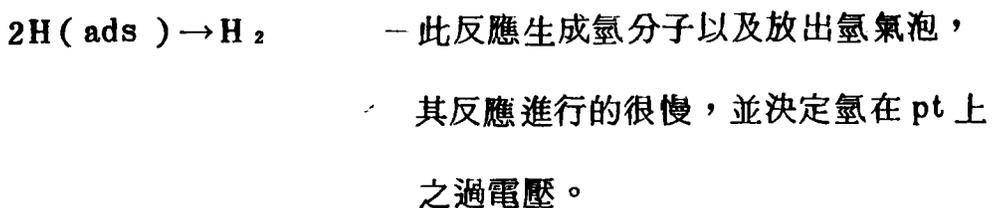
於是得到  $i_d = \frac{DnF}{t \delta} a$ ； $i_d$  值與放電離子的活度成比率。將此

式和前式比較； $i = \frac{DnF}{t\delta} (a - a_c)$ ，臨界電流密度一旦達到，電極上極子的活度則下降至零。將上式中的  $ka$  以  $i_d$  代，於是便得到

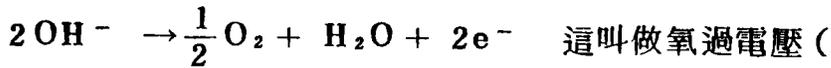
$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d}{i_d - i}$$

## (2) 活性極化 ( activation polarization )

此項極化係由緩慢之電極反應所發生，也就是反應需要活化能 ( activation energy ) 方得以進行。最重要的例子有：氫在陰極上之還原； $H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2 - e$ ，因此活性極化亦稱氫過電壓 ( hydrogen overvoltage )，例如： $H^+$  在 Pt 為陰極上的一連串反應有：



氫離子放電的緩慢步驟 ( Slow Step )，決定於金屬的種類及外加電流密度和所處的環境。在陽極上，隨伴釋放氧的  $OH^-$  放電也產生明顯的活性極化。



Oxygen overvoltage)  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  的放電也產生過電壓的現象，但在相等的電流密度下，其值較  $\text{H}_2$  或  $\text{O}_2$  為小。活性極化對於非過度金屬如  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$  可能很小。但屬於過渡性的金屬，如  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  則較大。任何種類之活性極化值， $\eta$ ，與外加電流密度值  $i$  有如下的關係：

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$$

此為 Tafel 方程式，在一已知的金屬和環境中的  $\beta$  和  $i_0$  為常數值，兩者均為溫度的常數。 $i_0$  為交換電流密度 (exchange current density) 代表電極在平衡狀況下前進與反向反應速率相等時的電流密度。當然， $i_0$  愈大， $\beta$  愈小，過電壓則愈小。我們現在把上式繪成座標圖，即如圖 17 所示。由圖中得知，氫電極的

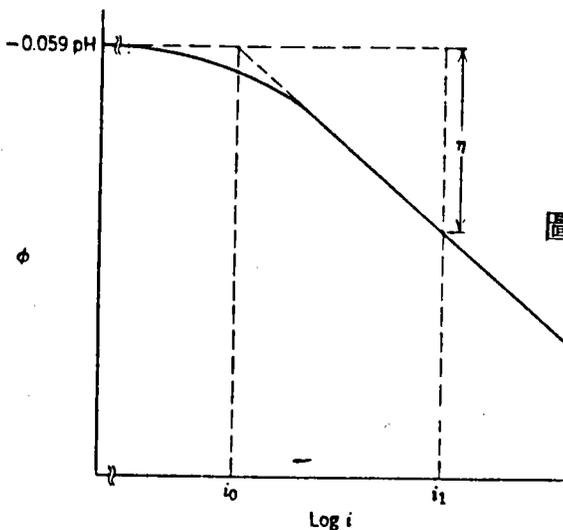


圖 17. 氫過電壓為電流密度的函數

平衡電位是  $-0.0592 \text{ PH}$ ，這時的過電壓為零。當外加電流密度為  $i_1$ ，它的過電壓即為  $\eta$ ，也就是量到的電位與平衡電位之差值。

### (3) IR 電壓降

極化環包括歐姆電位降 ( ohmic potential drop ) 它包括電極表面之金屬反應生成物，以及電極附近之電解液之電阻。一旦電流中斷， $iR$  立即消失，然而濃度極化與活性極化通常則可以量到的速率衰退下來。

特別應該注意的是，濃度極化隨溶液的攪動而下降，但活性極化和 IR 電壓降則不受影響。

## 5. 氫過電壓 ( Hydrogen overvoltage )

在除氣 ( deaerated ) 的水中或非氧化性的酸液中，金屬陰極上的過電壓，是控制腐蝕率的主要原因。氫的過電壓是產生氫的陰極，和在同一溶液中；在平衡狀態下氫電極間之電位差，亦即  $H_2O.v = \phi_{\text{meas.}} - (-0.0592 \text{ PH})$ 。在理想情況下，氫的過電壓僅包含活性極化項，其反應式  $2H^+ \rightarrow H_2 - 2e$ ，但有一些報導中，常包含有  $iR$  電位降，甚至有時也包含濃度極化。

金屬的氫過電壓可隨下面的三項因素而減少：

- ① 升高溫度 (  $i_0$  增加 )：金屬因放出氫的反應使金屬腐蝕，減少氫的過電壓是提高腐蝕速率的一個因素。溫度升高可增進腐蝕率。

②使表面粗糙：經噴砂機處理的表面較磨光的表面具有較低的氫過電壓。粗糙表面具有較大的面積和較優良的催化活性 (Catalytic activity) 因此使得氫過電降低。

③減少電流密度：Tafel 方程式 ( $\eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$ ) 實用於外加電流電流，須低於濃度極化的極限電流密度 ( $i_a$ )，但必須高於交換電流密度 ( $i_0$ )。

一個優良的催化劑，如 Pt 可導致低值的氫過電壓而一個差的催化劑如 Hg 或 Pb 則導致高值的氫過電壓。若將催化毒劑 (Catalyst poison) 如  $H_2S$  或者某些砷化物以及磷化物加入電解質中，它們會阻碍  $H_2$  的形成速率，因而使吸附在電極表面上的氫原子累積起來。由於表面氫原子濃度的增加而利於他們進入金屬格子 (metal lattice) 內，導致氫脆化 (hydrogen embrittlement)，減少金屬的延性。在一些鐵合金中，氫還能產生內部應力，高到足夠導致破裂。催化毒劑可增進氫原子的吸附，不論金屬屬是用外加電流極化，或隨著放氫而生的腐蝕反應。

正因此，一些含有  $H_2S$  的油井鹽水非常難以使用低合金鋼管，因為它向地下延伸長達數千英尺，因此具有很高的應力。由於鋼管微量的一般性腐蝕而產生氫，其中一部份進入高應力的鋼料中，因而導致氫裂 (hydrogen cracking)。若沒有  $H_2S$  的存在，只有一般性的腐蝕發生，就沒有氫裂的現象。

高強度的鋼，其延性有限，較易發生氫裂，低強度的鋼則不易產生氫裂，但氫都能進入二者的格子內，在低強度鋼中則生泡 (blister)。沃斯田鋼 (Austenitic Steel) 如 304 不銹鋼通常不易產生氫裂，這是因為氫原子在 FCC 中的擴散速率比在 BCC 中要慢得多之故。氫的進入很少影響到其延性，因此造成的損害亦小。

## 6. 極化對腐蝕速率的影響

電解液的電阻以及電極的極化，這兩項可大大地限制伽凡尼電池所產生的電流。然而，金屬表面具有局部電池 (local-action cell)，它們電極之間非常接近，因此，電解質溶液的電阻與較重要的極化因素相比較，前者就成為次要的因素了。

(1) 陽極控制：當極化大部份發生在陽極時，我們把腐蝕反應稱之為陽極控制 (anodically controlled) 如圖 18 所示。

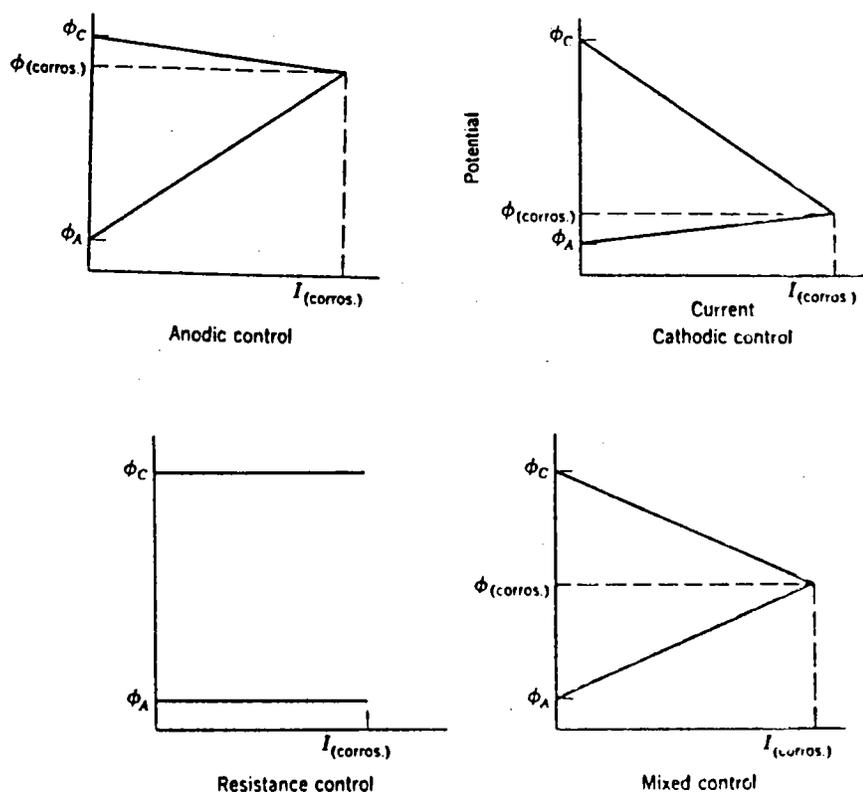


圖 18. 腐蝕控制的型式

注意，在陽極控制中腐蝕電位接近陰極 ( cathode ) 的開路電位 ( open circuit potential ) 。舉一個實際的例子，當不純的鉛置於硫酸中，其生成物硫酸鉛蓋住陽極部位，而露出陰極的雜質 Cu 。

- (2)陰極控制：當大部份極化發生在陰極，我們稱腐蝕反應為陰極控制 ( cathodically controlled ) ，其腐蝕電位接近陽極的開路電位。其例有 Zn 在硫酸中的腐蝕，以及 Fe 暴露在自然水中。
- (3)電阻控制：當電解質的電阻十分之高，因此沒有足夠的電流來極化陽極及陰極。舉例，電阻控制發生在為多孔性絕緣物質所覆蓋的金屬面上。腐蝕電流通過覆被上多孔的毛細管時所產生的 IR 電壓降。
- (4)混合控制：就是陰陽兩極以同樣程度極化。此外，還應該注意的是，極化的程度不單決定於金屬的性質以及電解質溶液的性質，同時它也決定於實際暴露面積的大小。假如一進行腐蝕的金屬具有很小的陽極面積，例如表面上有多孔狀的薄膜覆蓋著，這裏可能隨腐蝕而產生可觀的陽極極化。因此，陽極和陰極間面積的比例在決定腐蝕的速率也就成爲一項重要的因素。如圖 19. 是當陽極面積只有陰極面積一半所產生的極化曲線。

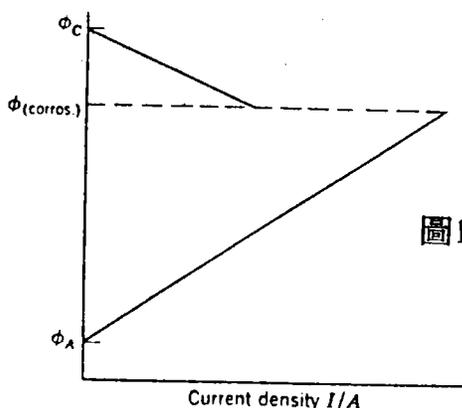


圖 19. 當陽極面積爲陰極面積的  $\frac{1}{2}$  時  
腐蝕中金屬之極化圖

(5) Wagner 及 Traud 試驗：Wanger 及 Traud 測量鋅汞齊在 acid calcium chloride 混合物中的腐蝕速率，以及汞在同樣電解液中的陰極極化，由實驗發現與腐蝕速率相當的電流密度正好符合於使汞電極極化至鋅汞齊腐蝕電位所需要的電流密度相當，如圖20所示。換句話說，佔據鋅汞齊大部份表面積的汞原子很明顯的是腐蝕電池的陰極（氫電極），鋅原子為陽極。汞齊的陽極極化很小，因而腐蝕速率完全由陰極面積上放出氫氣的速率所控制。因此，汞的高氫過電壓抑制了汞齊在氧化性酸中的腐蝕速率。若將鉑與汞齊接觸，則汞齊的腐蝕速率大大增加，這是因為在鋅—氫電極電池的電動勢下，氫氣易於從低過電壓的鉑釋放出來。

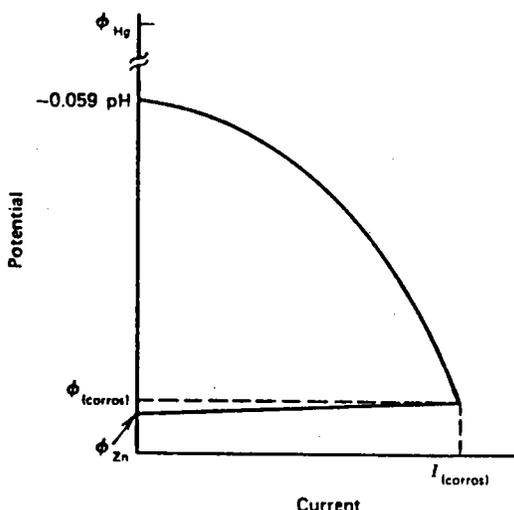


圖20. 在充氣 HCl 溶液中鋅汞齊的極化圖

(6)由極化的數值計算腐蝕速率：腐蝕電流可由腐蝕電位和開路電位計算得到，如果表示陽極極化或陰極極化的方程式為已知，以及能估計陽極或陰極面積之比。舉例，在除氣酸中金屬的活性腐蝕，其面

上可能大部份為附吸的氫原子所包圍，因此我們可假設該金屬表面大部份為陰極。氫的開路電位是  $-0.0592 \text{ PH}$ ，同時，如果  $i_{\text{corr}}$  比  $i_0$  要大出許多 ( $\text{H}^+ \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + e$ )，於是陰極極化的 Tafel 方程式可表式如下：

$$\phi_{\text{corr}} = - \left[ 0.0592 \text{ PH} + \beta \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_0} \right]$$

由此可算出  $i_{\text{corr}}$  以及相當的腐蝕速率。

另外也可由綫性極化法計算腐蝕速率，利用在低電流密度下所得極化數據以計算腐蝕速率，稱為 Stern-Geary 方程式。

假設腐蝕電流產生在陽極反應和陰極反應的 Tafel 範圍內，同時再假設濃度極化和 IR 電壓降可忽略不計。如果把金屬試樣，利用外加電流把它極化到陰極的電位為  $\phi'$ ， $\phi'$  僅微微地離開  $\phi_{\text{corr}}$ ，如圖21.所示；

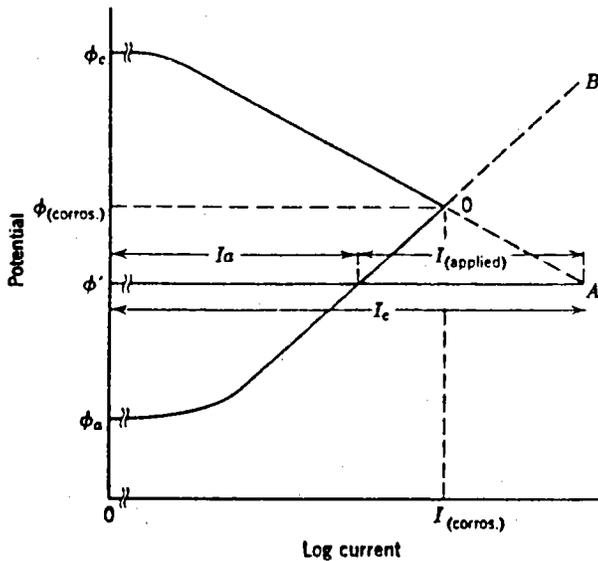


圖21. 腐蝕中金屬因陰極極化使電位  
偏離  $\phi_{\text{corros}}$  之極化圖

亦即遵循曲綫  $\phi$ 。0 A 極化；陰極電流增加至  $I_c$ ；陽極電流相應減少至  $I_a$ ，由圖得知  $I_c = I_a + I_{app1}$ 。

$$I_a = I_c - I_{app1}$$

$$\begin{aligned} \phi_{corr} - \phi' = \Delta\phi &= -\beta_c \log \frac{I_{corr}}{I_c} + \beta_c \log \frac{I_c}{I_c} \\ &= \beta_c \log \frac{I_c}{I_{corr}} \end{aligned}$$

同理，若電極向陽極方向作同量之極化，於是我們就得到：

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= -\beta_a \log \frac{I_a}{I_{corr}} \quad \text{或} \quad I_c = I_{corr} 10^{\Delta\phi / \beta_c} \\ \text{和} \quad I_a &= I_{corr} 10^{-(\Delta\phi / \beta_a)} \end{aligned}$$

$$\text{那麼} \quad I_{app1} = I_c - I_a = I_{corr} \left[ 10^{\Delta\phi / \beta_c} - 10^{-(\Delta\phi / \beta_a)} \right]$$

$$\text{如果以積數表示之：} \quad 10^x = 1 + 2.3x + \frac{(2.3x)^2}{2.1} + \dots$$

因為  $\Delta\phi / \beta_c$  和  $\Delta\phi / \beta_a$  很小，高次項便得忽略不計，於是上

式則可減化為

$$I_{app1} = 2.3 I_{corr} \Delta\phi \left( \frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{\beta_a} \right) \text{ 或}$$

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{I_{app1}}{\Delta\phi} \left( \frac{\beta_c \beta_a}{\beta_a + \beta_c} \right)$$

$\beta_a, \beta_c$  為陰極和陽極反應的 Tafel 常數， $\frac{I_{app}}{\Delta\phi}$  為在靠近腐蝕電位之極化斜率，通常為一直綫，在稍微的極化條件下，即  $\Delta\phi$  不超過 10mV（陽、陰極面積之比，可不必知道），於是  $\frac{I_{app}}{\Delta\phi}$  通常為一常數值。

如果腐蝕的反應受制於陰極濃度極化，即如圖22所示：

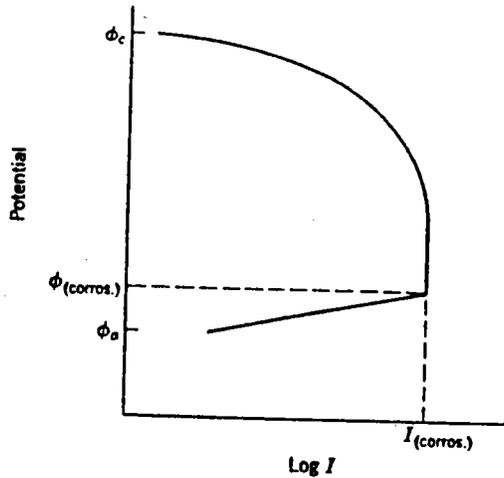


圖22. 腐蝕中金屬的腐蝕速率受氧氣復極所控制的極化圖

於是上式可簡化為  $I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a}{2.3} \frac{I_{\text{appl}}}{\Delta\phi}$

綫性極化的優點如下：

- ①能很快量到腐蝕速率，在腐蝕進行中可隨時量到。
- ②可用來測量非常低值的腐蝕速率（ $< 0.1 \text{ mpy}$ ），此腐蝕速率用重量損失法量不到。
- ③用來測量不容易接觸到的金屬物件，如地下導管等。
- ④它也能用來衡量腐蝕抑制劑（inhibitor）的功效。

(7)陰極防蝕的原理：

陰極防蝕是對欲被保護之金屬物件通入電流，用來中止金屬表面上的局部的電池（local-action cell），電流離開輔助電極後通過電解液進入金屬面上的正極（Cathod），然後再回到d-c電源（圖23.）。如果外加電流使陰極面積極化到陽極的開路電位，於是金屬面上所有的部份達到相同的電位，局部電池所產生的電流也就停止

活動。只要外加電流繼續存在，金屬就不會被腐蝕。下面的極化圖表示（圖24.）一金屬完全被保護時所需的外加電流。

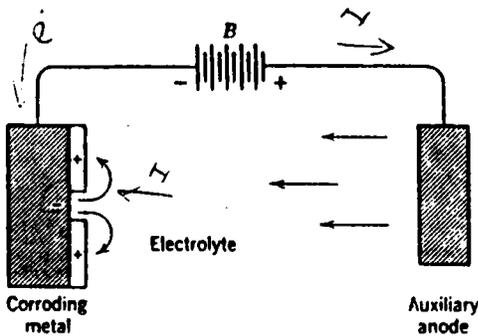
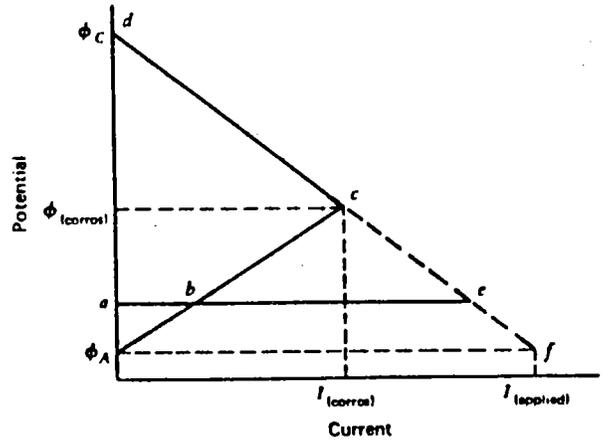


圖23.以電流通入局部作用

#### 電流的陰極防蝕法

圖24.解釋陰極防蝕法原理之極化圖



如果金屬被極化到略為超過陽極的開路電位， $\phi_A$ ，當然，這時的腐蝕速率仍為零。達到陽極表面上的淨電流則由電解液中進入金屬上，因此，金屬離子不能進入溶液中。如果所加的電流超過所需許多時，則並沒有好處，同時特別對兩棲性的金屬反而有害。例如它①浪費電能以及增加輔助電極的消耗量，②能在被保護物件的面上產生氫，而使有機塗漆產生氣泡，特別是在含有硫化物的環境中，能使鋼鐵材料產生氫脆化或氫裂化，③能在被過度保護的兩棲性金屬（Al, Zn, Pb, Sn）表面上產生過量的鹼性，而造成這類金屬的腐蝕。

因此，在實用上，我們應該使外加電流所得之電位接近理論值。如果外加電流小於實際所需，只可能得到部份的保護。舉例，利用外加電流 b—e 保護腐蝕電位由 c 移至 e，於是腐蝕電流則由  $I_{corr}$  降到 a—b，總陰極電流 a—e 等於腐蝕電流加上外加電流。如果使外加電流 b—e 增加，於是電位則朝向活潑方向值移動，同時腐蝕電流

則變小。當電位  $a$  達到  $\phi_A$ ，腐蝕電流  $a - b$  則降至零，此時外加電流  $I_{app}$  則正好等於  $I_c$ 。

陰極保護的歷史由來已久，在電化學理論尚未建立前，就已經使用了，在 1824 年，英國人 Humphrey Davy 就使用陰極防蝕法以保護海洋中的船隻。

陰極保護法有兩種：

1. 利用電源外加電流：就是上面所學的例，其中電源的正極接一不活潑的材料，例如石墨。導線的絕緣要好，以免漏電而被腐蝕。陽極的周圍填以焦炭渣，石膏等物，以增進陽極和它四週土壤的接觸，保持良好的導電性。用在河床、湖泊以及海洋內的 anode 則不需填 backfill。
2. 犧牲陽極 (sacrificial anode)：例如家庭中所使用的鋼製熱水槽，利用鎂和鎂合金與之成偶聯，可使水槽的壽命延長。因為鎂較鋼為活潑，因此它能先溶解，故鎂稱為犧牲陽極。美國每年用在陰極保護上的鎂就好幾千萬磅。這還是好幾年前的數字。現在當更不止此數，其極化之方式如圖 25 所示：

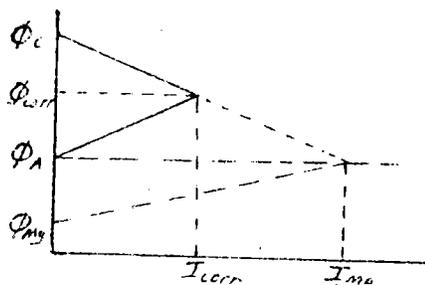


圖 25. 犧牲陽極之極化曲線

#### 四 鈍態 ( passivity )

所謂鈍態金屬 ( passive metal ) 就是指在電動序 ( emf series ) 上屬於活潑的金屬，但它的腐蝕速率却是非常之低，工程結構上所使用的材料，例如Al、Cr及不銹鋼就是因為它們具有鈍態 ( Passivity ) 的特性。有些金屬或合金也能夠成為鈍態，如果使它們暴露在可鈍態化的 ( passivating ) 環境中，例如Fe 在鉻酸鹽或亞硝酸鹽中。或者，在 $H_2SO_4$ 中利用陽極極化。因此，鈍態性 ( Passivity ) 也就是指在某些環境條件下，金屬能失去其應有的化學反應性。為了解鈍態的性質，我們首先來考慮一下法拉第在1840年所做有關Fe 在硝酸中的一項腐蝕試驗。這項試驗舉出鈍態 ( Passive state ) 的特徵。Schönbein 在1836年把具有耐蝕性的Fe 稱為鈍態的 ( Passive )。他同時並能證明，利用陽極極化法也能使Fe 成為鈍態。在同時代的法拉第，除了上述的實驗外，他還做了一項有關鈍態的實驗——他使鈍態的Fe 在濃硝酸中與Pt 聯成偶，發現只有極其微量的電流存在。然而，使鋅汞齊 ( Amalganated Zn ) 在稀硫酸中與Pt 聯成偶則量到極高的電流，雖然處於鈍態的Fe 在濃硝酸中微溶，以及鋅汞齊在稀硫酸中也微溶，但法拉第強調：低腐蝕率並不是唯一度量鈍態的法則，它必須和Pt 聯成偶時所產生電流的大小才是一項較好的準則。基於此，上例中的Fe 是鈍態而不是Zn，這項定義一直沿用至今。鈍態 ( Passivity ) 有兩項定義：

定義 1：在 emf 上屬於活潑的金屬或包含此金屬的合金，如果是鈍態

，那麼該金屬的電化學行為應相當的接近貴重金屬。

定義 2：一金屬或合金成爲鈍態，並能夠相當地耐蝕，其所在的環境具有能使金屬狀態轉變成腐蝕生成物，而導致自由能的減少。

因此，Pb 在硫酸中、Mg 在水中，均腐蝕的很慢，即使它們具有很明顯的腐蝕趨勢，因此按照定義 2 屬於鈍態金屬而不是定義 1。此類金屬的腐蝕電位相當的活潑，如果在電池中使它成爲陽極，其極化的程度並不明顯。

定義 1 的例子有 Cr、Ni、Mo、Ti、Zr、不銹鋼、Monel (70Ni-Cu)，它們在空氣中都呈鈍態。同樣也包括在鈍化劑 (passivator) 溶液中能成爲鈍態的金屬，例如 Fe 在溶有鉻酸鹽的溶液中。含有此類金屬及合金，對陽極極化有顯著的趨勢，可降低腐蝕速率。

### 1. 鈍態的特徵——Flade 電位

如果我們使 Fe 在  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$  中成爲陽極，然後慢慢增加它的電位，同時極化電流也做相應的增加。爲達此目的，我們常使用一種儀器叫恒電位儀 (potentiostat) 它能自動調整我們所要電位的電流。於是我們得到一項恒電位極化曲綫 (Potentiostatic polarization curve) 如圖 26 所示。它與恒電流曲綫 (galvanostatic curve) 有所不同 (圖 27.)，在 galvanostatic 中，電流保持一常數，而電位則相應改變。恒電位極化 (Potentiostatic polarization) 曲綫能提供較多的資料，並能給出鈍態金屬的實際特性。由下圖可看出，當 Fe 在低電流密度時，它呈現活態腐蝕，

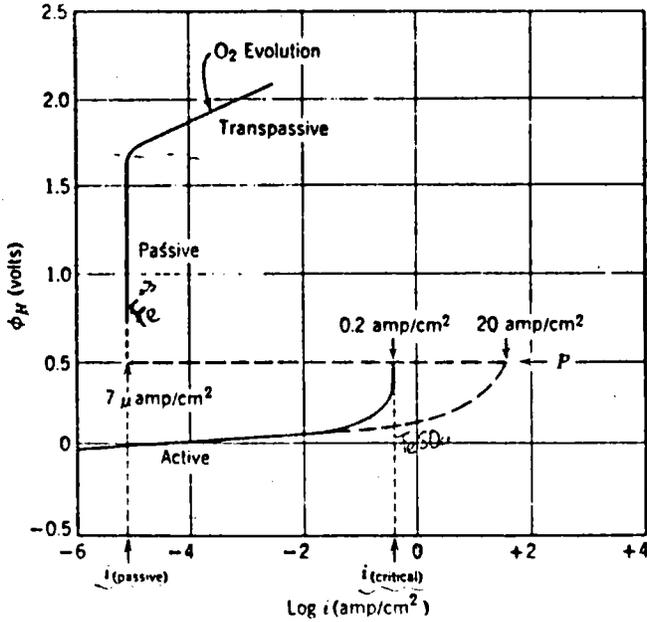


圖26.鐵在  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  中之定電位陽極極化曲線

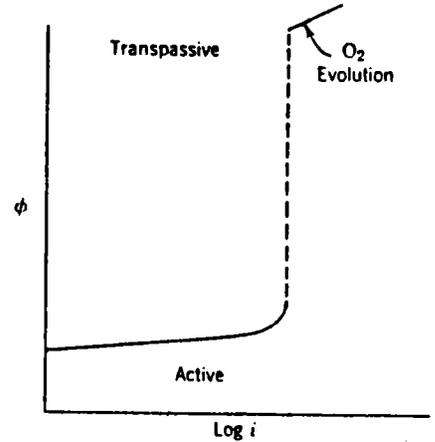


圖27.鐵在  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  中之定電位流陽極極化曲線

產生  $\text{Fe}^{2+}$ 。當電流密度達到  $i_{\text{crit}}$  (臨界電流密度) (critical current density) 時，約  $200\text{ mA/cm}^2$  時，電流突然下降至一低值。這電流密度稱為鈍態電流密度 (passive current density,  $i_{\text{pass}}$ )，其穩定值約只有  $7\ \mu\text{ A/cm}^2$ 。此時很厚的絕緣膜溶解而替以薄了很多的膜，因而鐵成為鈍態，如果再進一步增加電位，電流密度仍維持一低值，此時腐蝕生成的物為  $\text{Fe}^{3+}$ ，約達到  $1.2\text{ V}$  時亦即氧電極的平衡電位，但並不釋放氧，一直要到該電位超過一些量時才放出氧氣，這是因為氧的過電壓之故。

如果沒有絕緣性的反應生成物存在而  $\text{Fe}$  達到鈍態的真實  $i_{\text{crit}}$  據估計約為  $10 - 20\ \text{A/cm}^2$ ，此值可由短時間電流脈波測定器 (short-time current-pulse measurement) 證實。

如果將陽極電流 (anodic current) 突然中斷，鈍態現象會在很

短時間內衰退 (decay) 例如圖 28 所示, 陽極電位首先很快下降至一定電位, 但此電位仍較氫電極為貴重 (Noble) 然後在以後的數秒或數分鐘內變化緩慢, 最後又迅速衰退至 Fe 的正常活潑電位。貴重電位剛好迅速衰退至活潑電位前的電位, 稱為 Flade 電位。酸度愈強, 則此電位愈為貴重。

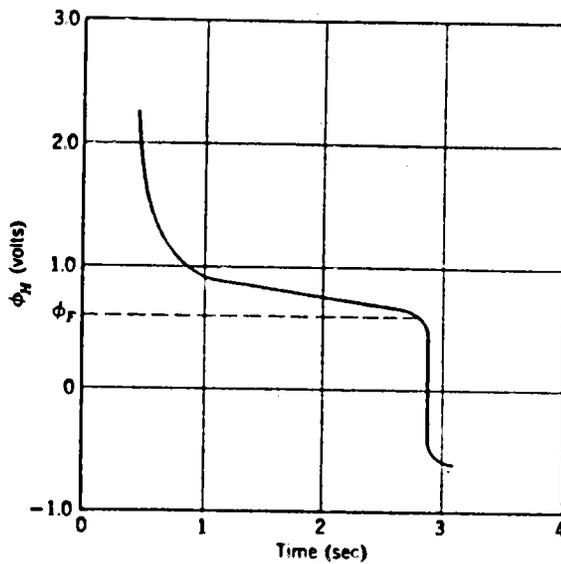


圖 28 鈍態 Fe 在  $1\text{NH}_2\text{SO}_4$  中的衰退  
並顯示 Flade 電位

Frank 發現此特性電位為 PH 的綫性函數。經由他的測量, 得到 Fe 在  $25^\circ\text{C}$  的結果如下:

$$\phi_F (\text{Volt, SHE}) = 0.63 - 0.0592 \text{ PH}$$

$\phi_F$  電位以及決定  $\phi_F$  的 PH, 是 Fe 鈍態膜的特性, Cr 以及 Cr-Fe 和 Ni 合金的鈍態膜也可找到相似的電位與 PH 的關係。而且這些金屬的  $\phi_F$  在 PH=0 時比 Fe 的電位活潑, 這一點使他們比 Fe 具有較穩定的鈍態性。

鈍態膜的安定性和  $\phi_F$  是有關係的。現在我們假設，在陽極造成鈍態的期間發生的一項反應如下：



此反應的氧化電位為  $E_F$ ，O.M 代表鈍態膜中金屬上的氧，不論鈍態膜的組成及構造如何，我們可以得到  $E_F$  如下：

$$E_F = E_F^\circ - \frac{0.0592}{2} \log [H^+]^2 = E_F^\circ + 0.0592 PH$$

Fe 的  $E_F^\circ$  為負值 ( $-0.63 V$ ) 因此顯示出有很大的傾向使鈍態膜的衰退；然而 Cr ( $E_F^\circ = 0.2 V$ ) Ni ( $E_F^\circ = -0.2 V$ ) 則為有利條件，因此具有較大的安定性。Cr-Fe 合金  $E_F^\circ$  值隨 Cr 加入合金中的量而異，從純 Fe 的  $-0.63 V$  朝向正值增加合金中的 Cr 含量在  $10 \sim 15 \%$  時， $E_F^\circ$  的變化最大。當 Cr 含量達  $25\%$  時， $E_F^\circ$  則達  $0.1 V$ 。Cr-Fe 合金的  $\phi_F$  如圖 29 所示：

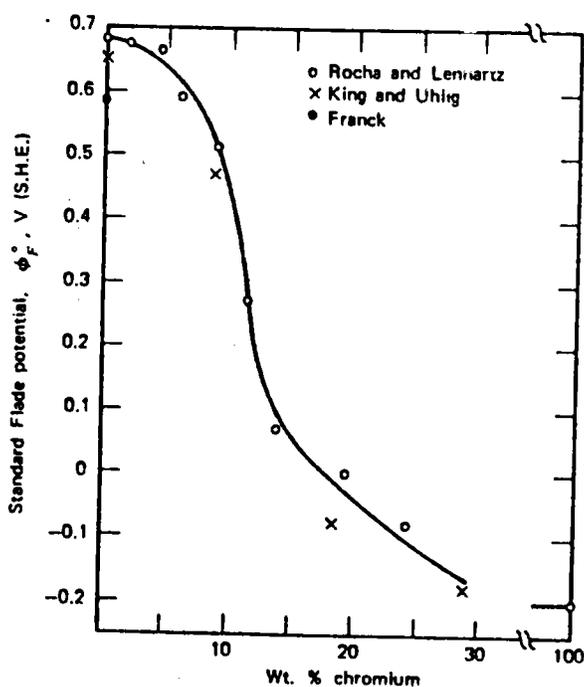


圖 29. 鐵鉻合金及純鉻的標準佛雷德電位

## 2. 鈍態劑的特性

鈍態劑 ( Passivator ) 是一種化學藥品，當他少許加入一環境中，能夠非常有效地降低金屬的腐蝕率。鈍態劑通常是具有氧化能力的無機塩，例如  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{M}_6\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$ 。事實上，當鐵浸於含有此塩的溶液中，其 Flade 電位近於其他方法所得之值，不論鐵是由於濃  $\text{HNO}_3$ ，而被鈍態化或是由於它在硫酸中被陽極極化而鈍態化，我們可以得到同樣的 Flade 電位因此我們可以知道在上述兩列中的鈍態膜 ( passive-film ) 是相同的。因此可以以下結論；就是說，不論鈍態化的過程如何，Fe 上的鈍態膜應該是相同的。鈍態膜的生成量可以電量計來測定。不論鈍態化的過程如何，所得之值約為  $0.01 \text{ Coul} / \text{cm}^2$ ，同時並顯示鈍態化的過程是屬於電化學的。如果溶液中含有  $\text{Cl}^-$ ，或使溶液的溫度升高，都會加速鈍態膜的破壞，因此也會增加鈍化劑的消耗量。

鈍化劑最先吸附於金屬表面上，金屬表面任何位置被吸附均增加陰極的面積，鈍化劑的濃度愈大，也就愈容易吸附於金屬表面，剩餘之陽極面積也就愈小，因而有利於陽極極化，最終目的也就是利於金屬的鈍態化。

## 3. 陽極防蝕及超鈍態 ( Anodic protection and transpassivity )

鈍態過程的電化性質可以解釋為：為什麼使用外加電流造成陽極極化，或者增加陰極面積及陰極反應速率 ( 增加剩餘陽極面積的極化

)有利於鈍態的生成。例如：高碳鋼中含有當作陰極面的 cementite (  $Fe_3C$  )，它比純鐵更容易被  $HNO_3$  passivate。因此硫酸與硝酸的混合液最好使用合於機械強度而含碳量又高的鋼製槽予以儲存或運送。同理，不銹鋼在稀  $H_2SO_4$  溶液中可能喪失其鈍態性，但如果在鋼中加入少許低氫過電壓的不活潑元素，例如，Pd、Pt、或 Cu，則可促進其耐蝕性，由於低氫過電壓的陰極而增加鈍態性的相關曲線及在硫酸溶液中之抗蝕性增加如圖30所示。

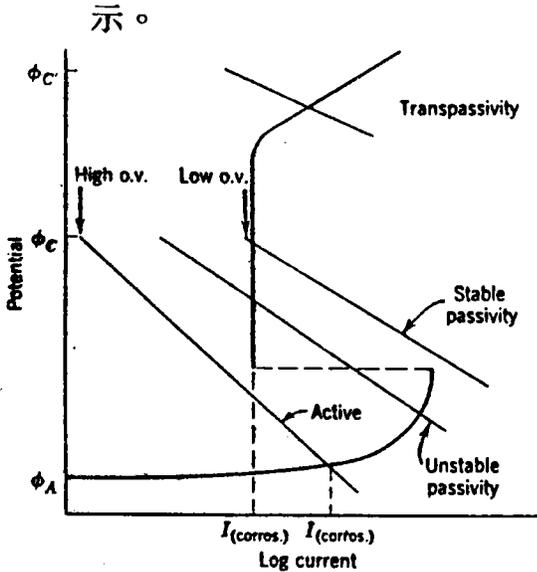


圖30. 決定於陰極面積過電壓 (不同之陰極反應速率) 的活潑金屬或惰態金屬的極化圖

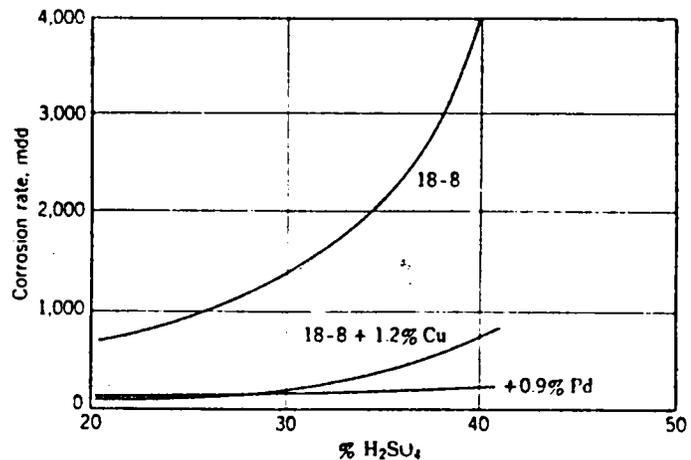


圖31. 18-8 不銹鋼加入銅，把合金元素在硫酸中的腐蝕速率；測定時間 360 小時，測定溫度  $20^{\circ}C$

金屬 Ti 與不銹鋼不一樣，Ti 在氯化鹽與硫酸鹽溶液中的鈍態性具有低值的臨界電流密度  $i_{crit}$ ，所以在鈦中加入 0.1% Pd 或 Pt 元素，即夠使 Ti 在沸騰之 10% HCl 溶液中可能成為鈍態。但純金屬鈦在同樣的酸中則腐蝕的很快。

應用相同的原理，我們可以外加陽極電流 (等於或大於 passivity 之 Critical 電流) 可以增進許多金屬或合金的耐蝕性。

例如Cr-Fe 合金在硫酸溶液中，如果我們將金屬的電位移入鈍態區域，則最終之電流密度（也就是腐蝕速率）趨向較低值的  $i_{pass}$ ，此項過程稱為陽極防蝕（anodic protection）。鈍態可以使用恒電位儀（potentiostat）來自動控制，其電流方向與陰極防蝕的電流相反。就理論而言，陰極防蝕可施用於鈍態金屬和非鈍態性金屬。但陽極防蝕僅適用於當金屬受陽極極化時可成為鈍態的金屬（定義 1）

#### 4. 鈍態的理論

不論鈍態膜的本性如何，通常有兩個觀念來研究它。第一個觀點認為鈍態膜是反應生成物所構成的擴散障礙層（diffusion-barrier）。將金屬和它所接觸的環境分開，因此降低腐蝕速率，這種觀點通常稱為氧化膜理論（Oxide-film theory）。第二個觀點認為金屬表面為化學吸附膜（chemisorbed film）遮蓋而成為鈍態。例如氧或 passivating ions。此吸附層能取代原先吸附的水分子，減少金屬離子的水解而產生的陽極溶解（anodic dissolution）換句話說，就是吸附的物質減低了  $M \rightleftharpoons M^+ + e$  反應的交換電流密度（因此就增加了陽極過電壓）即使金屬表面吸附層少於一分子厚度，也可能是有鈍化的效果，因此可知此膜並非只是單純的擴散障礙而已，這項觀點稱為鈍態吸附理論（adsorption theory of passivity）。

不論那一個觀點，例如根據定義 2 的金屬鈍態是由於擴散障礙

所致。我們把Pb置於 $H_2SO_4$ 中，於是可觀察到 $PbSO_4$ 膜，若把Fe置於HF的水溶液中，則得氟化鐵(iron fluoride)的生成，這些都是保護膜，使金屬從其環境中分離的例子。然而屬於定義1的金屬，由於顯著的陽極極化，鈍態膜通常是看不見的。例如：由於不銹鋼或是Cr的鈍態膜太薄之故，以致於使用電子繞射也不能測得。

吸附理論(Adsorption theory)的證據是由於定義1中大部份的金屬為週期表上的過度性元素。也就是原子的d-shell上含有電子空缺(electron vacancies)或沒有成對的電子。這些未成對的電子可構成金屬與環境分子，尤其是與 $O_2$ 間的強烈結合，環境中的氧分子亦具有未成對的電子。再者，與非過渡性元素相比，過度性金屬具有較高的汽化熱，這種性質有利於金屬吸附其鄰近的物質，因為汽化熱高的金屬原子不易離開其結晶格子(lattice)。然而氧化物的形成，則必須由金屬原子離開其結晶格子。由於氧吸附於過渡金屬上，於是放出很高的能量，此能量與化學鍵形成時的能量相符合，因此，這型稱為化學吸附，它不同於僅放出較低能量的物理吸附(physically adsorbed)。但非過渡性金屬，如Cu, Zn, (d-shell已填滿)非常容易形成氧化物，而且在金屬表面任何化學吸附膜(Chemisorbed film)的壽命很短，而過渡金屬的化學吸附之壽命要長的多。多層的化學吸附的鈍態膜遲早會和底下層金屬反應成氧化物，但對於金屬達

成鈍態而言，氧化物的重要性遠比 *metastable* 的化學吸附膜要來的小。

### 5. $\text{Cl}^-$ 的作用，鈍態—活態電池

氯離子能破壞  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ ，及不銹鋼的鈍態或者防止鈍態膜的生成。按照氧化膜理論， $\text{Cl}^-$  較其它的離子，例如  $\text{SO}_4^{2-}$  更能容易的穿過氧化膜的針孔 ( pores ) 或者缺陷處，或也可能是由於  $\text{Cl}^-$  能使氧化膜呈膠狀分散而增加  $\text{Cl}^-$  的滲透作用 ( permeability )。

然而根據吸附理論， $\text{Cl}^-$  和溶解氧或  $\text{OH}^-$  互相爭取吸附於金屬面的機會。一旦  $\text{Cl}^-$  和金屬面接觸，就能有利於金屬離子的水解，因此很容易增加金屬離子進入溶液中。這一點和吸附氧所產生的用正好相反，吸附的氧能夠減少金屬的溶解率。換句話說，就是吸附的  $\text{Cl}^-$  能夠增加金屬的交換電流 ( Exchange current ) 也就是說過電壓的減少，使得陽極溶解速率大於表面被氧覆蓋時的金屬。以致  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ ，和不銹鋼在含有相當量的氯離子的溶液中，不容易造成鈍態，反而容易繼續溶解，使產生鈍態的臨界電流達到非常高的值。 $\text{Cl}^-$  破壞鈍態並非均勻分佈在鈍態面上，而是局部發生的。鈍態膜最容易遭到破壞的位置決定於鈍態膜的結構與厚度。由活態金屬所構成微小的陽極區為廣大的鈍態區所包圍，它們之間具有很高的電位，可達 0.5 V 或者還要高，如此造成電子稱為“鈍態—活態電池” ( passive-active cell )，陽極所產生的高

電流密度使得局部位置上的金屬以高速率的穿透，而緊靠在 anode 周圍的陰極則受到陰極的保護。就在固定的陽極位置上產生小孔形的腐蝕，電流愈大，小孔附近的陰極防蝕 (cathodic protection) 的情況也愈好，因此在小孔附近再產生小孔的可能性也就愈小。因此我們觀察到單位面積上深孔的數目通常比淺孔的密度為小。很顯然，由於 active-passive cell 的形成，使鈍態金屬的深孔數要比非鈍態金屬的孔為普通。

鹵族離子對於 Ti、Ta、Mo、W、Zr 的陽極行爲 (anodic behavior) 影響較小，這類金屬在高濃度  $\text{Cl}^-$  環境中，仍能保持鈍態反之，Fe、Cr、Fe-Cr 合金則失去鈍態，這現象有時可以用 Ti、Ta、Mo 等的非溶性的氯化物形成來解釋，但實際的情況可能是因為這類金屬對氧具有很高的親和力，而  $\text{Cl}^-$  不容易取代鈍態膜中所含之氧。

## 6. 臨界孔蝕電位

如果我們使 Fe 置於  $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  中再加上  $\text{NaCl}$  ( $> 3 \times 10^{-4} \text{ mole / Liter}$ ) 然後對 Fe 做陽極極化，於是我們觀察到超鈍態區 (transpassive region) 朝向低電位移動，但此時並不發生放氧的反應，而是金屬受到局部的腐蝕而產生的針孔。同理，18-8 不銹鋼在  $0.1 \text{ N NaCl}$  溶液中做陽極極化，其較低之電位範圍仍保持鈍態並與其在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的行爲一樣。不論時間多長，此合金均可維持惰態。但它的電位如果達到一定高值，電流就會

迅速上升，同時小孔生成，見圖32。當  $\text{Cl}^-$  濃度增加，18-8 不銹鋼的臨界電位 ( critical potential ) 就會朝活潑之方向移動。如果增加的溶液的 PH 值或是降低溶液的溫度，臨界電位就會向貴重方向移動。如果在 NaCl 溶液中加入其它的鹽類如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaClO}_4$ ，臨界電位也同樣的向貴重方向移動。在此情況下加入的鹽類就成爲有效的緩蝕劑 ( inhibitor )。例如在 10% Fe 的  $\text{FeCl}_3$  中加入 3%  $\text{NaNO}_3$  能使 18-8 不銹鋼在 25 年以上的時間內，不產生任何的孔蝕或任何的重量損失，然而在沒有加  $\text{NaNO}_3$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液中，不出數小時不銹鋼就能遭到嚴重的孔蝕。

表一介紹在 0.1 N NaCl 溶液中幾種金屬的孔蝕臨界電位，同時從實驗值中可得到  $\phi_{\text{crit}}$  和  $\text{Cl}^-$  離子活度的關係。

表一 25.° C  $\phi$  VS. SHE

Al	- 0.37
Ni	0.28
18-8S.S.	0.26
30 % Cr - Fe	0.02
Cr	>1.0
Ti	>1.0 (1N NaCl)

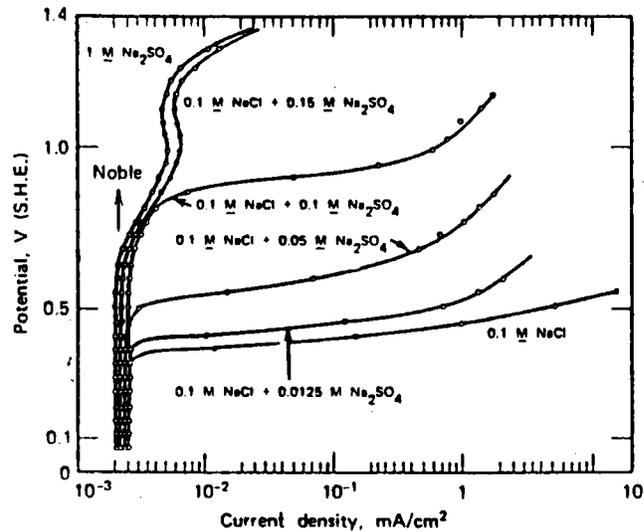


圖32. 18-8不銹鋼在0.1 M NaCl溶液中的定位極化曲線，顯示在25.°C時臨界電位隨Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入量的增加而向不活潑的數值移動

低於臨界電位，只要鈍態保持完整，孔蝕就不會發生，但如果在縫隙（Crevice）結構缺氧處，不論電位是高於或低於臨界值，都會產生孔蝕。但當整個金屬面處於均勻的鈍態情況下，就是指沒有縫隙情形下，使用隨著Cr在Cr-Fe合金中含量增加鈍態膜則更為穩定。

環境的影響是必然的現象，因為一個合金是否能成為鈍態，要看是否腐蝕速率能超過或等於臨界電流而定。在一定的環境中，Cr含量增加，則減少臨界電流。但降低PH值（或增高溫度）則能升高臨界電流值。因此，腐蝕速率受金屬本身以及環境的影響，因為二者均能影響氧化反應和還原反應的速率。

合金鈍態膜的構造，正如同一般的鈍態膜，可用氧化膜理論來解釋，我們已經假設，當合金元素的成份超過臨界成份時，該金屬表面即生成具有保護作用的氧化膜，如低於臨界組成時，則氧化膜不具保護作用。如果合金中陰極防蝕法，只需將金屬電位降至臨界電位下即可，這一點與通常的陰極防蝕不同，後者必須

使金屬極化至很活潑的陽極開路電位。

抑制 18-8 型不銹鋼，鋁合金以及一些其它可能的鈍態金屬所需最低陰離子活動度與  $\text{Cl}^-$  的關係如下：

$$\log(\text{Cl}^-) = k \log(\text{anion}) + \text{const}$$

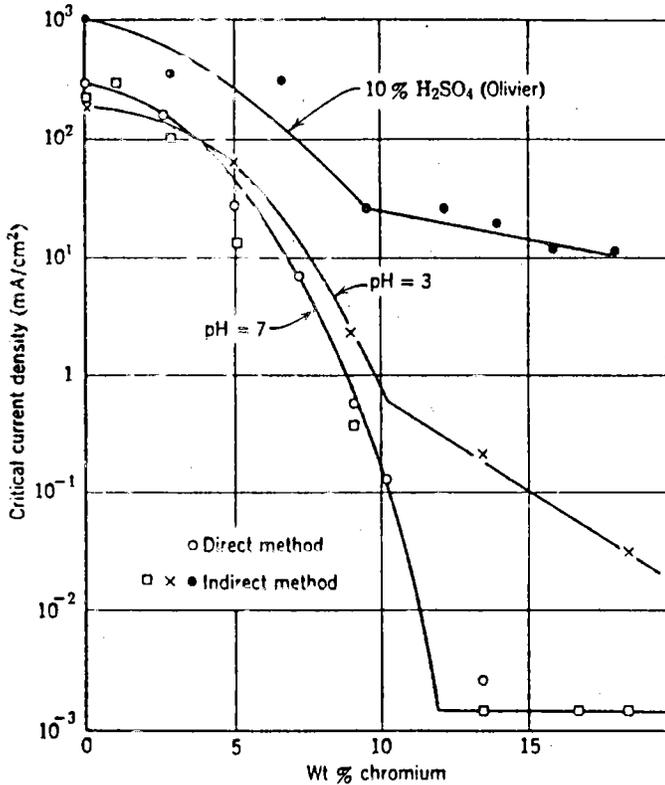


圖 35. 鉻鐵合金在 25°C，PH 值分別為 3 及 7，除氣 3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中之臨界電流密度

### 7. 合金的鈍態

例如暴露於大氣中之 Cr，即自然成為鈍態，仍然保持光亮，不帶色澤。然而 Fe 或 Cu 則在很短的時間內產生腐蝕。如果 Cr-Fe 合金中的 Cr 成份達到 12 wt % 或更高，便可顯出 Cr 的鈍態特性。以 Fe 為基的合金，如果它的含 Cr 量達到 12 % 就是我們所知道的不銹鋼。由下面的圖 33.34.35，我們可以看出 Cr-

Fe 合金的腐蝕速率，電位以及臨界電流密度與Cr 含量的變化。  
這是Cr-Fe 合金在4% NaCl 溶液中，腐蝕電位與Cr 含量間的  
變化。

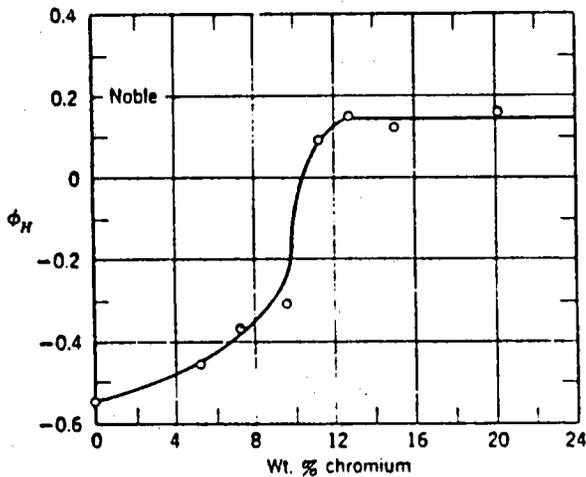


圖33. 鉻—鐵合金在4% NaCl 中之電位

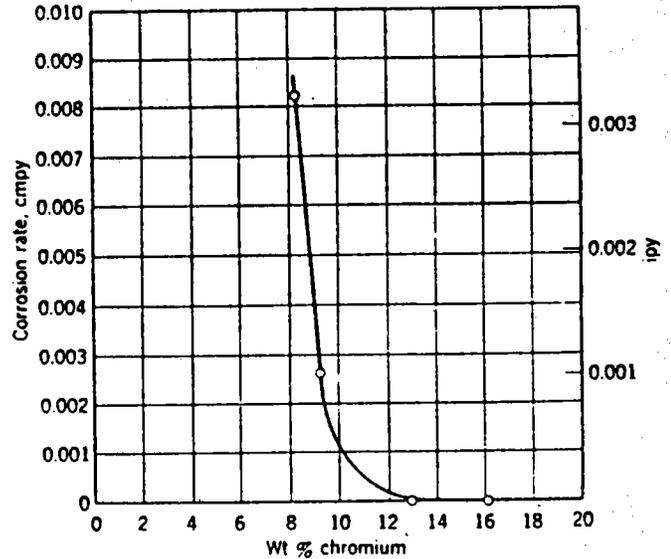


圖34. 室溫、間歇噴水鉻—鐵合金的  
腐蝕速率

具有鈍態性的金屬如Cr 超過特定的成份時，則可能優先氧化而形成具有保護作用的氧化物如 $Cr_2O_3$ 。

根據吸附理論，尤其是氧被認為是：當Cr-Fe 合金達到鈍態的臨界組成時，則氧在金屬表面進行化學吸附，但如果低於臨界組成，則很快的形成不具保護作用的氧化膜或其它形式的膜。至於合金是否有利化學吸附或反應生成膜。則決定於合金表面的電子組態 ( electron configuration )，特別是 d-electron 的相互作用。所謂電子組態理論 ( electron-Configuration theory ) 就是說：有利於化學吸附 ( chemisorption ) 及鈍態有關的 d 軌道電子組態的合金特定成份。當 d-band 填

滿了電子，則合金趨向於形成氧化物而不是化學吸附的膜。但此類氧化膜，正如前面我們曾提到過，它不是防止腐蝕主要的原因。

(1) Ni - Cu 合金

Ni 的每個原子含有 0.6 個 d-electron 空缺當它和不含此項空缺的 Cu 組成合金時，Ni 含量在大於 30 — 40 at % 時，合金因為有足夠的 Ni 存在而得到鈍態。在 NaCl 溶液中，上項合金開始成為鈍態，我們可以從腐蝕速率的低降而得知。圖 36 是 Cu - Ni 合金在 3% 的 NaCl 溶液中的腐蝕速率，以及這項合金在海水中的孔蝕如圖 37 所示。

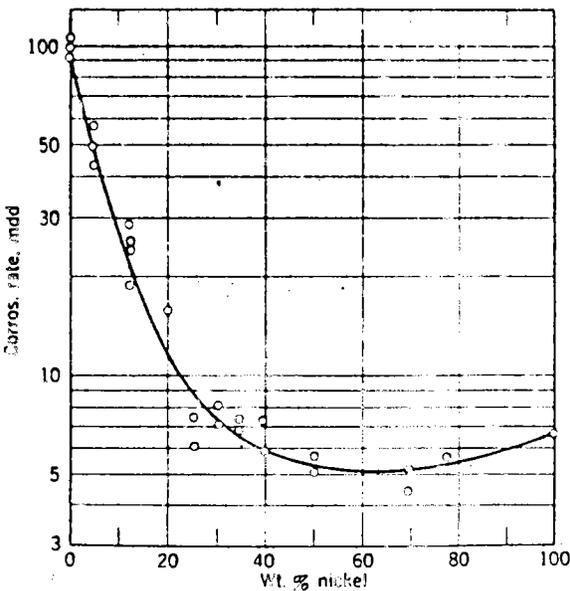


圖 36. 在充氣 3% NaCl, 80° C, 48 小時的試驗，銅、鎳合金

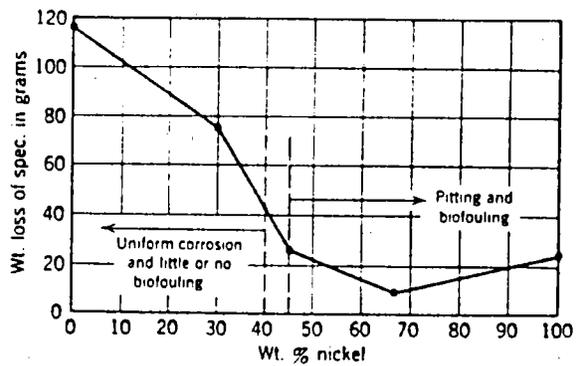


圖 37. 銅—鎳合金在海水中的行為

我們使同樣的合金在 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中分別測量 icrit 和 ipass 以及電位則得下圖 38.39。

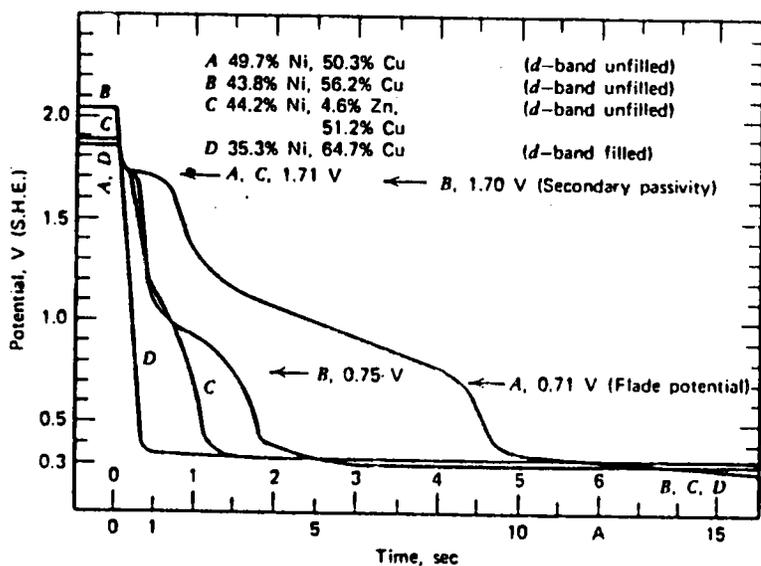


圖38. 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C, 鎳—銅合金及鎳—銅—鋅—鋅合金的電位衰退曲線 (有兩種不同的時間尺度)。純銅的行爲類似合金D

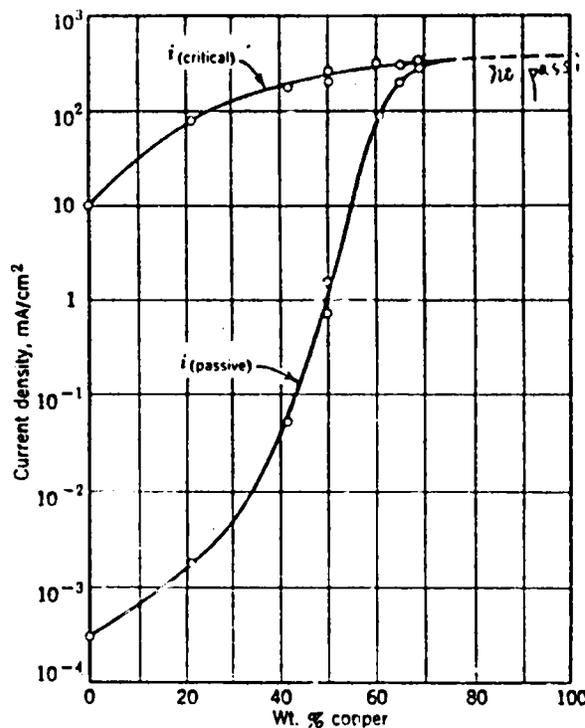


圖39. 銅—鎳合金在 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C 的定電位陽極極化曲線求得之臨界電流密度及惰態電流密度

在海水中所發生的孔蝕大部份發現於 Ni 含量在 40 % 以上的合金。這是因為鈍態—活態電池有利於針孔的生長，而且這種電池只有當含 Ni 量高時，使合金成爲 passive 才會發生。例如在海水環境中使用的冷凝管 (condenser tube) 就是用 Cupro-nickel 合金 (10 % Ni) 做的，而不是 Mone (70 % Ni-Cu)。同理，海洋中的有機生物也非常不容易附著於非鈍態的 Ni-Cu 合金而生長，因為這種低 Ni 之銅合金能產生足夠量的 Cu<sup>++</sup> 來毒殺有機生物，但在具有鈍態性的 Ni 銅合金中，其總腐蝕速率是非常之低，因此有機生物能得立足點而迅速的生長。

在 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中，從 Ni-Cu 合金的陽極極化曲線，我們可以量到  $i_{pass}$ ，當 Cu 含量 > 60 % 時， $i_{pass}$  則很快的消

失，當 Cu 含量達到 70 % 時， $i_{pass}$  則完全消失。大於 70 % Cu，也就是小於 30 % Ni 的 Ni-Cu 合金，它的極化曲線非常近似純 Cu 的極化曲線，因此合金不再具有鈍態。從 potential decay 曲線（圖 38.）也可以證明。當 Ni 含量  $> 40\%$  時，在陽極鈍化的 Ni-Cu 合金面上形成鈍態膜，反之則無。換句話說就是，合金中的 Cu 含量超過臨界組成時，則失去過渡性金屬的特徵，也就說，此合金不再具有 d-electron vacancy。就此而言，磁飽和矩（magnetic saturation moment）在 Cu 含量  $> 60\%$  時為零，因為磁飽和矩也是合金中 d-electron vacancy 的函數，這個現象可解釋為 Ni 中 d-electron vacancy 被 Cu 的電子填滿，在這裏我們可以假設，如果 Cu 和 Ni 原子相似（但每個 Cu 原子較 Ni 原子多一個電子），那麼平均每個 Ni 原子所具有的 0.6 d-electron vacancy 恰好被 60 % 原子百分比之 Cu 的電子所填滿。

我們知道：氣態 Ni 的電子組態是  $3d^8 4s^2$ ，它含有兩個 d-electron 空缺，d 軌道最多可填入 10 個電子，例如 Cu 的構造為  $3d^{10} 4s^1$ 。當氣態的 Ni 凝結固態而形成金屬鍵時，在任何 Ni 原子中未成偶的電子都有趨勢和鄰近的 Ni 原子中尚未成偶的電子成偶。因此固體中的電子空缺較氣相的為少。這就是為什麼由測定所得每個 Ni 原子只有 0.6 空缺，也就是 0.6 個未成對的電子。如果我們現在假設：成對的 d 電子隨 Ni 原子互相間的接近而增加，同時也是 Ni 濃度的線性函數。於是我們可以得到 Ni-Cu 合金中每個 Ni 原子所

含之電子空缺 (vacancies / atom Ni)，就是相當於在 Ni 原子沒有接近前，每個 Ni 原子含有 2 空缺 (0% Ni)，以及凝聚為固體後得到每個 Ni 原子含有 0.6 空缺 (100% Ni)，按照下圖 40 即可獲得：

$$\frac{2 - 0.6}{100 / 100} = \frac{2 - y}{\text{at \% Ni}} \Rightarrow$$

$$y = 2 - (2 - 0.6) \text{at \% Ni}$$

$$= 2 - 1.4 \text{at \% Ni}$$

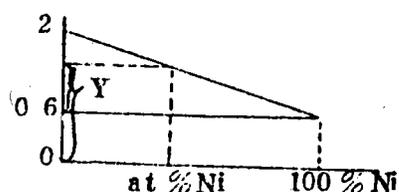


圖 40.d — 空缺與 Ni 含量之關係

Y 就是在 Ni 為 at % Ni 時每個原子所含有的空缺，合金中 d-空缺的總數等於 donor electron 的總數時，於是這種成份的合金就失去鈍態。銅原子只有一個  $4s^1$  電子，也就是 at% Ni  $(2 - 1.4 \text{at \% Ni}) = 1 \times \text{at \% Cu}$ 。當然  $\text{at \% Cu} = 1 - \text{at \% Ni}$  解上兩式，於是得到 41 at % Ni，此值與磁飽和矩 (magnetic saturation moment) 所量到的值非常接近。

## (2) 其他合金

現在我們已經知道，大部份合金中的鈍態元素可假設為 acceptor 元素，這類元素能分享比較不鈍態性元素的電子。

因此，以不銹鋼為例，Cr 的 d-電子空缺可假設為被 Fe 原子所供給的電子填滿，當 Cr 的空缺被填滿時，也就是 Cr 含量  $< 12\%$ ，合金的腐蝕行為就和 Fe 一樣。當 Cr 含量超過 12% 時，也就是 Cr 原子的 d-空缺未被填滿，於是此合金的行為就和 Cr 一樣。

## 8. 陰極極化與催化劑的影響

當 Cr，不銹鋼，鈍態 Fe 受到陰極極化，它的鈍態性就會消失，此現象的發生是由於鈍態膜或吸附的氧化膜被還原之故，此外，按照吸附原理， $H^+$  在過渡性金屬元素上放電，然後以氫原子狀態進入金屬中，如此溶解的氫原子部份解離為質子 ( proton ) 和電子，電子則可供應未填滿金屬的 d - 空缺。因此過渡性金屬如含有足夠的 H，就不再有能力吸附氧成為鈍態，這是因為 d - band 已被填滿之故。

金屬或合金的催化特性常常也和它對環境中某成份產生化學吸附的能力有關。因此過渡性金屬都是很好的催化劑，因此有利於催化活性的合金的電子組態與有利於鈍態的原理是一樣的。例如：

Pd 有固態時，平均每個原子含有 0.6 個 d - 電子空缺，如使它成為陰極，於是就有 H 原子形成，Pd 也就失去其催化的能力。這是由於 d - band 被溶解氫原子的電子所填滿之故，因此金屬不再進行催化作用。同理，當 Pd - An 系的  $A_n < 60 \text{ at } \%$  時，則合金的催化能力和 Pd 一樣，當  $A_n$  含量達到或超過  $60 \% A_n$ ，則成為很差的催化劑。我們知道金是非過渡性金屬元素，[ ( xenon )  $5d^{10} 6s^1$  ]，它能供應電子給 Pd 未填滿的 d - band。同時由於磁性測量也可以證明當 Au 含量達到臨界成份時，d - band 也正好被填滿。由於上述影響鈍態和催化能力的條件是一致的。因此使我們認為過渡金屬及合金的鈍態膜是屬於化學吸附的。

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

## 材料破壞分析與鑑定

主講人：莊東漢

行政院國科會  
贊助

台灣省  
交通處 港灣技術研究所主辦

中華民國七十五年六月十六日至二十日

## 材料破壞分析與鑑定

主講人：莊東漢

材料破壞可歸納為三大類：一機械力破壞。二腐蝕性破壞。三高溫破壞。由以上三大類所形成的典型破壞形式列於圖一。「材料破壞分析與鑑定」( failure analysis )相當於「材料診斷學」，也就是當材料發生破壞時，利用各種儀器及方法，從破壞型態觀察及破壞成份分析，尋找破壞原因，進而提出對策。

因此「材料破壞分析與鑑定」可以從兩方面著手：

1.破壞型態觀察( fractography )；2.破壞成份分析( fracture chemistry )，而這門學問的介紹也可以分別由兩個方向來討論：1.鑑定原理；2.儀器應用。

就鑑定原理而言，破壞型態觀察著重於特徵的判斷，亦即從破壞型態特徵，根據學理推導及經驗歸納所得的資料，去判定破壞形成的原因，通常對於材料破壞的診斷，這是第一步工作，一個有經驗的材料工程師可能

從這初步的破壞型態觀察已經可以約略的判斷破壞的原因；破壞成份分析是進一步的診斷工作，因為破壞型態可能錯綜複雜，或破壞特徵不夠明顯，或者單憑破壞型態觀察仍無法確定破壞的成因，此時可藉著破壞面的成份分析，尋找造成破壞的直接因子。

就儀器應用而言，破壞型態觀察主要利用大家所熟悉的光學顯微鏡（LM）、掃描電子顯微鏡（SEM）或穿透電子顯微鏡表面複製法（TEM Replica）、破壞成份分析則是利用一些表面分析工具，例如：歐傑光譜儀（AES）、光電子化學分析儀（ESCA）、二次離子質譜儀（SIMS）或者新近發展的表面強化雷射拉曼光譜儀（SERS），或者一些次表面分析工具，例如：X-射線螢光分析儀（XRF）、電子微探分析儀（EPMA）以及較為特殊的背散射光譜儀（MBS）、拉曼福後向散射光譜儀（RBS）等

首先介紹各種破壞型態及特徵：

一機械力破壞：

機械力破壞主要由外加應力所造成，可分為（一）固定力破壞（forced fractures）及（二）疲勞破壞（fatigue fractures）：

（一）固定力破壞又可分為韌性破壞（ductile fractures）及脆性破壞（brittle fractures）兩種型態，韌性破壞主要是由 1. 韌性材質， 2. 單軸向應力， 3. 低應變率， 4. 高溫等因素所構成，脆性破壞的構成因素正好相反，亦即 1. 脆性材質， 2. 多軸向應力， 3. 高應變率， 4. 低溫等因素均會促成脆性破壞，此外材料的一些粒界偏析、粒界

析出現象也會造成沿粒界脆性破壞。

韌性破壞的一般特徵是明顯塑性縮頸 ( necking )、斷裂面粗糙、纖維狀 ( 圖 2 )，由於不同材質及成份，韌性破壞又可能以幾種不同型態發生：

- (1) 杯——錐型破壞 ( cup-and cone fracture )，多數發生在鐵、黃銅及杜拉鋁等金屬，其形成可利用「孔穴薄板機構」 ( void sheet mechanism ) 說明，杯——錐型破壞的特徵如圖 3。
- (2) 雙杯型破壞 ( double cup fracture )，類似杯——錐型破壞，其主要過程亦可同樣利用「孔穴薄板機構」說明，只是在破壞最後階段不沿孔穴薄板 ( void sheet ) 方向成  $45^\circ$  斷裂，而是外圍晶粒被撕開，而成爲雙杯形特徵 ( 圖 4 )，多數發生在銅、鋁、銀、金及鎳等金屬。
- (3) 銑刀型破壞 ( milling cutter type fracture )，初期塑性縮頸現象使材料周圍發生高應力集中，導致破壞沿徑向方向以三軸向應力斷裂方式進行，而形成圖 5 之銑刀狀破壞特徵。
- (4) 剪斷 ( shear fracture )，當晶格滑動 ( slip ) 沿著一個滑動面 ( slip plane ) 進行到底時，形成剪斷型態破壞 ( 圖 6 )
- (5) 點狀斷裂 ( point fracture )，對於極純金屬材料，由於充分的塑性縮頸現象，使得材料在縮頸達到最後成點狀時才發生斷裂 ( 圖 7 )。
- (6) 超塑性斷裂 ( superplastic fracture )，對於具有超塑性之

特定金屬材料，塑性縮頸現象可延長至伸長率達 1000 % 才發生斷裂，而形成特異之超塑性破壞型態（圖 8）。

脆性破壞的一般特徵是無塑性縮頸現象，斷裂面呈細顆粒光亮狀（圖 9）。主要型態可分為兩種：

(1) 劈開型破壞 (cleavage fracture)，導因於局部應力超過金屬晶格結合力，破壞沿著特定結晶面進行，在粒界處劈開面會因不同結晶方位而轉向，每個劈開面均光滑如刀切（圖 10.），有時在劈開面上會有舌狀伸出物或孿晶條紋（圖 11.）。劈開型破壞也是一種穿晶型破壞 (transgranular brittle fracture)

(2) 沿粒界型脆性破壞 (intergranular brittle fracture) 由於粒界偏析或粒界析出現象使粒界結合力低於晶粒本身強度，而導致材料沿粒界脆性破壞各粒界面可能相當光滑（圖 12.），也可能略為粗糙（但並非如韌性沿粒界破壞之絨毛狀粒界面），此外脆化粒界面亦可能夾雜劈開條紋或析出物。

(二) 疲勞破壞的主要特徵是斷裂面呈波紋狀，明顯的波紋特徵可能如蚌殼紋路，且此種蚌殼波紋可找出起源點（圖 13. a）。在此需要特別注意的是：在固定力破壞，韌性斷裂與劈開型斷裂可能交替進行，而亦形成波紋狀斷裂面（圖 13. b），但兩種波紋狀斷裂面有很明顯差異：(1) 疲勞破壞波紋為弧狀平行，而固定力韌斷與劈開型交替進行破壞波紋略呈放射狀。(2) 疲勞破壞波紋起源點為其近似焦點，而固定力韌斷與劈開型交替進行破壞波紋起源點為放射狀中心（比較圖 13. a . b）。

### 三 腐蝕性破壞：

腐蝕性破壞主要由腐蝕環境所造成，其破壞機構是根據電化學反應，即包含一個金屬溶解的氧化半反應及一個水溶液內離子還原半反應。其破壞方式可分為：(一)無機械力腐蝕性破壞及(二)有機械力腐蝕性破壞，後者相當於第一類機械力破壞與第二類腐蝕性破壞共存之情況，但兩者之間（機械應力與腐蝕因子）相互影響，在共存之情況，其破壞力並非簡單之加成作用（參考國科會計劃NSC-75-0401-E008-03）。

(一)無機械力腐蝕性破壞的主要型態有：

- (1)均勻腐蝕（uniform corrosion），整個材料暴露面均勻腐蝕，表面通常略顯緩和的高低起伏或有腐蝕性成物堆積，圖14.是一個典型的均勻腐蝕破壞表面。
- (2)孔蝕（pitting corrosion）由於孔蝕因子（pitter）破壞材料表面鈍態膜（passive film），而使得腐蝕破壞以針孔深入穿透方式進行（圖15.），當材料表面不成水平時，蝕孔將沿重力方向拉長，同時蝕孔分佈亦沿重力方向排列（圖16.）。
- (3)粒界腐蝕（intergranular corrosion），由於粒界偏析及粒界析出現象，使得粒界成份與晶粒內部顯著差異，而導致材料粒界被局部優先腐蝕（圖17.）。
- (4)刀切腐蝕（Messerschnitt corrosion），本質上為沿粒界腐蝕之一種，通常發生在不銹鋼焊接時，焊道附近由於碳化鉻之析出，導致鉻含量之匱乏，而使得材料沿焊道邊緣發生粒界腐蝕破壞（

圖 18.)。

(5) 脫鋅 (dezincification)，黃銅的一種特殊腐蝕形式，溶解的鋅離子留於腐蝕溶液內，而銅離子又再度析出回到黃銅表面，因此常被誤解為只有鋅被腐蝕。其破壞特徵是黃銅表面形成軟木塞狀的銅生成物 (圖 19.)。

(二) 有機械力腐蝕性破壞的主要型態有：

(1) 應力腐蝕破壞 (stress corrosion cracking)，當外加應力或內部殘留應力與特定腐蝕環境 (與材料種類具選擇性) 共同作用時，使材料在其強度以下加速斷裂。應力腐蝕破裂的特徵可由三方面加以鑑定：

1. 破壞外觀：①對於高韌性材料亦無明顯之塑性變形，但亦無脆性斷裂特徵 (圖 20.)。②裂縫起始點常有多處，並沿主應力垂直方向傳播 (圖 21.)。③破壞面通常無腐蝕痕跡，亦無腐蝕生成物堆積。
2. 金相觀察：①裂縫傳播通常有許多分枝 (圖 22.)，此一特徵可作為與疲勞腐蝕最明顯之分辨。②可能為穿晶或沿粒界破壞，對於鋁合金幾乎全為沿粒界破壞。③無顯著之腐蝕生成物堆積或腐蝕痕跡。
3. 斷裂面表面觀察：①如為穿晶破壞，斷裂表面呈纖維狀；如為沿粒界破壞，斷裂表面可見到晶粒形狀光滑面。②若為氫脆應力腐蝕，大都是沿粒界破壞，但光滑晶粒表面上會有許多小洞或魚刺

狀類似眼角皺紋結構（圖23.）。③斷裂面上可見到多處裂縫起始點。

對於應力腐蝕破壞之分析，有一點必須注意的是：過去均認為只有拉應力（tensional stress）才會產生應力腐蝕，甚至部份教科書強調此一論點，事實上，最近的研究發現這是一個錯誤的結論，壓應力（compressive stress）同樣會引發應力腐蝕破壞！

(2)疲勞腐蝕破壞（fatigue corrosion），材料在腐蝕環境中受到重覆循環應力，所造成的穿晶破壞（DIN 50900）疲勞腐蝕的特性是：1.大多為穿晶破壞；2.所有應力腐蝕形成條件均亦為疲勞腐蝕之形成條件，3.在S-N疲勞試驗曲線上之疲勞極限消失。疲勞腐蝕之鑑定必須考慮，其腐蝕反應是處在活性狀態（active）或鈍態（passive）。

1.活性狀態疲勞腐蝕：①表面有明顯腐蝕痕跡（裂縫起始點呈現腐蝕溝槽），裂縫由此開始伸入材料內部，在溝槽及裂縫內均可見到腐蝕生成物堆積（圖24 a）。②大多為穿晶，極少分枝（圖24 b）。③許多裂紋平行出現（非腐蝕性疲勞破壞常有單一裂紋進行到底）。④一般疲勞破壞之波紋狀或蚌殼紋路不明顯（被腐蝕掉），但破壞起始點及裂縫進行方向可分辨出（圖25.）。

2.鈍態疲勞腐蝕：①在材料表面及裂縫內部均無明顯之腐蝕生成物。②裂縫通常由材料表面開始而直線進行（圖26. a）。③破壞面平滑，可見到疲勞波紋（圖26. b）。

(3)磨耗腐蝕破壞( wear corrosion )，當磨耗與腐蝕同時作用於材料時，除腐蝕會加速磨耗之進行外，磨耗亦會不斷去除腐蝕生成物及材料表面鈍態保護膜使材料表面維持在活性腐蝕狀態，因此兩者之間相互作用極為複雜，一般評估磨耗腐蝕常分別使用磨耗檢測及腐蝕試驗，如此所得個別反應之簡單加成結果並不能代表實際之磨耗腐蝕破壞。針對此問題可採用圖27之「磨耗腐蝕裝置」以進行檢測，本裝置係參考西德Broszeit教授之設計，國科會NSC - 75-0401-E008-03 計劃發展完成，主要特色是材料同時接受磨耗及腐蝕作用，而檢測系統亦同時包括以應力規量測磨耗應力( wear force )和磨耗係數( wear factor )以及利用恒電位儀量測電化學腐蝕數據，可適用於一般材料及鍍層之磨耗腐蝕特性。通常磨耗之破壞特徵是在表面刮痕綫條間，另外夾雜一些表面深孔(圖28.)、凹傷(圖29.)、微裂痕或在深孔內由循環壓應力造成疲勞波紋(圖30.)；如果破壞痕跡不夠明顯，可利用金相浸蝕輔助觀察，則可見到白色浸蝕帶或蝴蝶狀結構(圖31.)。磨耗腐蝕特徵與磨耗相似，但在深孔及凹傷內會有腐蝕生成物填塞，同時有明顯蝴蝶狀結構。

(4)氫脆裂( hydrogen embrittlement )，由於氫氣環境或電解充氫(過度陰極保護)，使體積小之氫原子滲入材料內部，當氫原子合成氫氣時(形成局部壓力)或受外加應力時氫擴散至裂縫尖端附近(使表面能量降低)，均會使材料發生脆裂；氫脆化之特徵在受

外加應力之情況，極難與劈開型破壞、沿粒界脆化及應力腐蝕等之特徵分辨，但如無外加應力（僅靠內部殘餘應力等）則可見到鱗片、魚眼（圖32.）、小泡等組織，這些特徵有時在有外加應力之氫脆化亦可見到。此外，如破壞是穿晶，則破壞面呈羽毛狀，如為沿粒界破壞，則在光滑粒界表面亦可見到髮絲，凹孔（圖33.）等特徵。

### 三 高溫破壞：

由熱作用造成材料各種破壞，對於此類破壞之鑑定，應從「粒界」著手，因為按破壞分析統計，材料在高溫使用時的破壞，大多與粒界有關，圖34.列出粒界性質（粒界偏析、粒界析出、粒界擴散、粒界運動、粒界橫移）與各種材料破壞之關係，由圖中可看出大部份高溫破壞均直接或間接由粒界性質所造成。材料高溫破壞型態主要有：

- (1) 潛變 ( creep )，材料在  $0.5 T_s$  溫度以上（ $T_s$  為固相綫溫度， $0.5 T_s$  相當於再結晶開始溫度）受長時間固定應力時所產生的破壞。潛變的初期特徵是粒界上產生許多小洞（圖35.）或在3粒界交點形成契形裂縫（圖36.），其反應主要由擴散控制，而以沿粒界破壞形態進行。由於高溫反應，潛變破壞面通常覆蓋一層反應物，斷口呈平台狀，並可在附近發現副屬裂紋（圖37.）。當應力達到材料高溫強度時（潛變後期，截面積因粒界孔洞而減少時），沿粒界潛變形態會轉為穿晶熱裂 ( hot fracture )，此時反應改由塑性變形控制。
- (2) 熱裂 ( hot cracking )，鑄造凝固過程或焊接再融解過程，粒界偏析及凝固元素富集作用使粒界區之材質熔點較低，冷卻收縮或其他

局部應力會使此尚未凝固部位被撕裂。同樣焊接亦會使此低熔點粒界面先融解，而形成熱裂。裂痕一般可直接從工件表面看出，其微觀特徵是破裂路徑沿樹枝狀結構（interdendritic）或沿粒界進行，其斷裂面上可見到耳狀突起物（圖38）或各種形狀之金屬間化合物。

(3) 硬化脆裂（hardening cracking）由於設計、材質及熱處理程序不當，使材料在硬化處理之冷卻過程中因內應力而發生破裂。與熱裂一樣，裂痕可直接從工件表面看出（圖39），斷裂面可因為不同熱處理過程溫度變化而顯現不同顏色帶，裂縫一般沿粒界進行，但隨著脆化程度大小可有或多或少比例之劈開型破裂夾雜。

(4) 磨裂（grinding cracking），在車工、銑工、研磨等機械加工過程或一般磨擦作用，工件表面所生之熱會造成內張力，當此內張力超過材料原子結合力，即會發生破裂，有時產生之熱太大會使材料表面結構變化而硬化，因此更促進磨裂之發生。磨裂可由工件表面之網狀裂紋分辨（圖40），但有時裂紋可能垂直研磨方向，或完全平行研磨方向。裂紋傳播大部份是沿粒界進行，因此一般破裂面可見到沿粒界破壞之光滑粒界面特徵。

(5) 熱震破裂（thermal shock cracking），由於溫度急劇改變，而造成材料之破裂。尤其當材料溫度突降時，內部來不及降溫，而在材料表面形成張力，當張力足夠大時，即可成為裂縫向內部傳播。熱震破裂之表面特徵與磨裂同為網狀裂痕（圖41.），但裂縫內

部填塞著氧化物(圖42)。

破壞型態觀察所使用的儀器是大家所熟知的光學顯微鏡、掃描電子顯微鏡或穿透電子顯微鏡表面複製法，另外材料破壞觀察工具也包括各種非破壞性檢驗儀器(超音波檢驗、磁粉探傷、X-光透視檢驗等)

。有關這些儀器的介紹大家應該都很熟悉，因此不在此另加說明。破壞成份分析可分為兩部份：(1)破壞反應物分析：亦即分析造成破壞的原始因子，以及這些因子的分佈(偏析或析出等)。(2)破壞生成物分析：特別適用於腐蝕及高溫氧化生成物之分析，藉以推斷破壞過程的反應因果，以尋找最初造成破壞的原因。破壞成份分析是繼破壞型態觀察的進一步工作，換句話說，在接手一個破壞鑑定工作時，先要從破壞型態觀察下手，歸納分析破壞的特徵，從而初步推斷破壞類型或可能原因，然後根據此初步鑑定結果，從材料、環境及使用條件三方面去分析造成此類型破壞之可能反應因果，再決定採用何種破壞成份分析方式(分析原始因子或分析生成物?)，同時決定採用何種分析儀器。

成份分析儀器可分為內部成份分析(bulk analysis)及表面成份分析(surface analysis)，在材料破壞鑑定使用表面分析(及次表面分析)較多，以下介紹這些儀器的原理及特性：

(一)表面分析儀器：針對分析材料表面大約 $20\text{\AA}$ 內之成份，主要有歐傑光譜儀(AES)、光電子化學分析儀(ESCA)、二次離子質譜儀(SIMS)及新近發展的表面強化雷射拉曼光譜儀(SERS)。

(1) 歐傑光譜儀 ( Auger Electron Spectrometry, 簡稱 AES )

利用入射電子束把原子最底層電子打出，當上層電子降下來填補此空缺時，釋放的能量可再激發另一高能階電子放出，此即所謂的 Auger 電子 ( 圖 43 )，既然 AES 電子的動能與以上所提 3 能階有關，而能階又是各種不同元素辨識的指標，因此由能量分析可以判定原來的成份元素，經過標準樣品校準後可作定量分析，利用外加離子濺射可同時作成份深度分佈 ( depth profile )。由於 AES 入射用的是電子束，而電子束聚焦相當容易，因此 AES 可分析非常微小的區域，亦即 AES 的徑向解析力 ( lateral resolution ) 極佳，新型 AES 甚至可分析  $0.075 \mu\text{m}$  的微小範圍，這對於破壞面上的一些微小析出物或其它微小區域的成份分析就非常有用，這是 AES 的最主要特點。藉著入射電子束的掃瞄而得到成份表面分佈 ( mapping )，這是所謂的掃瞄歐傑電子分析儀 ( SAM )。理論上，AES 也可以分析化學態或化合物，但因為 AES 能譜是由三個能階共同造成，各能階因化學鍵所造成化學偏移 ( chemical shift ) 相互影響，比較複雜，因此 AES 除了氧化物和碳化物這兩種化合物之外，一般很難作為化學態或化合物的分析。AES 目前最常用在粒界脆化分析 ( 粒界偏析、粒界析出 ) 以及鈍態膜及腐蝕生成物的分析。用在材料破壞分析的 AES 必須附裝「打斷機構」 ( fracture stage ) 在 AES 高真空 (  $10^{-10}$  Torr ) 內將樣品打斷直接分析，才能判定原來造成破壞的

成份因子，任何經過大氣暴露後再送進AES分析的斷裂面均可能產生錯誤的鑑定，以下舉一例以說明此嚴重性：圖44左是一個3340合金鋼在真空中回火脆化，然後在大氣中打斷，再移入AES分析斷裂面成份，由於來自空氣中吸附氧原子所形成的氧能譜太強，而使得氧能譜（500 eV）附近的元素幾乎完全被遮蔽了，從圖44右可以看出被氧能譜遮蔽的元素包括Cr及Sb；圖45改爲在AES高真空環境內利用「打斷機構」將樣品打斷直接分析，發現與未經回火脆化之3340合金鋼斷裂面比較（圖b），經回火脆化後的斷裂面有很強的Cr及Sb偏析，此時氧能譜干擾很小（圖a）。根據筆者在西德Max-Planck-Institut金屬所多年參與AES在粒界破壞研究之經驗，一部沒有附裝「打斷機構」的AES對於材料破壞分析工作是無法發揮太多功用的，而一部無法進行材料破壞分析工作的AES，其「剩餘價值」是很難與其昂貴的儀器價格及維護費用相平衡的，因爲在AES的應用市場上，材料破壞分析至少佔了70%以上。

(2)光電子化學分析儀（Electron Spectrometry for Chemical Analysis，簡稱ESCA），ESCA的原理比較簡單：利用一束X光或紫外綫打擊樣品，而把一個能階的電子激發出，同樣的分析此激發電子的動能可以鑑定元素的種類（圖46.），一般ESCA入射光是用X光，因此通常所指的ESCA即是XPS（X-Ray Photoelectron Spectrometry），所用的X光源通常是Al

$K\alpha$  或  $Mg K\alpha$  綫。與 AES 同樣的，ESCA 電子從材料表面能夠脫離的深度 ( escape depth ) 也是大約  $20 \text{ \AA}$  ( 圖47. )，因此兩者所分析到的都是樣品表面大約  $20 \text{ \AA}$  深度的原子，這是 AES 及 ESCA 作為表面分析的基礎。對於化學態或化合物的分析是 ESCA 的最大特長，主要因為 ESCA 只和一個能階有關，由化學鍵所造成的化學偏移比較單純，分析上比較容易 ( 圖48. )；此外，AES 能譜包含了三個能階的能量轉換，因此不同元素在相近能譜位置重疊的機會較大，而影響它的分析能力，這時候可用 ESCA 來補足 AES 分析的結果，譬如：以 AES 分析 TiN 表面鍍層時，Ti 和 N 在 AES 的主要能譜位置正好重疊，使得 Ti 和 TiN 很難分辨 ( 比較圖49. a 與 b，其中 N 的能譜位置可由圖49. C 上 TaN 的 N 能譜位置看出 )，但是以 ESCA 分析 TiN ( 圖50. )，Ti 和 N 的能譜不在同一位置，因此可用來補足 AES 的分析結果。ESCA 因為入射使用 X-光，而 X-光基本上是無法聚焦的，當它的入射點 ( spot size ) 小於  $1 \text{ mm}$  時，X-光強度就已經變得很弱，因此 ESCA 無法分析微小範圍的成份，它的徑向解析力大約  $1 \text{ mm}$  時，這是 ESCA 與其它表面分析儀器相比的主要弱點，但是這個弱點在相對情況又使 ESCA 具有一項有利的優點：那就是它在分析時對材料的破壞很小，在各種表面分析儀器中，SIMS 對材料的破壞是相當大 ( 尤其動態 SIMS 分析後在材料表面所留下的分析點很容易就可以肉眼觀察 )，而 AES 隨著徑向解析力的提高 ( 電壓提高 )，對材

料表面的破壞也愈大，ESCA由於入射點很大，使得能量密度很小，對材料表面也就不會造成太大破壞，這也是ESCA的一個特點。ESCA同樣可利用外加離子濺射來進行成份深度分佈分析，但因為X-光無法像電子束一樣的掃描，ESCA也就無法作表面成份分佈分析。一般而言，ESCA的定量分析也比AES困難（AES定量分析取訊號峰對峰值，而ESCA取訊號下之面積）。ESCA在粒界破壞研究上的應用比AES少，但由於其對化學態及化合物的分析特長，在腐蝕表面生成物的分析略為凌駕AES之上，圖51.是一個在ESCA內附加電化學腐蝕槽的應用例，隨著金屬間化合物在材料破壞（及材料接合面脆化）的日受重視，ESCA在未來材料研究上也將日益重要。

AES及ESCA均使用能量分析儀，常見的能量分析儀有三種（圖52）：(1)柱狀鏡型分析儀（cylindrical mirror analyzer，簡稱CMA，圖b）由兩個內外同心金屬圓柱筒構成，圓柱筒施加電壓，即使得電子運動路徑產生偏折，改變電壓即可測得不同動能的電子數目；這種能量分析儀的訊號對雜訊比值（signal for noise ratio）最高，一般單獨AES或AES/ESCA合併時，最常用此種能量分析儀。(2)半球狀扇形分析儀（hemispherical sector analyzer，簡稱HSA，圖c），由一組同心半圓形球構成，同樣的改變半圓形球之電壓，可以測得不同動能的電子數目；這種能量分析儀的能量解析度（ $E/\Delta E$ ）最高，一般單獨ESCA常採用此種分析儀。(3)減速場分析儀（retarding

field analyzer, 簡稱 RFA, 圖 a), 利用一系列接至電壓調節器之金屬網濾器, 篩選各個不同動能之電子加以記錄, 方法較為簡單方便, 但是能量解析度較差, 一般在單獨 ESCA 很少使用, 但是此種能量分析儀可兼作低能量電子繞射 (low energy electron diffraction, 簡稱 LEED), 用以分析表面結晶構造, 換句話說, AES/LEED 可同時進行表面化學成份及結晶構造的分析工作。

(3) 二次離子質譜儀 (Secondary Ion Mass Spectrometry, 簡稱 SIMS), SIMS 的原理和 AES 及 ESCA 不同, 它是利用氬或氧離子束打擊樣品表面, 濺射出來的二次離子利用質譜儀加以分析 (圖 53)。基本上 SIMS 可分為兩種, 第一種是 dynamic SIMS, 也稱作 IMMA (Ion-Microprobe-Massanalyse), dynamic SIMS 是把入射離子聚焦到入射點大約  $0.03 \sim 0.3 \text{ mm}$  直徑, 電流大約  $100 \text{ nA}$ , 電流密度大約  $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$  在這種 mode SIMS 具有很強的濺射作用, 大約  $1 \sim 10^3 \text{ \AA} / \text{sec}$ , 相當於利用離子束把一大塊材料鏟出來, 利用質譜儀加以分析, 因此它所分析的深度是幾個原子層厚度, 分析後會在材料表面留下大約  $0.1 \text{ mm}$  直徑的凹痕。另外一種 mode 是所謂的 static SIMS, 此種 SIMS 的入射離子是不加聚焦的, 入射點大約  $3 \text{ mm}$  直徑, 電流大約  $1 \sim 10 \text{ nA}$ , 電流密度大約  $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  比 dynamic SIMS 小了大約  $10^5$  倍, 在這種情況下, 它的濺射作用就很小, 也

就是它所鑷出來分析的只是樣品表面一個原子層厚度的物質，嚴格來說，表面分析用的SIMS是指這一種，因此static SIMS也稱作surface SIMS(SSIMS)。SIMS的最大特點是靈敏度最高，並且可以分析氫，因此對於氫脆化破壞，SIMS是最有力的工具，對於極微量的破壞因子成份分析，也必須借助SIMS，譬如分析磷（通常極微量）造成粉末燒結材料的脆性破壞。但是SIMS在定量分析上比較困難，這是因為各種元素的ion yield（也就是一個原子被打擊到後，濺射出來的二次離子數目）差異很大（圖54）。SIMS和AES及ESCA一樣可以作成份深度分佈分析，對於dynamic SIMS因為本身就有濺射作用（ $1 \sim 10^3 \text{ \AA} / \text{sec}$ ），所以直接就可進行成份深度分佈分析，static SIMS則類似AES及ESCA還須外加離子濺射，有時先用dynamic mode打擊一段時間，再用static mode分析。另外一種SIMS型式（或者說另外一種離子分析型式）是離子散射光譜儀（Ion Scattering Spectrometry，簡稱ISS），它同樣是利用入射離子束在材料表面濺射出二次離子，但不使用質譜儀分析，而是使用能量分析儀。以上各種SIMS亦可利用離子成像（Ion Image）而得到成份表面分佈資料。

有關AES, ESCA, SIMS, IMMA (dynamic SIMS) 及ISS等表面分析儀器的特性比較列於表一，表中並列有次表面分析儀——電子微探分析儀（EPMA）之特性，以資比較。

#### (4)表面強化雷射拉曼光譜儀（Surface Enhanced Laser Raman

Spectrometry，簡稱SERS），利用入射光與分子的非彈性碰撞，部份入射光子能量傳給分子或自分子得到能量，光子的頻率因此被降低或提高，而可在入射光頻率（彈性碰撞的Rayleigh 譜綫）上下測到較弱的拉曼散射譜綫（Raman Scattering），Rayleigh 譜綫與Raman 譜綫的差稱為拉曼偏移（Raman Shift），因為拉曼偏移即相對於分子的能階差，因此可藉以鑑別分子的成份及構造，從散射光強度可進行定量分析，但是靈敏度較差，利用拉曼效應所設計的分析儀器稱為拉曼光譜儀，由於雷射光具有單色性、平行性、相干性及高功率密度等特性，這些都有助於拉曼效應的分析，因此拉曼光譜儀通常使用雷射光源，圖55是純鐵在KOH 電解液中利用恒電位儀變化電位後形成氧化膜之拉曼光譜分析結果，顯示在第一極化循環後氧化膜為 $\delta - \text{FeOOH}$ （圖a），經過多次極化循環後， $\delta - \text{FeOOH}$ 轉化為 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （圖b），在一次慢速循環極化後形成非晶態 $\delta - \text{FeOOH}$ （圖c），相反的在多次高速循環極化後形成可剝落的 $\alpha - \text{FeOOH}$ 。利用拉曼光譜儀分析金屬表面時，發現所得到的拉曼散射光被大為增強（銀表面增強 $10^6$ 倍，金與銅大約 $10^4 \sim 10^5$ 倍）此稱為表面強化拉曼效應，此效應的解釋目前尚無定論，但由於其顯著的訊號強化現象，對於金屬表面僅一層之吸附分子即可加以檢測，對於未來在鈍態膜或高溫氧化研究極有發展潛力，此技術之最大特點是可以在材料反應過程中即進行In-situ 分析，可作現場監測，因為雷射光源可透過玻璃、溶液而直接到達樣品表面加以分析，同

時對於分析表面幾乎不造成任何干擾或破壞。

(二)次表面分析儀器：可分析材料表面數千Å深度內之成份，主要有電子微探分析儀 ( EPMA )、X射綫螢光分析儀 ( XRF ) 以及較為特殊的梅思堡光譜儀 ( MBS )、拉塞福後向散射光譜儀 ( RBS ) 等。

(1)電子微探分析儀 ( Electron Probe Microanalyzer 簡稱 EPMA ，又稱 Electron Microprobe )，這是目前配合掃描電子顯微鏡 ( SEM ) 使用非常廣的一種分析儀器，利用入射電子束把原子最內層電子打出，當上層電子降下來填補空位時，能階差可以激發 X 光放出，根據 Mosley ( 1913 ) 理論此 X 光之波長或能量與被打擊原子之原子序有關，因此可用以分析原子成份。X 光的分析可用波長色散法 ( wavelength dispersive X-ray spectrometry ，簡稱 WDX ) 或能量色散法 ( energy dispersive X-ray spectrometry ，簡稱 EDX )。WDX 的裝置如圖 56，使用繞射晶體，根據 Bragg 原理，將不同波長之 X 光散射，並將訊號加以檢測，由於電子束入射點很小，激發之 X 光呈球狀發散，因此繞射晶體必須使用羅蘭圓弧 ( Rowland circle ，圖 57 )，WDX 的解析度極佳，可達到 10 eV，因此能分析原子序小如碳之類元素。EDX 一般使用 Si(Li) 檢測器，其構造如圖 58，其能量解析度約為 150 eV，比 WDX 略差，可分析由 Na 至 U 之元素，Si(Li) 偵測器為防止 Li 離子之遷移，須在極低溫使用，因此一般 EDX 均可見一液態氮容器筒。EPMA (尤其是 EDX) 可與 SEM 合併使用，同時進行破壞面觀

察及破壞成份分析，是材料破壞分析非常實用的工具（SEM+EDX）也可與STEM合併使用，圖59是STEM+EDX分析Al-Zn合金片狀析出物內成份，可在大約 $1000\text{\AA}$ 範圍內分析10個位置之成份，亦即最小分析範圍約 $100\text{\AA}$ 。有關EPMA的一般特性列於表一。

(2) X射綫螢光分析儀（X-Ray Fluorescence Analysis，簡稱XRF），與EPMA原理相近，但使用X射綫為入射源，對於激發X光之分析也同樣可用波長色散分析（WDXRF）或能量色散分析（EDXRF），其中WDXRF因為入射X光源之入射點較大，激發X光幾乎平行，因此分析用繞射晶體可使用平板（圖60），同樣XRF因為入射使用X光，無法聚焦，所以徑向解析度較差，無法像EPMA一樣的分析微小區域成份。

(3) 拉塞福後向散射光譜儀（Rutherford Backscattering Spectroscopy，簡稱RBS），以加速之氦離子源（ $1\sim 3\text{ Mev}$ ）經聚焦後打擊在材料表面，則入射離子將依能量及動量不減定律產生庫倫彈性散射（圖61），在散射角 $170^\circ$ 左右的位置偵測散射離子的能譜（理論上散射角愈接近 $180^\circ$ 之位置，其解析度愈高，但 $180^\circ$ 附近偵測器將擋住入射離子束，因此一般RBS之偵測器放在散射角 $170^\circ$ 之位置），即可分析元素成份，其分析深度大約數千 $\text{\AA}$ ，圖62是 $1\text{ Mev}$ 氦離子分析金（ $922.5\text{ kev}$ ）及鋁（ $552.7\text{ kev}$ ）原子之RBS能譜圖。由於入射離子束射向材料後，只有一小部份離子

被材料表面的原子庫倫散射，其餘離子將繼續深入材料內部，而陸續損失能量後再發生庫倫後向散射，入射離子穿透材料愈深，損失能量愈大，因此從不同深度陸續後向散射出來的離子具有不同能量，由此能量差異便可得到成份深度分佈資料（圖63.），在前面所提到各種表面分析儀器AES，ESCA及SIMS的成份深度分佈分析均須使用離子濺射，對材料表面會造成顯著破壞，而RBS是唯一能夠非破壞性的進行材料成份深度分佈之分析，這是它的最大特點。

(4)梅思堡光譜儀（Moessbauer Spectroscopy），利用某些固體中伽瑪射綫衰變時原子核無反跳作用，而得以如同原子共振一樣的發生原子核共振現象，亦即梅思堡效應，（這是梅思堡1958年在西德Max-Planck-Insitut的博士論文，1961年獲諾貝爾物理獎），爲了增加共振效應，利用都卜勒效應使輻射源向吸收體相對運動，以改變吸收體所接受之伽瑪射綫頻率（能量），在適當速度時，輻射體與吸收體之能量分佈重疊而產生共振，梅思堡光譜儀可分析元素成份及化學態，且不受分析材料之結晶性或顆粒大小影響（此點優於X光繞射法分析成份及化學態），在應用上主要限制是只能適用於能發生梅思堡效應之元素（約30種）但因爲鐵是典型具有梅思堡效應之元素，因此梅思堡光譜儀在應用上仍有極大之發展潛力，尤其在腐蝕破壞鑑定上，對於腐蝕生成物之分析，是一種極有用之工具，圖64即是鐵氧化之梅思堡光譜圖。

**結論：**

和人一樣，材料也有「生病」的時候，一個材料工程師必須懂得如何去診斷它的病因，從而對症下藥，或者避免重蹈覆轍。本文介紹材料診斷的方法及儀器應用，目的在使大家了解「材料診斷學」的原理，任何一份講義只能幫助大家讀更多的書，任何一門課程只能幫助大家去作更多的學習，因此真正技巧的掌握仍有賴個人的體驗，包括經驗的累積及新知的不斷獲得。

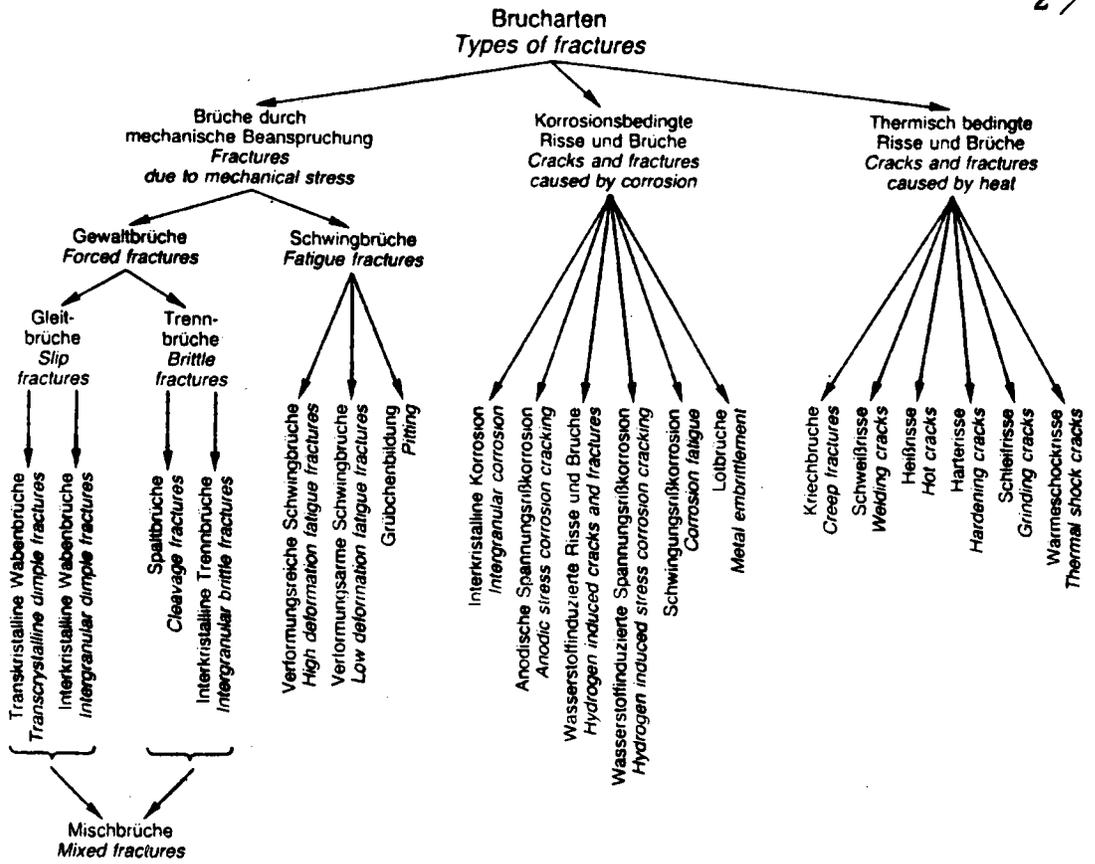


圖 1. 材料破壞分類

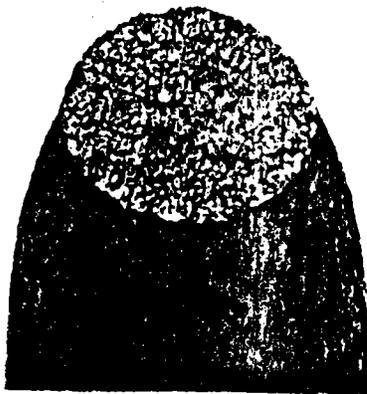


圖 2. 韌性破壞

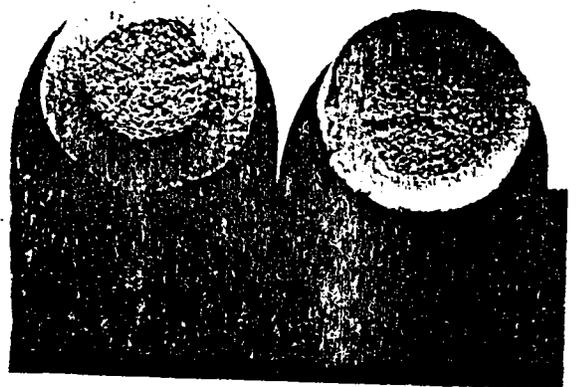


圖 3. 杯——錘型破壞

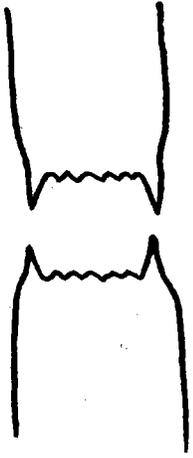


圖 4. 雙杯形破壞

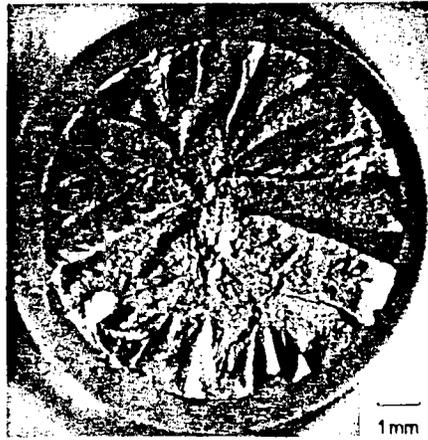


圖 5. 銑刀形破壞



圖 6. 剪斷

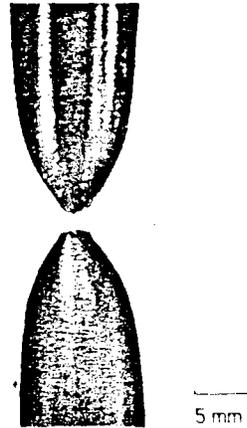


圖 7. 點狀斷裂

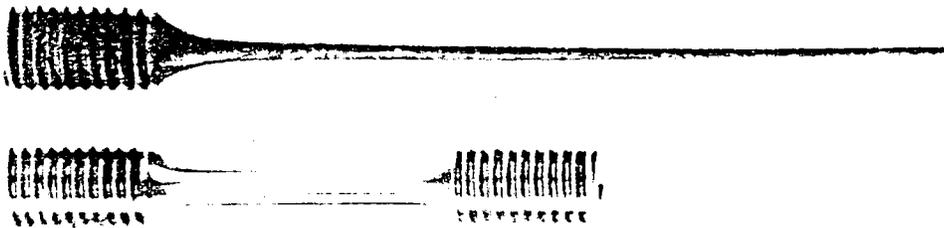


圖 8. 超塑性斷裂

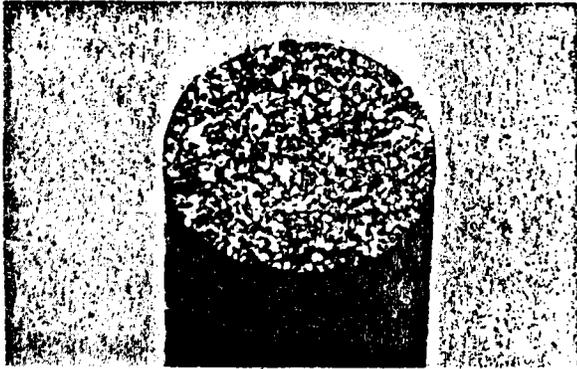


圖 9. 脆性破壞



圖 10. 劈開型破壞



圖 11. 劈開面舌狀物及孿晶條紋



圖 12. 沿粒界脆性破壞

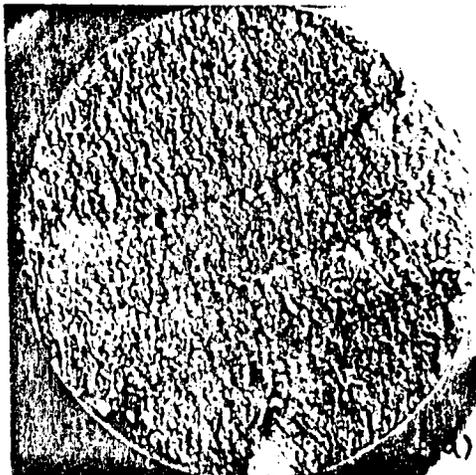
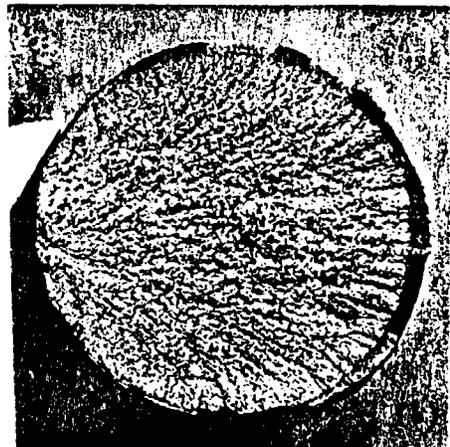


圖 13. (a)疲勞破壞



(b)韌性與劈開型混合破壞

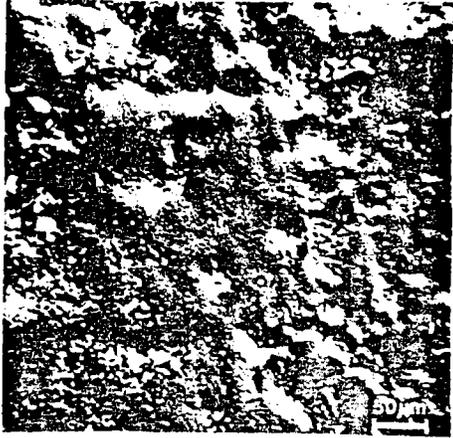


圖14. 均勻腐蝕

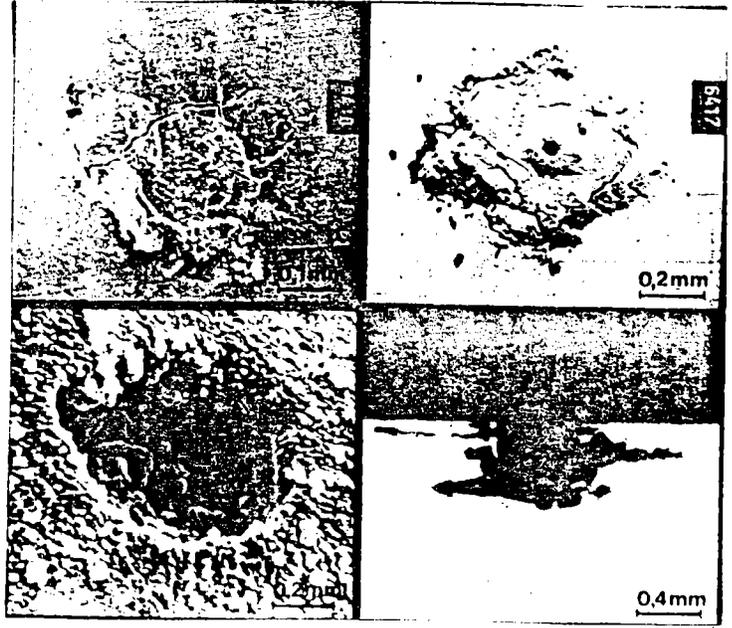


圖15. 孔蝕

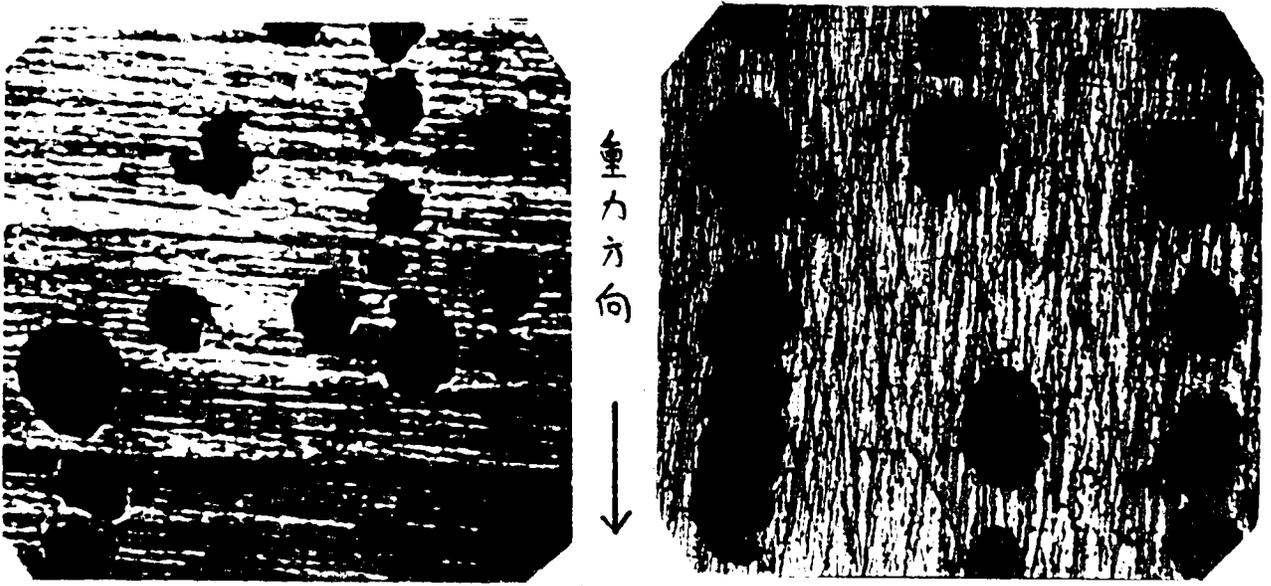


圖16. 孔蝕分佈與重力方向

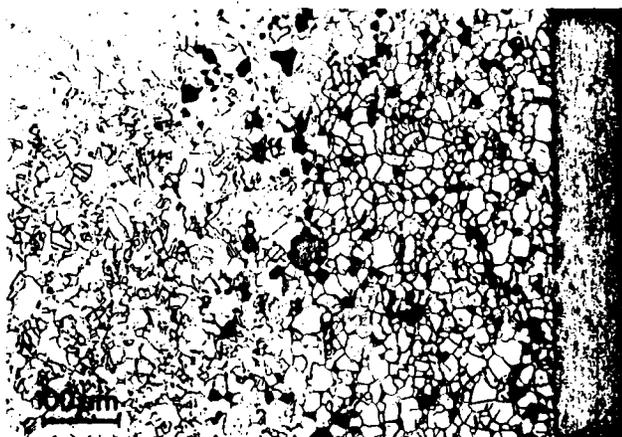


圖17. 粒界腐蝕

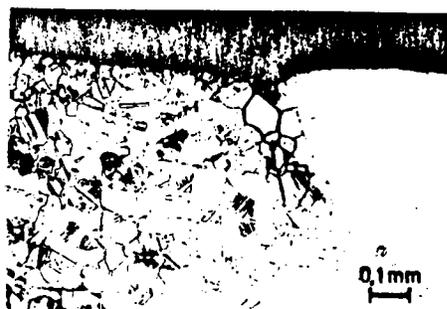
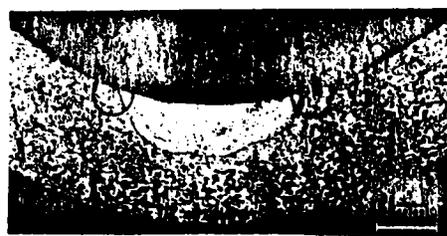


圖18. 焊接後刀切腐蝕

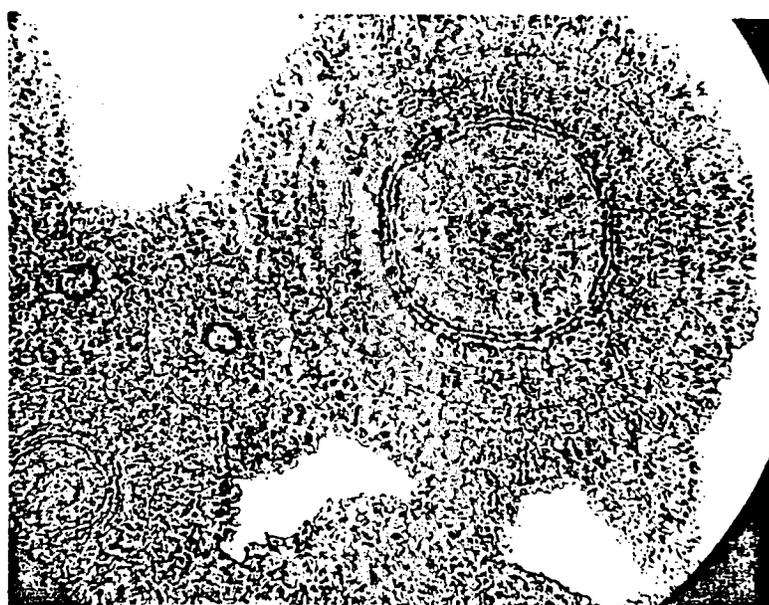


圖19. 脫鋅

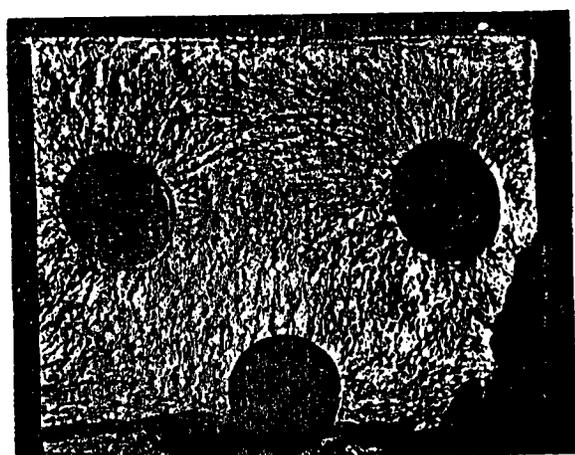


圖20. 應力腐蝕破壞

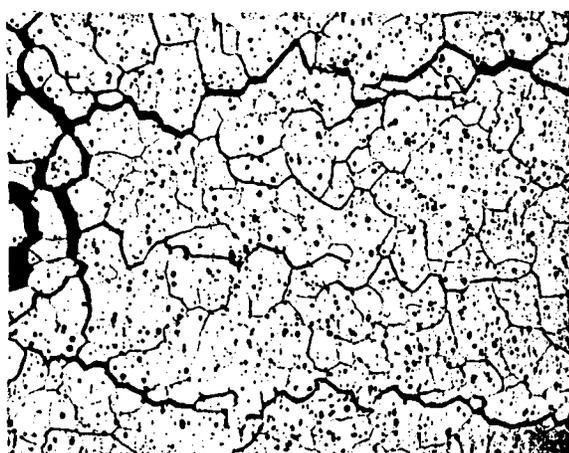


圖21. 應力腐蝕裂縫



圖22. 應力腐蝕裂縫傳播

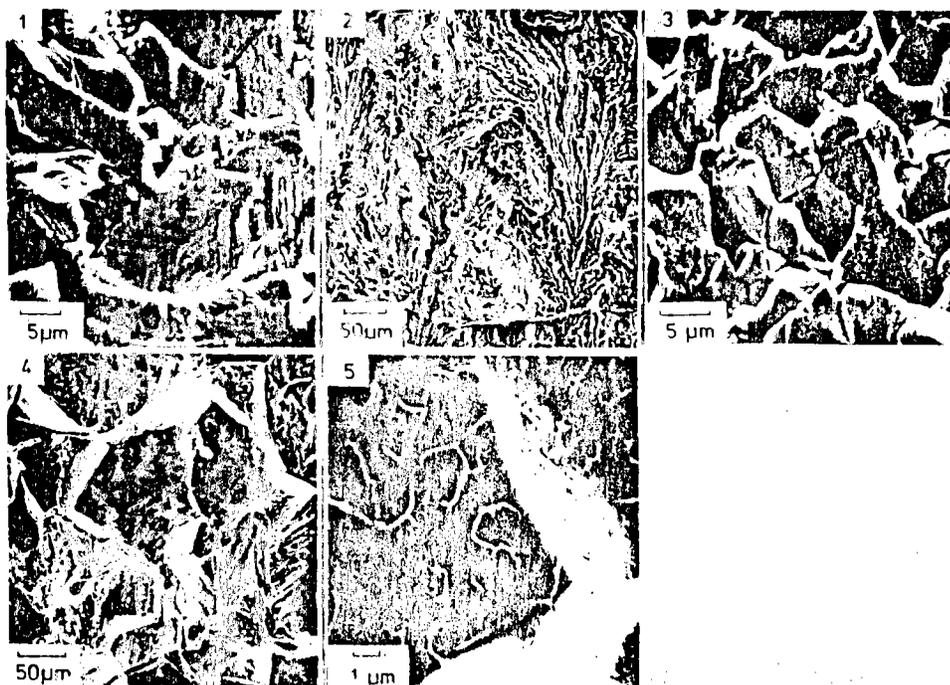


圖23. 應力腐蝕破裂面

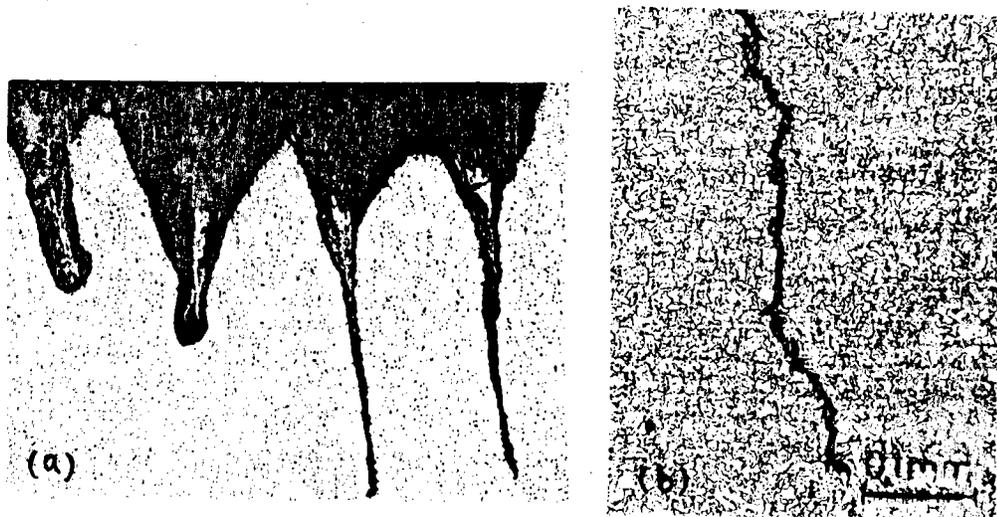


圖24. 活性狀態疲勞腐蝕

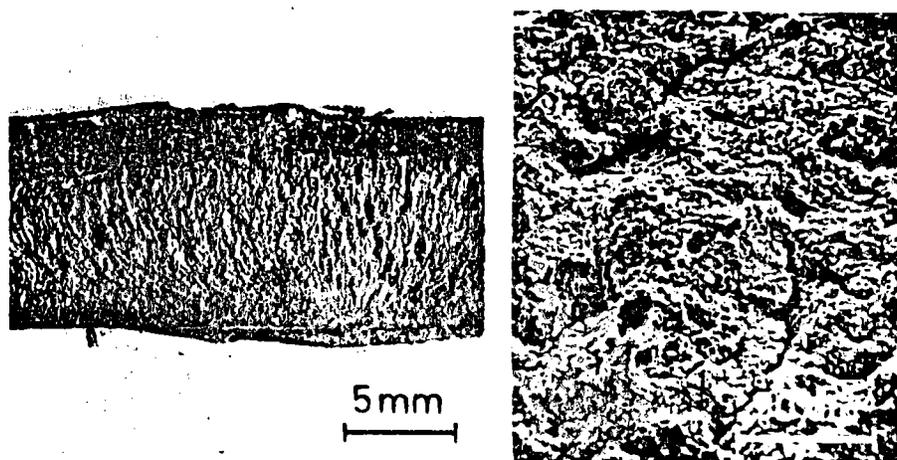


圖25. 活性狀態疲勞腐蝕

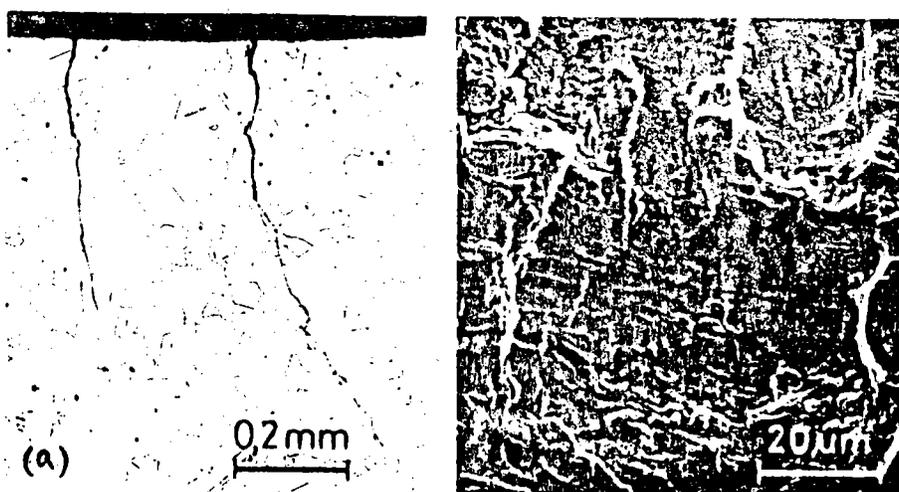
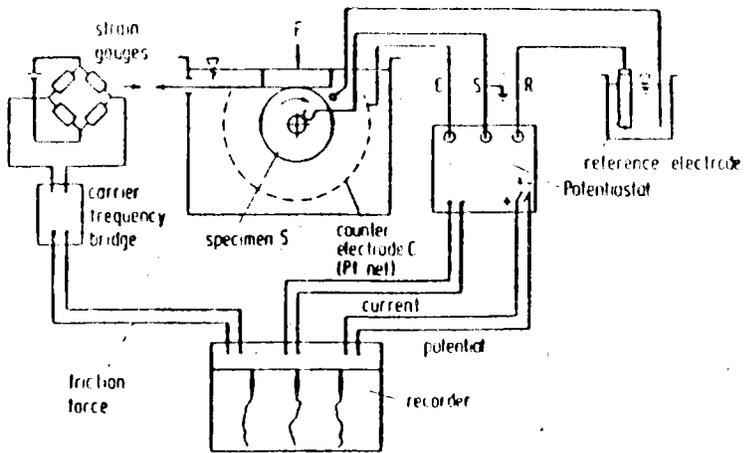
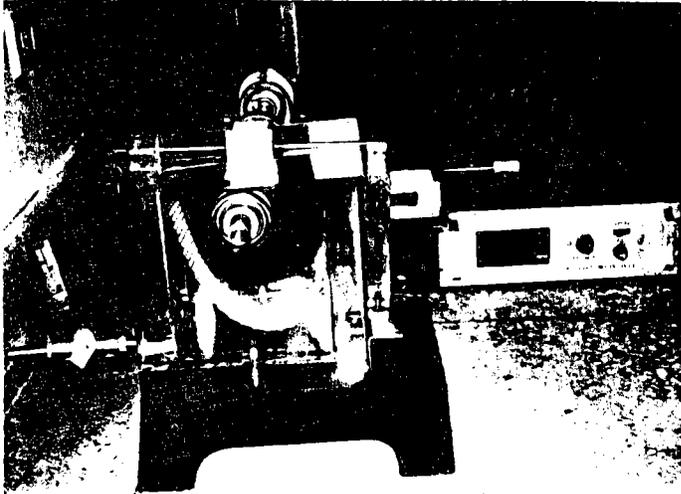


圖26. 鈍態疲勞腐蝕



Measuring technique for tribochemical experiments.

圖 27. 磨耗腐蝕檢測裝置

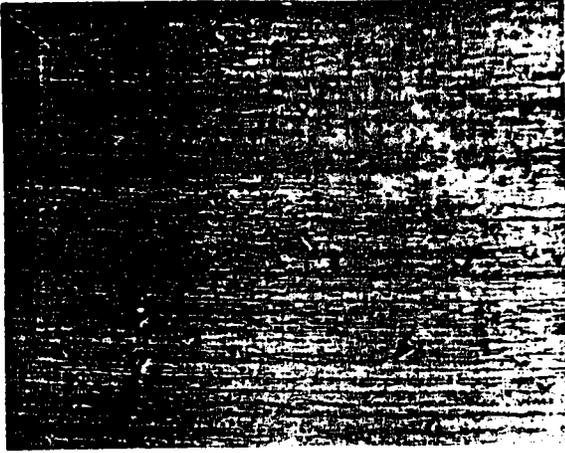


圖28. 磨耗破壞(深孔)

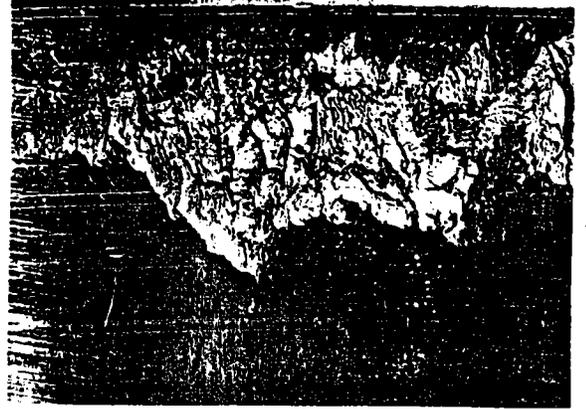


圖29. 磨耗破壞(凹傷)

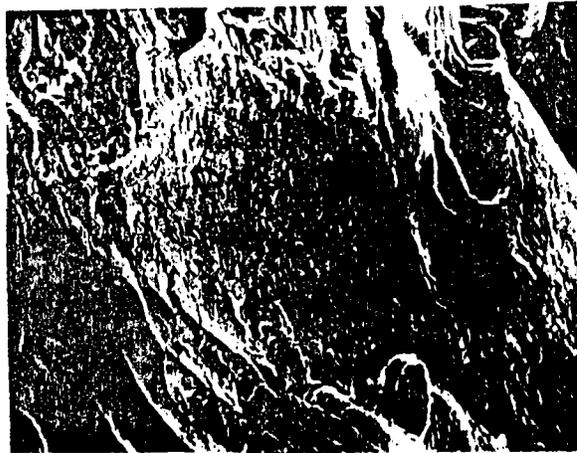


圖30. 磨耗深孔內疲勞條紋

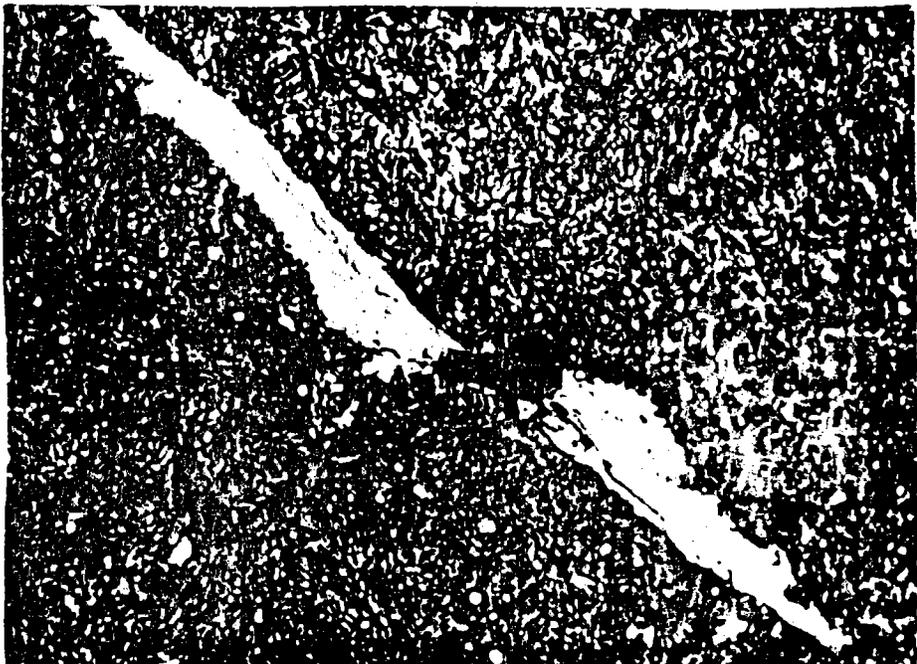


圖31. 蝴蝶狀磨耗破壞

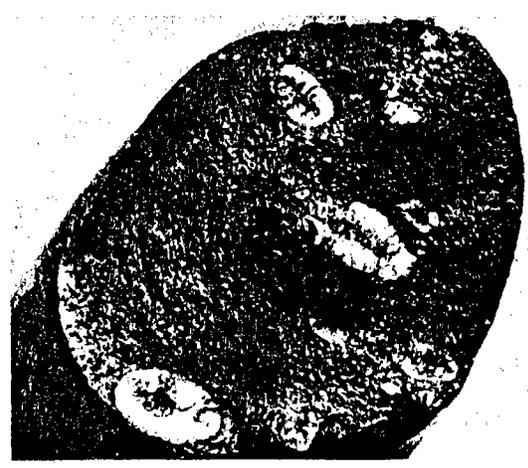


圖32. 氫脆裂魚眼組織



圖33. 沿粒界氫脆裂

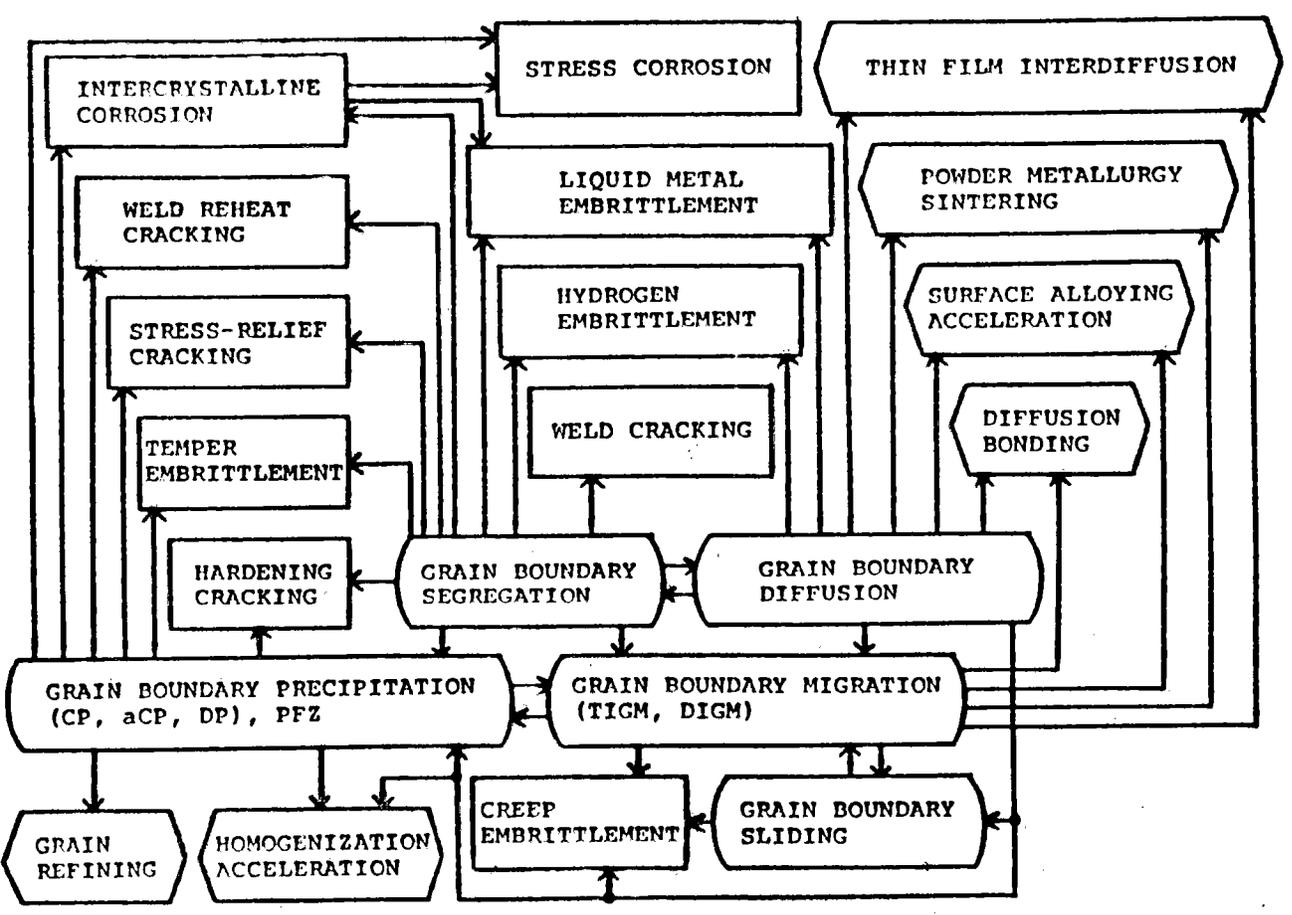


圖34. 粒界性質與材料破壞

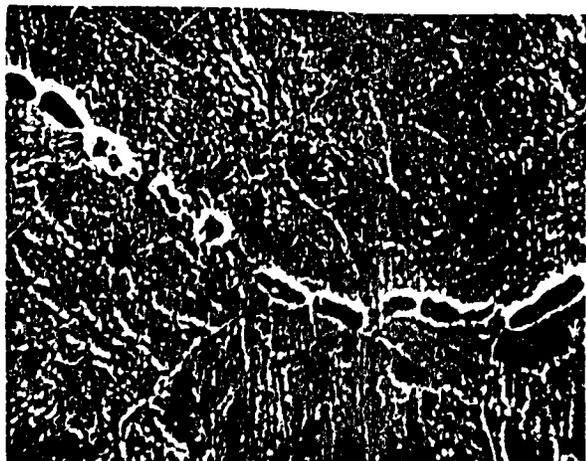


圖35. 潛變粒界小洞



圖36. 潛變楔形裂縫



圖37. 潛變斷口

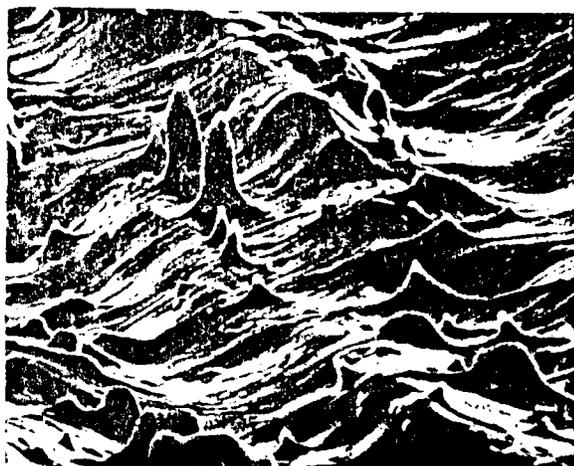


圖38. 熱裂破壞面

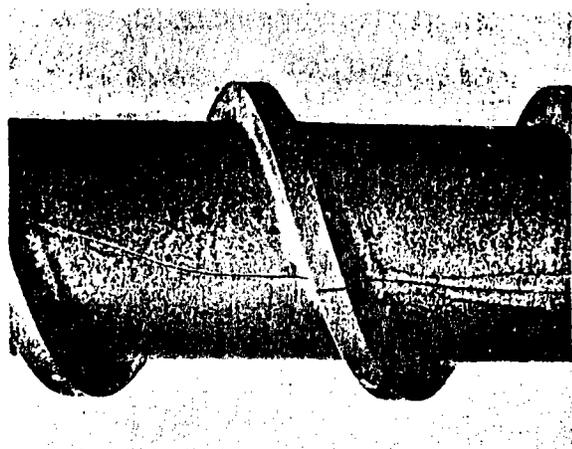


圖39. 硬化脆裂



圖40. 磨裂

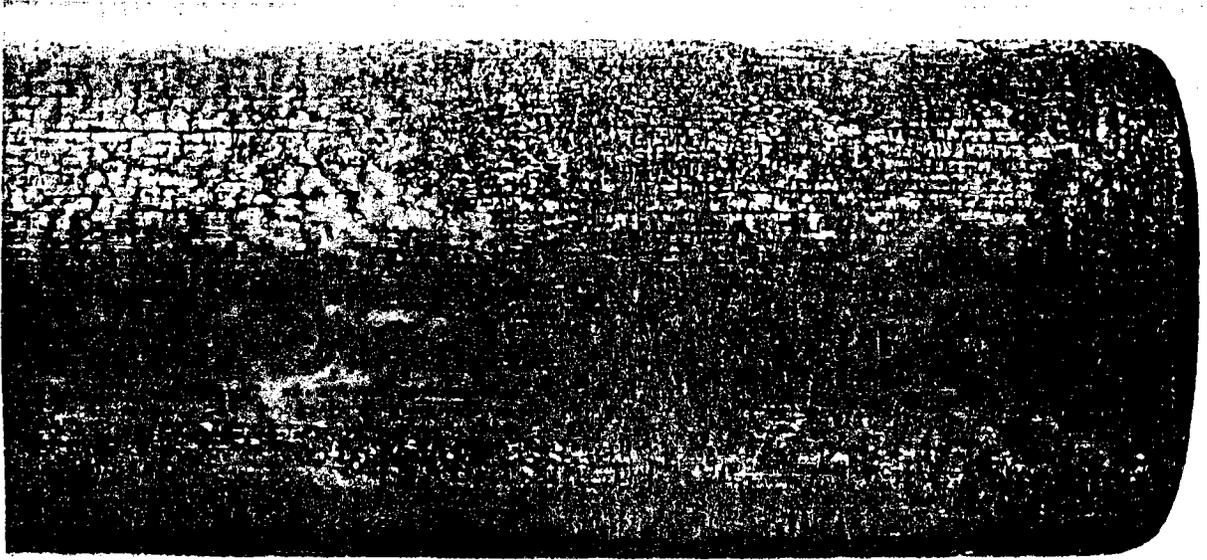


圖41. 熱震破裂

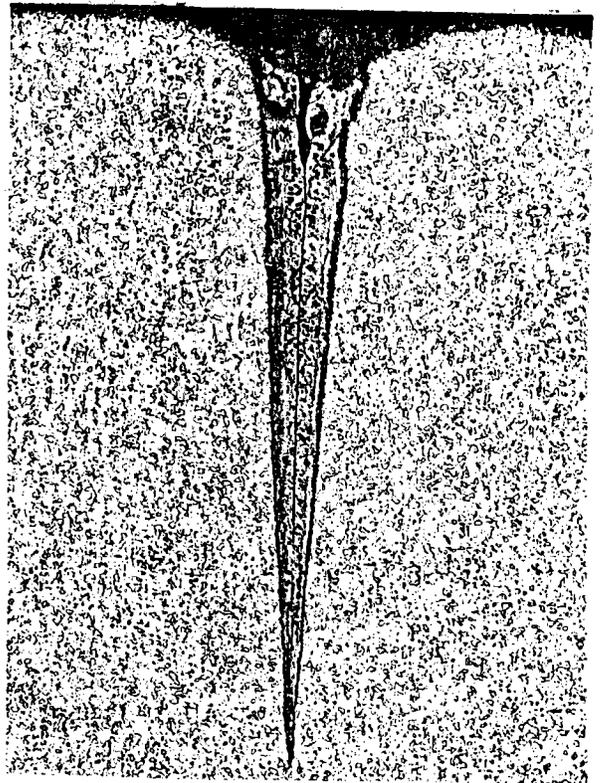
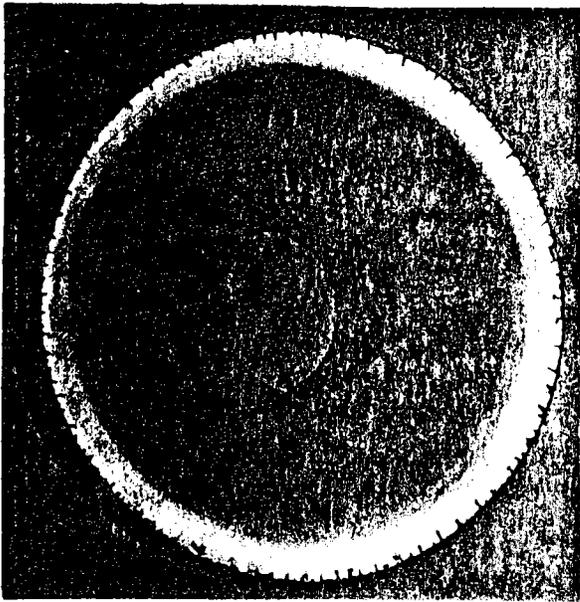


圖42. 熱震破裂裂縫（氧化物填塞）

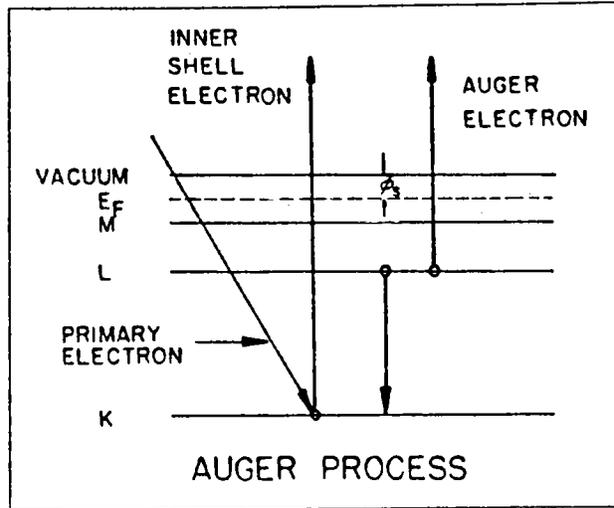


圖43. 歐傑光譜儀原理

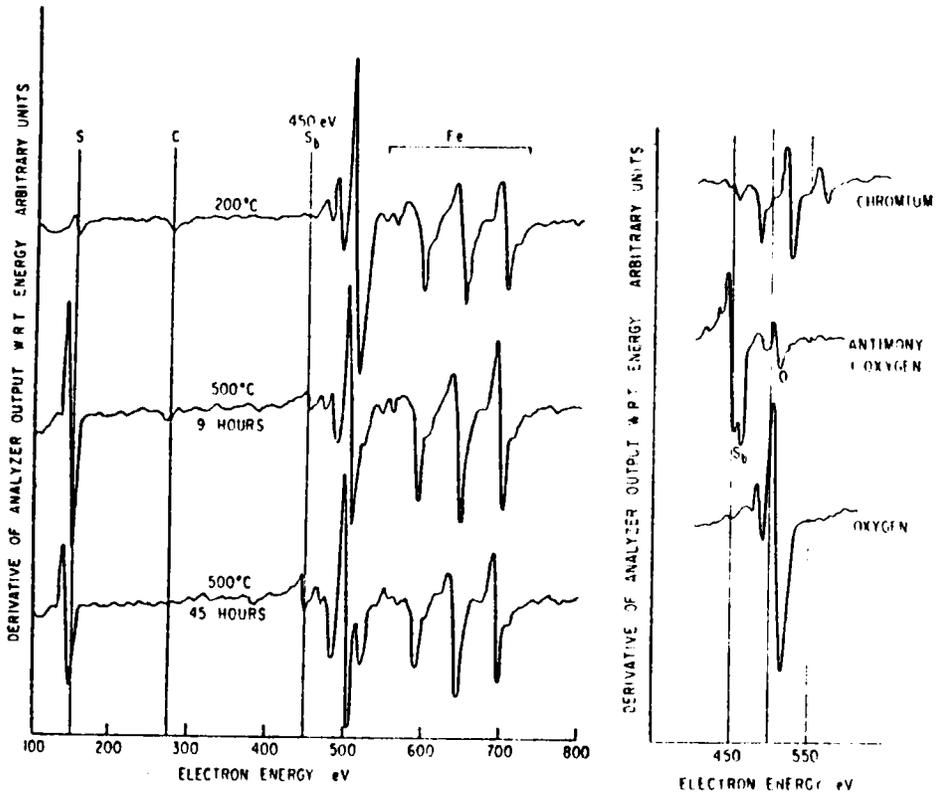


圖44. 3340 合金鋼回火脆化後，樣品在大氣打斷後之AES分析能譜

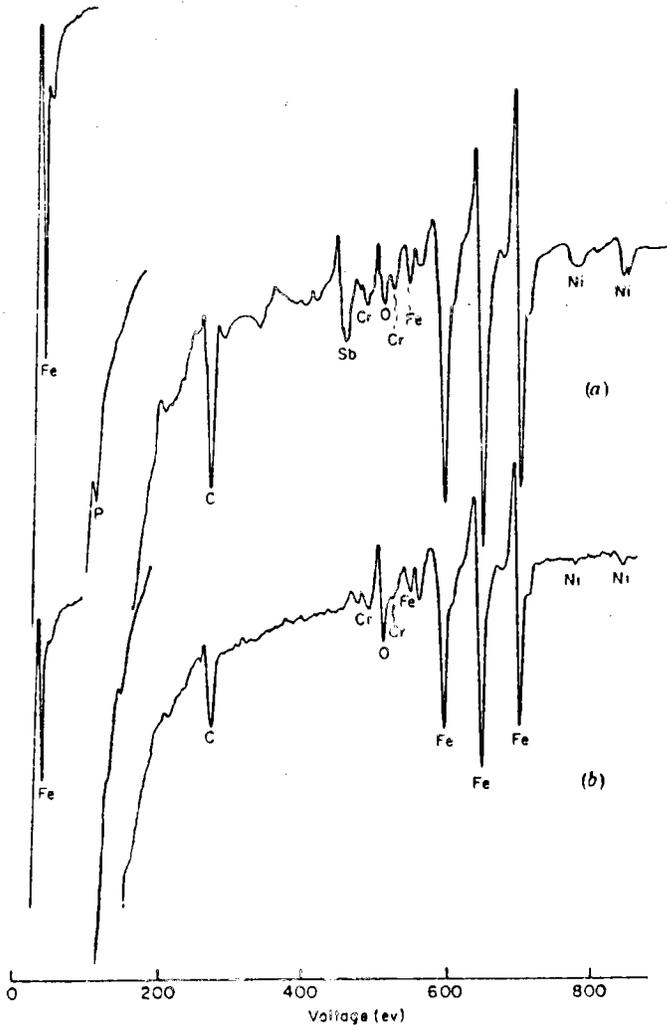


圖45. 3340 合金鋼回火脆化後，樣品直接置入AES 打斷之分析能譜

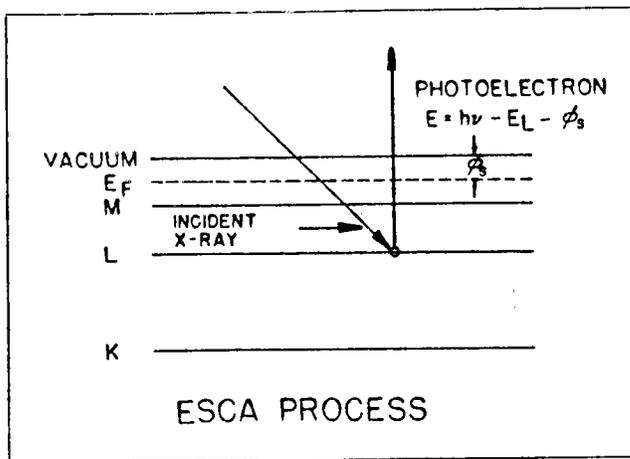


圖46. ESCA 原理

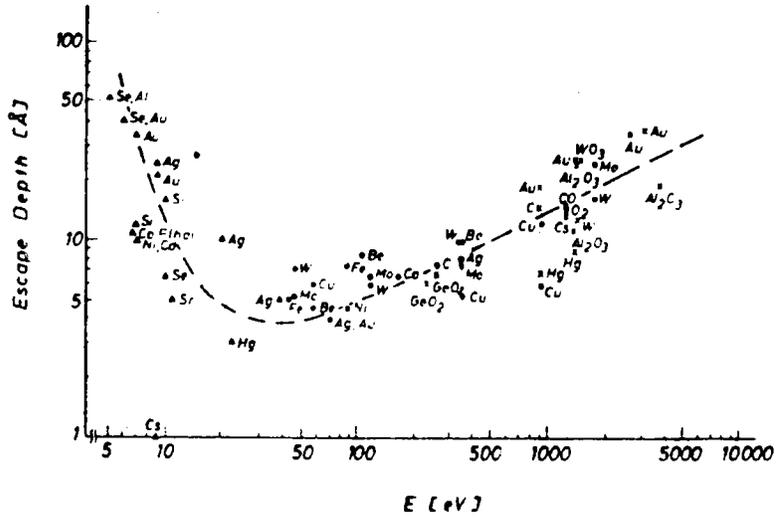


圖47. AES及ESCA 電子平均脫離深度

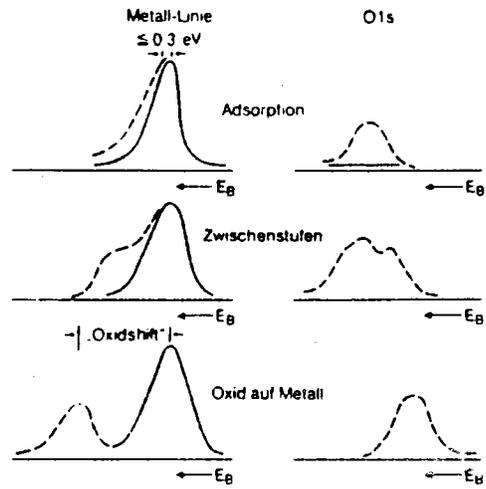


圖48. 金屬氧化過程ESCA 化學偏移

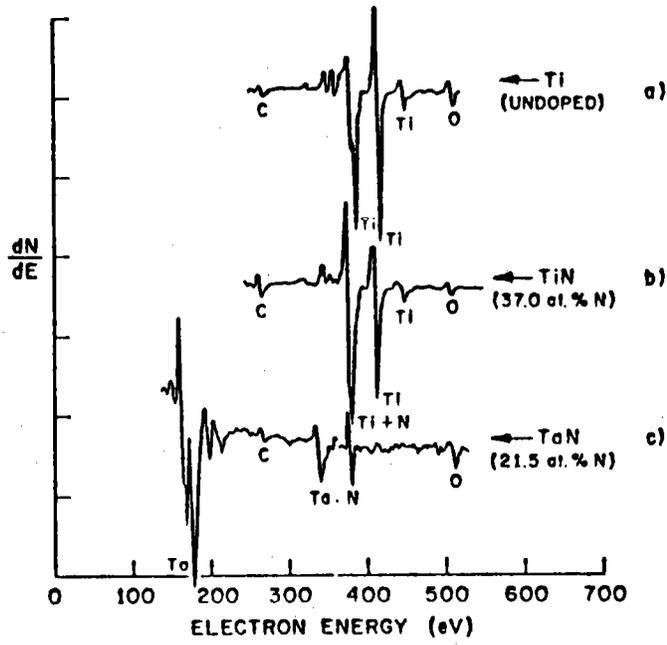


圖49. Ti, TiN及Ta<sub>2</sub>N之AES能譜

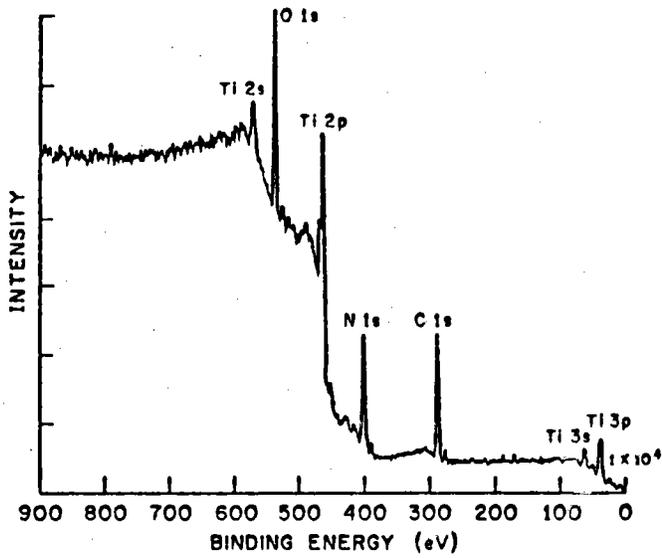


圖50. TiN之ESCA能譜

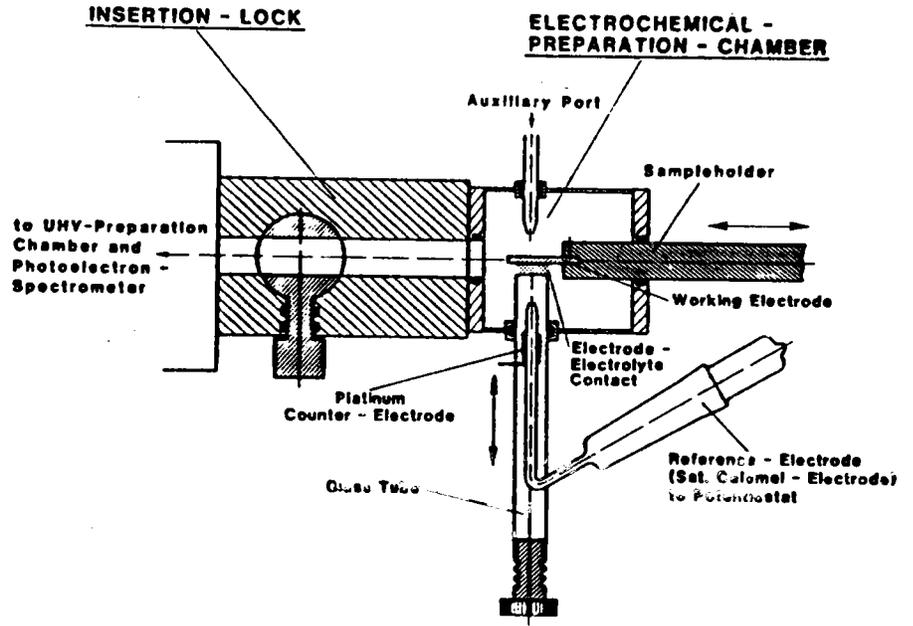


圖51. ESCA內附加電化學腐蝕槽

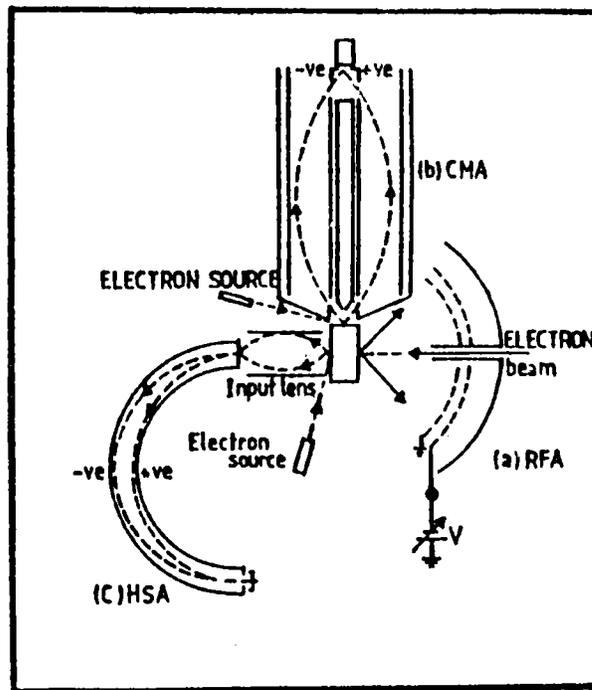


圖52. 各種能量分析儀

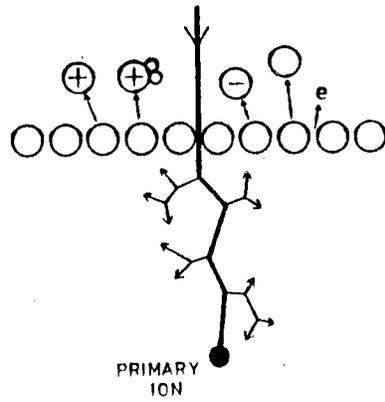


圖53. SIMS 原理

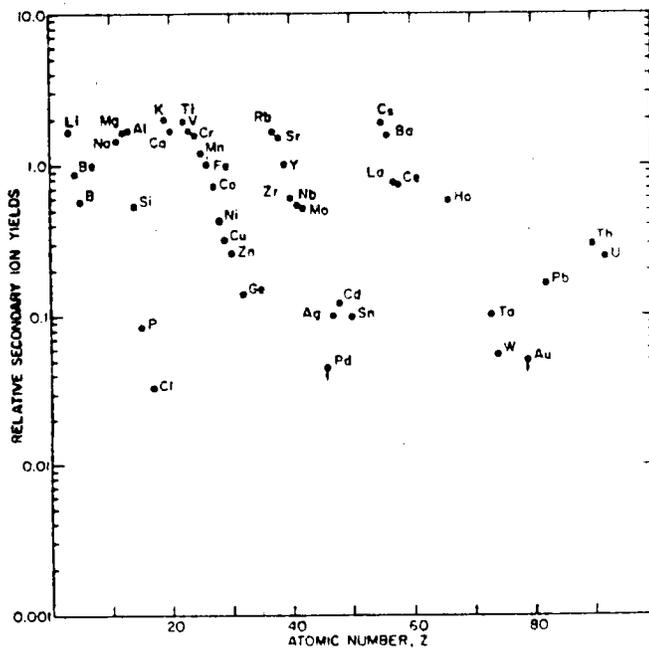


圖54. 各種元素SIMS ion yields

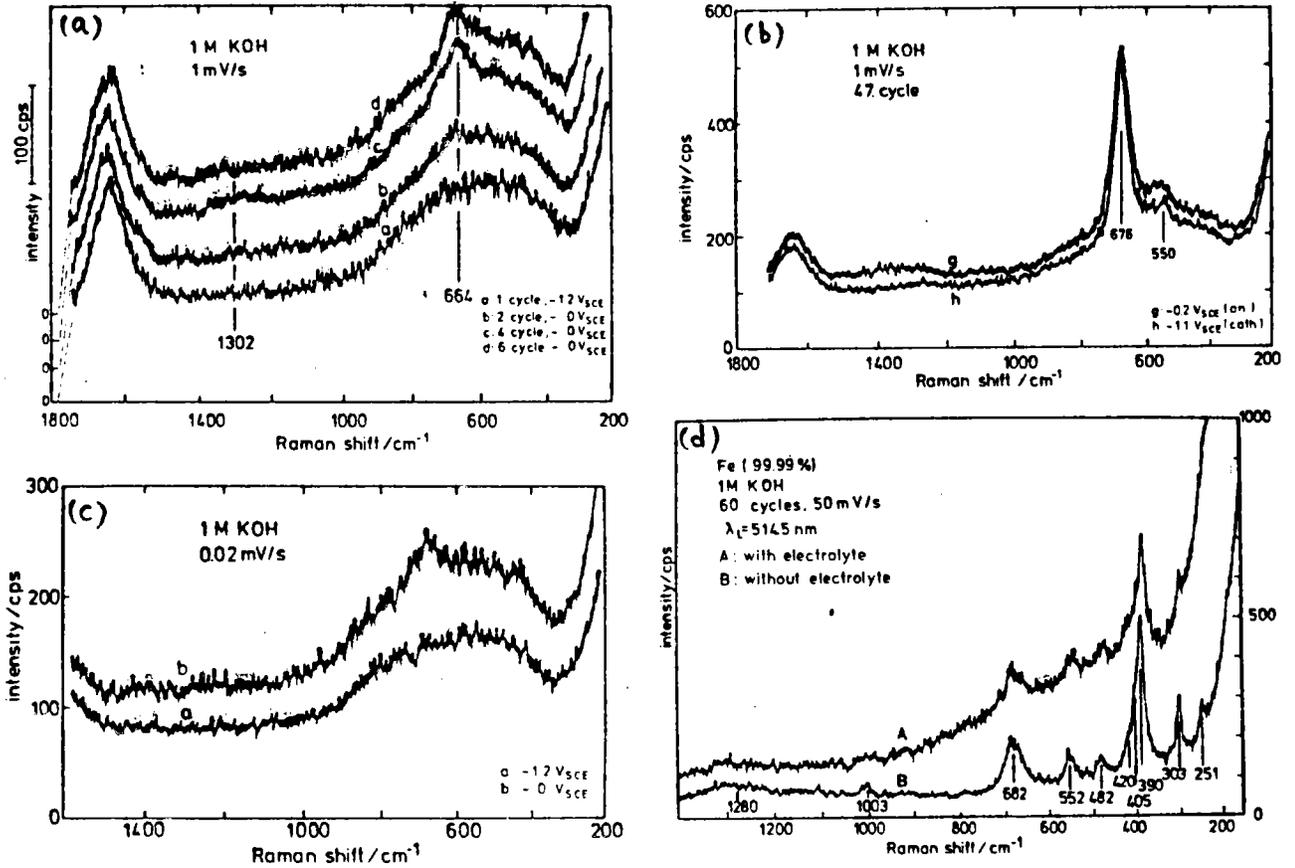


圖 55. 純鐵極化後之拉曼光譜儀

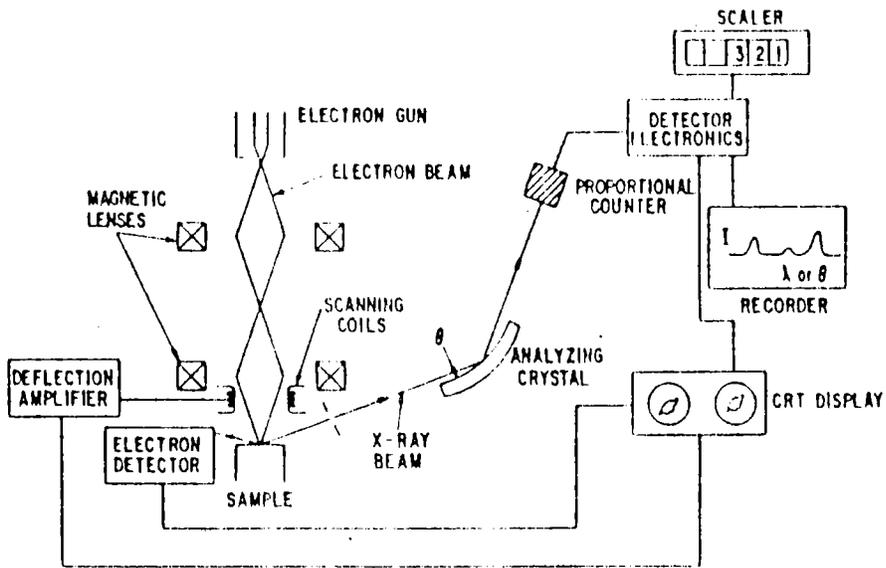


圖 56. EPMA (WDX)

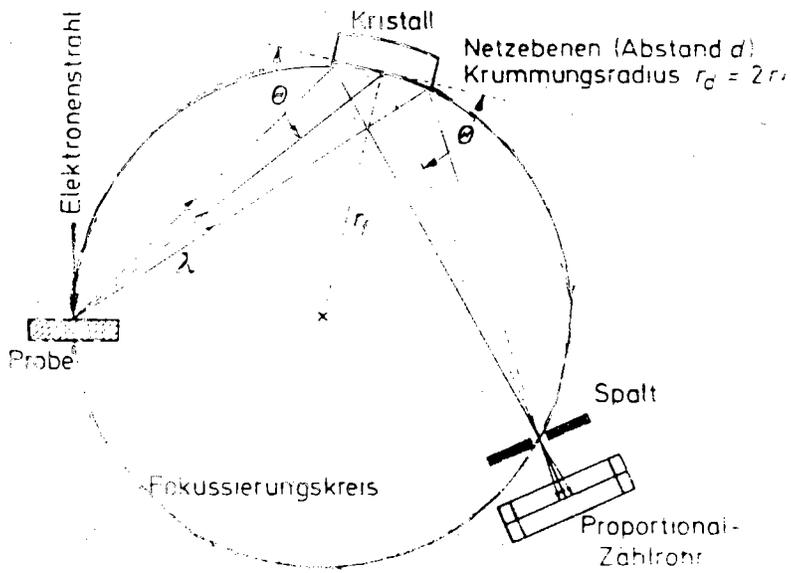


圖 57. Rowland Circle

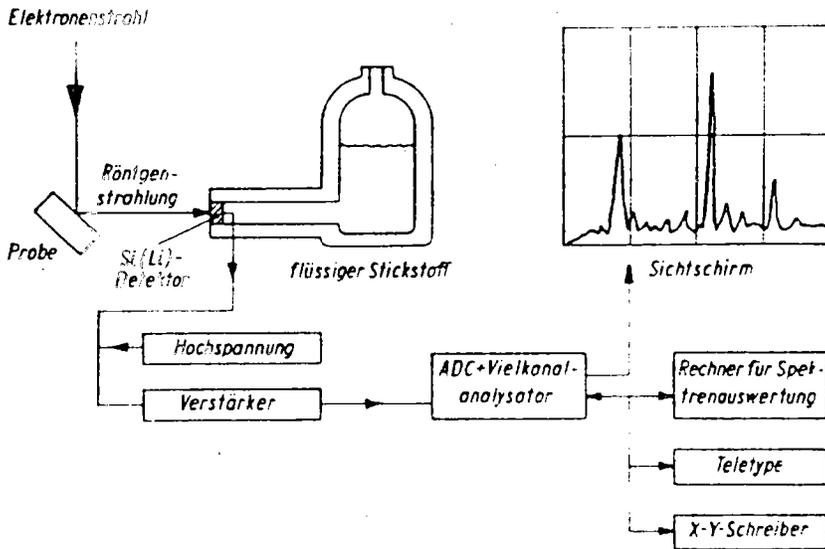
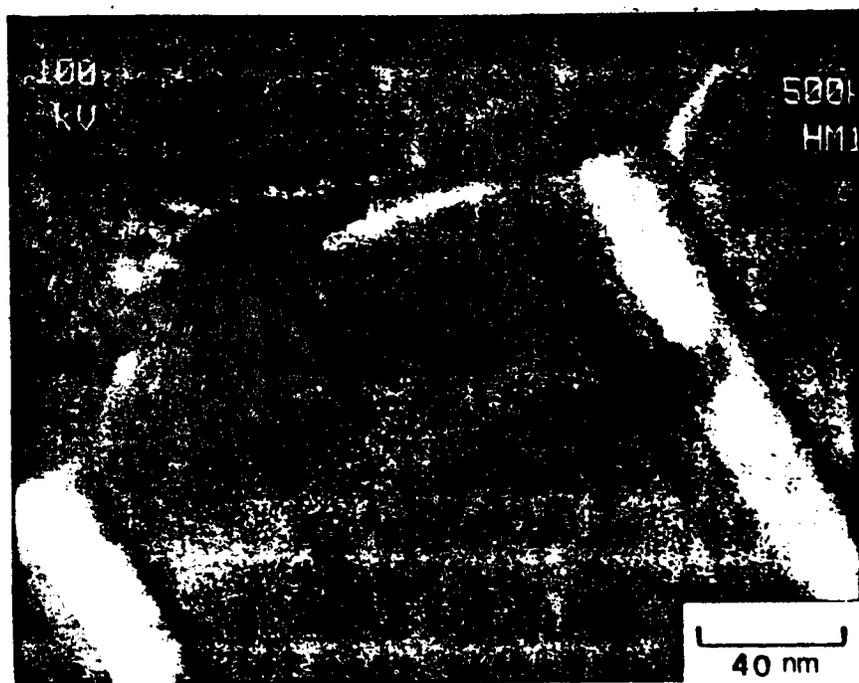
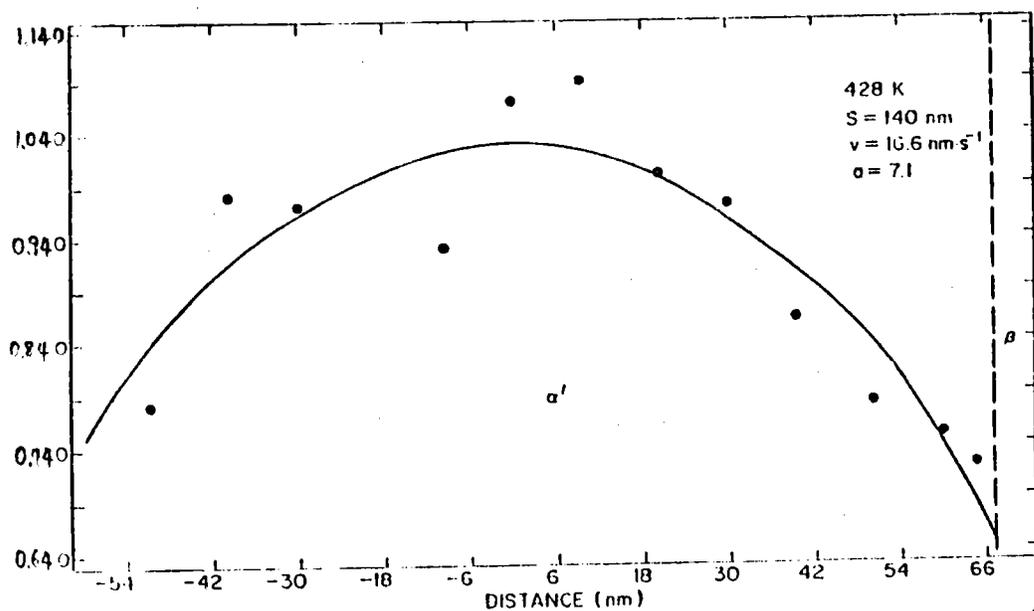


圖 58. EPMA (EDX)



(a)



(b)

圖59. STEM (a) + EDX (b) 分析 Al-Zn 合金片狀析出物內成份分佈

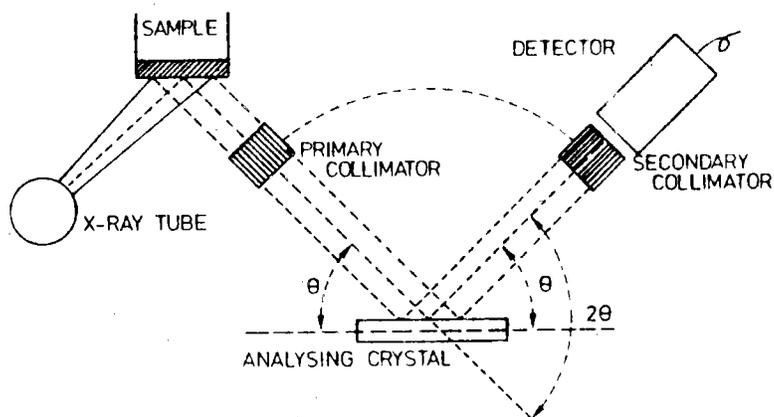


圖60. WDXRF

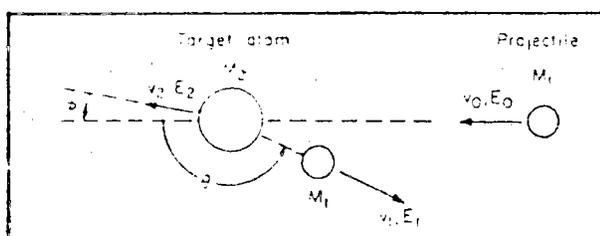


圖61. RBS 原理

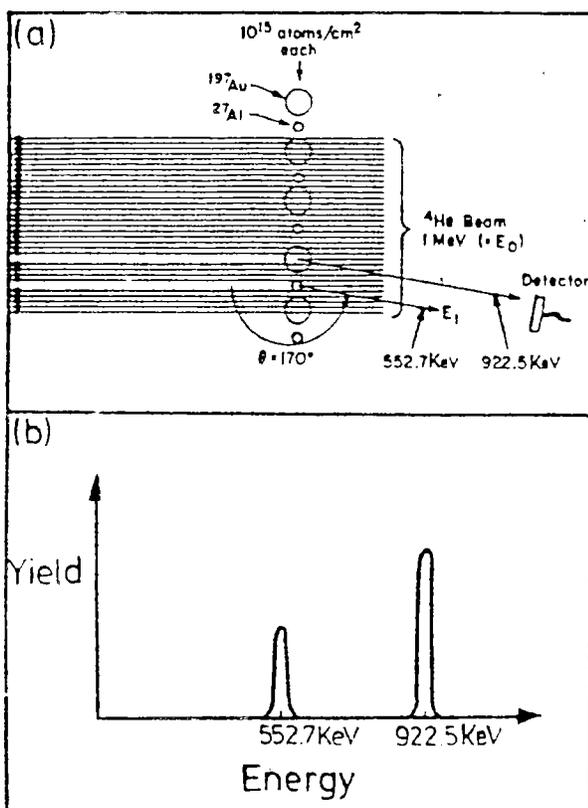


圖62. RBS 分析金及鋁原子

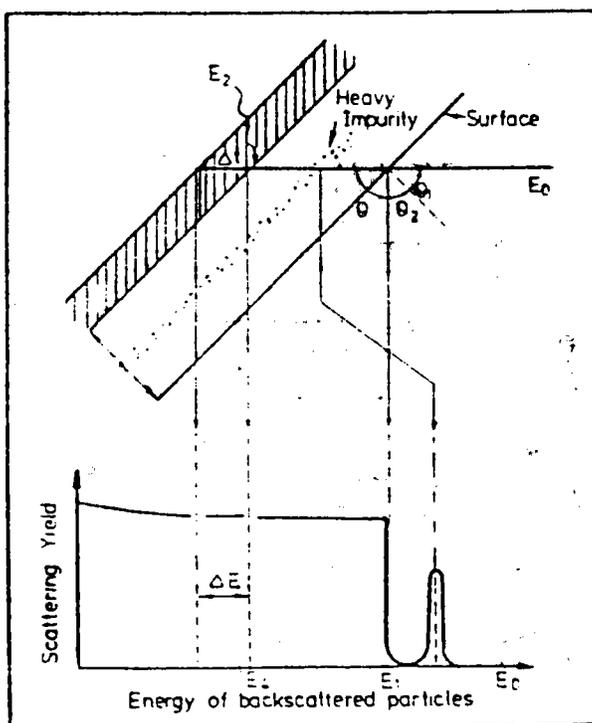


圖 63. RBS非破壞性成分深度分佈分析

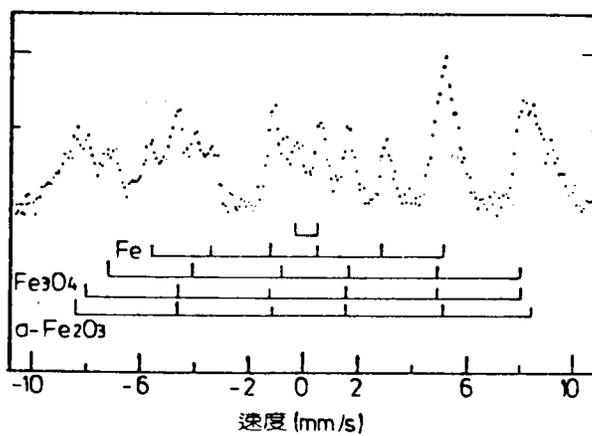


圖 64. 鐵氧化之梅思堡光譜圖

表 1. EPMA 及常用表面分析儀器特性比較

特 性	EPMA	AES	ESCA	SIMS	IMMA <sup>3</sup>	ISS
入射粒子	電子	電子	光子 (hν) <sup>2</sup>	離子	離子	離子
檢測粒子	X-光(入或E)	電子 (E)	電子 (E)	離子 (e/m)	離子 (e/m)	離子 (E)
探測深度 (Å)	10 <sup>4</sup>	5~100	100	2	100	2
徑向解析度 (μm)	1	<0.1	1000	1	1	100
靈敏度 (ppm)	100	1000	1000	1	100	10 <sup>3</sup>
元素辨識力	—	10	10	10 <sup>5</sup>	15 <sup>5</sup>	10
分析元素	Z ≥ 4	Z > 2	Z > 1	所有元素	所有元素	Z > 1
同位素	不可	不可	不可	可	可	可
化合物	不可	部份可	可	可	可	不可
成份深度分佈	不可	可	可	可	直接可	可
表面成份分佈	可	可	不可	可	可	可

註：1. 波長分析：WDX，能量分析：EDX

2. X-光源：XPS，紫外光源：UPS

3. IMMA = dynamic SIMS

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

## 金屬材料之氫脆問題

主講人：彭宗平

行政院國科會  
贊助

台灣省交通處  
香港技術研究所主辦

中華民國七十五年六月十六日至二十日

## 金屬材料之氫脆問題

主講人：彭宗平

### 一、前言：

金屬暴露在含有氫的環境下，受氫的化學作用而引起的脆化或脆裂，一般稱為金屬的氫脆化 ( Hydrogen Embrittlement, HE )，這種脆化可以是由於金屬暴露在含有氫的氣體 ( 如氫氣、硫化氫或水汽 ) 或液態溶液 ( 如水、各種有機、無機酸 )，或是由於金屬在熔煉，焊接電鍍或熱處理等過程中，已有氫滲入內部而引起。常見的脆化指的是金屬延展性與抗拉強度的降低。大部份的工程結構用金屬或合金或多或少都會受到氫脆的影響，表一所列為受氫脆作用較顯著的一些常見金屬，從此表可知鋼鐵、不銹鋼及鋁鈦合金等最容易受到氫脆，尤其是高強度鋼，在某些特別嚴重的情況下，其抗拉強度或延展性，甚且可能因氫脆作用而降至平常狀況下的百分之五而已。

### 三 氫在金屬中之特性

衆所週知，氫是週期表上所有元素中體積最小的原子，當它進入金屬內部時，通常是佔在金屬原子間隙 ( interstitial ) 的位置，其在金屬晶格中的移動速度 ( 或擴散度 ) 比起其它元素都要高出許多。例出氫在碳鋼中的擴散率 ( diffusivity ) 可以下列方程式表示：

$$D_H = 7.5 \times 10^{-4} \exp \frac{-8,500 \text{ kJ / mole}}{RT} \quad (\text{cm}^2 / \text{s}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

由此式可以推知，在室溫時，氫在碳鋼中之擴散率可高達  $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  而平均擴散距離若以下式估計時，

$$X \simeq 2 \sqrt{D t} \quad \dots\dots\dots(2)$$

氫在鋼鐵中一秒鐘可移動之距離可達  $60 \mu\text{m}$ ，金屬由氫所引起的脆裂，與氫在金屬內部高速的移動有極大的關連。此點下文，將有進一步的討論。

其次，氫在金屬中一般是以單原子形式存在，其濃度可依 Sievert's Law 表示如下：

$$C_H = S p_{H_2}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

其中  $C_H$  為氫在金屬中的濃度， $S$  為其溶解度係數 ( Solubility Constant ) 而  $P_{H_2}$  則為金屬外圍之氫氣壓溶解度係數又可以 Arrhenius 方程式表示之：

$$S = S_0 \exp \left( - \frac{Q_s}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots(4)$$

其中  $S_0$  為一常數， $Q_s$  為溶解熱，對各種金屬而言， $Q_s$  有些為正值（即吸熱），有些則為負值（即放熱）常見的工程用金屬，如鐵、鋁及鎳等， $Q_s$  均為正值，但對鈦、鈮及釩等金屬而言， $Q_s$  却為負值，溫度愈高氫之溶解度愈低。

按氫因體積特小，所以在金屬晶格中係佔據間隙位置，但即使如此，氫的存在仍會造成金屬原子間距之膨脹，在鋼鐵中，其原子體積膨脹率約為 28 %，因此金屬內部，如果有拉張應力存在時，氫的溶解度會因之而提高，由於大多數的結構物件中常會有一些應力集中區存在，為了減低金屬原子體積膨脹所造成的應變，氫原子自然會往這些應力集中區聚積而導致氫在這些區域的濃度比其他區域高出甚多，由於這些區域同時兼具高應力及高濃度之氫，氫脆的作用最為嚴重，此點將於下文詳述。

氫對金屬產生之脆化作用，其實就是應力的存在以及氫跟金屬間的一種化學作用所引起。有些金屬如鈮、鈦、鉭及釩等會與氫形成氫化物，這些氫化物本身就相當脆弱，一旦氫化物形成後，金屬本身的強度與韌度即大為降低，但大多數的金屬如鐵、鎳、鉬、鋁等，則不易（或不會）形成氫化物；其脆化機構就比較複雜，一般而言，每種金屬的脆化，必須有一定量之氫進入材料內部才會發生，即氫在金屬之濃度達到一臨界值後，才有脆化發生，對於會形成氫化物的金屬，此臨界值往往在 0.01 到 1 at % 以上，而對不形成氫化物之金屬，所需之氫則較少，但也需要 10 ppm 以上。

前文曾經提到氫在金屬內部的濃度可由 Sieverts Law 決定，惟一

般狀況下，氫氣壓通常相當有限，即使在高壓系統中，氫氣最高也只能壓縮到  $10^4 \text{ atm}$  左右，所以一般材料暴露在  $10^4 \text{ atm}$  的氫氣環境下似不多見，但當金屬沈浸在水溶液時，經由腐蝕或電化學反應（如蝕刻、電鍍或酸洗等）在金屬表面上所產生的氫氣壓，常可達到  $10^5 \sim 10^6 \text{ atm}$  之高（此可由化學反應平衡原理計算之）材料經由這種方式所造成的氫脆就相當嚴重了，而這種高氫氣壓的存在，反而常為一般人所忽視而不知。

### 氫脆作用

金屬產生氫脆時，最直接的效應常常就是材料強度與延展性的減弱，材料的適用性變差，這種作用一般說來是比較好預測、好掌握的，一個簡單的拉力試驗就可檢測出材料對氫脆的敏感度。氫脆的另一個作用，也較不為人所熟知的，即是它會引起金屬材料延時性的斷裂（*delayed failure*）亦即金屬經由氫的緩慢作用，而使它在較低的應力下就在內部逐漸產生微裂縫（*microcrack*）然後再經由應力與氫的雙重作用下，使此裂縫繼續緩慢地擴展，當裂縫擴展至一個臨界長度時，金屬即無法保存其整體性而在某一瞬間突然斷裂，從微裂縫的形成、擴展到瞬間斷落，其過程常常無法事先加以檢測或預防，以致物件斷裂及對結構物造成極大的損害。氫脆的問題，十之八九常常是這種延時性的斷裂所引起的。

氫對金屬所引起的脆化，簡單來說，可以歸納為下列四種形式：

1. 氫裂（*Hydrogen Attack*）：碳鋼若暴露在氫中或內部含有氫時，在高溫（ $200 \sim 600^\circ \text{C}$ ）時，氫會與碳經由下列反應而產生甲烷氣體：



如果氫與碳的含量相當高時，甲烷會在金屬內部形成極高的氣壓而使物件從內向外產生脆裂，同樣的情形亦可發生在純銅或銅合金上，當銅內的氧與氫反應後可形成高壓的水汽而使銅產生脆裂。

2. 氫化作用：許多金屬如鈦、鉍及鈳等，會與氫發生化學作用而產生氫化物，由於氫化物本身具有相當脆性，因此而導致金屬之脆化。
3. 不可逆性氫脆：所謂不可逆性指的是當氫被移走後，其對金屬所造成的損害已無法避免或減小。例如金屬在電鍍或酸洗時，由於其表面的氫氣壓可達到  $10^5 \sim 10^6 \text{ atm}$ ，這些氫進入金屬內部，在金屬表層沉積下來亦可同樣形成  $10^5 \sim 10^6 \text{ atm}$  的壓力而造成表層的起泡 (blistering)。此時即使氫經由高溫加熱處理而溢出，其對金屬造成的損害已無法恢復。
4. 可逆性氫脆：此與不可逆性氫脆正好相反，當氫從金屬中被移走後，其對金屬造成的損害，可因此避免或減小，例如當金屬暴露在含氫的環境中，如果尚未造成明顯的機械性質之改變或即使內部已經產生微裂縫，此時氫被移走後，金屬的機械強度應不受改變或裂縫也將停止擴展，而使金屬保持在堪用狀態下，此種氫脆亦即通稱之「古典」(Classical) 氫脆。

由上所述可知前三者氫脆的原因及其機構 (mechanism) 應是顯而易見的，而第四種氫脆由於其作用緩和，其真正的反應機構至目前為止仍是沒有一個定論，例如 Zapffe 及 Tetelman 主張氫會在金屬內

部的孔隙中，以雙原子的分子形態沉積下來，在內部造成一氫氣壓，因而使得金屬可以在較低的應力下就產生變形或破裂。Petech 及 Stables 則認為氫若吸附在金屬外部的裂縫上或內部的微裂縫之表面上時，將會降低金屬的表面能而使得裂縫擴展所需的能量降低。換言之，金屬會在較低的應力下，即有裂縫的開展，此外 Troians 及 Oriani 則主張氫會與過渡金屬的 3d 電子軌域作用，氫的電子進入金屬之 3d 軌域後，會使金屬原子間之凝聚力 ( cohesive strength ) 降低，而使得金屬在較低的應力下變形或斷裂，而 Beachem 及 Birnbaum 更經由實驗觀察發現氫會增進材料的塑性變形，由於氫大多集中在裂縫之前端。因此其塑性變形只在微小或局部的區域發生，從巨觀的觀察金屬的斷裂仍然是脆性的，由於氫會增進金屬差排的移動性，所以金屬內部的差排在較低的應力下就會開始移動而使金屬容易產生變形。

雖然氫脆的機構到目前為止仍然沒有一個理論可以解釋所有古典的氫脆現象，從工程技術上實用的觀點而言，這並不會造成太大的困擾，因為在氫脆裂的動力論 ( kinetics ) 方面，材料科學家大體上則是有一致的看法的，例如金屬產生脆裂時，裂縫成長的速度若以應力強度因子 (  $K$ , Stress intensity factor ) 的函數作圖時，通常會有如圖一的曲綫 ( 按材料受應力腐蝕時亦常有這種行爲 )。這種現象可由斷裂力學與氫在金屬中的傳送 ( transport ) 來解釋。圖二描述當金屬暴露在氫氣時，脆裂的產生，氫必須先從外界輸送到裂縫的表面，經由物理吸附、化學吸附及分解，然後才以原子形態進入金屬內部，再經

由擴散聚積到裂縫前端最大的應力集中區，經由應力（機械作用）及金屬與氫之間的化學作用而導致微裂縫的形成及往後裂縫的開展，因此基本上只要掌握應力的大小及其分佈以及氫在金屬中傳送的特性，大多的氫脆化或氫脆裂即可有較明確的認識，若欲進一步考量影響氫脆的各種因素，則至少必須同時考量以下各種因素：

- 1.溫度：通常金屬發生氫脆的溫度範圍約在 $-130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，而以室溫附近影響最大（見圖三），但氫裂則只在高溫才會發生，其溫度範圍約在 $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。
- 2.金屬晶體結構：具體心立方（bcc）結構的材料，一般而言較具面心立方（fcc）結構的材料對氫脆的敏感度較高。
- 3.材料強度：高強度材料比低強度材料容易受到氫脆。
- 4.應變速率：材料受力時，若應變速率較低，則氫將有足夠的時間與金屬產生作用，造成較大的氫脆作用。（見圖三）
- 5.應力集中：物件若有裂縫或孔洞存在時，其光銳度愈高，應力集中因素即愈高，氫脆程度也就愈高。
- 6.加工變形：材料事先所受到的加工變形愈大愈易受到氫脆，此與材料內部之差排形態及其密度有關。
- 7.氫濃度：材料外面的氫氣壓愈高或內部氫含量愈高，其氫脆化愈大。
- 8.材料成份：材料中有些合金元素會增加對氫脆的敏感度，有些元素則會抑制氫脆。

以上諸點，亦可供為解決或預防氫脆化的重要出發點。換言之，吾

人若能對材料的特性及其使用的環境加以仔細考量，許多氫脆的潛在危險即可避免，即使材料已受到氫脆，亦可能根據這些因素加以分析而使其破壞作用減至最低。

#### 四 氫之輸送

氫脆裂的動力既然與氫在金屬中之輸送有關，則探討氫脆時，氫之輸送必然是相當重要的一個課題，氫在金屬晶體中之擴散度，可以 Arrhenius 形式表示。

$$D = D_0 \cdot \exp \left( \frac{-Q_D}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots(6)$$

但實際上的擴散率或有效擴散率 ( effective diffusivity ) 則必須同時考量金屬受應力的狀態、內部的缺陷以及表面的氧化層等，例如金屬受應力而產生塑性變形時，因差排的移動即可帶著氫一起移動而可增加氫的擴散度，但若金屬經冷加工而產生大量差排時則在不受力狀態下，氫就會被差排束縛住，而使其擴散率減慢。此外，氫在金屬的氧化物中之擴散比在金屬本身的擴散在室溫時可以差到  $10^{12}$  之多，則如氫在鋼鐵中，其擴散度在室溫時為  $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ ，在鎳或鎳合金 ( fcc ) 中為  $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{sec}$  但在氧化鎢或氧化鎳中則低到  $10^{-17} \sim 10^{-18}$ ，可見其差距之大，因之，當金屬表面上若有一層氧化物存在時，其氫穿透過氧化層，再進到金屬內部的速率即會大為降低。

氫在金屬中的擴散率之量測有許多種方法，簡單而常用的則是利用

氣相滲透法 ( Gas-phase permeation ) 或電化學方法來量測，前者必須利用兩個高真空系統來進行實驗，試驗溫度可從室溫高至  $1000^{\circ}\text{C}$  範圍極廣，後者則因係在水溶液中進行，其溫度範圍只在  $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$  之間，但因此範圍即為金屬發生氫脆最嚴重的區域，故亦極有實用價值。此外，此方法儀器及操作簡單且試片又可以在受力情況下操作，因此可以獲得許多有價值的資料。

氫在金屬中的溶解度在式(4)已經說明過，如果將溶解度係數 ( S ) 與擴散係數 ( D ) 合而為一，吾人可定義出滲透係數 (  $\phi$  , permeability )

$$\phi = S \cdot D \quad \dots\dots\dots(7)$$

此係數因同時考慮溶解與擴散，所以能真正代表氫在金屬中的輸送量的多寡，氫在金屬中流動或滲透通量 ( J , flux ) 即可以此表示：

$$J = \frac{\phi P_{\text{H}_2}^{1/2}}{h} \quad \dots\dots\dots(8)$$

其中  $P_{\text{H}_2}$  為氫氣壓， $h$  為試片厚度，由此可知  $\phi$  才是真正決定氫脆裂所需氫的數量的重要參數，滲透度亦可以 Arrhenius 的形式表示：

$$\phi = \phi_0 \cdot \exp \left( -\frac{Q_\phi}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots(9)$$

其中  $\phi_0 = D_0 \cdot S_0$ ，而  $Q_\phi = Q_D + Q_s$

氫在金屬中之擴散度、溶解度及滲透度與金屬的晶體結構關係密切，圖四為鐵質合金的擴散率之比較，此圖顯示  $\gamma$  鐵比  $\alpha$  鐵有較低之擴散

率。而 $\gamma$ 不銹鋼又比 $\gamma$ 鐵低，一般說來，氫在鐵屬合金中的數值在室溫中約具有下表的比較值：

	$D \text{ cm}^2 / \text{s}$	$\phi \frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2}}$	S at · ppm
$\alpha$ — 鐵	$9.3 \times 10^{-5}$	$8.2 \times 10^{-12}$	0.02 ( $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ )
$\gamma$ — 不銹鋼	$3.1 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-15}$	70 ( " )

按 fcc 的結構其原子堆積排列相當緊密，其堆積比率 ( packing fraction ) 高達 74 %，而 bcc 的結構則較鬆散其堆積率只有 68 %，由於氫原子之利用間隙擴散，所以它在 bcc 中的擴散自較在 fcc 快。但其溶解度則不然，因為 fcc 晶體中的六面體 ( octahedral ) 空隙較 bcc 的六面體空隙大，因此氫在 fcc 的溶解度較在 bcc 高，此道理與碳在 $\gamma$ 鐵中可溶解 2 wt % 而在 $\alpha$ 鐵中只能溶解 0.02 %，道理相同，碳在鐵中也是佔在間隙的位置。

此外，氫若以水汽或其他氣體同時存在時，氫在金屬中的滲透或擴散亦將受到干擾，水汽有可能與金屬反應而生成氧化物，因此而使氫進入金屬的速率減慢，水汽亦因較容易吸附在金屬表面上，而使得氫不容易靠近金屬表面，而減少其進入金屬的機會，此時氫在金屬的擴散與滲透都會降低，圖五與圖六分別顯示水對氫在 AL 29-4-2 (一種肥粒鐵型不銹鋼) 及 Waspal ty ( 鎳基超合金 ) 擴散之影響，其對氫的滲透之影響，亦與此類似。

## 結語

氫對金屬所引起的脆化作用，其嚴重性往往被工程人員忽略而造成無可彌補之損失，本文對氫脆的來源原理及其機構與動力論，均有初步的介紹，讀者對金屬之組織結構，使用環境、受力狀況及氫在金屬中移動之特性等，如能有相當的掌握，則對氫脆的預防或其造成損害後問題之解決，應可以有較好的把握，最後謹以作者年初在中國時報的一篇有關太空梭的氫脆問題的短文作為本文的結束（見附件一），雖然目前「挑戰者號」太空梭爆炸的原因一般認為是固態燃料推進器的套環不緊密所引起，但氫脆問題仍可能是其潛在危險之一。氫脆理論在此方面的應用，實具有相當的參考價值。

附件一

由材料科學的觀點

談太空梭的潛在危險——氫脆與氫漏

彭宗平

美國太空梭「挑戰者號」日前發射之後乃秒鐘突然在上空爆炸，使價值十二億美元的太空梭在瞬間化為烏有，並造成七位太空人不幸喪生，實在是人類太空史上最慘重的一次悲劇。

梭爆原因必須全盤調查

太空梭的結構及其可能的爆炸原因，這幾天已有不少報導討論，由於發展太空梭是集合了數以千計的科學家與工程師的智識與努力，要能全盤了解這次「挑戰者號」的爆炸原因，恐怕不是少數幾個人能給予定論的，這必須至少集合各門各科的專家如材料、機械、電子、控制、設計等等，並且對整個太空梭的結構、性能以及發射過程進行全盤調查，才有可能得到答案。

筆者有幸於民國七十一年六月起在美國伊利諾大學求學時因研究專攻與太空梭的材料性能有關，由承製太空梭的洛克威爾國際公司 (Rockwell International) 的火箭研究室 (Rocketing Division) 委託從事燃料箱充氫機的材料性能之研究。畢業後，又受託研究太空梭引擎材料與氫共存性 (Compatibility) 的研究，到去年九月返國時，前後有三年多的時間，實際參與太空梭最重要的燃料箱與引擎材料的研究與設計，因此對太空梭中部分材料的性能及其潛在的危險，有一些粗淺的了解，謹提供個人在這方面的研究經驗以及對這次「挑戰者號」爆炸的看法，並請國內學者專家指正。

觀察燃點疑與漏氣有關

「挑戰者號」在其四四年的首航即一再發現引擎附近有裂縫存在而導致漏氣的情形，並因而數度延誤發射，這次發射之前，也已因種種問題而延期五天，根據電視上的畫面觀察，像似又是從太空梭的腹部與燃料箱之間的大裂縫所引起。

引起，由於太空梭引擎是用氫與氧作燃料，這兩者混合之後具有高度的爆炸性，因此這次的爆炸與燃料箱或引擎附近的氫氣外洩可能有關。

筆者受洛克威爾國際公司委託的研究，即是燃料箱和引擎材料與氫的共存性研究，這兩項研究的目的，即是要了解氫氣是否會對這兩種材料的機械性能造成破壞性有所影響及其影響的程度。

太空梭的燃料箱主要結構材料之一是一種沃斯田鐵型不銹鋼經特殊加工而成，這種不銹鋼未加工之前，材質較軟，且具有相當良好的延展性，所以容易加工，但加工之後，材料會硬化，而且材料本身也會產生相變化而導致材料的晶體結構的改變，即由原來的面心立方結構變成體心立方結構 (即筆者所研究的材料分析發現百分之九十的體積產生這種相變化) 經過加工成形後，其機械強度可提高到原強度的二倍以上而達到每平方英寸 150,000 磅的抗拉強度，由於氫原子體積相當小 (所有元素最小者)，即能以金屬材料製造燃料箱，氫都會由擴散作用滲透到燃料箱的內部而滲透到外面去，這種滲透率與金屬的晶體結構有關係，一般而言，體心立方結構因為金屬原子的排列較面心立方體積較密，其滲透率在室溫時可高出後者十到十萬倍以上，洛克威爾國際公司火箭室當年即擔心他們選用的不銹鋼經過加工後，由於晶體結構的改變，是否就不適合作燃料箱的材料，經由筆者仔細的滲透試驗後發現其滲透率較未加工的材料高出一千倍，但在整個發射過程 (從準備階段到發射升空) 中，其經由滲透出來的氫量仍然有限，所以就氫氣的量而言，這種材料的選擇以及加工，都不是問題。

燃料箱裝氫極有危險性

然而，從材料科學的觀點而言，燃料箱裝氫氣，有其相當嚴重的潛在危險，因為氫會造成金屬材料的脆化，亦即會

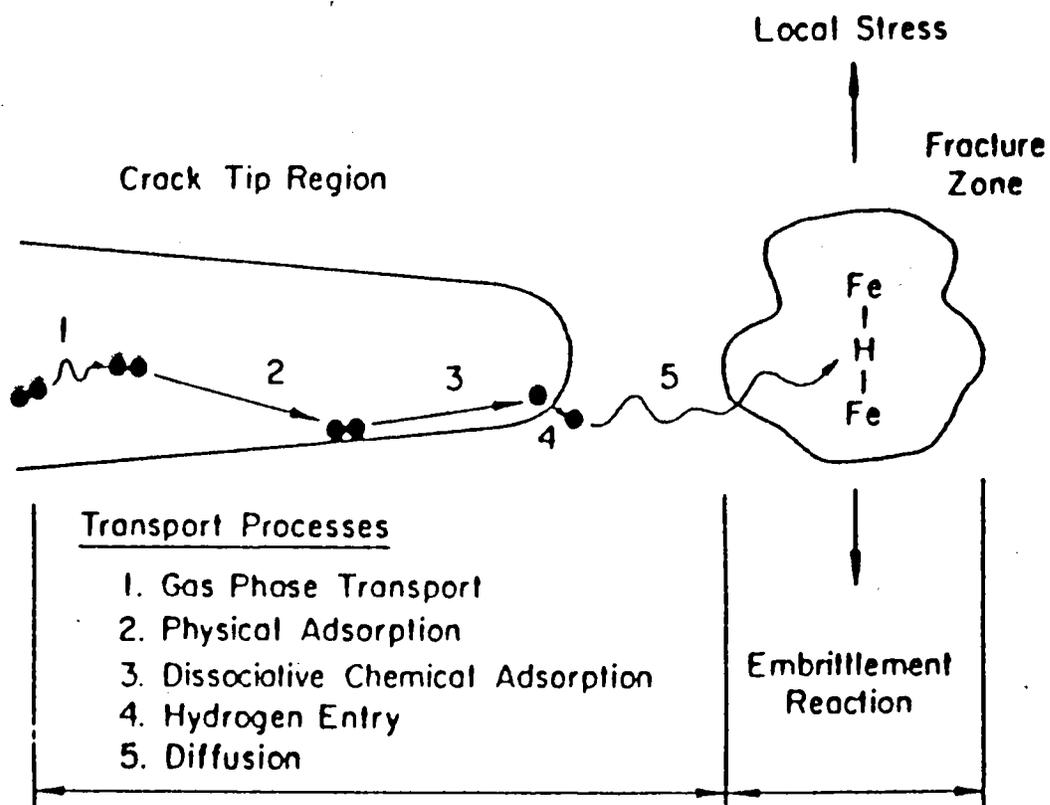
使材料在較低的應力下，就產生破裂，這種脆化作用，一般稱為氫脆 (Hydrogen Embrittlement)，超強強度鋼對氫脆特別敏感，這也是洛克威爾國際公司設計小組不用這種鋼材而用不銹鋼作燃料箱的主要原因之一。一般而言，造成材料的破裂必須同時考慮機械 (即應力) 及化學 (即腐蝕) 兩種因素。前者是比較容易理解的條件，因為大部分材料的機械強度都是眾所周知的數據，只要材料本身沒有重大的缺陷 (如該三級發射機不銹鋼葉片本身即存有嚴重缺陷)，且應力的範圍又在材料的最高強度之下 (一般設計時，通常還要考慮加入一個安全係數)，則在任何實際操作狀況下，材料本身應該不會有破裂的危險，但如果材料則有機械的因素存在時，則材料同時受到機械與化學的雙重作用，其脆化的程度下，其機械強度或破裂強度且可能降低到正常數值的百分之五而已，太空梭中燃料箱的不銹鋼材料在氫氣環境下的機械性質與破裂性能因前沒有詳細具體的試驗結果，設計者很難能事先加以預估或防範，筆者數年來從事這種材料的研究，發現在室溫時，在一大氫壓的氫氣下，此種材料的機械強度會減少百分之二十五，而其破裂強度則會減少百分之七十五之多。亦即在四分之三的脆化程度下，其應力情況下，材料內部會有細小的裂縫形成並且慢慢地擴展。如果在更高的氫氣壓或更低的溫度下作試驗，這個數值還會更低 (即低於四分之一)，此項研究報告於去年 (78) 年底才投送美國空軍金州發表，因此這些數據其不可能在洛克威爾國際公司設計太空梭時即能事先加以應用。以太空梭的實際運作狀況，很可能這個數值低於四分之一，因此，即便在設計時，考慮的安全係數是三，則即使其機械強度仍然夠高，但材料的破裂強度已不足以保障燃料箱的完整性。

值得強調的是，這種由氫所引起的裂縫，總是在燃料箱以及引擎附近的接頭、孔洞、焊接點或在任何變形導致應力的集中，燃料箱中的氫氣會經由微孔而滲透到材料的內部，並在這些地方聚集。由於氫與金屬原子之間的化學作用再加上內部應力或外力的應力 (如發射時的應力) 以及飛行時的阻力等等，極容易在這些地方產生裂縫，氫氣即可從這些裂縫外洩。其次，這種裂縫也會因為應力及氫的作用而繼續擴展，其擴展速率通常是相當的緩慢而很難直接觀察測到，當裂縫擴展到一臨界長度時，材料本身的強度已無法承受裂縫的繼續存在，此時，裂縫擴展速率會急速上升而使得物件在瞬間產生破裂，以太空梭燃料箱裝氫的氫氣量之多，這個瞬間破裂即容易產生爆炸並起火燃燒，過去「挑戰者號」多次延誤發射均與氫氣外洩有關，而氫漏的地方，又都是一些容易產生應力集中的區域，設若這些裂縫的存在沒有事先檢查出來或是在發射途中由於太空梭本身劇烈的震動而使本來微不可計的裂縫擴展至臨界長度時，即可能同時產生氫漏與燃料箱的破裂，這種由氫所引起的破裂，即是一種氫脆作用。

另外值得一提的是，太空梭的引擎本身也極容易受到氫脆的影響，由於太空梭是以氫與氧為燃料，它們經過引擎燃燒後在高溫無生成水汽而從引擎燃燒室排出，由於引擎的葉片相當數量的量 (其來源可為燃燒不完全的氫或水汽與合金在高溫經化學反應後而生成成的氫)。當引擎停止運轉而冷卻後，溶解在葉片中的氫一時之間無法擴散出來，這些氫極可能在葉片內部以氫分子的形式沈積下來而造成極高的氫氣壓，在某些極端特殊的狀況下，它就可能使葉片崩裂而使整個引擎破裂，所以對引擎葉片的共存性之研究，亦為太空梭飛行安全的一項重要課題。

引擎接頭易受震而裂縫

總之，本文的目的即是對材料科學的觀點，加上筆者實際參與太空梭燃料箱材料性能的研究，對此次「挑戰者號」太空梭的不幸爆炸，提供讀者一些有關材料科學在太空梭的應用，在此次爆炸真正原因未定之前，因此無法作一肯定的推測，但筆者認為，未來太空梭的飛行，燃料箱及引擎的氫氣與氫漏問題，勢必加以審慎的試驗與評估，否則未來任何一次的發射與飛行，仍將有其嚴重的潛在危險。(本文作者現為清華大學材料科學研究所教授)



■ 1 Schematic illustration of various sequential processes involved in gaseous hydrogen embrittlement of ferrous alloys

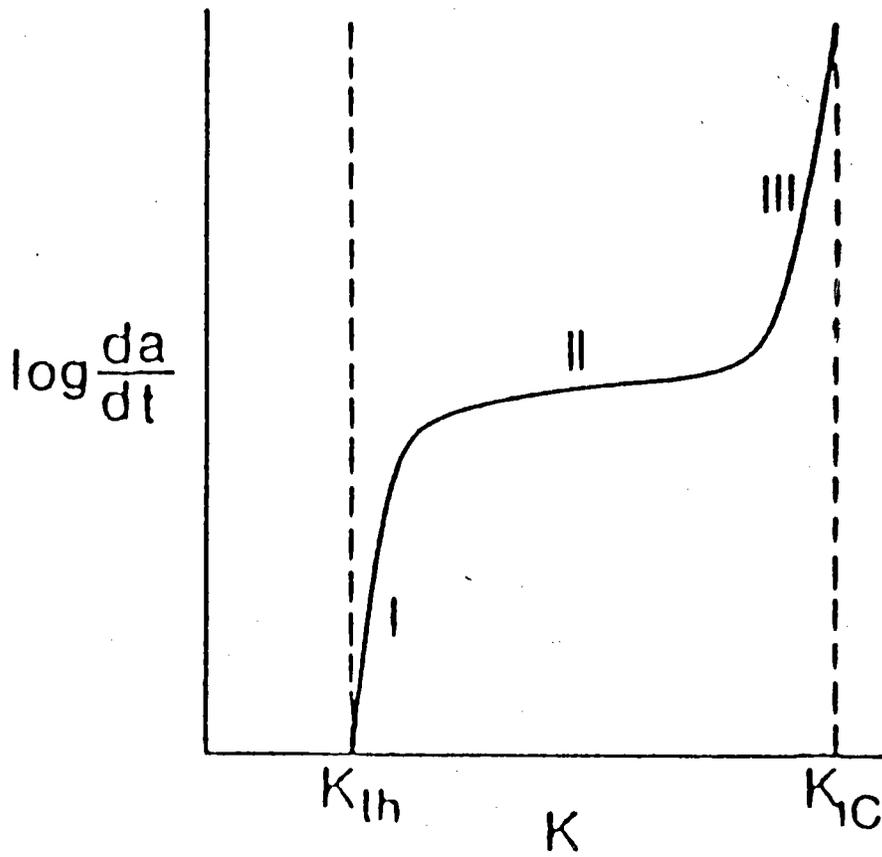


圖 2 Schematic diagram of environment-assisted crack growth behavior.

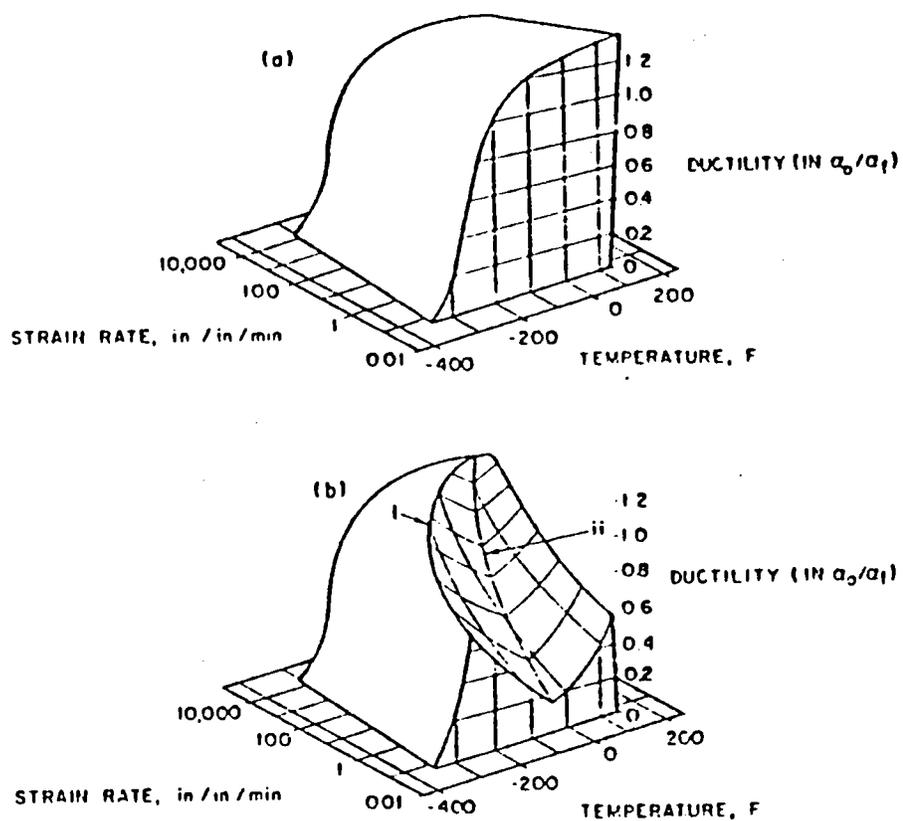


圖 3. 碳鋼在Ⓐ空氣中Ⓑ氫氣中延展性與溫度及應變率之關係圖

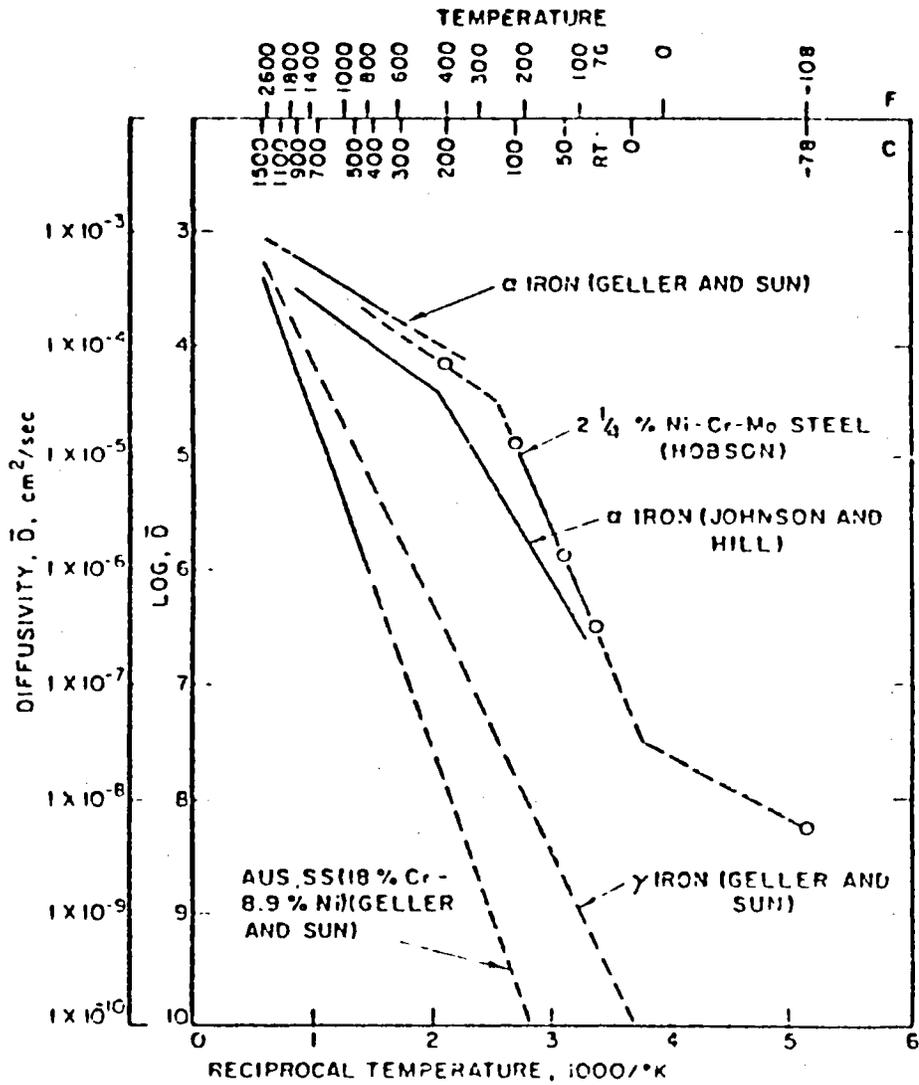


圖 4. 氫在鐵屬合金中之擴散率

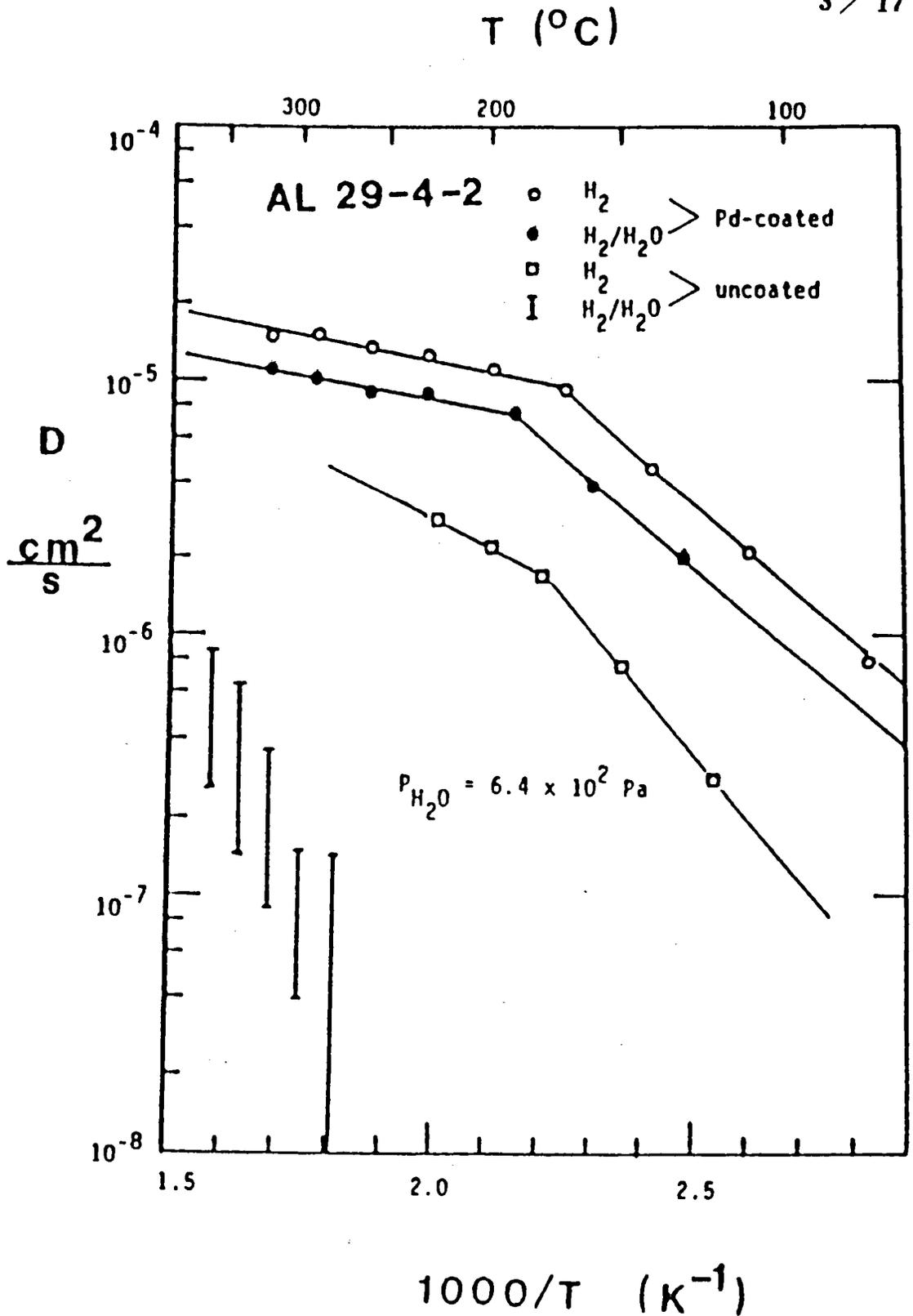


圖 5 Effective hydrogen diffusivity from  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  mixture in Pd-coated and uncoated AL 29-4-2.

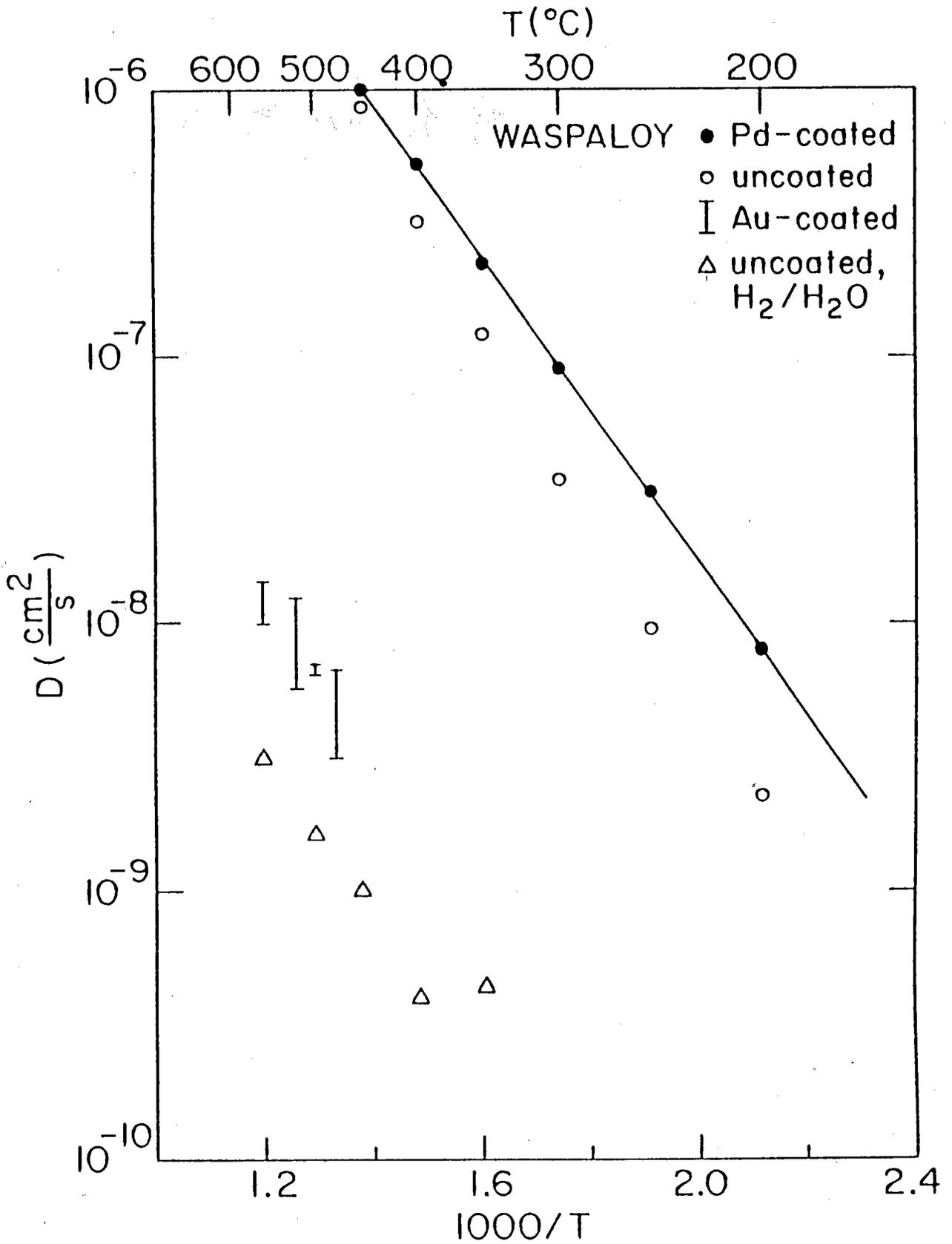


圖 6. 氫在 Waspaloy 之擴散率

Table 1. Metals and alloys embrittled by hydrogen

External hydrogen	Internal hydrogen
1. High-strength steels	1. High-strength steels
2. Nickel and nickel alloys	2. Ti, Zr, V, Cb, Ta
3. Low-strength steels	Cr, Mo, W, Co, Ni
4. Titanium alloys	Pt, Cu, Au, Al, Mg or some of their alloys
5. Cobalt alloys	3. Metastable austenitic stainless steels
6. Metastable austenitic stainless steels	4. K-monel
7. K-monel	5. High-strength nickel alloys
8. Pure titanium	6. Stable austenitic stainless steels
9. Stable austenitic stainless steels	
10. Copper alloys	
11. Aluminum alloys	

\*Listed in approximate order of decreasing susceptibility at room temperature.

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

## 鋼筋混凝土之腐蝕與防蝕

主講人：黃兆龍

行政院國科會  
贊助

台灣省  
交通處 港灣技術研究所主辦

中華民國七十五年六月十六日至二十日

# 鋼筋混凝土之腐蝕與防蝕

主講人：黃兆龍

---

一 前言

二 電化腐蝕的一般機理

三 混凝土中鋼筋腐蝕因素分析

四 混凝土中鋼筋腐蝕的控制

五 鋼筋腐蝕鑑定技術

六 結論

參考文獻

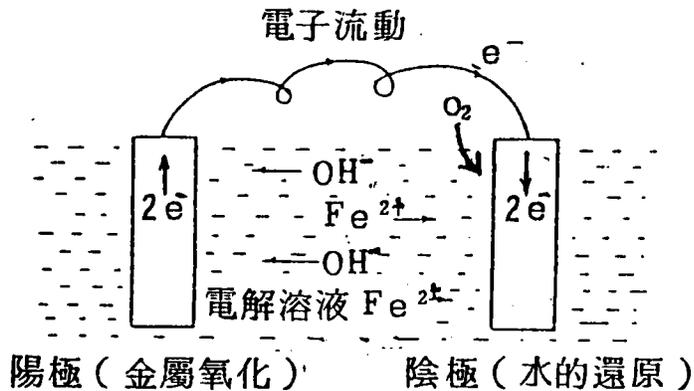
## 一、前言

鋼筋混凝土構造物中的鋼筋由於混凝土提供鹼性保護〔 1 , 2 , 3 , 4 〕，所以在正常品質狀況下鋼筋是不易產生腐蝕破壞的，可是由於台灣本島四面環海，空氣潮濕；工廠林立，環境污染；傳統混凝土施工品質的低劣，常造成鋼筋腐蝕的現象，以致鋼筋周遭混凝土脫落，影響結構安全性及美觀性，爲了謀求預防及解決鋼筋腐蝕的問題，造成鋼筋腐蝕的機理及因素須加以探討分析，如此才能獲得最有效的處理。

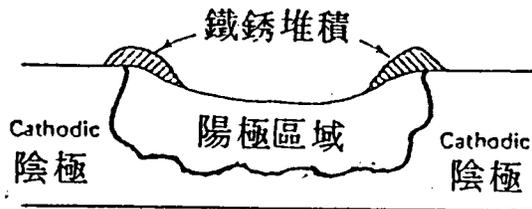
鋼筋腐蝕的最初跡象是鋼筋周遭混凝土的棕色銹斑〔 1 〕，由於腐蝕的數量較少，而其產生的膨脹張力遠低於混凝土拉應力，因此混凝土不致破壞，但若沒有及時扼阻，則由於惡性循環大量鐵銹繼續形成，而鐵銹體積爲原有鋼筋體積二倍，因而產生甚大的膨脹力，此膨脹作用力將大於混凝土拉應力，以致裂縫產生。嚴重者更可能局部混凝土保護層剝落。所以鋼筋混凝土在鋼筋腐蝕之初即應加以處理，以免腐蝕擴大。

## 二、電化腐蝕 ( Electrochemical Corrosion ) 的一般機理

鋼筋混凝土內鋼筋的腐蝕機理與一般金屬的腐蝕除了環境因素不同外，基本上均同樣須俱有陽極 ( Anode ) ，陰極 ( Cathode ) ，電導通路 ( External Conducting Path ) ，電流 ( Corrosion Current ) 及電解溶液 ( Electrolyte ) 等五大要項，否則腐蝕即行終止，此五要項如圖一所示〔 3 〕。



(a)

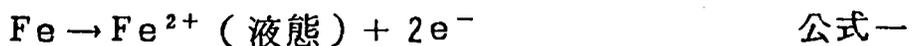


(b)

圖一 金屬的腐蝕(a)電化腐蝕基本條件(b)單一鋼筋的生銹〔3〕

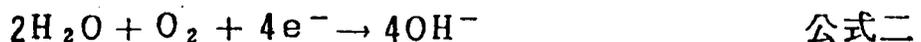
## (1)陽極 (Anode)

陽極是氧化反應 (Oxidation) 的地方，此種反應使金屬離子化而放出電子。

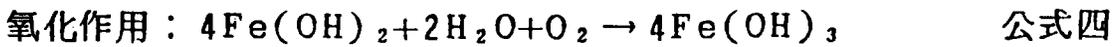
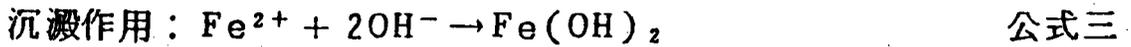


## (2)陰極 (Cathode)

陰極則產生水的還原反應 (Reduction)。在基性 (basic) 溶液中這種反應將使水與空氣中的氧 (O<sub>2</sub>) 吸收游離電子而形成氫氧離子 (OH<sup>-</sup>)。



一旦氫氧離子產生，金屬離子才會與之結合而形成沉澱物，進而氧化產生鐵銹〔 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 〕。



### (3) 電導通路 ( Conducting Path )

由公式一及二可看出，氧化還原作用均須有電子的移轉，所以有良好的導電路綫，腐蝕作用才可順利進行，因此導電性愈差，腐蝕反應速率愈會受到干擾而遲滯。

### (4) 電流 ( Corrosion Current )

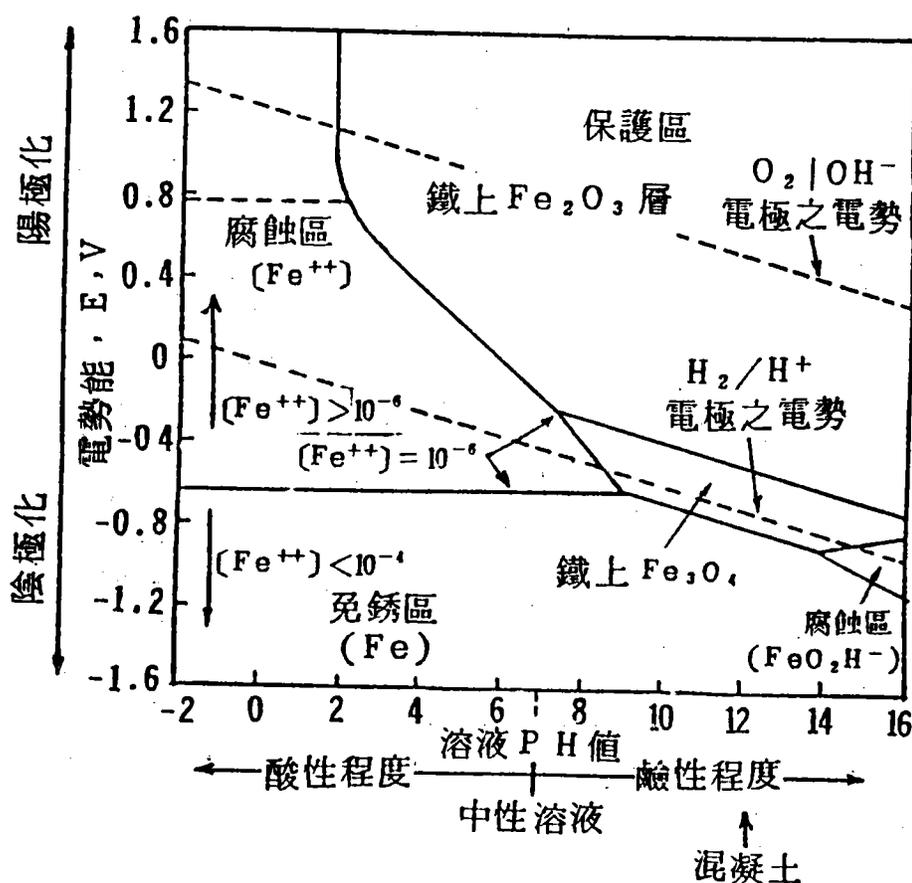
腐蝕的產生必須要有足夠的電子數才可使離子化反應順利進行，換言之要有足夠的電動勢 ( Electromotive ) 才可使電子流動。

### (5) 電解溶液 ( Conducting Solution, Electrolyte )

電化腐蝕又稱濕腐蝕 ( Wet Corrosion )，顧名思義即必須在濕氣或水份狀況下才會有氧化還原反應發生。在潮濕狀況下，離子的移動速率遠比金屬氧化 ( Oxidation ) 擴散作用快，所以金屬腐蝕的速率相當快，倘若無濕氣供應，離子移動將受干擾而中止腐蝕。

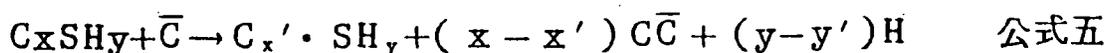
對於混凝土內之鋼筋，通常由於水泥水化所提供的鹼性環境，因此鋼筋外表產生的保護性氧化鐵膜 (  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ) 得以確保，所以腐蝕反應不會發生。這種鹼性環境若純由水化生成物氫氧化鈣〔 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 〕提供則其PH值約為12.4，若加上水泥中少量的鹼性氧化物 $\text{Na}_2\text{O}$ 及 $\text{K}_2\text{O}$ 則其PH值將提高至13.2以上〔5, 6〕，由圖二Paurbaix圖之PH—電勢關係可以看出除非PH值降低至9以下或升高至14以上，否則腐

蝕將無法產生。通常 P H 昇高的可能性極少可以不考慮，然而 P H 降低的現象則非常可能，因為空氣中的二氧化碳在適當的濕度下（100 ~ 20 % R H）甚易與 C - S - H 膠體及氫氧化鈣 [  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ] 起碳化作用（Carbonation）而產生碳酸鈣（ $\text{CaCO}_3$ ）的酸性物質，見公式五及六，但其反應速率深受混凝土滲透性性質的影響，若水灰比大，滲透性大則碳化作用愈深入且愈完全，而且此作用亦會使 C - S - H 膠體發生碳化收縮造成表面裂縫，更加速碳化反應的進行，所幸此種碳化反應速率基本上相當緩慢。



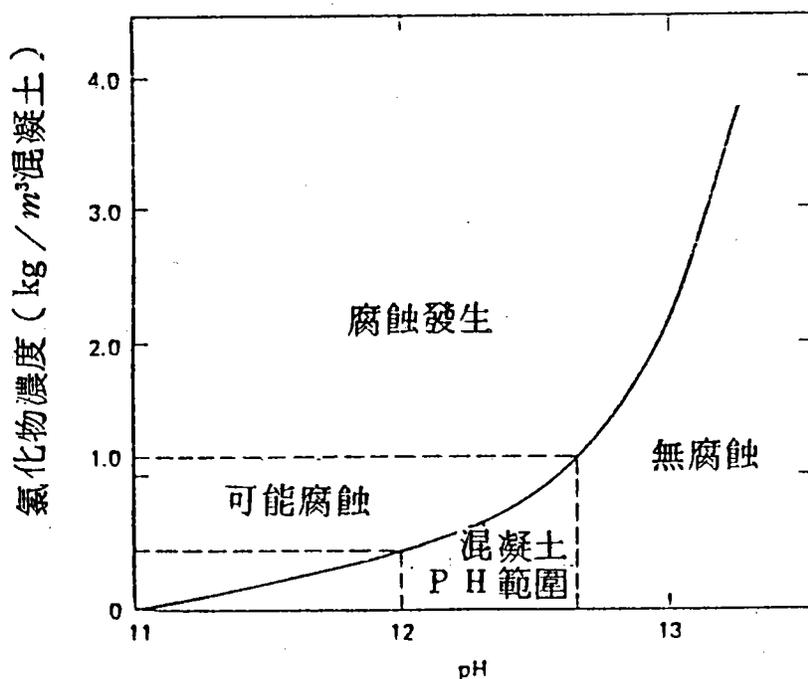
圖二 Pourbaix 之 P H - 電勢能簡化關係圖

碳化作用：



式中 C, S, H,  $\bar{C}$  分別表  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2O$  及  $CO_2$

除了碳化中性作用影響外，混凝土內若含有或外界有氯離子 ( $Cl^-$ ) 浸透入的話，則將造成鈍化氧化膜 (Passive Oxide Layer) 的破壞，以致即使在較高 P H 值環境下，腐蝕仍然易於發生。這種影響可以由圖三明顯的看出，隨着氯離子的提高，有效保護的 P H 環境亦隨之應提高 [ 3 ]。但這祇限於游離的氯離子而言，倘若氯離子與其它物質化合成氯



圖三 氯化物對鋼筋腐蝕環境酸鹼值的影響 [ 3 ]

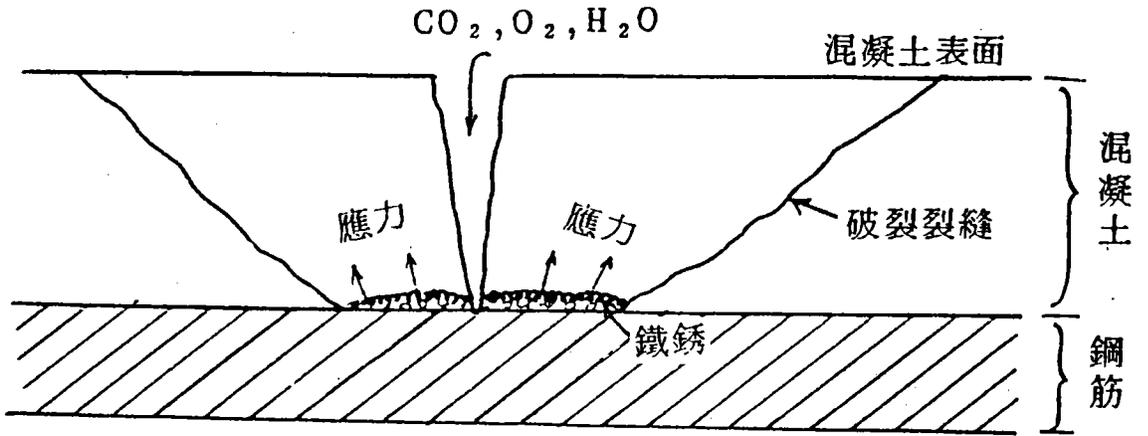
化物則其影響減低。水泥中的C<sub>3</sub>A熟料礦物即俱有此種沖淡作用，見公式七，而形成氯鋁化鈣水化物（Chloroaluminate Hydrates），因此水泥中含C<sub>3</sub>A礦物有抑制腐蝕的功能，依公式七C<sub>3</sub>A至少需3.4%以上才可平衡。



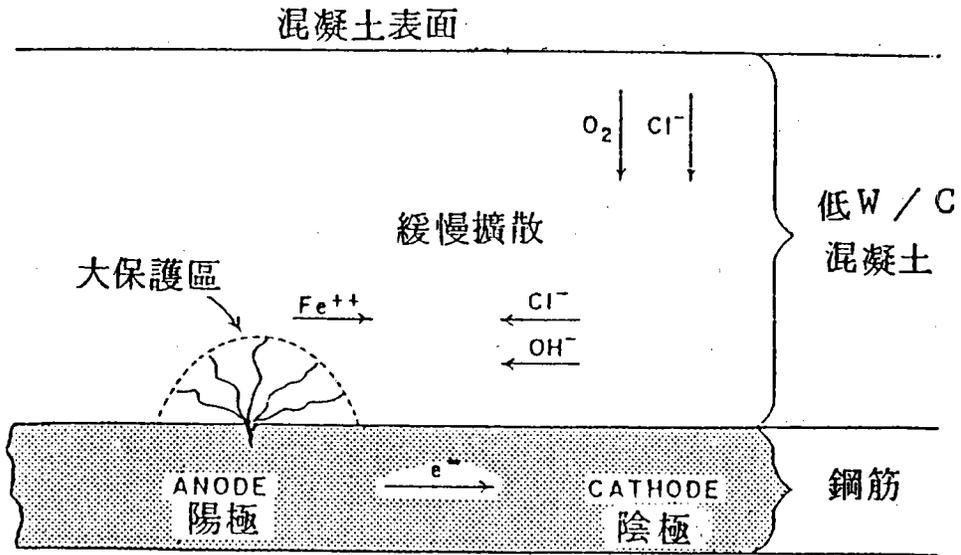
通常這種游離氯化物可由摻料（CaCl<sub>2</sub>早強劑），水（氯消毒的水）、骨材（如海砂、海石），海水的侵蝕、沖刷等方式帶入。

當然以上是假想無裂縫混凝土狀況下，要是結構混凝土由於力系不平衡造成張力裂縫時，則濕氣、氧氣可直接侵入，滿足電化腐蝕的條件促使腐蝕加速大。

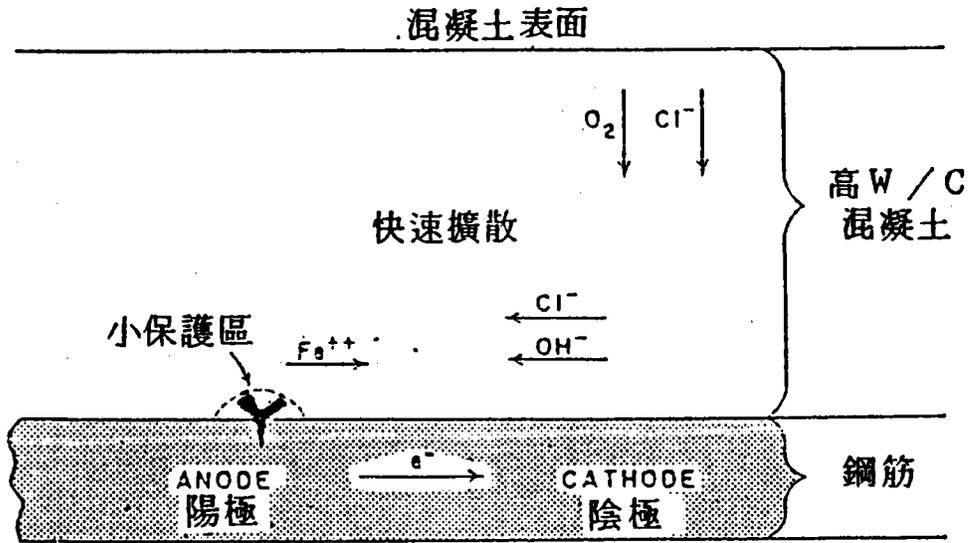
綜合以上數點，可以知道造成混凝土中鋼筋腐蝕的簡單機理為①混凝土破裂②混凝土中性化或③氯化物的侵入以致鋼筋在潮濕空氣條件下得以進行一般金屬的電化學腐蝕反應。有裂縫混凝土其腐蝕為直接性的，見圖四，而無裂縫混凝土其腐蝕速率則受混凝土滲透係數所支配，換言之品質好的混凝土其腐蝕性極低。圖五至圖七為簡示混凝土品質良窳所造成腐蝕的示意例子〔1〕。低水灰比及良好養護的混凝土其滲透性低，所以氧氣（O<sub>2</sub>），氯離子（Cl<sup>-</sup>）和二氧化碳（CO<sub>2</sub>）擴散至鐵／水泥漿介面的速率非常緩慢，相對的氫氧離子（OH<sup>-</sup>）被溶出的機率降低，電導性受阻，電流腐蝕反應因而受到遲滯。同時，由於水灰比小毛細孔減少且孔徑較小，反應產物（鐵銹）的擴散步調更慢，而進一步阻止腐蝕的進行，見圖五。圖六則顯示相反的例子，但在無特殊大孔的狀況下，鐵銹的形成仍侷限在一定範圍，而有一小的保護區，倘若有大孔泡或泌水所造成的空隙在鋼筋周遭，則保護區不復存在，腐蝕反應因而更為快速，見圖七。



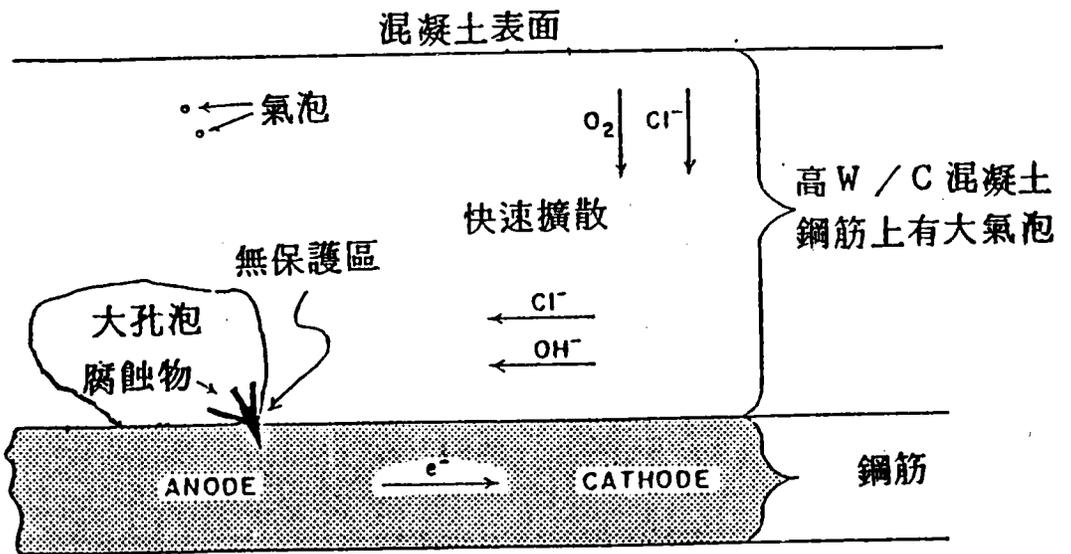
圖四 有裂縫混凝土內鋼筋腐蝕狀況示意圖



圖五 低水灰比且養護良好的混凝土內鋼筋腐蝕的示意圖



圖六 高水灰比且養護不佳混凝土內鋼筋腐蝕的示意圖



圖七 高水灰比且鋼筋上有空氣袋之混凝土內鋼筋腐蝕的示意圖

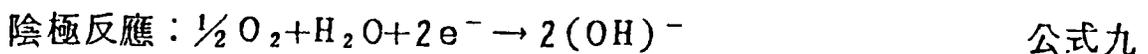
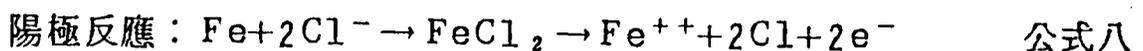
### 三、混凝土中鋼筋腐蝕因素分析

鋼筋在鹼性混凝土環境中受到高鹼性保護作用，其鈍化氧化膜不容易受到侵蝕，因此在品質良好的混凝土內，鋼筋腐蝕發生的機率是極少的，然而由於混凝土由材料準備至施工完成、養護等作業過程均容易受到人為、自然及氣候的影響，以致混凝土預定品質受損產生裂縫等〔7, 9〕，以致增加腐蝕或者潛在腐蝕發生的機率。圖八所示即為影響混凝土內鋼筋腐蝕的可能因素。

以下謹擇其中較具影響性的因素加以討論。

#### (一) 氯離子

氯離子對鋼筋腐蝕的影響主要視含水量和陰極極性化所需氧的含量而定〔9〕，其影響可由公式八及九看出。



氯離子的含量除非水泥中有相當的 $\text{C}_3\text{A}$ 含量否則均應限制。一般PH值為12.5至13.2的鹼性環境下，氯含量規定不得超過0.2至2.8 kg/m<sup>3</sup>混凝土〔10〕，見圖三。這些氯離子的來源主要為摻料、水、骨材或暴露於海水所致。

#### (二) 含水量

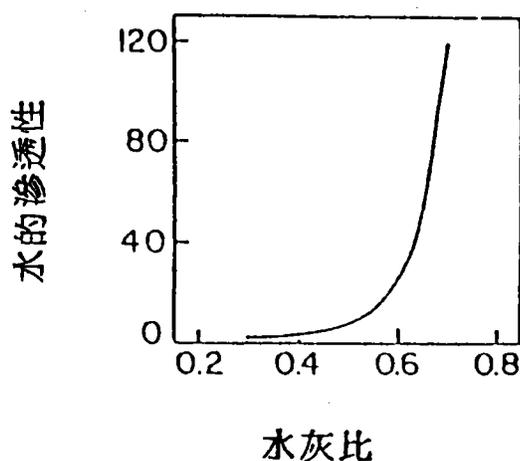
濕氣或含水量的存在是滿足電化腐蝕的必要條件，也是決定腐蝕速率的重要因子〔2〕。倘若無濕氣的存在，則腐蝕將中止，參閱圖一及公式二及四，一般腐蝕最嚴重者仍空氣中的濕氣，因為同時俱有水及氧氣，若鋼筋混凝土長期浸泡水中則腐蝕反而減少〔9〕。

### (三) 混凝土材料

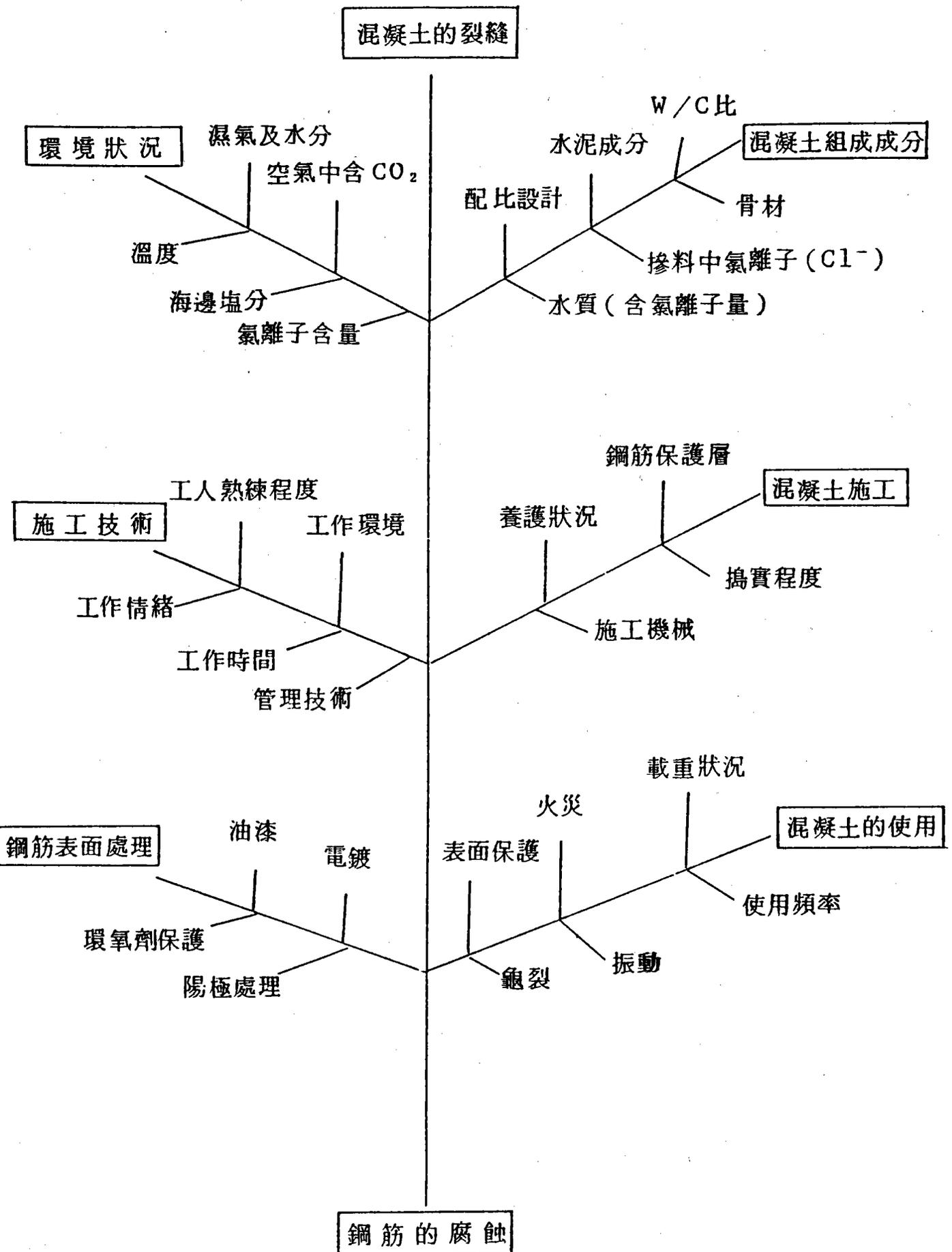
混凝土材料若影響到鹼性物之含量或水、氧氣和氯化物的擴散，均將影響鋼筋腐蝕。這些因素主要因水灰比( W / C )，骨材，水泥成分和摻料而異。

#### 1 水灰比( Water-Cement ratio )

水灰比嚴重影響混凝土品質，也決定水及氯化物的滲透性，圖九及圖十顯示出水灰比愈大則水與氯化物的滲透性愈大〔 1 〕。同時良好品質混凝土對碳化作用的遏阻作用可由表一看出〔 11 〕，滲透性愈小碳化作用的深度愈少，見圖十一〔 12 〕。



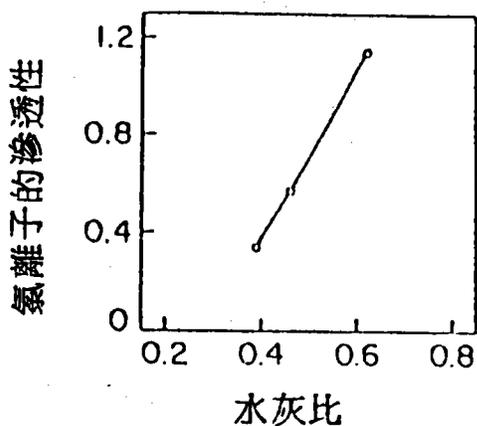
圖九 水灰比對水泥漿體水份滲透性的影響〔 1 〕



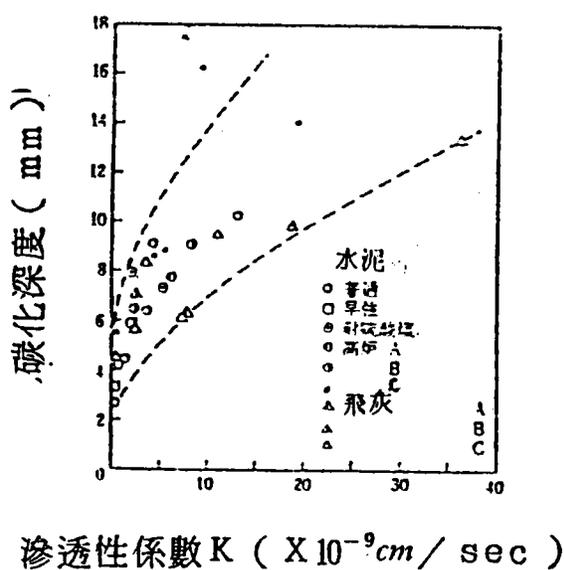
圖八 混凝土內鋼筋腐蝕的可能因素示意圖

表一 混凝土品質對碳化作用之影響

二十八天強度	碳化深度 ( mm ) [ 11 ]			
	二年後	五年後	十年後	五十年後
20 N / mm <sup>2</sup>	5	8	12	25
40 N / mm <sup>2</sup>	0.5	1	2	4



圖十 水灰比與水泥漿體氯離子滲透性的關係 [ 1 ]



圖十一 水泥砂漿滲透係數與碳化作用深度的關係 [ 12 ]

## 2 骨材

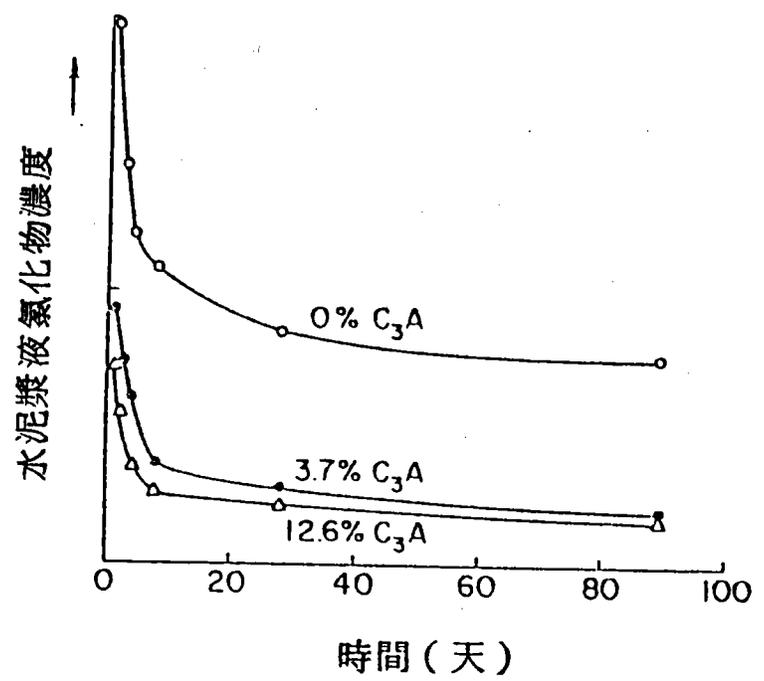
骨材對鋼筋腐蝕的影響主要仍是其對滲透性的影響，骨材粒徑愈大則滲透性愈大，其原因係由於一般骨材常較水泥漿有 10 至 1000 倍大的滲透性係數〔13〕，骨材的級配倘若造成泌水及析離的影響，則將由於形成水、氯化物、氧氣及二氧化碳等有害鋼筋物質之侵入通道，而促進腐蝕的進展。骨材若取自海岸綫或挖泥之堆積場，則可能含有氯化物而有害鋼筋，甚至對混凝土可能會有損害。

## 3 水泥

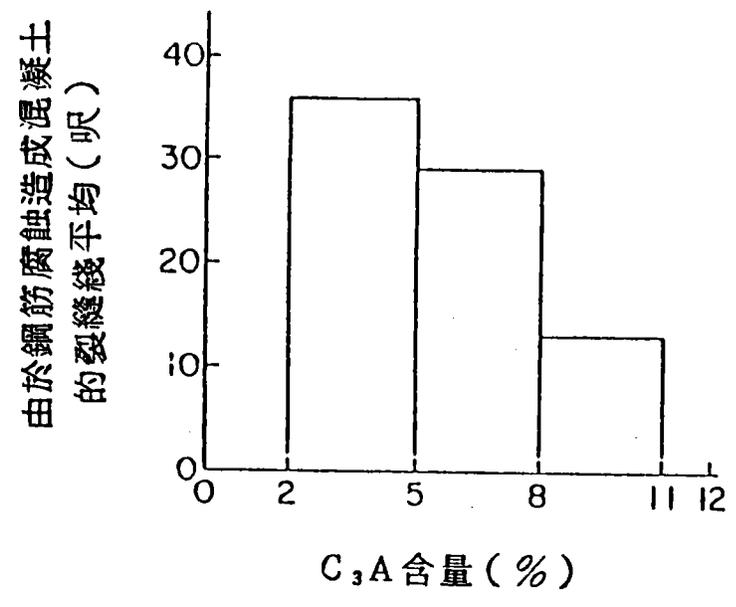
水泥對鋼筋的腐蝕影響是被忽略的。但若由物理性或化學性作用來考慮，它仍然是甚具影響性的，譬如泌水、鹼質環境、鹼骨材反應，特別是  $C_3A$  的含量對  $Cl^-$  的吸附作用，此將使鋼筋的腐蝕性減少，見圖十一〔14〕及十二〔15〕。但若  $C_3A$  含量過量，則在使用海砂等含  $SO_4^{++}$  離子的骨材狀況下，可能會造成混凝土由於鈣矾石 (Ettringite) 的膨脹破壞而損及混凝土品質。

## 4 摻料

使用在混凝土中的摻料種類甚多，基本上大多數有機質材料對鋼筋無腐蝕的影響，然而若考慮如減水劑、強塑劑和輸氣劑等利用減水功能而降低水灰比 ( $W/C$ ) 時，摻料即有遲滯鋼筋腐蝕的功用。高爐熟料及飛灰等火山灰 (Pozzolans) 材料會與氫氧化鈣結合而降低鹼性強度 (PH 值)，理論上腐蝕會增加，然而事實上由於火山灰反應而增加混凝土緊密程度，使滲透性減低，因而減低腐蝕性。早強摻料如  $CaCl_2$ ，有助於寒天施工，但由於  $Cl^-$  的含量，將對混凝土內鋼筋造成嚴重腐蝕的威脅，

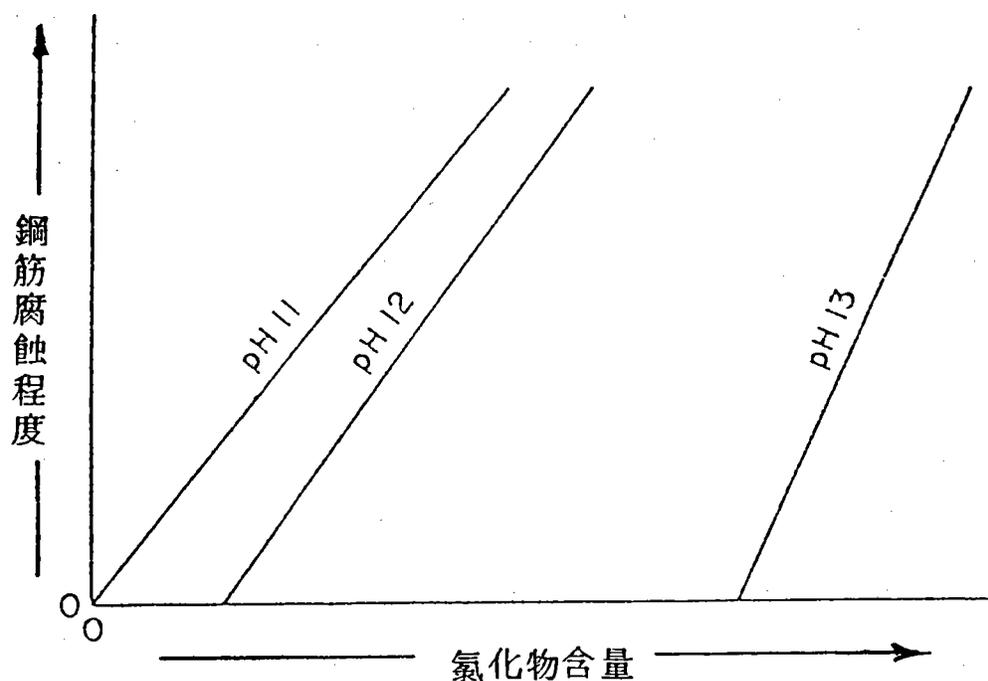


圖十一 在水泥漿溶液中氯化物的濃度隨時間及 C<sub>3</sub>A 的含量增加而減低 [ 14 ]



圖十二 C<sub>3</sub>A 含量對鋼筋腐蝕造成混凝土裂縫的影響作用 [ 15 ]

見圖三及十三〔1〕



圖十三 造成鋼筋腐蝕所需之氯離子濃度隨水泥漿體 P H 鹼性之增加而升高〔1〕

### 5. 鋼筋 ( Reinforcing Steel )

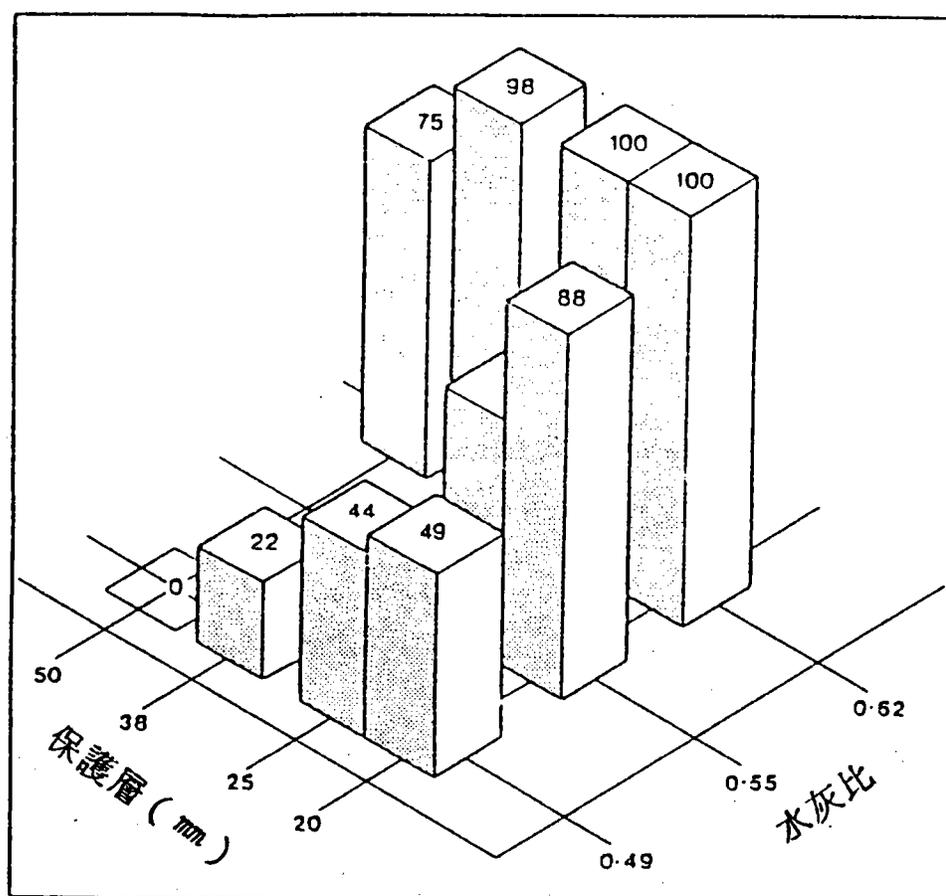
鋼筋品質對腐蝕的影響並無明確的文獻可查。只有可能因混凝土未澆置前鋼筋本身之鐵銹可能影響握裹效果而已〔1〕。但是鋼筋所受的應力是支配腐蝕速率的因子，因此對於預力混凝土其含氯量必須加以限制，以免腐蝕過劇。

#### (四) 混凝土施工作業

任何施工作業步驟若助長水、氯化物、氧氣和二氧化碳等的移動速率者，均將促使鋼筋腐蝕速率的加快。其中以鋼筋保護層、搗實和養護的影響性最鉅。

## 1 鋼筋保護層 (Cover of Reinforcing Steel)

鋼筋保護層一般設計上均由規範加以規定，故應視為無問題，然而事實上施工時常由於施工者未按圖施工，或則保護層間距控制器滑脫或破壞以致保護層厚度不足，此將造成鋼筋腐蝕的擴展，圖十四所示即為鋼筋保護層對鋼筋腐蝕的影響〔16〕，品質愈佳，則保護層厚度可以愈薄。



圖十四 鋼筋相對腐蝕率與保護層及水灰比之關係〔16〕

## 2 搗實 ( Consolidation )

施工作業時搗實的技術常會造成對鋼筋腐蝕的影響。因為搗實不足，常會有蜂巢 ( Honey Combing ) 現象的發生 [ 7 ]，而搗實過度則又可能有過大的泌水及析離，此將造成鋼筋週遭的空氣袋，而有害鋼筋，此例子則有如圖七所示。搗實的程度亦受混凝土工作性的影響，一般施工作業應視混凝土坍度而決定搗實的工具。

## 3 養護 ( Curing )

養護對滲透性有相當的影響，養護時間愈長，則水密性愈佳，表二所示即為養護時間對滲透性之影響 [ 3 ]。而水中養護較蒸氣養護有較佳之抗腐蝕能力。

表二 水泥漿養護時間對滲透性之影響 (  $W / C = 0.51$  ) [ 3 ]

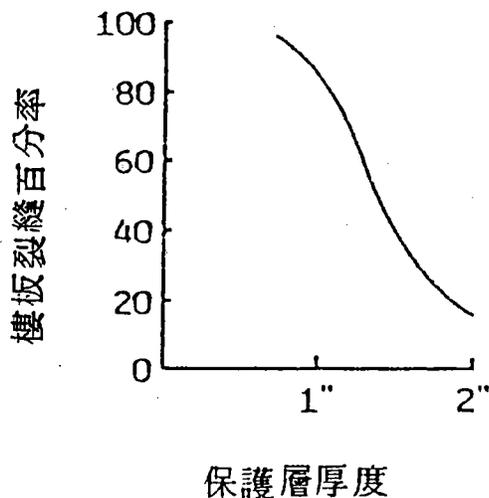
齡期 ( 天 )	滲透係數範圍
新拌水泥漿	10 - 5
1	10 - 8
3	10 - 9
4	10 - 10
7	10 - 11
14	10 - 12
28	10 - 13
100	10 - 16
240	10 - 18

#### (五)工人的技術 ( Workmanship )

良好的施工技術、工人士氣、情緒等對混凝土品質有相當影響；當然合理的管理、獎懲政策等對品質亦有甚大的影響，進而影響鋼筋的腐蝕抵抗力〔 4 〕。

#### (六)鋼筋混凝土的裂縫

鋼筋混凝土由於施工過程、材料耐久的問題、載重狀況、基礎的沉陷等等原因，均將造成混凝土的破裂〔 7 〕，這些裂縫的形狀、方向及大小對鋼筋腐蝕有相當的影響〔 16 〕。因為混凝土一旦破裂，則外界之濕氣及氧氣或氯化物等將直接與鋼筋接觸，造成鋼筋快速腐蝕。當然裂縫的寬度是決定腐蝕程度的因素，寬度愈大腐蝕也會愈加速，不幸的一般研究文獻僅以混凝土面上裂縫大小而甚少考慮實際鋼筋面上大小問題〔 16 〕。裂縫與鋼筋的方向關係鋼筋腐蝕程度至鉅，因為若裂縫與鋼筋垂直，則腐蝕的發生一般可估計為 3 倍直徑寬度；然而若與鋼筋平行則鋼筋的鈍化保護膜將全面喪失，造成嚴重的腐蝕現象。前者即為一般載重不當甚至 R C 設計時即已假設此部份為混凝土張力破裂區，而後者為混凝土施工澆置過程的塑性收縮 ( Plastic Shrinkage ) 裂縫或沉陷裂縫 ( Settlement Cracking ) 所造成〔 16 〕。避免塑性收縮裂縫的方式通常為施工時注意水氣蒸發速率〔 7 〕，而沉陷裂縫主要仍應增加保護層厚度〔 17 〕，見圖十五所示。



圖十五 保護層厚度對沉陷裂縫的影響 [ 17 ]

#### 四、混凝土中鋼筋腐蝕的控制

鋼筋腐蝕控制主要仍針對產生腐蝕的要項及環境所採取的因應措施，因此腐蝕機理的瞭解有助於抗腐蝕手段的抉擇。由前面所探討的機理及因素，基本上可以看出鋼筋在混凝土中腐蝕的進展是由混凝土滲透性，換言之即品質所支配。若品質俱有潛在性缺陷時，則必須採取延長滲透路綫即增加保護層厚度，或表面塗封來阻滯有害物，或阻斷腐蝕五大要項的方法，表三所示為部份處理方式及被接受程度 [ 2 ]。

##### (一) 氯離子的去除 ( Removal ) 或抑制 ( Inhibition )

氯離子除去的方法，有使用清水沖淡的方式或利用電化學 ( electrochemical ) 電滲 ( electro-osmosis ) 離子取代法等二種。第一種方法效果不佳，而第二種的成功率甚高。

表三 潛在防蝕處理方式及認同狀況〔2〕

防蝕方法		應用時機			潛在需求：被接受程度		
		施工時	施工完成後	肯定	懷疑	現場評估	研究/發展
1	除去氯化物：電化學法 + 離子交換		○	○			○
2	腐蝕抑制劑(摻料)(Inhibitors)	○			○		○
3. 混凝土塗封 (Seal)	(1)表面	○	○	○		○	
	(Surface)						
	①塗膜(membranes)						
	②鋪面(Overlays) 低水灰比 乳液改良砂漿	○	○	○			
(2)低水灰比混凝土	○		○			○	
(3)內部填封混凝土	○		○				
4. 鋼筋表面包封 (Coating)	(4)注膠混凝土	○	○	○		○	
	①聚合物(Polymers)						
5. 陰極保護 (Cathodic Protection)	②硫磺(Sulfur)	○	○	○			○
	(1)隔離屏障層	○		○		○	
	(2)陽極處理	○			○		
	抑制電流						
	(Impressed Current)	○	○	○		○	

抑制劑的使用效果仍未被全面肯定，需進一步研究發展，使用抑制劑有時會使混凝土強度受到影響。通常被使用的抑制劑為錫鹽類 ( Stannous Salt )、硝酸鹽類 ( Nitrate ) 和安息香酸鹽類 ( Benzoates ) 等氧化物廢料等〔 3 〕。

### (二) 混凝土填封料 ( Sealants )

混凝土填封料基本上分為二種類型，一種是提供表面屏障 ( Barrier ) 或遲滯 ( Retard ) 水、氯化物、氧氣和二氧化碳進入混凝土內；另一類為滲入混凝土內填封毛細管孔隙而阻止任何腐蝕物質進入混凝土。

#### 1 防水膜 ( Waterproof membranes )

防水膜的材料諸如聚脂樹脂、環氧劑改良煤焦油塗劑、防水膠帶等均為有效的防水膜形成材料。此類材料為塗模或粘貼表面上俟乾燥後即形成防水隔離層。

#### 2 不透水鋪面 ( Overlay )

鋪設一層低水灰比 ( 0.32 )，高水泥因子 (  $486 \text{ kg/m}^3$  )，低坍度混凝土或良好搗實的混凝土於原有混凝土表面上〔 2 〕，或使用苯乙烯丁基橡膠乳液改良水泥砂漿形成連續性防水膜的方式保護底層混凝土內之鋼筋。鋪面處理對氯化物之滲入有相當之阻止效果。

#### 3 全面使用低水灰比混凝土

利用高度減水劑 ( High Range Water Reducing Agent ) 或強塑劑 ( Superplasticizer ) 的減水功能使低水灰比高水泥因子的混凝土容易工作，進而達到最佳搗實之高品質混凝土，此對防腐蝕有極佳之效果。

#### 4. 內部填封 ( Internally Sealed ) 混凝土

基本上即使用類似乳液改良砂漿鋪面等乳液材料，添加入混凝土中，使之形成填封毛細管孔之連續薄膜 ( Films )，因此阻擋氯化物、水、氧氣的侵入〔 18 〕。

#### 5. 注膠混凝土 ( Polymer Impregnated Concrete )

將高分子之單體注入硬固混凝土內，部份或全部填封混凝土內之孔隙，然後使之聚合，則可有效防止外界侵蝕物質進入〔 18 〕，此類單體材料有甲基丙烯酸甲脂 ( MMA )、苯乙烯 ( Styrene ) 或硫磺等易於聚合的低黏性、低毒性材料〔 2 〕。

#### (三) 鋼筋表面包封 ( Reinforcing Bar Coatings )

將鋼筋表面以優良的材料直接包封，基本上應用此方法可以不考慮混凝土品質問題，腐蝕問題也無從發生。此類包封材料可分為二類，即屏障包封 ( Barrier ) 及陽極處理 ( Anodic ) 包封。有機質材料如靜電粉末處理的環氧劑 ( Epoxy )、氯化橡膠 ( Chlorinated Rubber ) 等常用作屏障包封材料，而鎘、及鋅則常被用作犧牲陽極 ( Sacrificial Anode ) 的表面電鍍塗封材料〔 2 〕。

#### (四) 陰性保護 ( Cathodic Protection )

陰極保護即是利用反向電流來壓制電化學腐蝕反應，使鋼筋表面極化 ( Polarization )，然而這種方法需採用適當的電壓及電流密度，否則過高的電壓及電流可能使得鋼筋周遭的混凝土產生軟化的現象。

#### (五) 足夠鋼筋保護層 ( Adequate Steel Cover )

雖然此並未列入表三中，但這是最基本的需求。保護層的厚度視環

境條件而異，在乾燥條件下，無腐蝕可慮，當然保護層的有無並不重要，可是對於近海結構物尤其是水位綫附近等惡劣環境下，鋼筋保護層至少 3 吋以上〔 4 〕，但若採用高品質混凝土則保護層可以相對減少。

#### (六)含水量隔離保護 (Moisture Protection)

使用乾燥處理譬如通風、空調等來隔離濕空氣或降低露點 (Dew Point)，則可以保持混凝土表面及內部的乾燥，避免二氧化碳、水的侵入而達到防蝕的目的。

#### (七)限制氯化物含量 (Limiting Chlorides in Concrete Mix)

限制氯化物含量是消極的處理方式，但非常有效。一般 A C I 222 或設計規範皆按照混凝土所暴露的環境及鋼筋受力狀況來決定氯離子 ( $Cl^-$ ) 的上限值〔 4 〕。

### 五.鋼筋腐蝕鑑定技術

混凝土中鋼筋的腐蝕要項與一般金屬之腐蝕雖然相同，然而由於鹼性環境和被混凝土所包封，所以鋼筋腐蝕的症狀在初期並不易檢測出來，然而一旦混凝土成梯狀破裂或表面鼓起時，鋼筋基本上已產生甚嚴重之腐蝕了，進而可能有損結構體的安全性。爲了避免鋼筋的腐蝕，事前的防範遠重於事後的處置，但既有結構物腐蝕的鑑定則有助於責任的區分或往後施工時的鏡誡，因此鑑定技巧的瞭解相當重要。

#### 1 外觀觀測 (Appearance)

「有諸於內，形諸於外」內部鋼筋的腐蝕，除非初期的腐蝕，否則一般表面沿鋼筋方向混凝土會有局部鼓起或棕色鐵銹水沿裂縫滲出的外觀，

因此仔細「眼觀」鋼筋混凝土外表，檢查是否有異狀是一般鑑定所必須採行的步驟。

## 2 腐蝕電壓測定

利用手提式電壓測定器，如 Pathfinder，可以量測出電壓變化的分佈，而預測腐蝕部位及程度。

## 3 電磁式厚度檢定器 ( Pachometer ) 測定

此為一種非破壞性電磁儀器 ( Nondestructive Magnetic Device )，用來量測鋼筋保護層之厚度，瞭解施工良窳及提早決定保護層不足時應採之相應措施，如表面塗封等方式。

## 4. 鑽心取樣

當有鋼筋腐蝕的疑慮，而無法合理解釋時，此時可直接利用鑽機鑽取可能有問題 ( Trouble ) 處之混凝土及鋼筋。鑽心樣本可用來觀察初步的鋼筋腐蝕，基本上即為棕色鐵銹；量計碳化深度；評估混凝土品質；和量測保護層實際厚度等用途。必要時該試體亦可以電子顯微鏡觀察腐蝕的晶相成分及混凝土其它耐久性問題的構成因子，或以 X - 光繞射分析估定形成物質，以為分析之依據。

## 5. 掃描電子顯微鏡 ( Scanning Electron Microscope ) 檢視

用來分析及檢視鋼筋腐蝕鐵銹的來源，基本上此法可判定工廠所致之銹 ( Mill Scale ) - 氧化鐵 (  $\text{FeO}$ , Wustite ) 或腐蝕之鐵銹 - 赤鐵礦 (  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Hematite ) [ 19 ]。主要的是可以用來觀察外界有害物  $\text{SO}_4^{--}$  所造成的鈣矾石或孔隙變化，間接評估造成腐蝕及裂縫的原因。

#### 6. X - 光繞射分析儀 ( X - ray diffractory ) 分析

可用來鑑別鋼筋在空氣中所生的銹  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和混凝土中所生的銹  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  及  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等, 當然也可以辨出混凝土有害物質及碳化物的成分。

#### 7. 離子濃度檢定器 ( Ion Meter / PH Meter ) 量測

使用於檢測碳化深度。另外亦可使用簡便但不準確的酚酞噴灑方式, 直接噴於混凝土表面, 然後觀察色澤反應, 而決定碳化深度。

#### 8. 其它

利用燒失法、差熱分析等儀器可以測定碳化的嚴重性, 以瞭解保護層厚度及混凝土品質。

### 六、結論

混凝土內鋼筋因為處於酸鹼值 12 以上的鹼性環境中, 本質上即受到混凝土的保護, 因此若鋼筋有足夠保護層、包裹之混凝土俱低水灰比, 高施工品質、低氯化物含量, 則鋼筋是難於受到腐蝕的。但是由於使用材料的限制、腐蝕觀念的欠缺、施工的疏忽等問題, 使得混凝土滲透性增大, 或保護層不足甚至結構物使用不當造成龜裂, 致令氧氣、水份、二氧化碳、及氯化物易於侵入混凝土中而導致鋼筋之腐蝕。

爲了提高腐蝕抵抗力, 採用高品質混凝土、增加保護層厚度、表面隔堵有害物的侵入、注膠處理、陰極保護等方式是可行的, 其中以施工混凝土品質及保護層厚度的確保是最重要且最有效的防範措施。

## 參 考 文 獻

1. Verbeck, G. J. "Mechanisms of Corrosion of Steel in Concrete", in Corrosion of Metals in Concrete, ACI SP-49, pp. 21-38 (1975).
2. Cady, P. D., "Corrosion of Reinforcing Steel", ASTM STP-169B, pp. 275-299 (1978).
3. Mindess, S., and Young, J. F., Concrete, Prentice-Hall, N, J (1981)
4. ACI 201, Guide to Durable Concrete, ACI, pp. 17-24 (1977)
5. Shalom, R, and Raphael, M., "Influence of Sea Water on Corrosion of Reinforcement", ACI Journal, Proceeding, Vol. 55, No. 12, pp. 1251-1268 (1959)
6. Kalousek, G. L., Jumper, C. H, and Tregoning, J. J., "Composition and Physical Properties of Aqueous Extracts from Portland Cement Clinker Pastes Containing Added Materials", National Bureau of Standards, Journal of Research, Vol. 30, pp. 215-255 (1943).
7. 黃兆龍, " 混凝土破裂原因分析及診治建議 ", 混凝土工程技術研討會, 頁 X 1 - 1 ~ 34, 台灣營建研究中心, 台北 ( 1985 )。

8. 黃兆龍，混凝土品質控制概論，台灣營建研究中心，台灣（1984）
9. Mehta, P.K., "Durability of Concrete in Marine Environment—A Review", in Performance of Concrete in Marine Environment, ACI SP-65, pp. 1~19 (1980)
10. Hausmann, D.A., "Steel Corrosion in Concrete" Materials Protection, Vol. 6, No. 11, pp. 19-23 (1967)
11. "Repairs to Reinforced Concrete", Concrete, (1982)
12. 笠井芳夫，"鉄筋の腐食と防錆劑" コンクリート工學，Vo. 21, No. 3, 頁8~18 (1983).
13. Bureau of Reclamation, U.S., Department of the Interior, Concrete Manual, 8th. ed., Superintendent of Documents, Washington, (1975)
14. Monforz, G.E. and Verbeck, G.J., "Corrosion of Prestressed Wire in Concrete", ACI Journal, Proceedings, Vol. 57, No. 5, pp. 491-516 (1960).
15. Verbeck, G.J., "Field and Laboratory Studies of the Sulphate Resistance of Concrete", Performance of Concrete—A Symposium in Honor of Thorbergur Thorvaldson, National Research Council of Canada and the American Concrete Institute (1967).

16. ACI Committees 222 and 224, "Debate: Crack Width, Cover, and Corrosion", Concrete International, ACI, pp. 20~35 (1985).
17. Dakhil, F.H., Cady, P.D., and Carrier, R.E., "Cracking of Fresh Concrete as Related to Reinforcement", ACI Journal, Proceedings, Vol. 72, No. 8, pp. 421-428 (1975).
18. 黃兆龍, "聚合物在混凝土工程上的應用", 營建世界, 33, 頁56-57, 台灣 (1984).
19. Lloyd, J.P., and Heidersbach, "Use of the Scanning Electron Microscope to Study Cracking and Corrosion in Concrete", Concrete International, ACI, pp. 45-50. (1985).

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

陰極防蝕及陽極防蝕工程應用

主講人：吳覺宇

行政院國科會  
贊助

台灣省交通處  
香港技術研究所主辦

中華民國七十五年六月十六日至二十日

## 陰極防蝕及陽極防蝕工程應用

主講人：吳覺宇

### 前言：

近年來，由於國內之工業日趨發達，各種材料的使用之長久性及安全性更形重要，因此防蝕工程成爲一個非常重要的課題，除了目前常用的選擇耐蝕材料或表面被覆外，最常用的還有陰極防蝕及陽極防蝕，但是選擇更換耐蝕材料或表面被覆工程對於舊設金屬結構物、構件，尤其是埋在土壤下、水泥中、海水中的情況下就幾乎是英雄無用武之地，唯有陰極防蝕及陽極防蝕對新設、舊設或埋設物，抗具內部均有相當好的效果。

在本文中將包括三個單位：(1)陰極防蝕之應用(2)陽極防蝕之應用(3)電腦輔助陰極防蝕／陽極防蝕設計，以期能更有效推動防蝕之基本理念的進行。

### (一)陰極防蝕之應用

陰極防蝕如其名以要防蝕的對象物當陰極，以陰極分極使金屬體處於安定區域內達到防蝕，陰極防蝕的對象是在電解質（水、土壤等）中的金屬，如鋼鐵、鋁合金、不銹鋼、鉛、銅合金等都包含在內。

又在混凝土中或種種溶液中亦可發揮防蝕效果，如海洋構造物的鋼板樁、鋼管樁、棧橋鑽油平台等。

工場機械類的冷凝器、氣體冷却器、復水器、揚水發電機器、波力發電機器，與船舶有關的船體外板、船內壓艙，土中構造物的油槽、水槽，地下管類，鋼管樁，其他如海底配管、油槽內部、海水管內部、核能發電容器外面等，範圍非常廣大。

由於各種陽極材料的開發、改良，採用自動裝置，與塗裝並用等，其應用範圍有逐次擴大的傾向。

### 一 陰極防蝕原理

針對金屬表面的局部電池，由外部供給防蝕電流產生分極使局部電池的陰極電位達到局部陽極的開路電位，便可消滅局部電池內部的腐蝕電流，達成防蝕狀態。

如下式 
$$E_a = E_c - f(I_p/A_c) - I_p R_c$$

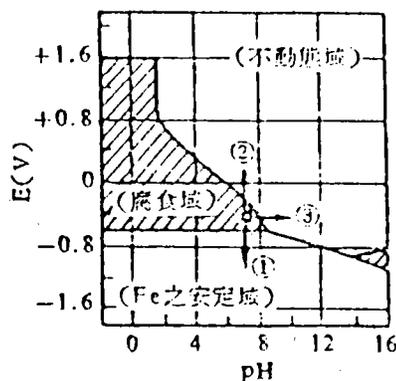
$E_a$   $E_c$  : 各為陽極部與陰極部的開路電位

$I_p$  : 防蝕電流

$A_c$  : 陰極部面積

$R_c$  : 陰極部的電阻

以熱力學來說明達成防蝕的條件為使金屬電位用陰極電流降到安定域 (Immunity) 以鋼鐵為例，如圖 1。



①區域為陰極防蝕。

②區域為陽極防蝕或，使用防蝕抑制劑達成不動態。

③區域為使用腐蝕抑制劑等用環境處理法防蝕。

圖一 鐵的腐蝕圖 ( Pourbiax Diagram )

### 1.3.2 陰極防蝕基準

近中性的液體中，鐵的防蝕電位約 $-0.77\text{ V}$ （飽和汞電極基準），銅及銅合金為 $-0.35\text{ V}$ ，鋅為 $1.1\text{ V}$ ，土壤中的鉛管為 $-0.63\text{ V}$ ，不銹鋼與鋁合金視同鋼鐵。

在硫酸塩還元細菌繁殖土中，鋼鐵可分極為 $-0.87\text{V}$ 即能達成防蝕。

表 1 為較短期間防蝕電流密度代表。

表 1 防食電流密度之例（金屬防蝕技術便覽 P 580）

烯 硫 酸	（室 溫）	1200 mA/ $m^2$
海 水	（流 動）	150
淡 水	（流 動）	60
高 溫 淡 水	（氧 飽 和）	180
"	（脫 氣）	40
中 性 土 壤	（細 菌 繁 殖）	400
"	（通 氣 性）	40
"	（不 通 氣 性）	4
混 凝 土	（含 有 氯 化 物）	5
"	（無 氯 化 物）	1

### 1.3.3 防蝕方式

#### (a) 流電陽極法

電解質中的被防蝕體，以電氣接觸方法接連比其還卑電位的金屬陽極，利用二者間的電池作用產生的連續電流來防蝕，一般使用鋅合金、鋁合金、鎂合金。

#### (1) 鋅陽極

高純度鋅添加微量鋁，其表面不易附著腐蝕生成物而產生高效率，因鋅

陽極對鋼鐵的有效電位差小，故不用於比電阻高的水中或土壤中，但多用於海水中，其特點為於多變化的環境下其性能上的變動却少。

### (2) 鋁陽極

鋁之每單位重量的理論發生電氣量為鋅的 3.6 倍，鎂的 1.35 倍，是件優秀陽極材料。10.數年來開發了 Al—Zn—In 合金，多使用於港灣設施、船舶、鋼樁等。最近開發了較高性能的鋁陽極。

### (3) 鎂陽極

多使用添有鋁與鋅的 AZ-63 合金，其效率為 50—60%，因對鋼鐵的有效電位差大多使用於高電阻的水中、土中。

### (4) 鐵陽極

主要用於銅系合金熱交換器類保護用，除用於當流電陽極的防蝕性能外亦利用鐵離子的溶出來達成防蝕效果。

於表 2 列出各種流電陽極特性

### (b) 外部電源法

對被防蝕體，由設置於電解質中的不溶性電極以直流電源裝置供給防蝕電流的方法。此不溶性電極為陽極，接⊕，而被防蝕體接⊖的電流回路。不溶性電極，如鉛銀合金電極、高矽鐵電極、白金電極等，依環境之不同來選擇使用。直流電源裝置（即整流器）主要採用矽整流器，最近多採用電位自動控制型。

表 2 各種流電陽極之特性

種 類	Al合金(Al-Zn-In)	Zn 合 金	Mg合金(AZ-63)	Fe 陽 極
比 重	2.77	7.14	1.83	7.86
陽極電位(SCE)	約 -1.12V	約 -1.03V	約 -1.5 V	約 -0.6 V
對鐵鋼之有效電位差	約 0.35V	約 0.25V	約 0.7 V	
理論發生電氣量	2.88Ahr/g	0.82Ahr/g	2.21Ahr/g	0.96Ahr/g
電 流 效 率	約 80%	約 95%	約 55%	約 90%
有 效 電 氣 量	約 2300Ahr/Kg	約 780Ahr/Kg	約 1220Ahr/Kg	約 860 Ahr/Kg

表 3 列示各種電極

表 3 各種不溶性電極之性能比較

電 極 名	主 成 分	適 用 環 境	消 耗 率 (Kg/A·Yr)	許容電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )
磁性氧化鐵電極	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	土 壤	0.02 — 0.15	0.4
石 墨 電 極	C	土 壤	0.04 — 0.16	0.05 — 0.1
高 矽 鐵 電 極	Si14, Fe85, C	土壤，海水	0.1 — 0.5	0.05 — 0.8
鉛 銀 電 極	Pb—Ag	海 水	0.01 — 0.03	1 — 5
白 金 電 極	Pt—Ti, Pt—Nb	海水，淡水	極 小	10 — 100

## (c)排流法

多用於地中埋設管的方法，有選擇排流法與強制排流法，在直流電鐵路鐵軌附近的地下埋設管，常因有一部份由鐵軌流出的電流之流入而使流出部發生電蝕，排流法即為防止電蝕而採用者。

## (1)選擇排流法

地下埋設管與鐵軌間接設選擇排流器，使流入地下管的電流全部流回鐵軌的防蝕法，此選擇排流器所用者為矽整流器。圖 2 列示其概要。

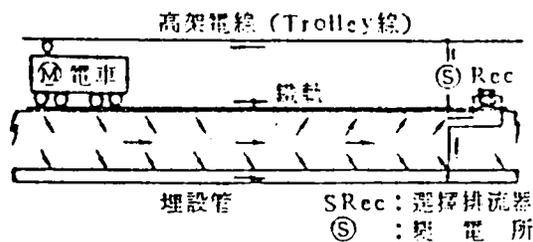


圖 2 選擇排流法 高架電線 (Trolley線)

## (2)強制排流法

以選擇排流法無法充分防蝕時，配合選擇排流法與外部電源法，利用鐵

軌為通電用電極的防蝕方法其概要如圖 3。

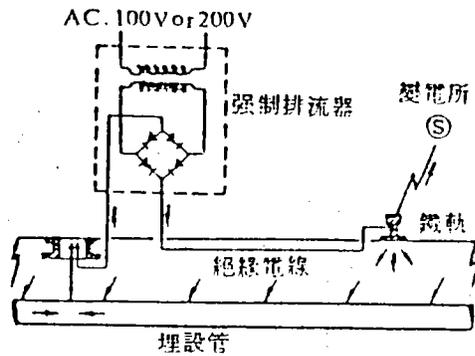


圖 3 強制排流法

### 1.3.4 防蝕效果判定法

效果的確認，可依實際觀察、測定厚度等，但一般多用電位測定與試驗法來確認。

電位測定用腐蝕電位差測定計的⊕端接於當基準電位的甘汞電極、氯化銀電極或硫酸銅電極，而⊖端接在被防蝕體作成電流回路測出其起電力，若其電位在一定值以上即在防蝕狀態。

圖 4 為測定回路。

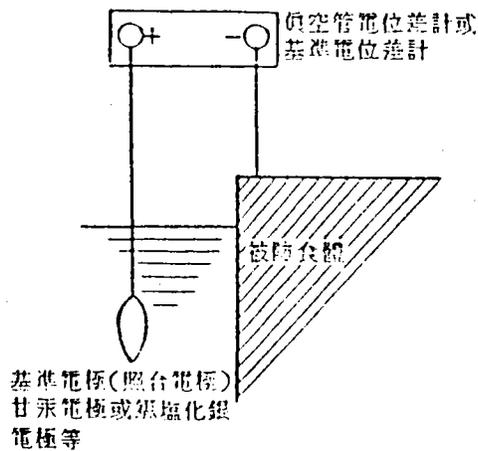


圖 4 防蝕電位之測定

舉例：海水中的鐵電位以氯化銀對照電極基準測出約  $-780\text{mV}$  以下時即在防蝕狀態。

各種對照電極的電位是以標準氫基準電極為基準而定者，故使用任何對照

電極測定其結果都可換算。表 4 是各種對照電極的電位值。

表 4 各種照合電極之電位（金屬防蝕技術便覽）

電極之種類	電 極 之 構 成	標準氫電極基準 (V)		飽和甘汞基準
		$E^{\circ} 25^{\circ} C$	$dE/dt$	$E^{\circ} 25^{\circ} C(V)$
飽和甘汞	Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 飽和KCl	0.242	$-0.76 \times 10^3$	0
1 N 甘汞	Kg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 1N KCl	0.280	$-0.24 \times "$	+0.039
海水甘汞	Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 人工海水	0.296	$-0.28 \times "$	+0.054
飽和氯化銀	Ag/AgCl, 飽和KCl	0.196	$-1.10 \times "$	-0.046
海水氯化銀	Ag/AgCl, 人工海水	0.250	$-0.62 \times "$	+0.009
飽和硫酸銅	Cu/CuSO <sub>4</sub> , 飽和Cu SO <sub>4</sub>	0.316	$+0.90 \times "$	+0.074

(注) 電極電位  $E = E_{0, 25^{\circ} C} + (t - 25) dE/dt$   $t$ : 液溫 ( $^{\circ} C$ )

## 2. 陰極防蝕法的實際上應用

### 2.1 海洋構造物

海洋構造物有各種各樣，尤其近年來經濟的發展逐漸大型化、高度化，屬於港灣設施的鋼板岸壁、鋼樁棧橋、鋼管樁（繫船柱）、浮筒或海底沈埋箱、海底管鑽油台、深海探險船、海洋平台、長大鋼橋都必講求防蝕對策，陰極防蝕對這些海洋構造物是最有效力的防蝕法，若與塗裝與內襯、包裹保護等配合併用，其防蝕方法是最完整而最經濟的。

#### 2.1.1 鋁陽極

於港灣設施上電氣防蝕多用鋁合金陽極，從前以外部電源為主流，10多年前開發了鋁合金陽極能維持長年間高性能，其電流效率亦相當高，可設計使用10~30年的長年壽命的陽極，施工簡便又經濟，故取代了外部電源防蝕法。

#### 2.1.2 防蝕電流密度

防蝕電流密度（初期）會因環境設施與條件而不同，但對一般港灣構造物

的設計基準如下值：

海水中	0.1 A / m <sup>2</sup> (對裸鐵表面)
石積部份	0.05 A / m <sup>2</sup> (對裸鐵表面)
海土中	0.02 A / m <sup>2</sup> (對裸鐵表面)
陸土中	0.01 A / m <sup>2</sup> (對裸鐵表面)

這些電流密度會因防蝕狀態的進行而降低，可以比初期較小的電流即能維持防蝕，現在據經驗所得的維持防蝕電流密度在一般海域為 0.05 A / m<sup>2</sup>。

### 2.1.3 按裝陽極方法

要考慮各海域的波浪狀況、流速，採用充分而強度大能確保不變的按裝方法才行，目前採用最多的是水中焊接，亦有用圓鋼鐵、圓棒等吊下按裝的。圖 5 為各種安裝方法。

## 2.2 工場設施

### 2.2.1 冷却器與冷氣機

煉油廠所用的 shell and tube 型冷却器，通常因內管與管板與蓋子等材質不同，易產生不同金屬間的電池作用之激烈腐蝕，冷却器內水室之隔板發生如刀割一般腐蝕，故於蓋子或隔板焊接螺釘以螺帽固定陽極來防蝕，冷却器用

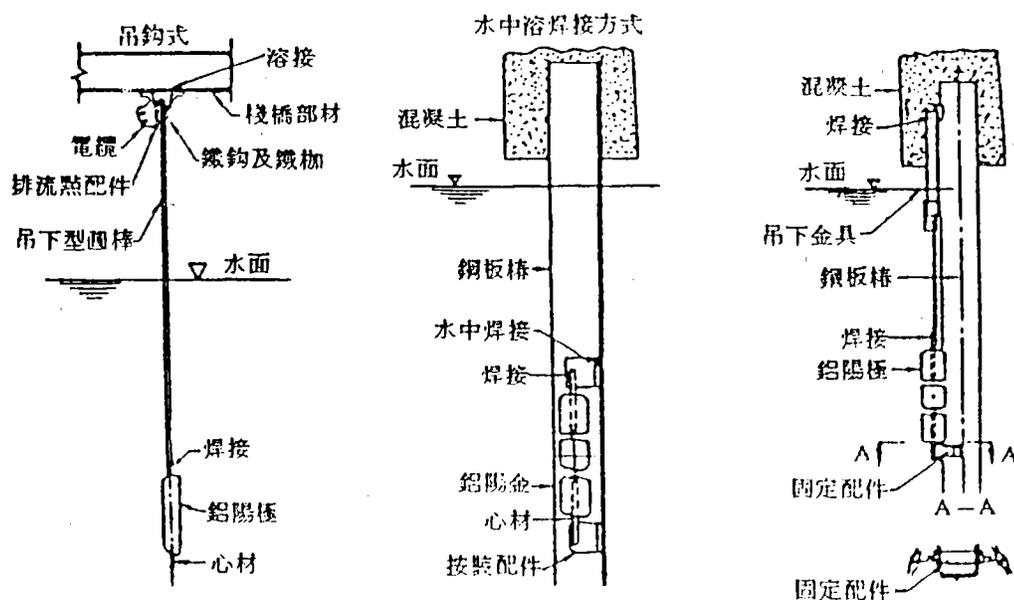


圖 5 陽極按裝法

銅合金內襯者若用鋅、鋁即因有效電位差大而不經濟，多用純鐵陽極，採用鐵陽極時溶解生成的鐵離子變成膠體狀氫氧化物，形成保護銅面的被覆膜防蝕。

表 5 是主要的冷卻器用鋅陽極與鋁陽極。

銅系合金若能分極到  $-350\text{mV}$  即可達防蝕狀態，若只有銅系合金時，使用有效電位差小的鋅陽極即夠防蝕效果，但若銅與鐵連接時也要銅系電位降低至鐵防蝕電位以下才能達防蝕，即要多餘的電流才可。

表 5 冷卻器、冷氣機的主要流電陽極材料

Zn 陽 極

型 狀 ( mm )	重量 ( Kg )	容量 ( A/yr )	壽命 ( yr )	防蝕可能面積 ( m <sup>2</sup> )
3F型 300×150×30	8.7	0.74	約 1.5	約 1.5 - 2.5
8/2F型 150×150×30	4.3	0.36	約 1	約 1 - 1.5
6F型 300×150×20	5.9	0.50	約 1	約 1.5 - 2.5
6/2F型 150×150×20	2.9	0.25	約 1	約 1 - 1.5
4F型 100×100×30	3.7	0.31	約 1	約 1 - 1.5
4/2F型 100×100×30	1.8	0.16	約 0.7	約 1

Al 陽 極

型 狀 ( mm )	重量 ( Kg )	容量 ( A/yr )	壽命 ( yr )	防蝕可能面積 ( m <sup>2</sup> )
SF型 300×150×30	3.2	0.85	約 1	約 3 - 4
150×150×35	2.0	0.55	約 1	約 2 - 3
200×100×40	2.0	0.55	約 1	約 2 - 3
100×100×40	1.0	0.26	約 0.6	約 1.5 - 2

圖 6 為其陽極按裝圖

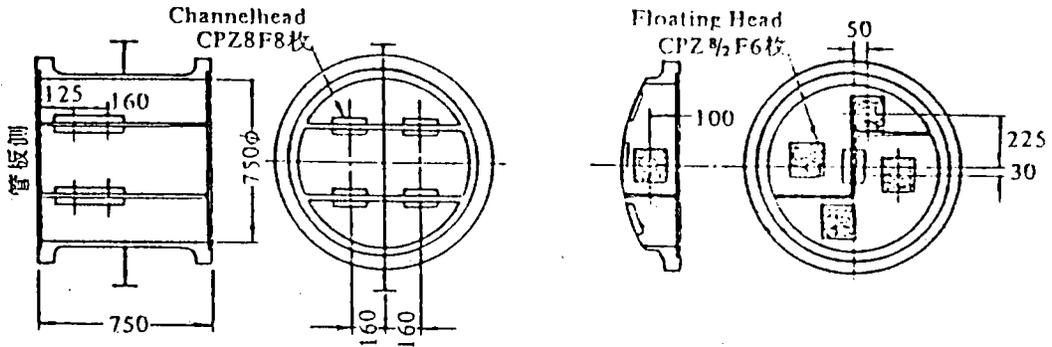


圖 6 流電陽極按裝例

2.2.2 Screen (遮網)

為防止海水中浮游物的流入，於海水進入口一定要按裝鐵濾網，此種鐵濾網有三種：條式濾網、軟式濾網與密式濾網，條式濾網厚度為 5.~10. mm 的平鐵板成格子般配列，每一間隔有數 cm 的粗網目，而軟式濾網主要使用不銹鋼，其骨架與支持架係使用鋼鐵，因此遮網與周圍的鐵材間產生局部電池作用，鐵材迅速腐蝕，尤甚者，流速關係與海中生物付著而產生的氧濃度差電池、細菌等加速促進其腐蝕，所需要防蝕電流密度條式濾網為 0.08 — 0.1 A/m<sup>2</sup>，軟式濾網為 0.12 — 15 A/m<sup>2</sup>。

(a)流電陽極法

主要用鋁陽極，有時亦用鋅陽極，按裝法有直接焊接在遮網本體與於遮網前後面以網棒吊下棒狀陽極者。

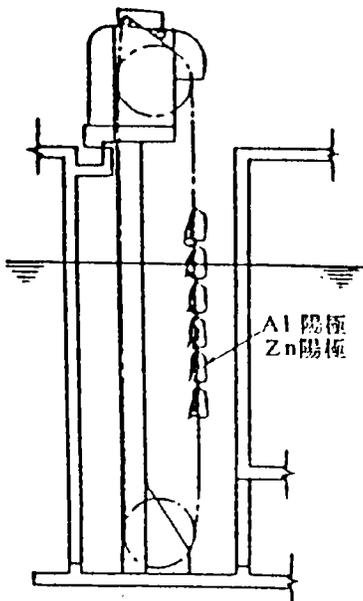


圖 7 流電陽極按裝例

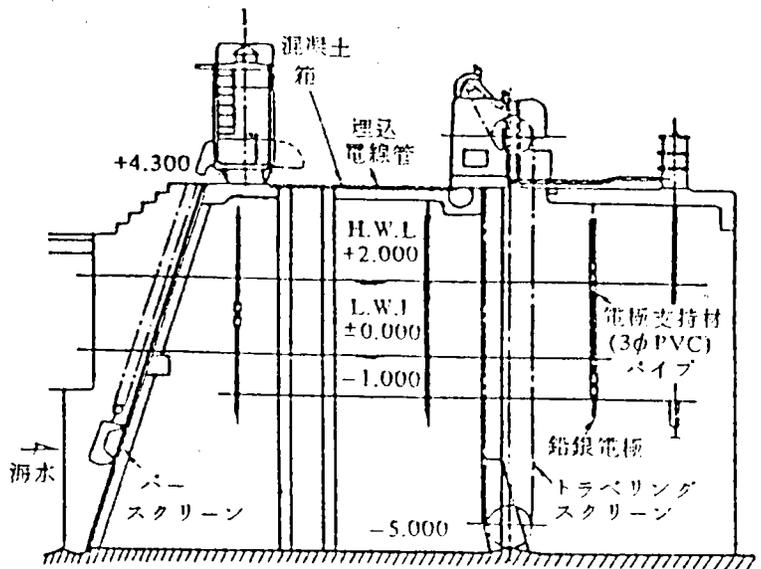


圖 8 外部電源法電極配置例

按裝列如圖 7。

於每一遮網的骨架內側焊接陽極心材，使得易觀察陽極狀態與其取換，又電流分布亦良好，陽極壽命多為 1—2 年。

### (b)外部電源法

於水路兩側固定電極，導線與上部幹線連接，由電流分佈的觀點來看，條式濾網可把電極配置於後側，而軟式濾網即因防蝕電流會被遮網阻擋宜配置在兩側，其電極配置例如圖 8。

### 2.2.3 海水輸送管

海水輸送管應考慮海水的腐蝕作用與流速再加上添加氯的影響，圖 9 是流速與腐蝕關係。腐蝕速度因流速的增大而增加後達到某一定以上的流速即不再增加，加氯多在海水進入口處。

上述海水管的腐蝕環境略不同於一般海水中者，最好接用電氣防蝕與塗裝併用的防蝕對策，若併用塗裝或內襯，所需電流也少，電流分布也好，陽極間隔也大，流動海水中的平均防蝕電流密度因流速、內部塗裝、內襯而不同，其概略如表 6。

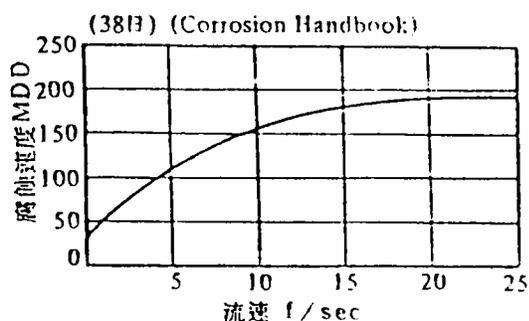


圖 9 於常溫海水下的鋼鐵腐蝕受流速之影響

表 6 流動海水中之平均防蝕電流密度 ( $\text{mA}/\text{ft}^2$ )

流 速 ft/sec	無 塗 裝 管	塗 裝 管
1 ~ 3	5 ~ 15	0.2
3 ~ 7	15 ~ 30	0.5

於海水管電氣防蝕上重要者是陽極間隔，因它會左右防蝕效果，各種口徑的塗覆裝管在海水中 ( $P = 25 \Omega - cm$ ) 完全防蝕所必要的陽極間隔，如表 7。

海水管的電氣防蝕可採用外部電源方式或流電陽極方式，但因流電陽極的施工容易，維持管理亦較容易，故多採用它。

表 7 塗裝管之完全防蝕必要的陽極間隔

內面抵抗		口 徑	25 mm	100 mm	400 mm	1 m 000	2 m 500
$3 \Omega / m^2$	海水	m	164	3.3	6.6	10.4	16.4
		d 倍數	66	33	16.5	10.4	6.6
	淡水	m 數	0.082	0.615	0.33	0.52	0.33
		d 倍數	3.3	1.65	0.83	0.52	0.33
$10 \Omega / m^2$	海水	m	3	6	12	19	30
		d 倍數	120	60	30	19	12
	淡水	m	0.15	0.3	0.6	1	1.5
		d 倍數	6	3	1.5	1	0.6
$1000 \Omega / m^2$	海水	m	30	60	120	190	300
		d 倍數	1200	600	300	190	120
	淡水	m	1.5	3	6	10	15
		d 倍數	60	30	15	10	6

#### 2.2.4 海底管

海底管使用於原油、天然氣、海水、水道水等之輸送，通常都有塗裝但敷設時容易損傷，在損傷處接觸海水而局部腐蝕，短期間穿孔，若塗覆裝後併用電氣防蝕即於損傷處或針孔處生成石灰質沈積膜彌補其缺陷。

實用上防蝕電流密度因塗裝而異約  $1 \sim 5 \text{ mA} / m^2$ 。

### (1)外部電源方式

電極有鉛銀電極與高矽鐵電極，高矽鐵電極用大型 100 — 300 Kg者連接海底電覽沈埋敷設於海底，銀鉛電極按裝在混凝土護岸或固定在水泥樁，使電極常固定在海水中，電極與海底管的間隔越遠其電流分布即越良好，若先端有浮筒時，最好用流電陽極法來防蝕這浮筒，又海底管通常與陸上配管或油槽類連接，故應于陸上連接絕緣接頭才可。

### (2)流電陽極方式

可採用鋅陽極、鋁陽極、鎂陽極，較短管路於配管頂端沈設陽極或吊下以導線連接配管。

鎂陽極有 100 Kg大型者，鋁陽極、鋅陽極多為 20 — 60 Kg，按裝方法為以適當間隔直接焊接於管路或焊接於排流點頭並用鋼線紮住。

圖10.為海底敷設之例

近年來開發了在管線周圍方向按裝鋅陽極或鋁陽極的手鐲方式，這是把陽極做成手鐲狀圓筒配組在海底管周圍的方法。

這方式的陽極壽命設計有 30 — 50 年者，無論多長管線都可適用，又不需維持管理，如圖11。

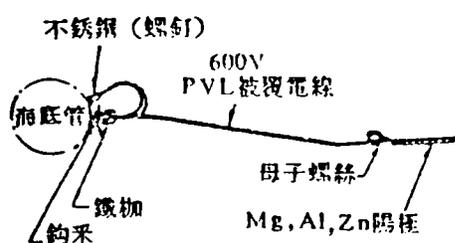


圖 10 海底管防食陽極按裝法之一例

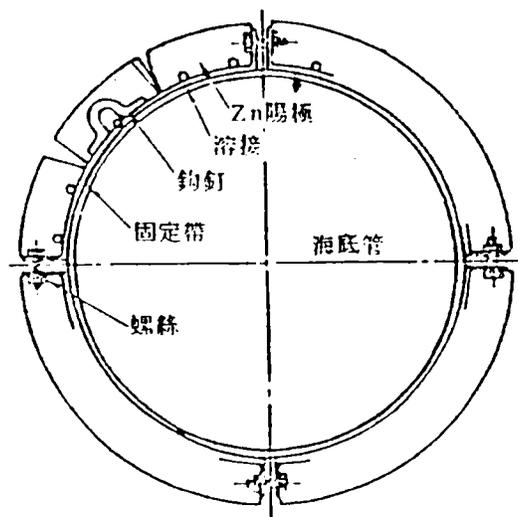


圖 11 (bracelet) 手鐲方式按裝圖

## 2.3 地下埋設管

近年來經濟成長工業發達社會發展，能源的需要量增加，隨之水、油、氣

體等的管路輸送極其重要，對這些以鋼管為主體的管路之防蝕對策是以防患洩漏之發生，確保安全為最大問題。

### (a) 電蝕

電蝕是由鐵路電氣化的電流之流入埋設管再使其流出管外的電解作用，如圖12電軌的漏電入埋設鋼管後再從某處流出的例。

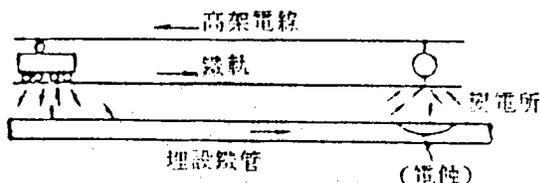


圖 12 迷失電流的電蝕

亦即隨電車運行，形成電車電流經電軌回變電所負極的電流回路，這是電流從埋設管某部分流出，並強制的離子化引起鐵管的孔蝕，只要有電流從鐵管流出即繼續發生電蝕，假定有 1 A 電流即 1 年間約有 10Kg 的腐蝕發生，其流出部位若是局部，則會驚人的很快發生孔蝕。

### (b) 自然腐蝕

自然腐蝕發生起因在金屬表面的局部電池，通氣差電池，異金屬接觸等問題，但因環境之不同由細菌作用者亦有。

最常見的腐蝕是局部電池作用，例如圖13隨腐蝕電流陽極的鐵變成離子溶



圖 13 局部電池作用腐蝕

出，與水中或地下的氫氧離子結合成氫氧化亞鐵  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，再受氧氣作用生成紅銹  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，其進行受到必需水與氧共存的限制。

局部電池大小從微小至巨大有各種形式的在。

### (c) 具體例

(i) 電蝕

電蝕不僅必定發生在電氣化鐵路變電所附近，例如圖14.在鐵軌附近進入埋設管的漏洩電流，從土壤比電阻較低及河川橫斷部附近流出來引起電蝕。

如圖15.電流從管路末端流出而發生電蝕這叫強制現象的電蝕。

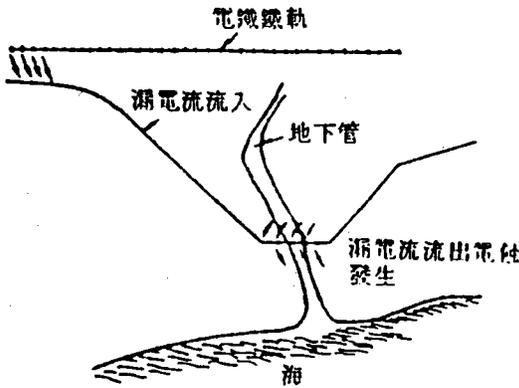


圖 14 強制現象下的電蝕例 (其1)

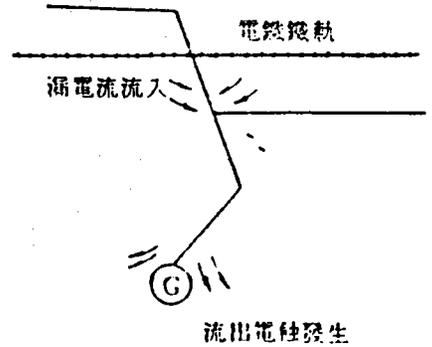
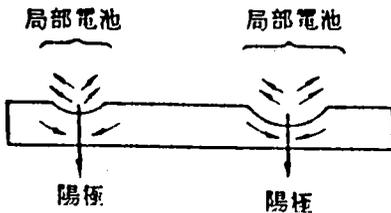


圖 15 強制現象下的電蝕例 (其2)

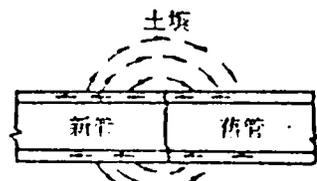
(ii) 自然腐蝕

各種形態如圖 16.~圖22.



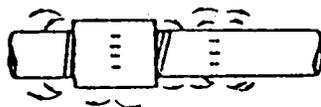
因表面電位差形成局部電池

圖 16 因黑皮部分的剝離發生的異常腐蝕狀況



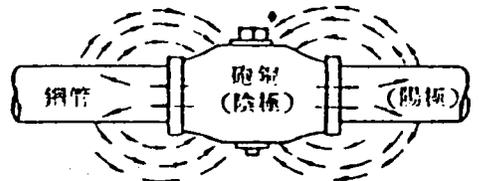
因兩者電位差形成局部電池

圖 17 舊管間插入新管的腐蝕



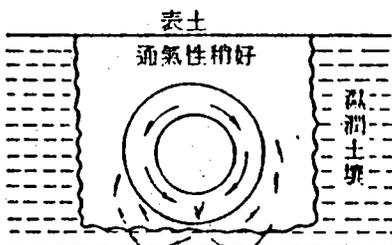
因部分的應力差的電位差形成局部電池

圖 18 露出的螺釘及扳手痕跡的腐蝕



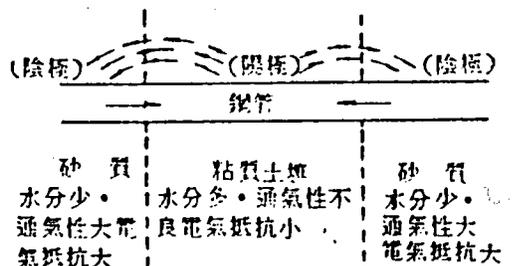
因兩者電位差形成局部電池

圖 19 因異種金屬之局部電池作用的腐蝕



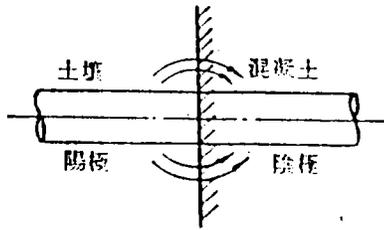
通氣性不同部分形成濃淡氧電池

圖 20 埋設管部位不同之腐蝕



氧濃度差電池的廣大環境差之形成之腐蝕

圖 21 因埋設土之不均一發生者



因氫離子濃度pH之不同產生大電位差  
使接土壤的埋設管腐蝕

圖 22 混凝土貫通部附近之腐蝕

### 2.3.2 調查腐蝕必要的測定法與測定器

#### (a)概要

為的使地下埋設管的電蝕及自然腐蝕的防蝕對策得到有效的措施，對埋設管及其周圍的條件不同環境作預備調查，並對其結果從各種角度給予檢討。

(b)有關鐵路電氣化鐵軌者。

(c)有關埋設管者。

埋設管的必要調查項目與使用測定器如表 9。

### 2.3.3 電氣防蝕的設計與施工

電氣防蝕設計前需充分檢討基礎資料如腐蝕環境調查、腐蝕情形調查、防蝕試驗、管構造檢查，了解把握後才能進入設計。

表 8. 鐵路電氣化鐵軌關係

調 查 項 目	使 用 計 器
鐵 軌 對 地 電 位 差	高感度記錄直接電壓計 水銀或晶體電量計
鐵 軌 電 壓 降 下	高感度記錄直流電壓計高感度記
鐵 軌 電 流	高感度記錄直流電壓計
鐵 軌 漏 電 流	高感度記錄直流電壓計
鐵 軌 漏 電 阻	高感度記錄直流電壓計 1 號地電壓計等。

表 9 地中埋設金屬體關係

調 查 項 目	使 用 計 器
埋 設 體 對 地 電 位	高感度記錄直流電壓計，7號高阻抗地電壓計 各種電量計等
埋 管 體 對 鐵 軌 電 壓	高感高記錄直流電壓計
埋 設 體 之 電 流	高感度記錄直流電壓計，1號地電壓計等
埋 設 體 對 地 漏 電 阻	高感度記錄直流電壓計，絕緣計
塗 裝 之 欠 陷 部	測厚計，針孔檢查器等
其他埋設體與電氣的接觸狀況	高感度記錄直流電壓計

## (a)電氣防蝕法設計的基礎資料分類

## (i) 針對既設管者

- 腐蝕環境調查……土壤電阻率分布、pH、電鐵鐵軌之影響等。
- 腐蝕調查……管對地電位分布與電鐵相關性、與他管路干涉程度，塗膜電阻等。
- 假通電試驗……採用外部電源法，流電陽極法所要防蝕電流之把握，檢查第三構造物電氣的短路。
- 假排流試驗……對電鐵進行排流試驗把握其實際效果。
- 檢討管構造……凡而裝置有否任何接觸處，有否絕緣接手與其他構造物有否電氣接觸。

## (ii) 對新設管者

- 腐蝕環境調查……土壤抵抗率分布、pH、電鐵鐵軌影響等。
- 管塗膜電阻之設定……依採用柏油、煉焦青、塑膠而異。
- 配管設計內容……與他構造物有否絕緣處理，有否絕緣接手採用，管接續方法（溶接或機械法）。

• 配管途上的……塗膜絕緣度，檢查與其他構造物的接觸檢查。

(b) 電氣防蝕法種類

以供給防蝕電流手段，分為流電陽極式、外部電源方式與排流方式。

(i) 流電陽極式

如圖 23 所示。

由於流電陽極的犧牲防止埋設管的腐蝕，一般用鎂陽極。

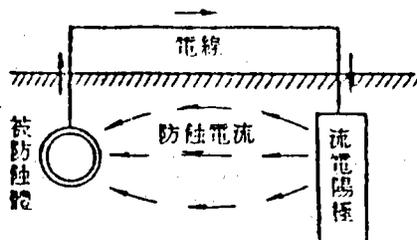


圖 23 流電陽極方式

(ii) 外部電源方式

如圖 24，一般使用矽或矽整流器把低壓交流變為直流，這些電流經高矽鐵、石墨、磁性氧化鐵等不溶性電極放出大地再入埋設管的方式。

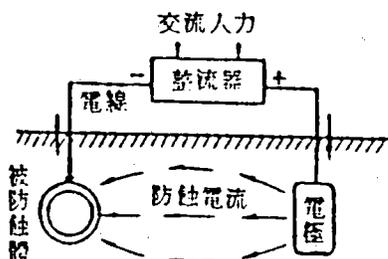


圖 24 外部電源方式

最近的整流器為進一步使防蝕電位安定，節省電力都採用自動控制式。

又電極裝設，為使對管路的防蝕電流能均等分佈，並防止其他埋設物的干涉，裝設用地縮小都採地下 50m — 120 m 於最底部埋設電極的深埋式 (deey ground bed)。

本裝設的概圖如圖 25。

電極深度與地面電位差關係如圖 26。

由此可知電極埋設深度與地表面電位差無關亦不受附近埋設管的干涉。

但電極若故障或消耗修理會發生困難，即只有重新鑽孔埋設新電極，最近亦開發出雖電極故障亦可簡單取換的施工法。

### (iii) 排流方式

如前記第 1.3.3 項 (c)

## 2.4 貯槽外面

### 2.4.1 石油油槽底板

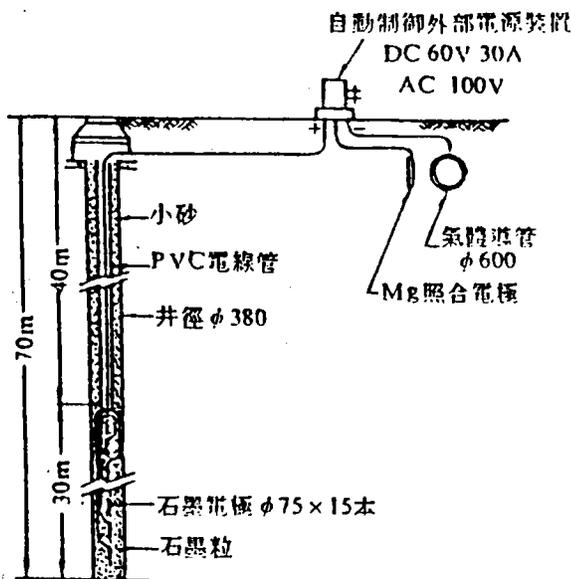


圖 25 深埋設陽極式外部電源裝置略圖

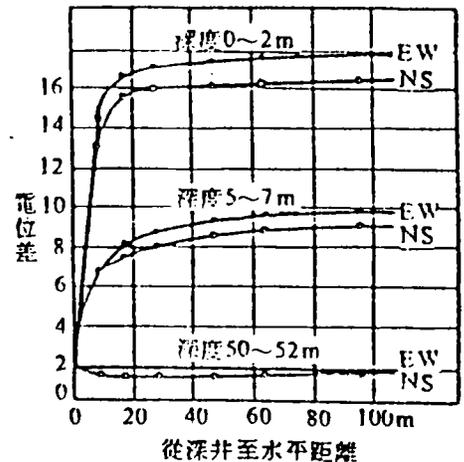


圖 26 地表面電位分布 (電極深度別5A于備通電時)

從來石油油槽底板下面都用精選的河砂、溪砂，並散布油與之混合或柏油砂來敷於底板下面或者塗裝底板來防蝕，但都無法達成理想的防蝕目的，若採用電氣防蝕之積極手段加以管理即可遞減腐蝕速度長期維持油槽機能，其電氣防蝕如下：

電氣防蝕法有流電陽極法與外部電源法

石油油槽底板下面的腐蝕防止措置有政府頒令的「有關危險物規制與其防蝕法」。

流電陽極法的施工沒有法規的限制，但油槽底板下面防蝕使用流電陽極法有適用環境上的限制即應事前做環境調查，建立防蝕效果預期評價之必要，其

特點為可隨油槽設置環境的變化而供給防蝕電流。

另一方面由腐蝕發生部份的研究，了解到雨水浸入之利害關係，一定要事前防止雨水浸入措施。

不過因荷重變動影響底板的變形是難免，無法保持完全封閉，最近開發了Zin - Sheet工法，即應用Zn流電陽極法者，對槽板防蝕效果很大。

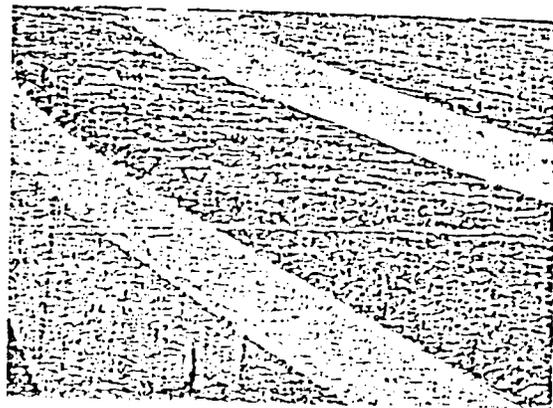
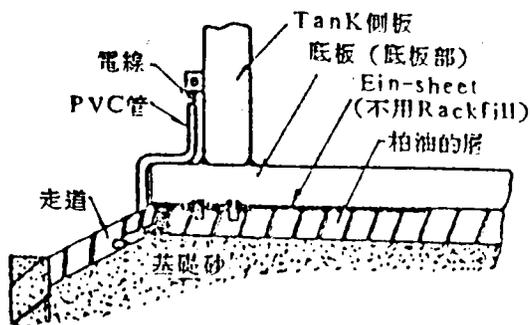


圖 27 Ein-sheet工法概要

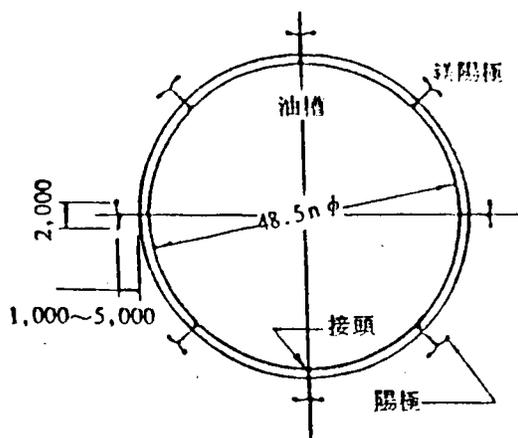
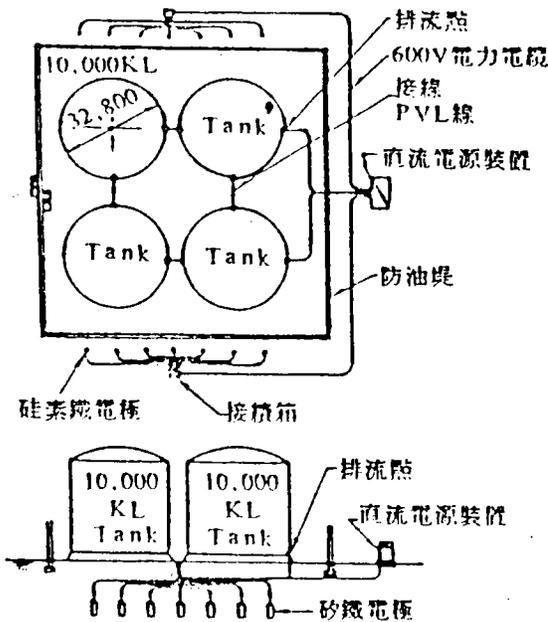


圖 28 流電陽極方式施工例



(注) 陽極常埋設在水面下但若水面在地下3公尺深以下時，陽極上端應達地下3公尺處。

圖 29 外部電源方式實施例

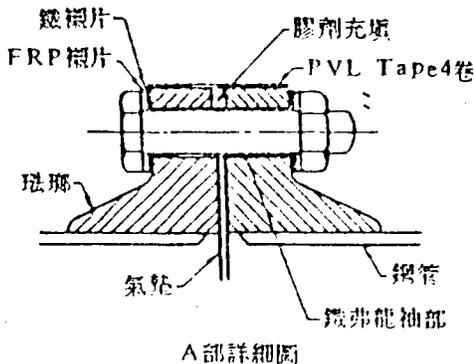
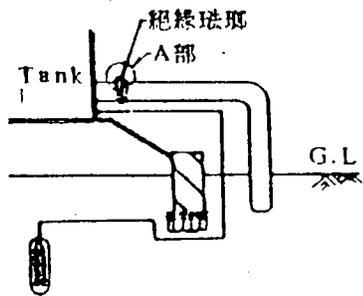


圖 30 配管插入絕緣玻璃之例

## (二)金屬的陽極防蝕處理

### 一前言：

金屬的防蝕保護有很多種，最主要分被覆防蝕與電氣防蝕兩大類，而其中電氣防蝕又可分為陽極防蝕及陰極防蝕，由於其金屬與腐蝕環境之不同各有其適用性。在這裡我們將首先介紹金屬的陽極防蝕保護。

### 二陽極防蝕之基本原理：

關於金屬陽極防蝕的基本原理討論，首先我們必須由金屬電化學特性說起，一般來講金屬的電化學特性在陽極之極化反應中可能有二種不同的特性，其電位與電流對數關係可以劃成如圖 1 及圖 2 兩種：

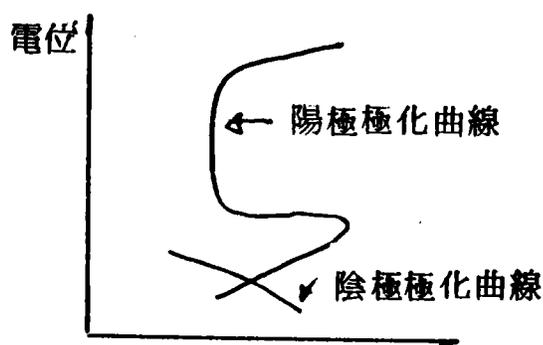


圖 1. 鈍態化金屬—環境關係 電流對數

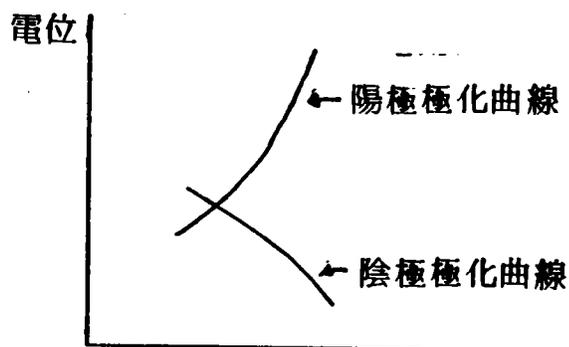


圖 2. 非鈍化態金屬—環境關係 電流對數

在這裡必須要強調的是，任何一種金屬沒有絕對是有鈍化態金屬—環境關係，也不是絕對非鈍化態金屬—環境關係，其相關性完全取決於金屬與環境的配合，也就是說某金屬在某一特定環境下可能形成鈍態，而在另一種環境下就沒有鈍態性了，而只有在有鈍態性可能發生的環境下才能做陽極防蝕保護了。

接著將繼續介紹何謂鈍態性，一般來講對於有鈍態性的金屬—環境關係圖可分為下列幾個區域如圖 3 所示：

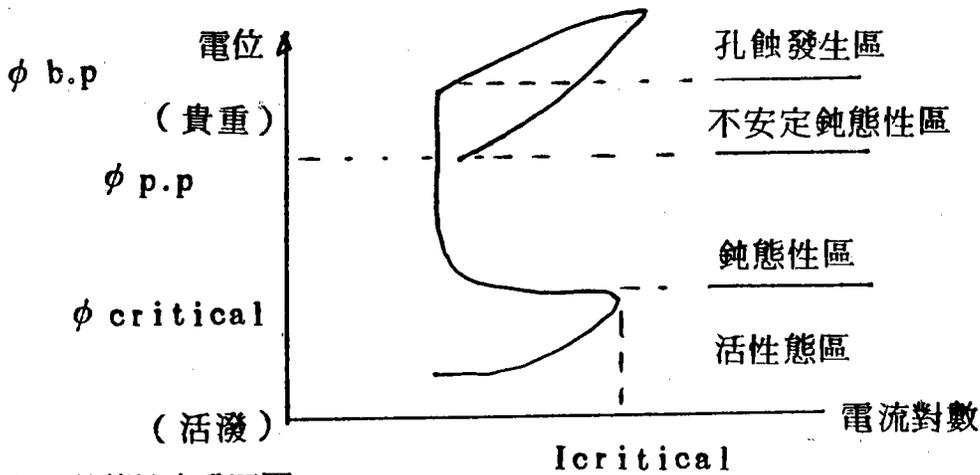
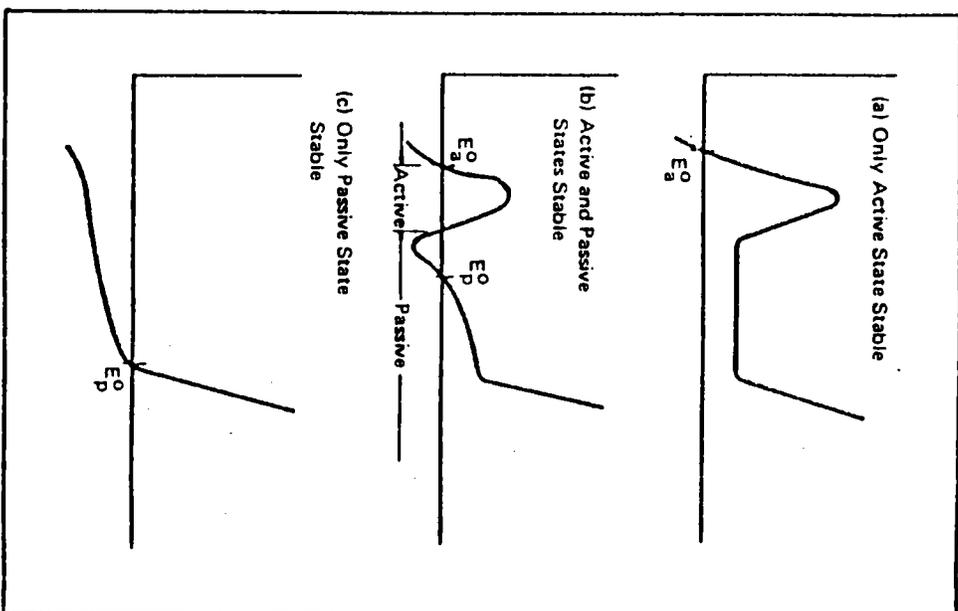
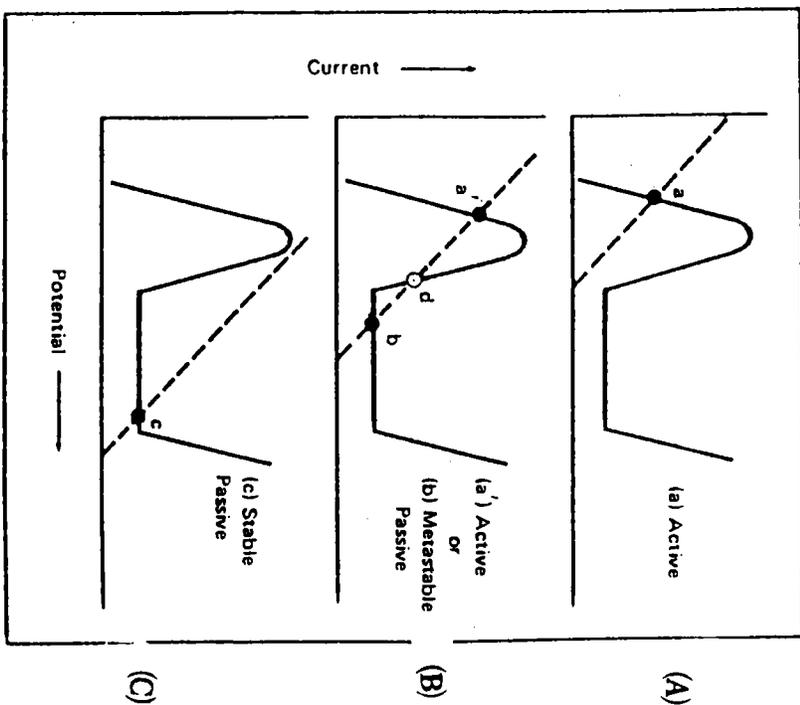


圖3.鈍態性之分區圖

在電位最活潑 (active) 的方向，首先是活性態區，在這個區域內腐蝕反應電流與電位之提高而增加，金屬表面完全沒有保護性，也就是在腐蝕反應前期與腐蝕反應後期並沒有太大的腐蝕速率差異。當電位向貴重方向移動到超過  $\phi_{critical}$  以上後，電流將大量的減少，通常只有  $10^5 \text{ A/cm}^2$  時，這種情形就叫做鈍態，在鈍態區域內，電流值並不會因電位的改變而提高，其發生的理論有幾種包括氧氣在表面吸附而阻止了進一步腐蝕反應或比較常見的是在金屬表面生成的腐蝕生成物阻止了腐蝕反應的侵蝕，通常這一層“膜”稱之為鈍態膜，而在本文將提到的陽極防蝕保護，主要的就是要把金屬的電位控制在這個區域，這樣可以達到降低腐蝕效率的目的。當電位繼續移動到貴重方向的  $\phi_{b.p}$  以上時，電流又將大量的增加，其原因是金屬表面的鈍化膜被腐蝕離子突破了，造成局部的腐蝕形態，在這個區域被稱之為孔蝕發生區域，在金屬表面上將可以發現一點一點的小蝕孔，而不是一般常見的均勻及全面的腐蝕形態。如果經過發生孔蝕的電位後，再將電位向活潑的方向移動，將可發現中  $\phi_{p.p}$  的位置，在  $\phi_{b.p}$  到  $\phi_{p.p}$  之間的電位中，如果已經發生孔蝕的位置，將可以繼續成長，而沒有孔蝕的位置將繼續保持鈍態，這個區域稱之為不安定鈍態區域。

因此由以上的討論，我們知道在利用金屬與環境之關係，可以有下列之關係，如圖 4 a . b . c。在 CASE1 中由 4 a 圖陽極及陰極極化曲線交在活性區域內就沒有防蝕效果，而在 Case2 中，由 4 b 圖陽極及陰極分別交在鈍態區與活性區兩個地方，其電流將在兩個位置上互相變動，因此也達不到真正的陽極防蝕效果。只有在 CASE 3，這種電位控制之下才能真正達到陽極防蝕的



理論圖形

圖 4 各種不同的鈍態狀態

實際實驗的圖形

效果。

三 影響陽極防蝕設定的環境因素

在前面討論的金屬腐蝕鈍態性質的基本特性圖形，通常會受環境的各種因素而有所改變，其變動也常因金屬本身的合金成份，熱處理狀態以及環境而有所差異，但是一般來講對於環境的因素例如、溫度、流速以及其他相關離子濃度的關係大致可以表示為如圖 5 所示。

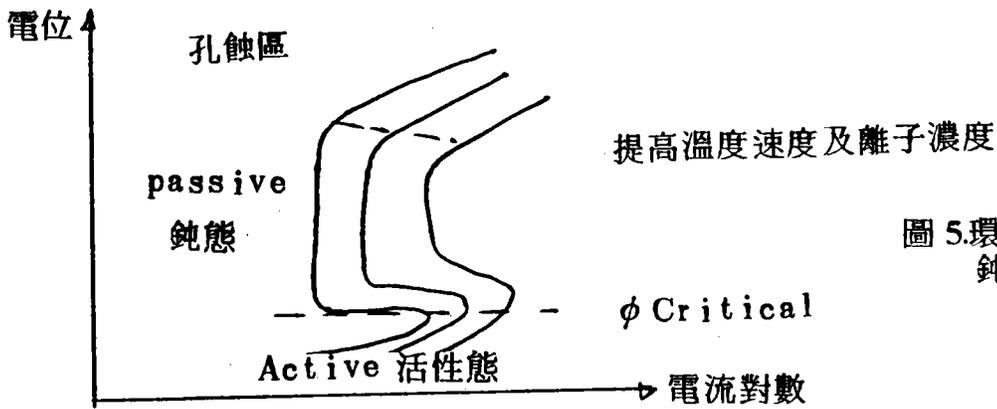


圖 5. 環境因素對陽極鈍態特性的影響

例如圖 6 為鎳合金在不同濃度的  $H_2SO_4$  中的陽極極化曲線變動情形，在  $H_2SO_4$  濃度較高的條件下，鎳合金有較低的鈍態電流，也有較寬的鈍態區域可以提供更有效的陽極防蝕保護區域。另外在圖 7 為在不同溫度下鈍態區域變化的一個例子，在 99.8% 純鐵中很高溫下（大於  $50^\circ C$  以上）沒有鈍態形成

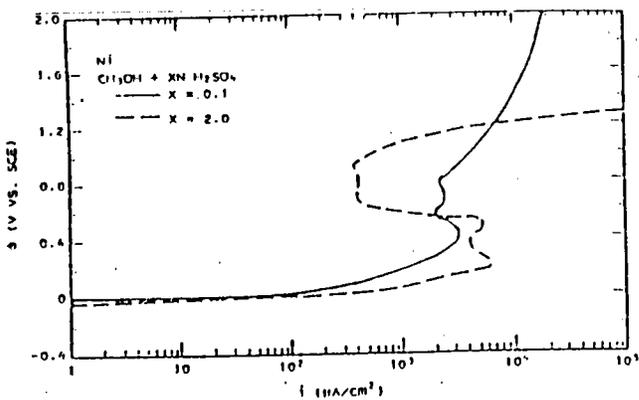


圖 6. 鎳在不同濃度  $H_2SO_4 + CH_3OH$  之鈍態性

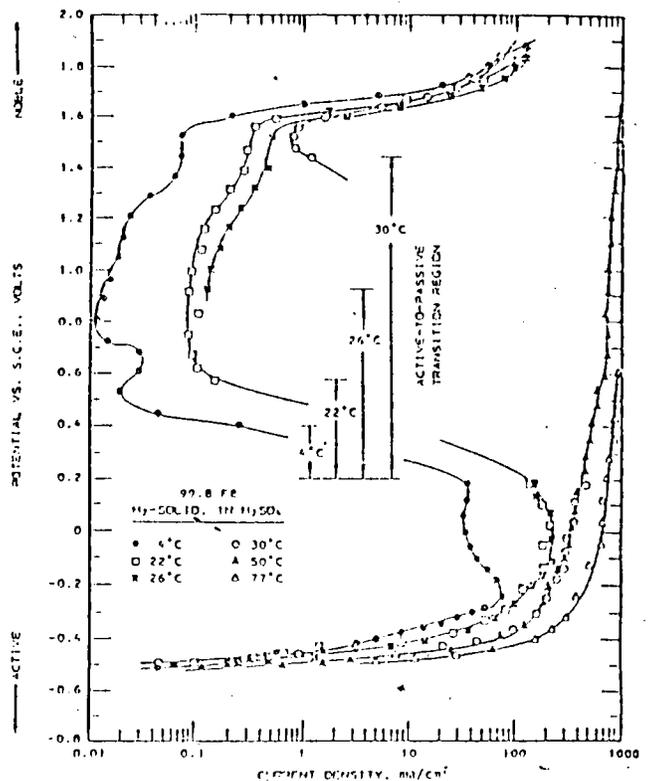


圖 7. 鈍鐵在不同溫度  $H_2SO_4$  之鈍態性

，而溫度愈低則可以發現愈穩定的鈍態反應，同時由活性態轉變成鈍態的間距也隨溫度降低而擴大，提供較好的陽極防蝕可利用區域，圖 8 的 INCONEL X-750 之溫度效果與圖 7 之討論相近。

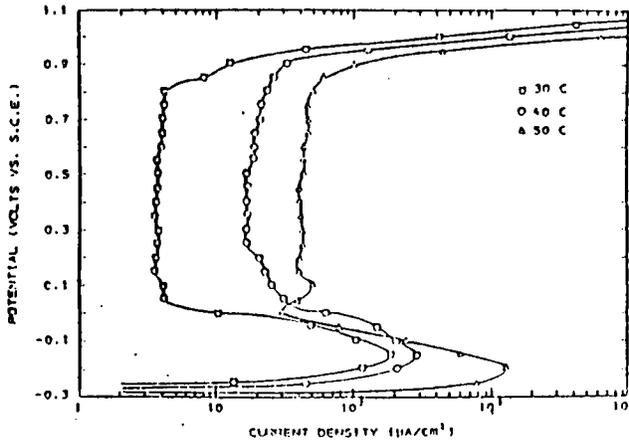


圖 8. INCONEL X-750 在不同溫度  $H_2SO_4$  之鈍態性

影響陽極防蝕設定的材料因素

圖 9 為經整理後，各種鋼鐵中的添加元素對於鋼鐵在  $H_2SO_4$  中產生鈍態性質改變的影響，由圖中我們可以發現 Cr, Mo, V, Ti, Ni, Cu 等元素可以有效的降低達到鈍態的電流量，而 Cr, Ni, Si, Ti, W 等元素可以使鈍態電流大大降低而減少腐蝕損失及使鈍態膜更為穩定。Cr, Mo, Si, V, W, Ni 等元素可以將鈍態區的範圍加大使鈍態膜被破壞產生孔蝕的可能性大大的減少，這些元素的性質却可以做為選擇不銹鋼，或高合金鋼的參考。

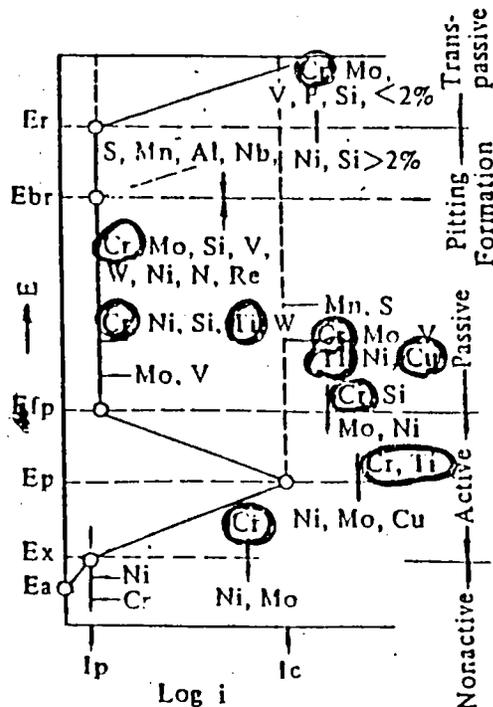


圖 9. 鋼中各種合金元素對其在  $H_2SO_4$  中鈍態性之影響

再由圖10.鈦合金中經過熱處理後有單一相及雙相 ( two - phase ) 之 Ti - Cr - Ta 合金之陽極極化曲線可以發現相變化 ( phase Transformation ) 在金屬的陽極防蝕 ( 鈍態性 ) 特性也有相當程度的影響。

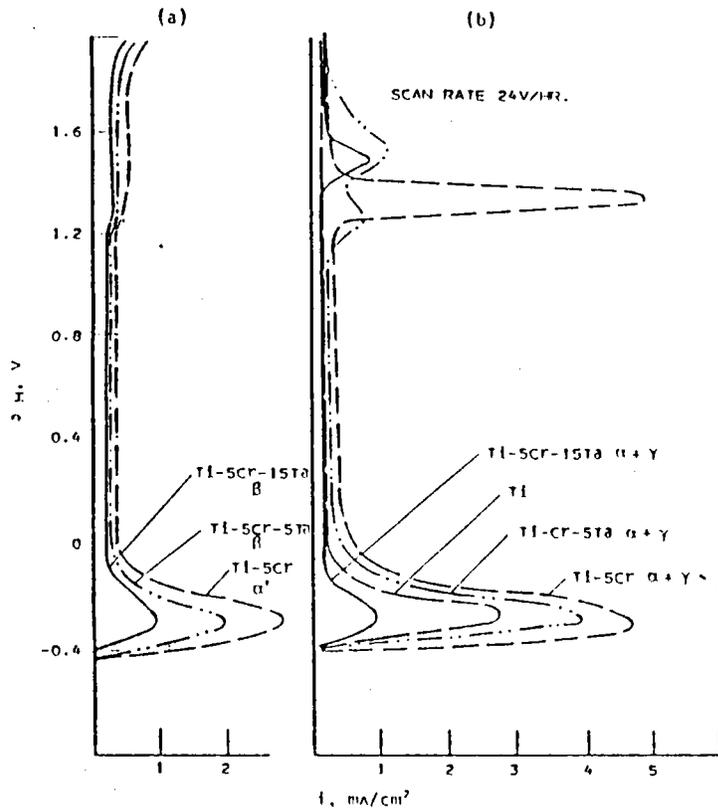


圖10.鈦中所含不同相對鈍態性質的影響  
(A)單相(B)雙相  
Ti/Cr/Ta 合金

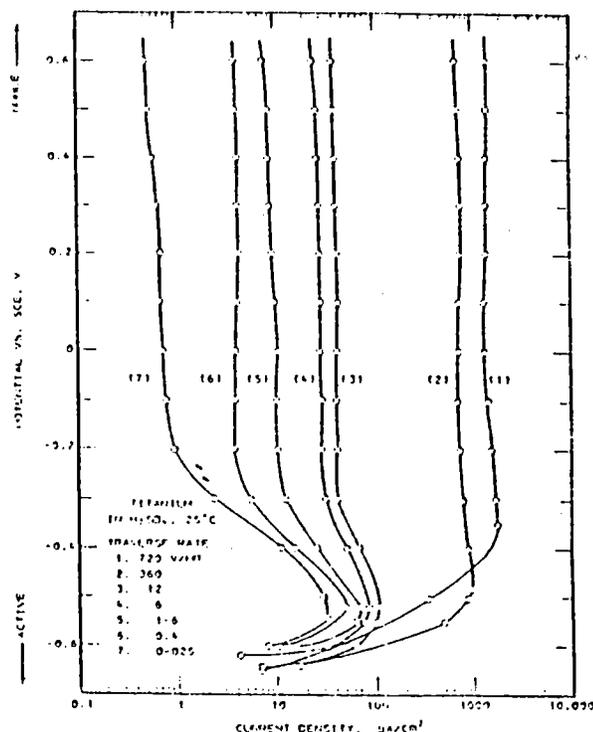
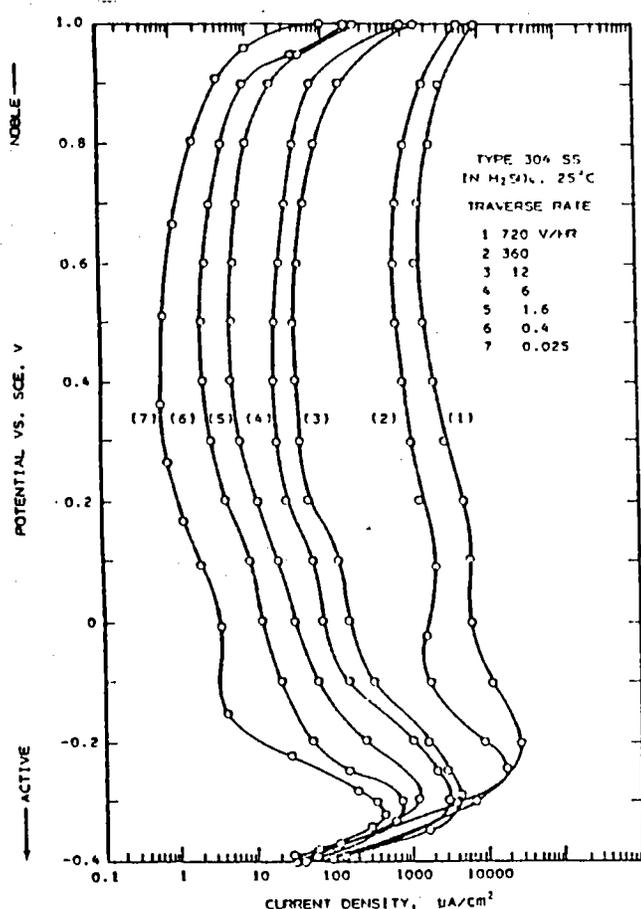
在一般來說可以利用金屬內添加元素達到下列的幾個目的來達到方便陽極防蝕的目的：

- Ⓐ 大量降低由活性態達到鈍態的電流量。
- Ⓑ 將鈍態區的  $\phi$  critical 電位向活潑方向移動。
- Ⓒ 鈍態電流降低，以維持鈍態膜的溶解—再生成的平衡。
- Ⓓ 使腐蝕電位更低。
- Ⓔ 提高鈍態區發生孔蝕的電位。
- Ⓕ 儘量減少孔蝕到不安定鈍態的區域。

#### 三. 時間效應

在實施陽極防蝕處理之先，都必須要由實驗室中試驗取得此種金屬在某一定環境下的鈍態特性，而這種鈍態特性大都由恒電位儀 ( potentiostat ) 來作，其方法又稱為動電位法 ( potentiodynamic )，而動電位法中又分為

階梯式動電位法 ( Step ) 及掃描式動電位法 ( sweep ) 。在兩種方法中所得到的數據，鈍態區的分布都會受動電位法電位改變速率之影響，如圖11.及圖12. 即為 304 不銹鋼及鈦合金在  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  ,  $25^\circ\text{C}$  時掃描所得的鈍態性質特性曲線。一般來講動電位掃描的速率 (  $\text{V} / \text{sec}$  ) 愈快時由於鈍態膜的成長速率跟不上電位的改變，因此在這種非穩定狀態下所取得的鈍態曲線會向右邊移動，這樣會影響到鈍態區域的判斷以及鈍態電流值，如果這樣的話可能使控制電流 ( Applied Current ) 將金屬強迫到孔蝕區或活性區域而失去陽極防蝕的效果了。



←圖11. 304 不銹鋼在  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  ,  $25^\circ\text{C}$  之鈍態特性  
圖12. 鈦在  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  ,  $25^\circ\text{C}$  之鈍態特性

## 六 陽極防蝕處理設備

在不銹鋼、碳鋼、鈦合金、高鎳合金等常用之金屬大都是利用作成鈍態膜以達到陽極防蝕的效果。在本文中，主要將利用最常見硫酸中在討論其陽極防蝕處理的相關配合問題。

### (a) 防蝕裝置

圖13為一般做陽極防蝕最簡單的防蝕裝置，其中將包括電源控制器 (Controller)，直流電源 (D.C. power Supply) 參考電極 (Reference electrode)，陰極 (Cathode) 等設備。

在本文中將逐項說明：

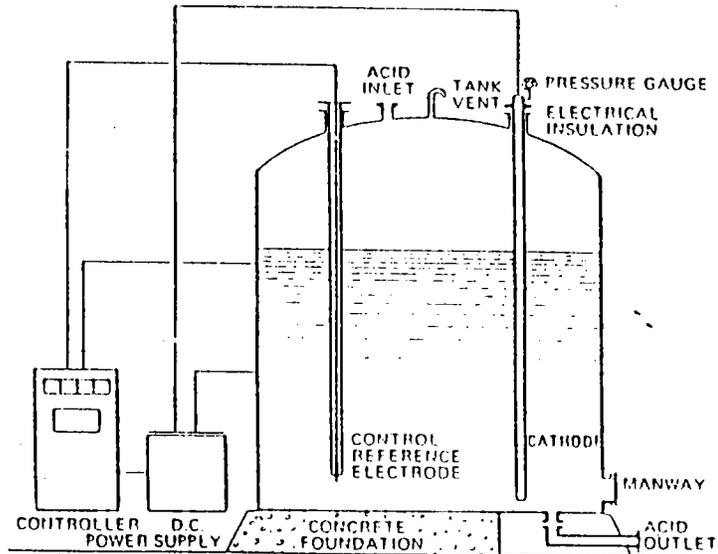


圖13陽極防蝕之裝置一例，Tank 為被保護物

#### (b)陰極裝置

陽極防蝕用的陰極材料通常會因使用環境之不同而有不同的選擇，如表 1 之比較，包括了高矽鑄鐵，Hastalloy 鋁合金等等。其基本形狀如圖14所示，其最主要的要求是在陰極表面的氫氣過電壓 (Hydrogen Overvoltage) 不能太大，以免造成極化現象，很快就到達極限電流 (Limiting Current)，減少有效的電流效率。

表 一

Cathode Metal	Environment
Platinum-clad brass	Sulfuric acid, miscellaneous concentrations
Chromium-nickel steel	Sulfuric acid
Silicon-cast iron	Sulfuric acid
Steel pipe	Kraft pulping liquor
Steel cable	Kraft pulping liquor
FK18N10T	Nitrogen fertilizer solution, ammonium hydroxide
Hastelloy C	Sulfuric acid fertilizer solution
"Air" electrode	Sulfuric acid
Molybdenum	
Copper	
AISI 304	Sulfuric acid
Nickel plated	Electroless nickel plating bath

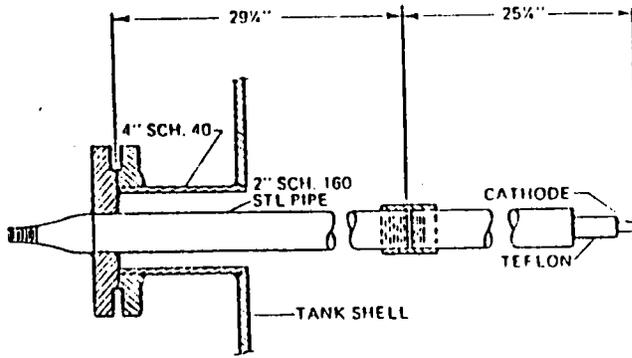


圖 14. 基本的陰極裝置形狀

(c) 參考電極

陽極防蝕的參考電極選擇也如同陰極選擇一樣因環境的不同而有所差異，其比較如表 2 所示，而基本形狀也如圖 15. 所示。其主要的要求亦是必須減低氫氣過電壓以免量測不準。

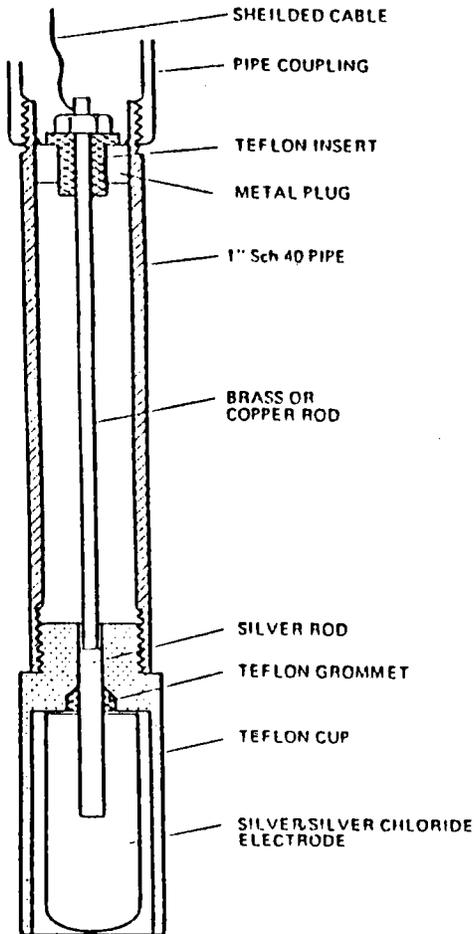


圖 15. 參考電極的基本形狀

表 二

Electrodes	Systems and electrolytes
Calomel	Sulfuric acid, miscellaneous concentrations Kraft digester
Ag/AgCl	Sulfuric acid, fresh or spent Urea-ammonium nitrate Sulfonation plant
Hg/HgSO <sub>4</sub>	Sulfuric acid Hydroxylamine sulfate Design, data
Pt/PtO	Sulfuric acid
Au/AuO	Alcohol solution
Mn/MnO <sub>2</sub>	Kraft digester Green or black liquors
Platinum	Sulfuric acid
Bismuth	Ammonia solution
AISI 316	Nitrogen fertilizer solution
Nickel	Nitrogen fertilizer solution Nickel plating solution
Silicon	Nitrogen fertilizer solution

(d) 電源控制及供應裝置：

圖15.為一般常見的陽極防蝕實施後時間與極化電流變化的相關係圖，因此在選擇電源及電源控制器時首先必須先考慮到其開始外加電流時一段時間內的變化程度，並且能夠滿足將來正常使用的電流值。其基本控制線路如圖17.所示，適當的選擇電源控制器將可以有效的大量節省成本。

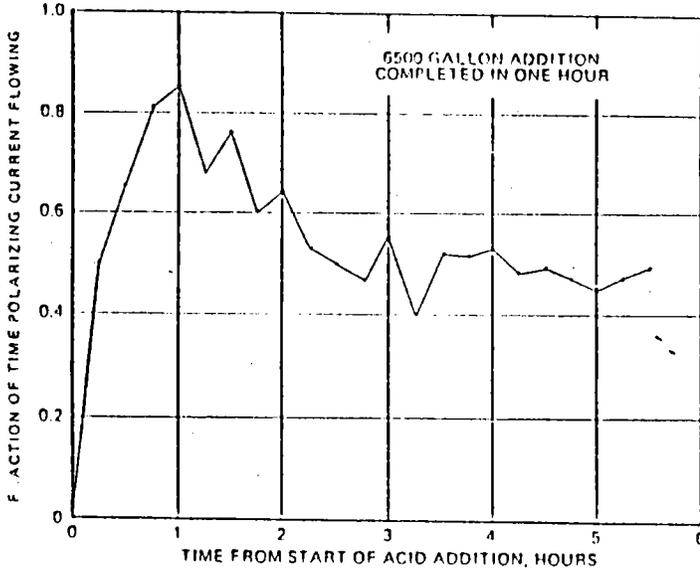


圖16陽極防蝕實施後時間與極化電流變化關係圖

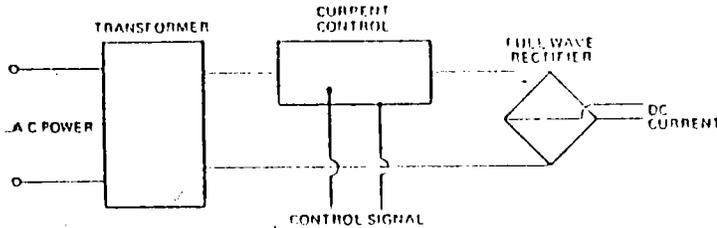


圖17.基本電源控制線路

七 陽極防蝕之優劣點比較

陽極防蝕與陰極防蝕兩種電氣防蝕優劣點之比較可以簡單列如表3。。

表3：

- 優點：1. 陰極防蝕之陽極會逐漸消耗，而陽極防蝕之陰極裝置不會消耗。
- 2. 陰極防蝕之外加電流量很大，但陽極防蝕只需很少的電流來控制在鈍態電流上。
- 3. 陰極防蝕有可能發生氫脆化問題，陽極防蝕則無。

- 缺點：1.陽極防蝕只適用在某些具有鈍態性的金屬—環境系統中，而陰極防蝕則在絕大部份系統都可以實施。
- 2.陽極防蝕在系統外在條件如溫度、濃度改變時可能跑到活性區或孔蝕區，則可能加速腐蝕陰極防蝕頂多防蝕效率降低而已。

### (三)電腦輔助陰極防蝕／陽極防蝕設計

#### 摘要：

在結構物之陰極防蝕及陽極防蝕設計中，在過去的防蝕需要設計，大抵都僅是利用平均控制電流密度的方法乘上被保護物的表面積，再將得到的陽極或陰極重量分配到各個小面積中，但是由電化學反應的基本考慮中電流效率及使用年限並不如此單純，這些性質主要受陽極與陰極之面積比，電化學反應中的極化阻抗以及系統流動中的 IR降等因素的影響，因此電極在逐漸消耗中面積率的改變以及電極對保護電流密度在被保護物表面上的重新分配都隨著使用時間作改變。本文即針對這個設計上的觀念，利用腐蝕反應中的電化學性質作電腦模式來預測出在各種不同的使用條件下，使防蝕的效率確定與使用年限之逐步關係。

#### 一前言：

對於鋼鐵結構物的嚴重腐蝕問題，一般來講可以利用防蝕膠帶或陰極防蝕的方法來達到防蝕的目的，陰極防蝕的實施通常是比較有效的方法並且施工方面也比較簡單。

陰極防蝕一般分為兩種，一種為強迫電流法 ( impressed current )，另一種犧牲陽極法。有時候由於防蝕中由於電源的取得較為困難，同時由於其系統之導電度變化很小，因此原則上大都是利用犧牲陽極式的陰極防蝕方法。

利用犧牲陽極式的陰極防蝕法一般考慮的因素有(A)犧牲陽極的電流效率

( current efficiency )，(B)陰極被保護物之電流密度及電位之分佈，(C)現場測試以及試片安排，分析工作。本文將針對犧牲陽極系統之電流特性，利用有限元素 ( finite element ) 電腦模式，來模擬並測試 ( Monitoring ) 實驗室之電位、電流密度分布作一個整體性的說明。

### 三陰極防蝕利用有限元素法研究之源由：

在腐蝕之電化學反應過程中，乃至於在陰極防蝕或陽極防蝕作用的過程中，電化學反應的極化現象 ( polarization behaviors ) 以及歐姆電阻效應 ( IR drop )，混合電位分布理論 ( Mixed Potential Theory ) 是主要影響反應速率以及電位，電流密度分布的重要參數。除此以外在整個反應過程中之陽極體之表面積與陰極體之表面積比，電解質的濃度 ( 在本報告中為海水 )、含氧量、電解質的比導電度 ( spec conductivity ) 以及各電極在電化學反應過程中之極化電阻之變異 ( polarization resistance ) 也是重要考慮的因素，因此過去之利用面積乘以保護電流密度之簡單設計方法，無法再適用於不同的環境、溫度附著物以及不同的系統污染程度，因之利用有限元素法來計算一個完整的陰極與陽極關係以及陰極面之電位、電流密度的分佈，藉著電腦之前進發展，成為更精確，更有效的控制方法。

有限元素的設計方法肇始於 1967 的 Weber et.al，其利用一維如何坐標來計算電位以及電流分布情形，Mccafferty 進而利用簡單的二維幾何形狀以及固定的材質性質 ( const. material properties ) 與界限條件 ( boundary condition ) 來解電流在系統中傳遞的 Laplace 方程式。但是這些假設在固定材質性質的先決條件下在實際使用中並不能有效的符合實際使用之變異性，尤其是電化學反應中的電位—電流密度之關係為非線性型的 ( non-linear )

進一步 Frye(5)及 Kasper 引進利用 electricity 以及 electromagnetic field 以及熱傳 ( heat transfer ) 之有限元素法模式 ( NASTRA )，將其模式利用到電化學問題的解決。

在利用 finite element Method 來研究電化學反應中電位及電流密度分佈中 Brauer, Decarlo, Forrest 以及 John Fu (傳, 美西區公司), Biciidri 利用在研究線性 (liner) 以非線性分佈上之極化現象變異。Doig 及 Flewitt 則利用有限元素之研究用在二種電極藕合後 (galvanic coupling) 之二維坐標電位分佈。但在其電極的條件是為線性的, Strommer 以及 Rad land 再度引用有限差異 (finite difference) 來研究海洋鋼構物之陰極防蝕問題, 但這時的界限條件的設計是固定型式的, 陽極電位都不變動, 這些條件僅適用於強迫電流式的陰極防蝕 (因此陽極可以源源不斷的供應電流)。

為提高有限元素在陰極防蝕及陽極防蝕工程中的更大適用性, 本文中將以陽極以及陰極之非線性特性極化曲線以及可變異的界限條件來適應陰極防蝕及陽極防蝕等工程設計上。

### ≡理論細節

#### (A)電腦模式設計

對於本研究而言, 電腦模式之設計必預先了解下列幾個主要特性。

##### 1.電化學反應的 Laplace eq 的特性

將陽極當作電流源 (source), 陰極當作電流流向部位 (sink), 在穩定狀態下, 在設計陰極防蝕的電化學反應中, 除了在陰極或陽極表面的電氣雙重層 (double layer) 以外, 其反應電位並不隨時間而變動, 因此可以由

$$Q_c = -\sigma A \left( \frac{d\phi}{dx} \right) \sigma t$$

引申到

$$\nabla^2 \phi = 0$$

的 Laplace eq 的電化學反應特性。

### 2. 電化學之極化特性

一般電化學反應其電位及電流密度的關係為半對數關係，由 Tafel Slope 的關係。

$$\text{Anode : } B_a = - \Delta \phi / \Delta \log i$$

$$\text{Cathode : } B_c = - \Delta \phi / \Delta \log i$$

如果以 Linear 關係來看

$$R_i = \Delta \phi / \Delta i \quad | \quad \Delta \phi \rightarrow \Delta \phi_i$$

其中  $R_i$ ，稱之為在  $\phi_i$  的材料極化阻抗，這個數據對電化學反應中之電位電流分佈極為重要。

### 3. 電化學反應的等價電路

圖 2 所示為電化學反應中的等價電路，主要影響電流流動狀況的有  $R_i$ 、 $R_c$  以及 IR drop (受環境的溫度濃度，污染程度的影響)。

4. 利用建立完成的電腦模式進一步修正傳統的設計缺失以及現場警告系統的建立。其各方面研究的相關性可以由圖 1 中所示說明。

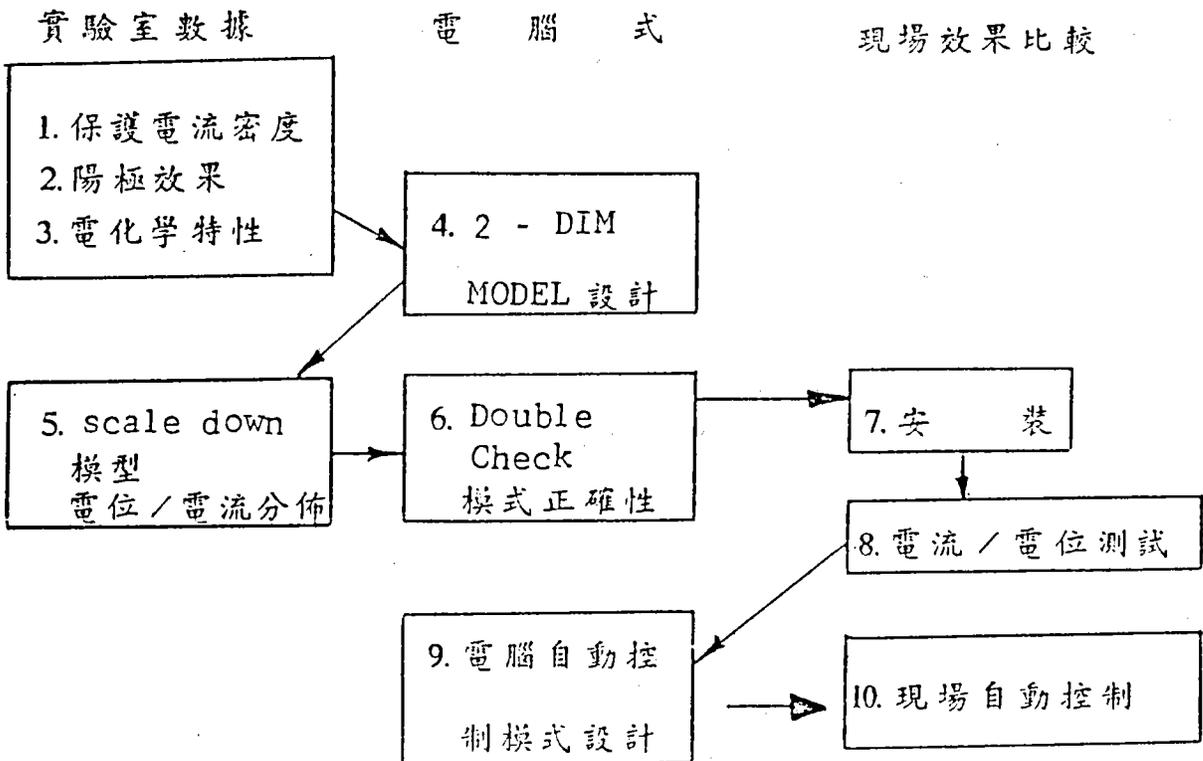


圖 1

### 5. Finite Elements Design :

本報告介紹二個不同的陰極防蝕系統必須利用 *finite element* 的計算。

①管件對板材之伽凡尼電流電位分佈。

②外加強迫電流由陽極流出到板材的電位、電流分佈，分別表示於圖 3 及圖 4。由這兩個圖中可以發現，在絕大部份的陰極防蝕系統都適合用 3-Dim Axisymmetric 的 *finite element* 分析方法。

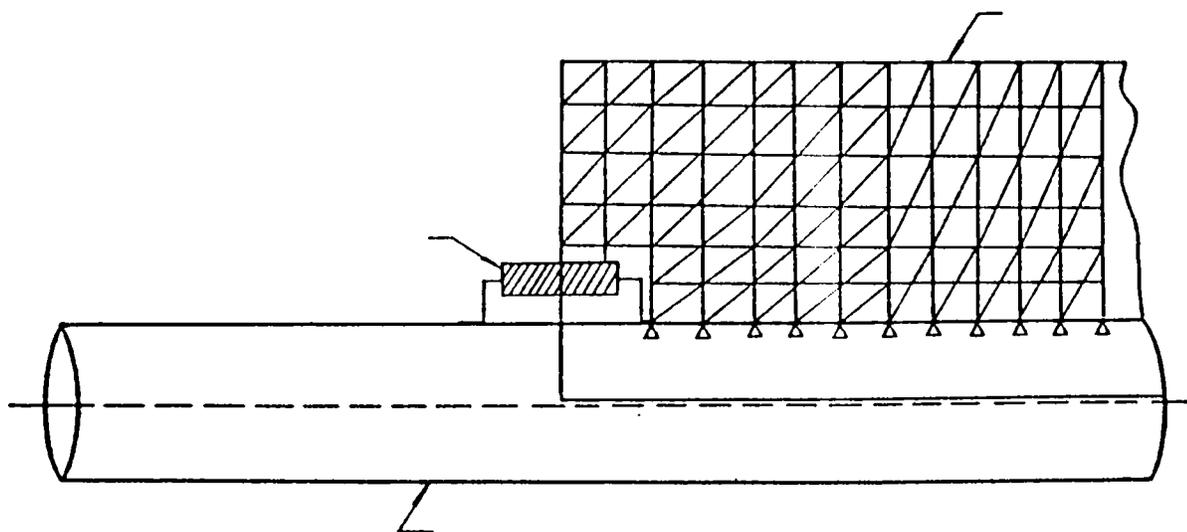


圖 3 A

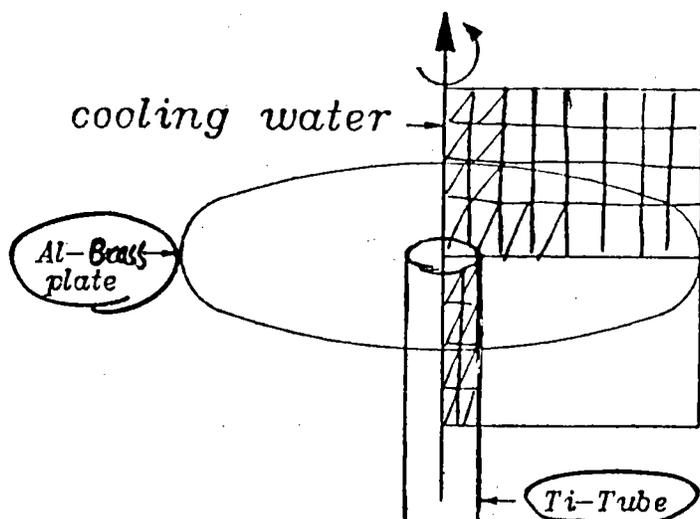


圖 3 B

**3-DIM AXIS-SYSTEM.**

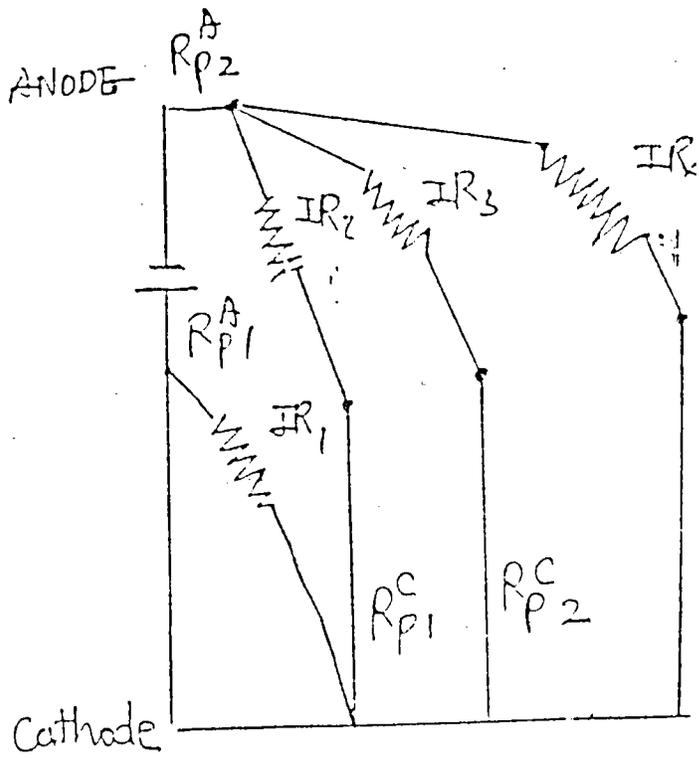


圖 2

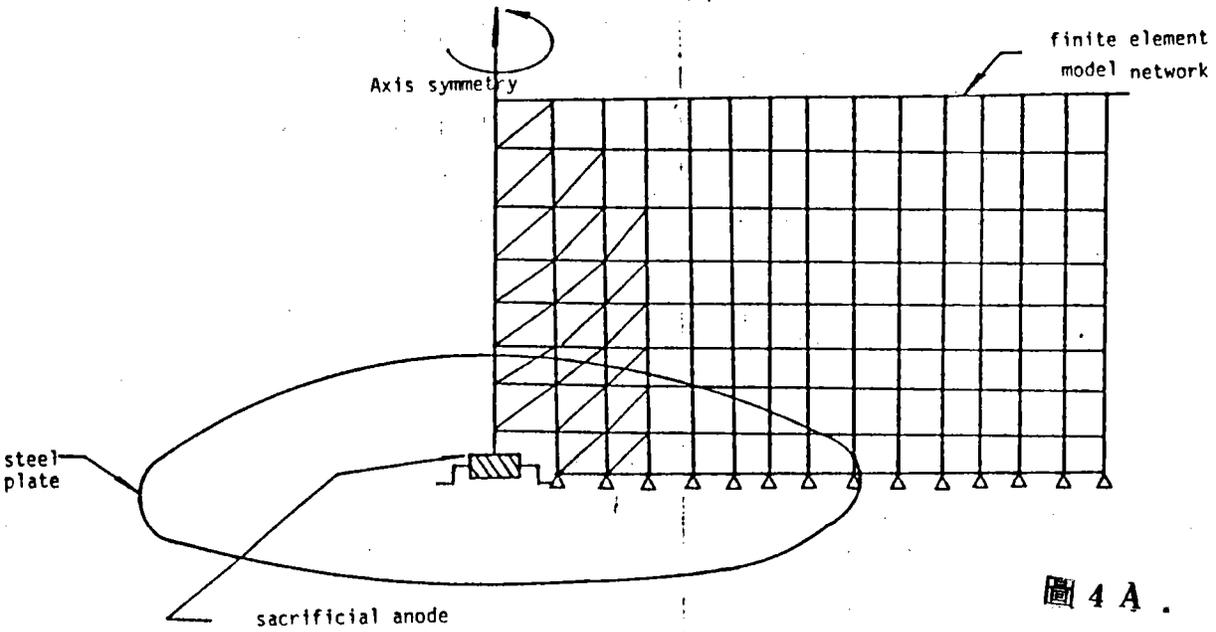
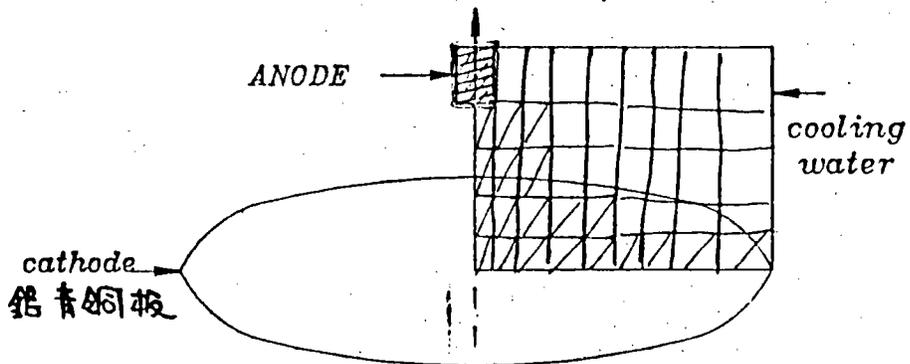


圖 4 A .

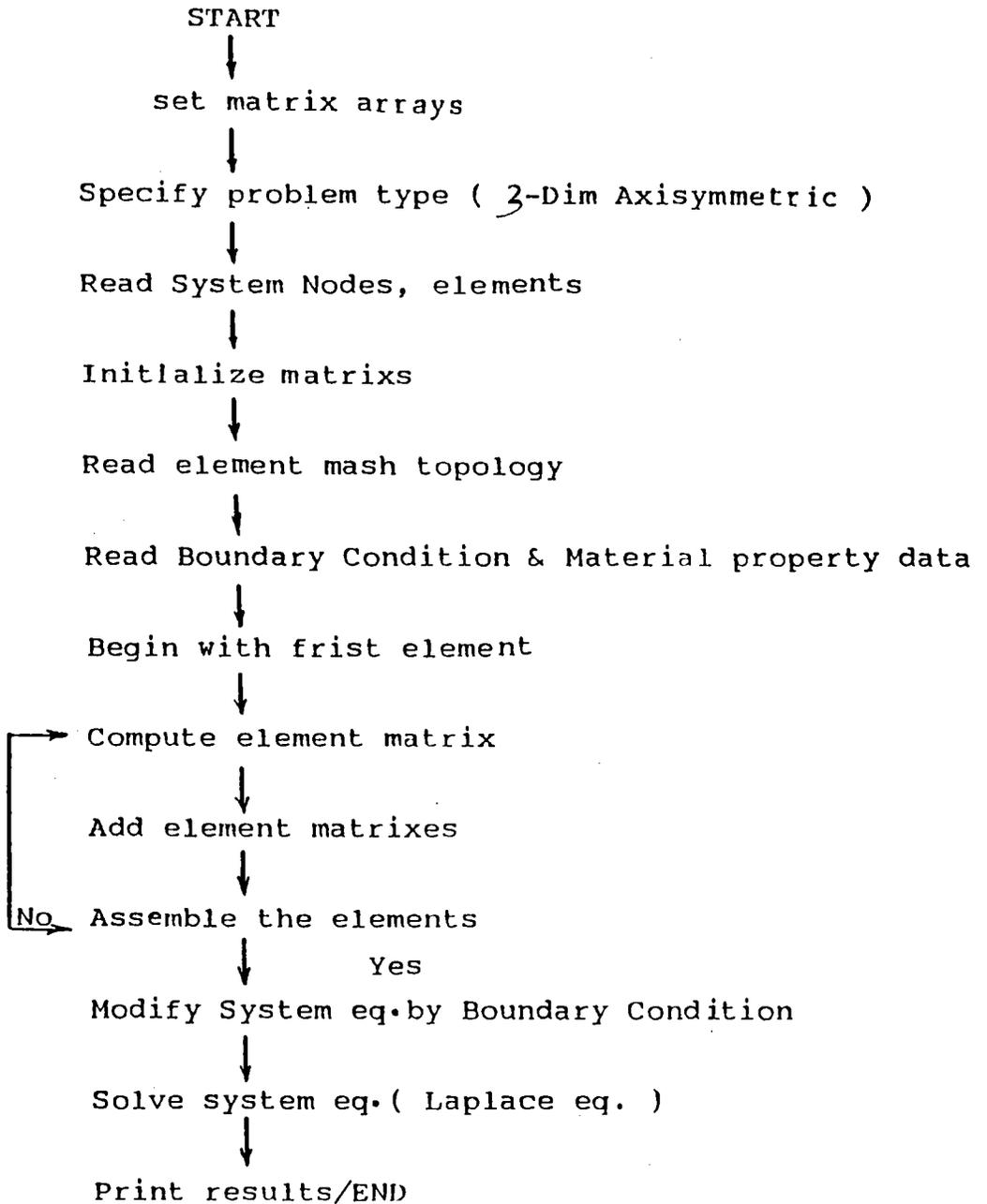


3-DIM AXIS-SYMMTRY SYSTEM

圖 4 B

## 4. 電腦流程：

根據以上的討論，利用數學方法求電位、電流密度分佈的關係可以由下列之電腦流程來解釋。



## (b) 模型測試

## Scale down test 設計

doable check 用之模型測試 (Scale down Test) 可如圖 5 及圖 6、圖 7 所示，由板材及管材共同組成，其中將分別安裝試驗電極，並儘量減少試片對流動系統擾流的影響。

## (c) 標準電腦數據

電腦計算的標準形式如圖 8 及表 1.a.b.c，其各個 node 的電位包括水中以及金屬板表面的都可以得到，然後再由極化特性由電位 MAPPING 到電流密度，由電流密度經過適度的加乘效果 (Super position) 就可以預測其陰極防蝕系統中的電位及電流密度是否適合須求。

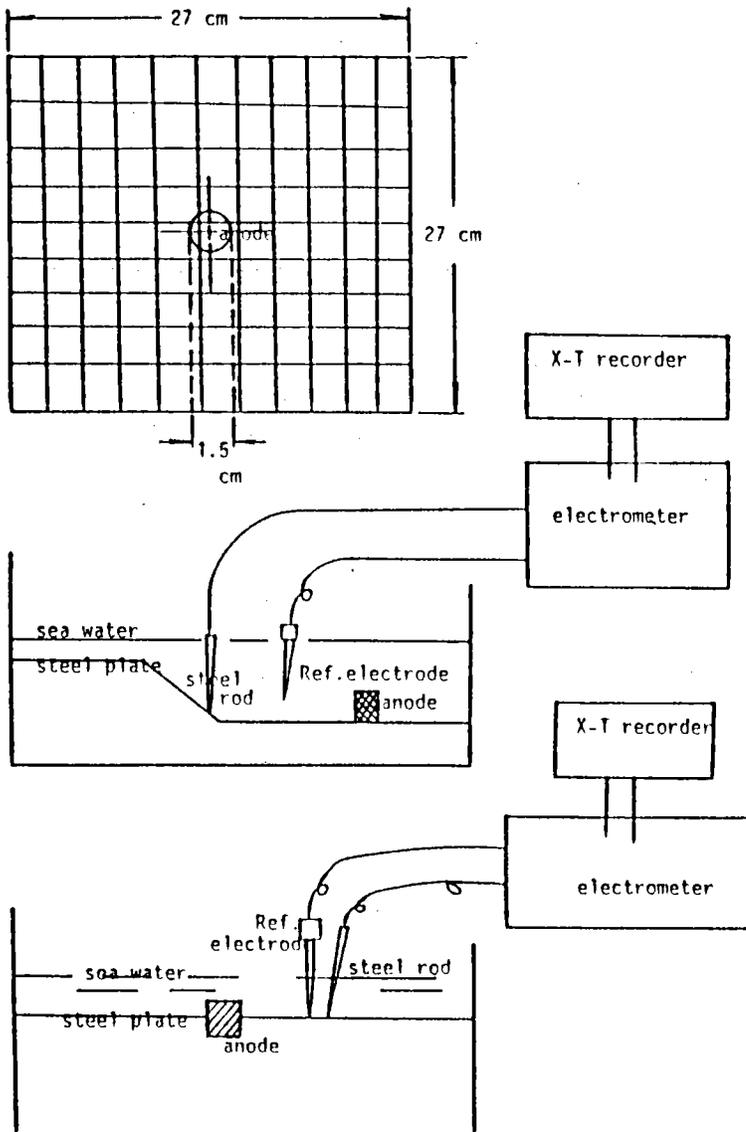


圖 5

# Materials Research Laboratories

Industrial Technology Research Institute  
Taiwan, Republic of China

工業技術研究院 工業材料研究所

5 / 39

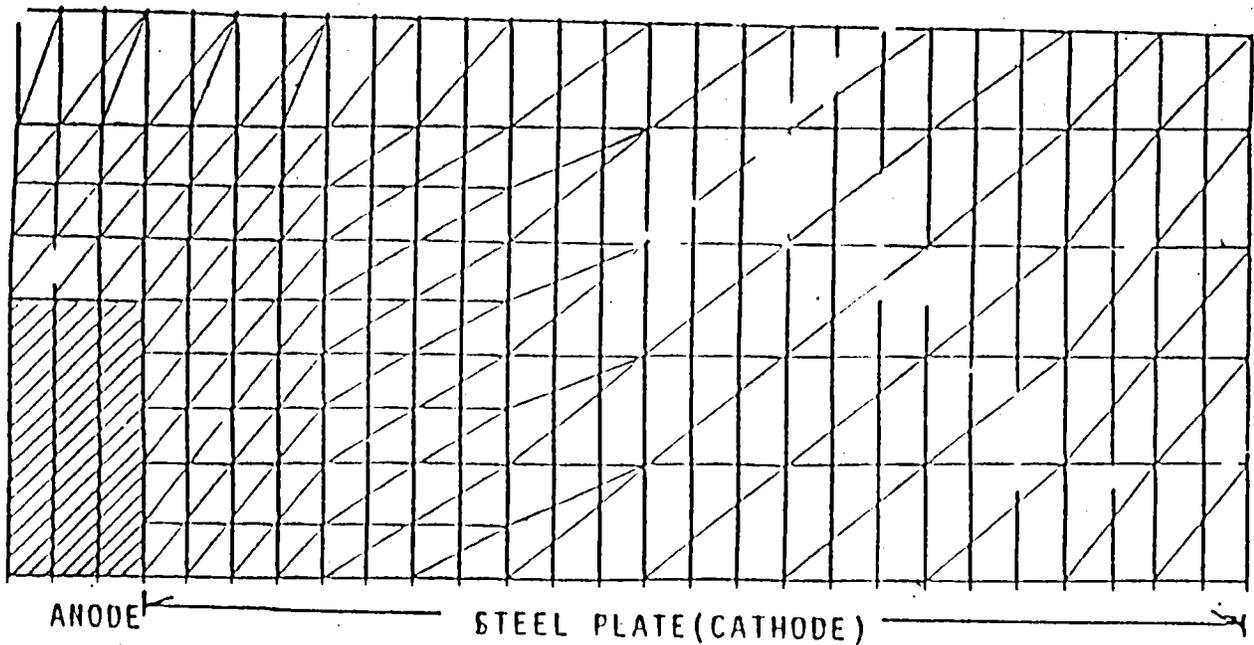


Fig.8. The element arrangement of finite element model.

HEADQUARTERS  
195 Chung-hsing Rd., Sec. 4, Chungli, Hsinchu 311  
Tel. (030)956708  
Telex 34684 MHL

FAOHSIUNG EXPERIMENTAL STATION  
1021 Zao-nan Highway, Nantau, Keelung 011  
Tel. (07)3513121

TAIPEI OFFICE  
1 Jan-ai Road, Sec. 2, BF, Taipei 1  
Tel: (02) 3721537  
Telex 11041 ITRI

# Materials Research Laboratories

Industrial Technology Research Institute

Taiwan, Republic of China



工業技術研究院 工業材料研究所

POTENTIAL DISTRIBUTION OF SPECIMEN NO. XXXX (MV/S.C.E.):

ROZ= 2.50 #27 AOZ= 200.00 BOZ= 200.00 YEAR OF BEING USED=

$R = 69.5 \text{ cm}^2$  plate

$DIA = 6 \text{ cm}$

$H = 5 \text{ cm}$

1	-0.8805E+03	2	-0.8804E+03	3	-0.8797E+03	4	-0.8654E+03	5	-0.1088E+04
6	-0.8805E+03	7	-0.8804E+03	8	-0.8797E+03	9	-0.8654E+03	10	-0.1088E+04
11	-0.8805E+03	12	-0.8797E+03	13	-0.8654E+03	14	-0.1088E+04	15	-0.8805E+03
16	-0.8805E+03	17	-0.8797E+03	18	-0.8654E+03	19	-0.1088E+04	20	-0.1088E+04
21	-0.1088E+04	22	-0.1088E+04	23	-0.1088E+04	24	-0.1088E+04	25	-0.8805E+03
26	-0.8797E+03	27	-0.8653E+03	28	-0.9009E+03	29	-0.9343E+03	30	-0.9665E+03
31	-0.9890E+03	32	-0.9880E+03	33	-0.9550E+03	34	-0.8805E+03	35	-0.8805E+03
36	-0.8797E+03	37	-0.8698E+03	38	-0.9025E+03	39	-0.9338E+03	40	-0.9615E+03
41	-0.9848E+03	42	-0.9714E+03	43	-0.9345E+03	44	-0.8805E+03	45	-0.8797E+03
46	-0.8727E+03	47	-0.9036E+03	48	-0.9335E+03	49	-0.9595E+03	50	-0.9820E+03
51	-0.9602E+03	52	-0.9205E+03	53	-0.8805E+03	54	-0.8805E+03	55	-0.8797E+03
56	-0.8748E+03	57	-0.9044E+03	58	-0.9332E+03	59	-0.9581E+03	60	-0.9800E+03
61	-0.9523E+03	62	-0.9103E+03	63	-0.8805E+03	64	-0.8805E+03	65	-0.8798E+03
66	-0.8775E+03	67	-0.9054E+03	68	-0.9329E+03	69	-0.9562E+03	70	-0.9775E+03
71	-0.9418E+03	72	-0.8971E+03	73	-0.9805E+03	74	-0.8805E+03	75	-0.8793E+03
76	-0.8791E+03	77	-0.9061E+03	78	-0.9327E+03	79	-0.9550E+03	80	-0.9760E+03
81	-0.9351E+03	82	-0.8894E+03	83	-0.8805E+03	84	-0.8805E+03	85	-0.8801E+03
86	-0.9328E+03	87	-0.9748E+03	88	-0.9811E+03	89	-0.8805E+03	90	-0.8805E+03
91	-0.8806E+03	92	-0.9327E+03	93	-0.9734E+03	94	-0.8761E+03	95	-0.8805E+03
96	-0.8805E+03	97	-0.8809E+03	98	-0.9326E+03	99	-0.9725E+03	100	-0.8724E+03
101	-0.8805E+03	102	-0.8805E+03	103	-0.8811E+03	104	-0.9326E+03	105	-0.9720E+03
106	-0.8694E+03	107	-0.8805E+03	108	-0.8805E+03	109	-0.8811E+03	110	-0.9326E+03
111	-0.9719E+03	112	-0.8678E+03	113	-0.8805E+03	114	-0.8805E+03	115	-0.8812E+03
116	-0.9326E+03	117	-0.9716E+03	118	-0.8671E+03				

Table.1. typical data sheet of service prediction of sacrificial anode cathodic protection system. (data A. The potential distribution of every node)

# Materials Research Laboratories

Industrial Technology Research Institute

Taiwan, Republic of China

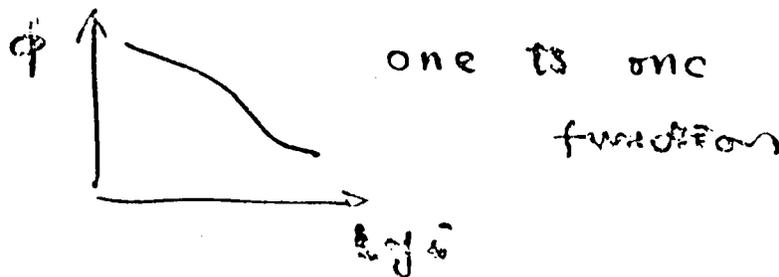
工業技術研究院 工業材料研究所

5 / 41



1	90.6229	2	90.6159	3	90.2445	4	83.3796	5	326.0000
6	90.6232	7	90.6159	8	90.2454	9	83.3781	10	326.0000
11	90.6162	12	90.2475	13	83.3748	14	326.0000	15	90.6231
16	90.6164	17	90.2508	18	83.3695	19	326.0000	20	326.0000
21	326.0000	22	326.0000	23	326.0000	24	326.0000	25	90.6172
26	90.2558	27	83.3617	28	100.6522	29	124.0217	30	150.8952
31	177.8737	32	176.8236	33	140.5445	34	90.6239	35	90.6172
36	90.2622	37	85.4808	38	101.7751	39	123.6676	40	147.6312
41	173.2514	42	158.5079	43	124.1335	44	90.6179	45	90.2687
46	86.6889	47	102.5345	48	123.4323	49	145.4489	50	170.1781
51	146.2559	52	114.3352	53	90.6239	54	90.6192	55	90.2751
56	87.8878	57	103.0766	58	123.2650	59	143.8880	60	162.0030
61	137.4918	62	107.2177	63	90.6271	64	90.6201	65	90.2655
66	89.1790	67	103.7910	68	123.0491	69	141.8340	70	165.2195
71	129.2449	72	98.6295	73	90.6235	74	90.6220	75	90.2955
77	104.2500	78	122.9169	79	140.5226	80	163.5658		
81	124.5568	82	94.4268	83	90.6240	84	90.6238	85	90.4425
86	122.9849	87	162.2990	88	90.9305	89	90.6241	90	90.6263
91	90.6959	92	122.8981	93	160.6885	94	88.5321	95	90.6236
96	90.6279	97	90.8440	98	122.8471	99	159.7404	100	86.7440
101	90.6238	102	90.6289	103	90.9238	104	122.8186	105	159.2261
106	85.3346	107	90.6242	108	90.6292	109	90.9495	110	122.8102
111	159.0597	112	84.5323	113	90.6246	114	90.6292	115	90.9573
116	122.8074	117	159.0094	118	94.1854				

Data B. The current density distribution of every node.



# Materials Research Laboratories

Industrial Technology Research Institute  
Taiwan, Republic of China

工業技術研究院 工業材料研究所



DIAMETER OF ANODE (CM) = 6.00

HIGH OF ANODE E (CM) = 5.00

$\dot{S}L = 0.871$  year

TOTAL CURRENT ON STEEL PLATE (AMP) = 0.127434E+00

CURRENT DENSITY OF AL-ANODE (MA/CM<sup>2</sup>) = 0.104009E+01

WEIGHT DISSOLUTED PER YEAR (KG/YEAR) = 0.446528E+00

SERVICE LIFE (YEAR) = 0.870654E+00 ←

WEIGHT OF AL-ANODE (KG) = 0.388772E+00

WEIGHT IS NEEDED (KG) = 0.893057E+01

VOLUME OF AL-ANODE (CM<sup>3</sup>) = 0.324748E+04

AREA OF ANODE (CM<sup>2</sup>) = 0.122522E+03

AREA OF CATHODE (CM<sup>2</sup>) = 0.143139E+05

AREA RATIO = 0.116827E+03

AVERAGE CURRENT DENSITY OF CATHODE (MA/CM<sup>2</sup>) = 0.890283E+02

Data.C. The service data of anode and cathode.

#### 四 結論

1. 以目前的工作來看，利用電腦模式來預測陰極防蝕或陽極防蝕的設計及結果應屬可行。
2. 利用傳統方法設計的陰極防蝕或陽極防蝕系統仍有待測量其實際操作之數據，以做為修正電腦模式之參考。

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

## 腐蝕偵測系統

主講人：鍾自強

行政院國科會  
贊助

台灣省交通處  
香港技術研究所主辦

中華民國七十五年六月十六日至二十日

## 腐蝕偵測系統

主講人：鍾自強

### 1.0 前言

當運作或生產系統的環境因需要或意外產生變化時，系統中材料的腐蝕速率及形態將隨之改變。如果此種改變過於急劇又未能及時偵測出，就有可能導致設備嚴重的損害及生產線的停頓。使用腐蝕偵測系統於石油化學、冶金或發電工業已被證實可以省下龐大維護費用的 25 %。在美國杜邦公司因腐蝕偵測系統的成功使用不僅每年可以省下數百萬元的維護費，也使得員工在工廠裏的意外傷亡率大量減低，甚至較員工在家中的傷亡率更低。

雖然可以經由解決腐蝕問題來節省大筆經費，但是在大部份的工廠裏，腐蝕工程比起其它技術效益顯得遜色些。主要是腐蝕工程並不能在增加生產量上顯示其效益（雖然減少腐蝕損失與增加生產具有同等的經濟效益），

而且大多數的主管不確切了解腐蝕所造成的損失及所能採取的防蝕對策。再則，部份的原因是因為在大多數的系統中不容易迅速正確的測知腐蝕狀態來輔助控制程序。

本主題的重點在於介紹腐蝕偵測系統，以期讀者能更進一步了解其功能。這些功能對於提供防蝕對策之監視評估防蝕效果將大有裨益。

## 2.0 腐蝕偵測系統的功能

腐蝕偵測的概念是由實驗室及現場試驗（詳見附錄之規範）發展而出

• 發展腐蝕偵測系統的目的在於希望其能提供下列四項功能：

- (1) 診斷現場操作設備的狀態，以便能提供更好的程序與維護。
- (2) 得到操作變數與腐蝕狀態的關係，以便能診斷腐蝕問題及藉由防蝕控制來得到更有效率的操作。
- (3) 量測系統的使用年限，由此可以推算系統的維修費用及折舊率等。
- (4) 當發現腐蝕速率急劇上昇，腐蝕偵測系統可做為初期預警系統防止意外產生。

## 3.0 腐蝕監測系統類別

腐蝕監測一般是利用非破壞的方法，其中包括利用物理的量測及化學的分析等方法來了解金屬表面在環境中的種種特性，而後由這些特性來決定系統中材料的腐蝕速率及形態。詳見表一。這些非破壞性的方法所得的數據，工程師需要對該種方種有相當了解，才能從檢查報告中分析得到有

表一

## INSTRUMENTATION FOR CORROSION MONITORING

Method	Measures or Detects	Notes	Use
Linear polarization (polarization resistance)	Corrosion rate is measured by the electrochemical polarization resistance method with two or three electrode probes.	Suitable for most engineering alloys providing process fluid is of suitable conductivity. Portable instruments at modest cost to more expensive automatic units available from Magna Instruments and Petrolite.	Frequent
Electrical resistance	Integrated metal loss is measured by the resistance change of a corroding metal element. Corrosion rates can be calculated.	Suitable for measurements in liquid or vapor phase on most engineering metals and alloys. Probes as well as portable and more expensive multichannel units available from Rohrback.	Frequent
Potential monitoring	Potential change of monitored metal or alloy (Preferably plant) with respect to a reference electrode.	Measure directly state of corrosion of plant, e.g., active, passive, pitting, stress corrosion cracking via use of a voltmeter and reference electrode.	Moderate
Corrosion coupon testing	Average corrosion rate over a known exposure period by weight loss or weight gain.	Most suitable when corrosion is a steady rate. Indicated corrosion type. Moderately cheap method with corrosion coupons and spools readily made.	Frequent
Analytical	Concentration of the corroded metal ions or concentration of inhibitor.	Can identify specific corroding equipment. Wide range of analytical tools available. Specific ion electrodes readily used.	Moderate
Analytical	pH of process stream	Commonly used in effluents. Standard equipment available through robust pH responsive electrodes such as antimony, platinum, tungsten can be preferable to glass electrodes. Solid Ag/AgCl is useful reference electrode.	Frequent
Analytical	Oxygen concentration in process stream.	Useful where oxygen control against corrosion using oxygen scavengers such as bisulfite or dithionite is necessary. Electrochemical measurement.	Moderate
Radiography	Flaws and cracks by penetration of radiation and detection on film.	Very useful for detecting flaws in welds. Requires specialized knowledge and careful handling.	Frequent
Ultrasonics	Thickness of metal and presence of cracks, pits, etc. by changes in response to ultrasonic waves.	Widely used for metal thickness and crack detection. Instrumentation is moderately expensive but simple jobs contracted out at fairly low cost.	Frequent
Eddy current testing	Uses a magnetic probe to scan surface.	Detects surface defects such as pits and cracks with basic instrumentation of only moderate cost.	Frequent
Infrared imaging (thermography)	Spot surface temperatures or surface temperature pattern as indicator of physical state of object.	Used most effectively on refractory and insulation furnace tube inspection. Requires specialized skills and instrumentation is costly.	Infrequent
Acoustic emission	(a) Leaks, collapse of cavitation, bubbles vibration level in equipment. (b) Cracks: by detection of the sound emitted during their propagation.	A new technique capable of detecting leaks, cavitation, corrosion fatigue pitting and stress corrosion cracking in vessels and lines.	Infrequent
Zero resistance ammeter	Galvanic current between dissimilar metal electrodes in suitable electrolyte.	Indicate polarity and direction of bi-metallic corrosion. Useful as dewpoint detector of atmospheric corrosion or leak detection behind linings.	Infrequent
Hydrogen sensing	Hydrogen probe used to measure hydrogen gas liberated by corrosion.	Used in mild steel corrosion involving sulfide, cyanide and other poisons likely to cause hydrogen embrittlement.	Frequent in petrochemical industry
Sentinel holes	Indicates when corrosion allowance has been consumed.	Useful in preventing catastrophic failure due to erosion at pipe bends, etc. Leaking hole indicates corrosion allowance has been consumed.	Infrequent

價值的結果。

爲了易於了解可將表一上所列的方法歸兩大類，一爲綫上偵測，當系統在運轉時即可取得數據，這類方法常受制於儀器的所能容忍壓力、溫度及其外觀的形狀等，因此必須使用離綫偵測補其不足。

### 3.1 綫上腐蝕偵測系統

綫上腐蝕偵測系統可分爲下列數種：

- 腐蝕試片測試法 ( Corrosion Coupon Testing )
- 電阻探頭法 ( Electiral resistance probes, ER )
- 綫性極化電阻探頭法 ( Linear Polarization Resistance probes LPR )
- 交流阻抗測試法 ( AC Impedance Monitoring )
- 測氫測試探頭 ( Hgdrogen test probe )
- 超音波檢查 ( Ultrasonic test probe )
- 放射性檢驗 ( Radiography )
- 酸鹼度測量
- 紅外線熱像攝影 ( Infrad Thermographic )

在25年前，腐蝕研究都是以測量試片重量改變爲主。雖然腐蝕試片測試法 ( Corrosion coupon testing ) 至今還被廣泛用於現場的腐蝕偵測；其優點爲經濟簡單，並可檢視特別的腐蝕形態 ( 例如孔蝕 )，但是由於所需測試的時間往往數週乃至數月之久，不能及時提供現場所需資料。並且當腐蝕環境變化很大時，此法祇能提供平均的腐蝕速率，這很可能

給予錯誤的判斷資料。

電化學測試技術的發展，正足以彌補上述的缺點而很快的獲得系統瞬間腐蝕速率。目前工業上用來連續偵測系統腐蝕狀態的電化裝置，最常見的是：

- (1)線性極化電阻探頭 ( Linear Polarization resistance probes, LPR )
- (2)電阻探頭 ( Electrical resistance probes , ER )
- (3)交流阻抗測試 ( AC Impedance Monitoring )

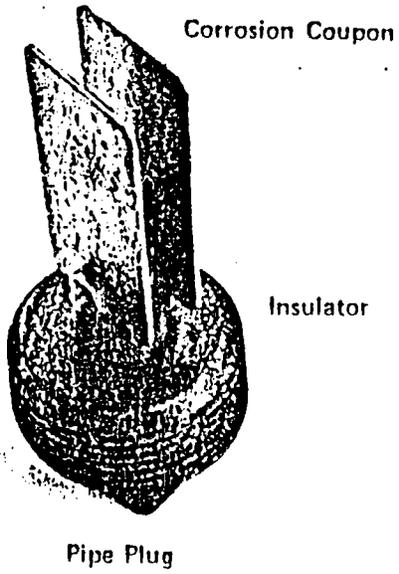
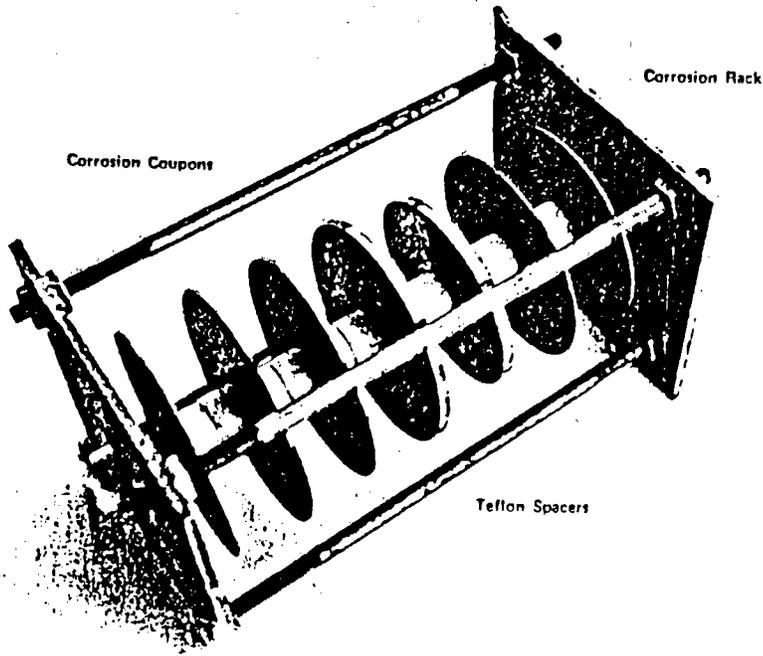
以下簡單的介紹腐蝕試片測試法，LPR及ER等方法。

### 3.1.1 腐蝕試片測試法

腐蝕試片可以製做成不同形狀及大小祇要能順利安裝在運轉系統中，而不影響系統操作，見圖一與圖二。這種測試方法的優點為可以親眼看到試片上的腐蝕形態，同時可以實際測量試片及利用化學分析方法分析試片上的腐蝕生成物。試片又可以裝置在不同的狀態中來研究不同的腐蝕形態如孔蝕，隙腐蝕，伽凡尼腐蝕及應力腐蝕等。

一般腐蝕試片在測試前均仔細測重，在裝設時要特別注意絕緣避免伽凡尼的影響，在測試後試片仔細拆除及清洗後，試片的腐蝕速率可用下列公式計算：

$$\text{mm per year} = \frac{2.1 W}{DAT}$$



W = 重量減，mg

D = 試片比重，g/cm<sup>3</sup>

A = 試片面積，cm<sup>2</sup>

T = 測試時間，小時

這種測試方法的優點為，便宜、一次可測多種不同材料，可模擬系統上材料所受到的真實狀況，缺點則如前述的耗時及試片測試位置受到限制。

### 3.1.2 LPR ( Linear polarization resistance )

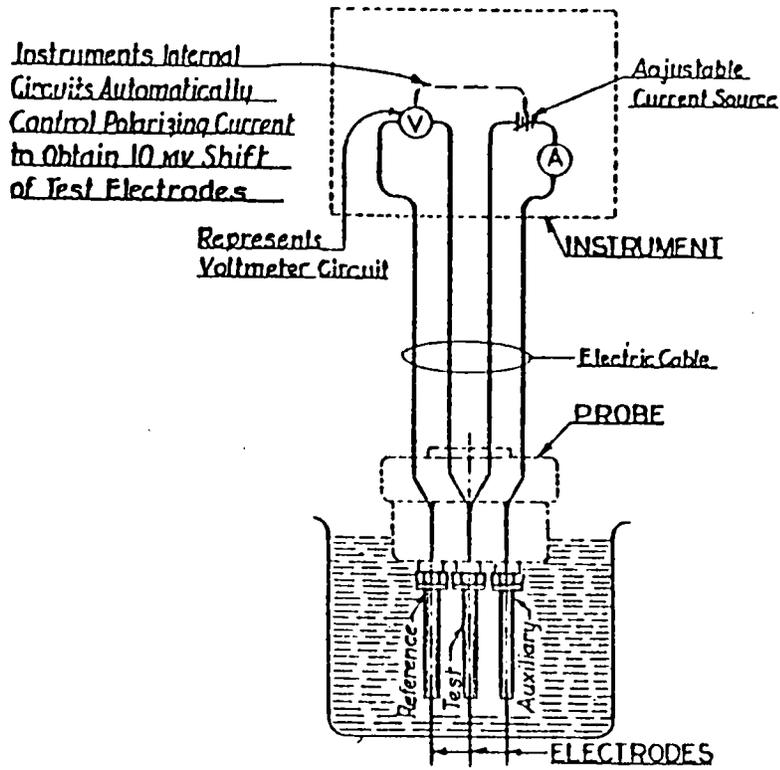
#### 1. 原理

對材料作極化曲線時，常發現在非常接近自然腐蝕電位 (  $E_{corr}$  ) 的範圍內 (  $\approx 20$  mv )，其極化曲線呈現直線，亦即外加電流 (  $\Delta I$  ) 與極化電位改變 (  $\Delta E$  ) 呈直線關係。這直線的斜率  $\Delta E / \Delta I$ ，我們稱之為極化電阻 ( Polarization resistance )。經過公式的推導，可以得到腐蝕速率 ( corrosion rate ; CR ) 和  $\Delta I$ ， $\Delta E$  的關係：

$$CR = K \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

在工程應用上是將測試電極 ( Test electrode ) 極化 10 mv，也就是控制  $\Delta E$  為 10 mv。所以腐蝕速率可以下列基本公式表示：

$$CR = K_1 I$$



PAIR EQUATION

$$CR = K \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

圖 3

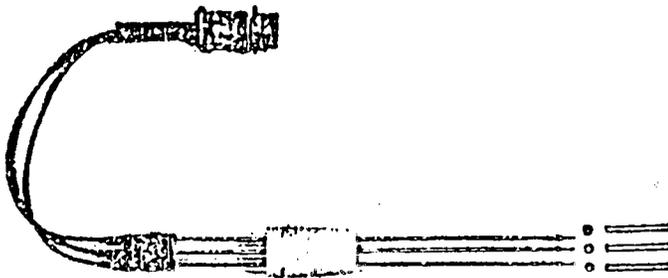


圖 4 Three-electrode polarization resistance probe

直接測量到的外加電流值 (  $I$  ) 與腐蝕速率成正比。

在推導公式之前，我們假設陰極和陽極反應分別是單純的一種反應。但事實上未必與此（尤其是多成份合金在複雜的系統溶液之中的腐蝕行為），這時候測得的腐蝕速率為實際腐蝕速率便產生了差異。即使如此，LPR 用在測量系統腐蝕速率變化（例如評估抑制劑的效果）方面仍然準確。如果加入抑制劑後的腐蝕速率經測量為減少 90 %，則實際上的腐蝕速率應當亦減少了 90 %。

## 2. 裝置

直線極化電阻探頭 ( LPR probe ) 的構造如圖 3，圖 4 所示。參考電極 ( Reference electrode ) 與測試電極 ( Test electrode ) 是同樣材質所製；所以，由參考電極與測試電極之間的電位計所顯示的 10 mV，便是自然腐蝕電位的電位差  $\Delta E$ 。

## 3. LPR 的優劣

LPR 可以在一分鐘之內測得系統的腐蝕速率，也是所有腐蝕偵測系統裏唯一可以瞬間獲取腐蝕速率的裝置。但其應用上受到下列因素的限制：

- (1) 如果測試電極 ( Test electrode ) 表面有其它反應與其腐蝕反應競爭，則所測得的腐蝕速率與實際腐蝕速率之間產生誤差。
- (2) LPR 法不能用來偵測局部腐蝕（例如孔蝕、間隙腐蝕、應力腐蝕）
- (3) LPR 法祇能用於導電性不錯的溶液中；而不能用於偵測蒸氣環境的腐蝕速率。當系統的導電性大於  $10^6 \text{ ohm-cm}$  時，偵測便產生誤差。

(4)  $CR = KI$ ，其中K值因材質及環境而改變，不易求得絕對的腐蝕速率。

(5) 使用時要避免電極之間因腐蝕生成物而發生短路現象。

### 3.1.3 ER (Electrical resistance)

#### 1. 原理

金屬的截面積改變時將影響其電阻值。ER 便是利用其探頭 (probe) 的管壁因腐蝕變薄，測量電阻變化便可換算為探頭的腐蝕量。探頭的外徑變化即使是  $10 \mu\text{in}$  也能由 ER 偵測出。金屬的電阻變化，亦受到溫度影響，故 ER 多以自動溫度補償方式加以校正。

#### 2. 裝置

圖五顯示 ER 所用的探頭及裝置，圖六顯示一典型 ER 探頭所獲得的數據，各階段的腐蝕速率可由圖上曲線的斜率計算出探頭部份的形狀可有多種選擇可以是綫狀條件或管狀等視需要而定，一般來說探頭的材料與系統中待測試的材料相同。

#### 3. ER 的優劣

在許多的腐蝕環境中 (例如蒸汽環境)，由於受到導電度的限制而不能使用 LPR 來偵測系統的腐蝕狀態，此時 ER 便是可用的腐蝕偵測裝置，且對孔蝕的影響較為敏感。但是 ER 在使用上也受到下列因素的限制：

(1) ER 不能偵測局部腐蝕。

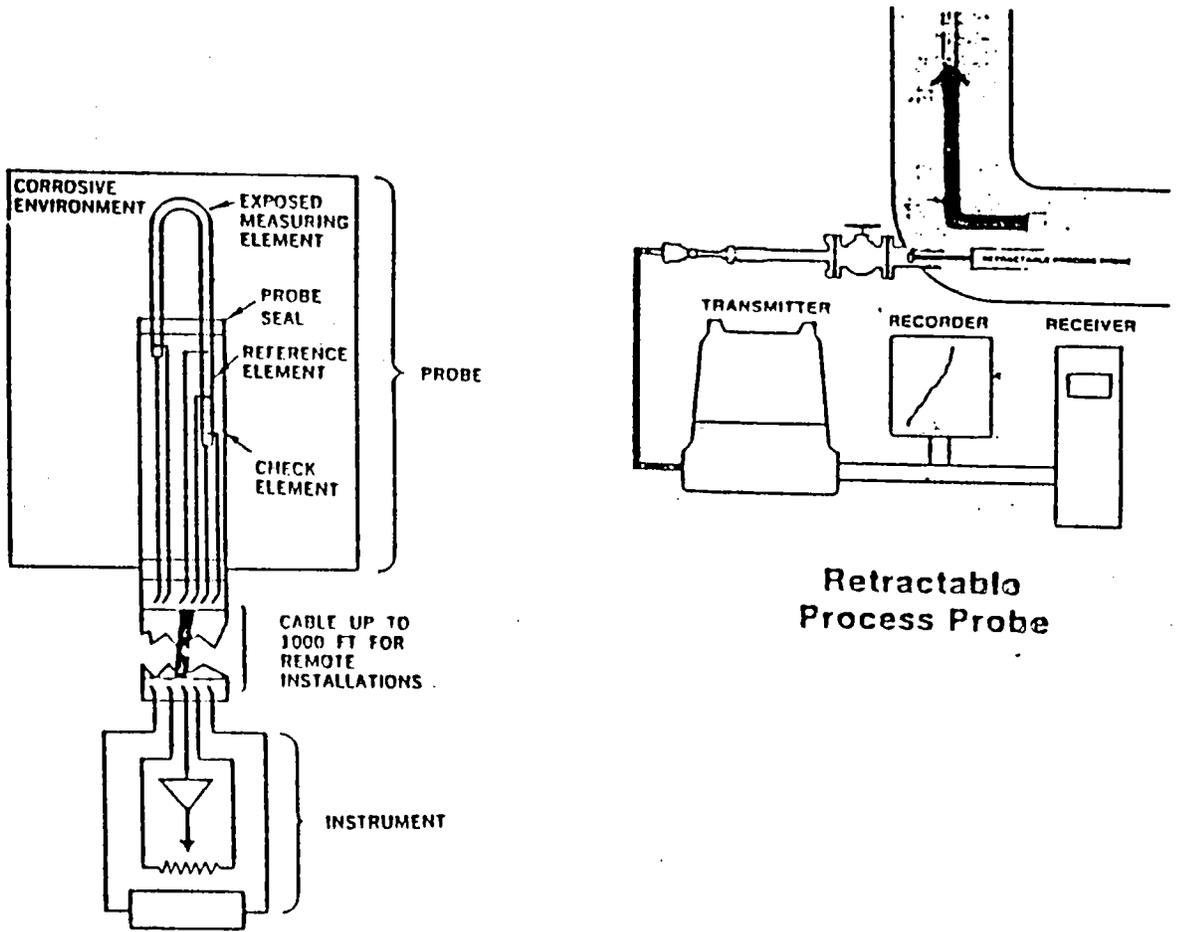


圖 5. ER Probe 的探頭及裝置

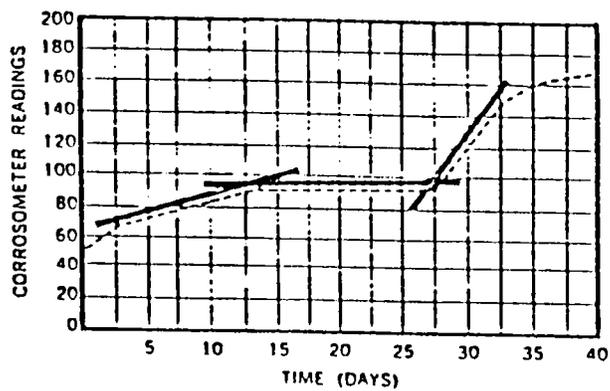


圖 6. 典型 ER Probe 所獲得的數據

(2)如果有導電性的沈積物在探頭上產生則易引起測量誤差。

(3)E R不能瞬間偵測出腐蝕狀態；其反應時間（response time）因環境的腐蝕性及探頭靈敏度不同而異。腐蝕速率在10 ~ 20 mpy 其反應時間大約是半天左右，若腐蝕速率增大至100mpy 則需數小時；若再增大至1000mpy，則在30分鐘之內便可由E R偵測出腐蝕速率。

### 3.2 離綫偵測法

離綫偵測法一般均為傳統的非破壞檢驗法，在停機時測量系統中存有的缺陷如蝕孔、薄壁、裂縫等，而後再由這些缺陷推斷腐蝕的成因。

#### 3.2.1 聲射測試

聲射測試一般是在水壓測試時，協助尋找壓力容器及管道上的缺陷，優點為可迅速找到極小缺陷，缺點是價格昂貴，需要極有經驗的人員才能正確的判斷訊號的意義，主要設備包括訊號偵測器及訊號分析儀。

#### 3.2.2 愛迪電流法

愛迪電流法主要是利用不同材料及其形狀改變的感應電磁流來偵測裂縫、雜質、孔洞及漆膜厚度愛迪電流法使用最多的場合為偵測冷凝器內冷凝管薄化的程度，以決定是否需要換管或塞管。當配合記錄器使用時，可將缺陷大小及位置記錄，因此可以比較歷次記錄計算腐蝕速率。

### 3.2.3 磁粉探傷及染色探傷

此兩種方法均為傳統非破壞探傷法，在此不多贅述。

### 3.2.3 其它

表二例出一些其它市面上有的離綫腐蝕偵測設備。

Table 2 Off-Stream Monitoring Equipment

Type	Application	Advantages	Limitations
Borescope	Visual aid to inspect tubes, pumps, compressors, etc.	Actual view of equipment surface	Access to equipment
Chemical Spot testing	Identify alloy constituents of unknown materials	Economical, quick	Not precisely quantitative
TV camera	Visual aid to inspect tubes, pipes, vessels, etc.	Actual view of equipment condition	Access to equipment
Holography	Three-dimensional imaging	No physical contact with equipment	Type of flaw not easily defined
Texas Nuclear Analyzer	Positive material identification	Accuracy and reliability of findings	Size and shape of test specimen, accessibility, temperature
Instrument Pig	Piping System	同上	Size and Shape of test Pipe

## 4.0 裝置選用的原則及標準

### 4.1 選用原則

在考慮選用腐蝕偵測裝置時，應先注意下列原則：

- (1)裝置使用原理必須符合現場系統的腐蝕環境。
- (2)測量出的數據必須具有相當的準確性及再現性。
- (3)數據要以合適的方法表示。
- (4)數據的獲得應盡量符合自動化程序，以減少人力需求。
- (5)裝置必須良好可靠。

### 4.2 選用標準

腐蝕偵測系統的選用大致根據下列標準：

- (1)偵測所需的時間 ( Time for individual Measure ) 有些裝置可於瞬間獲取資料，有些却需數月之久。
- (2)資料的類別 ( Type of information ) 有些裝置是偵測腐蝕性的變化，有些是偵測腐蝕速率，有些則是偵測腐蝕形態。
- (3)對系統變化的反應速變 ( Speed of Response to Change )
- (4)偵測點與系統的關係 ( Relation to plant ) 有些是以探頭深入系系統之內，有些對系統本身作偵測。
- (5)適於偵測的環境 ( possible Environments ) 有些裝置能在任何環境下偵測，有些祇能在良好導電度溶液中作偵測。

- (6)腐蝕形態 ( Type of Corrosion ) 有些祇能對均勻腐蝕作用偵測，有些則能偵測局部腐蝕。
- (7)資料解釋的難易度 ( Ease of interpretation ) 有些裝置所獲得的資料必須具備腐蝕知識才能理解。
- (8)使用技術要求 ( Technological Culture ) 有些裝置的使用需要經驗及技術的配合。各種腐蝕偵測裝置的八種標準歸納如表二。在選用之前對各種標準作分析才能最有效的使用腐蝕偵測裝置。

表三

Technique	Time for Individual Measurement	Type of Information	Speed of Response to Change	Relation to Plant	Possible Environments	Type of Corrosion	Ease of Interpretation	Technological Culture Needed
Electrical resistance	Instantaneous	Integrated corrosion	Moderate	Probe	Any	General	Normally easy	Relatively simple
Polarization resistance	Instantaneous	Rate	Fast	Probe	Electrolyte	General	Normally easy	Relatively simple
Potential Measurement	Instantaneous	Corrosion state and indirect indication of rate	Fast	Probe or Plant in general	Electrolyte	General or localized	Normally relatively easy but needs knowledge of corrosion may need expert	Relatively simple
Galvanic measurements zero resistance meter	Instantaneous	Corrosion state and indication of galvanic	Fast	Probe or occasionally plant in general	Electrolyte	General or unfavorable conditions localized	Normally relatively easy but needs knowledge of plant	Relatively simple
Analytical methods	Normally fairly fast	Corrosion state total corrosion in system item corroding	Normally fairly fast	Plant in general	Any	General	Relatively easy but needs knowledge of plant	Moderate to demanding
Acoustic mission	Instantaneous	Crack propagation and leak detection	Fast	Plant in general	Any cavitation	Cracking cavitation and leak detection pitting	Normally	Crack propagation specialized otherwise simple
Thermography	Relatively fast	Distribution of attack	Poor	Localized on plant	Any Must be warm or sub-ambient	Localized	Easy	Specialized and difficult
Optical aids (closed circuit TV, light tubes, etc.)	Fast when process available otherwise -slow	Distribution of attack	Poor	Localized on plant	Any	Localized	Easy	Relatively simple
Visual, with aid of gauges	Slow. Requires entry on shutdown	Distribution of attack indication of rate	Poor	Accessible surfaces	Any	General or localized	Easy	Relatively simple but experience needed
Corrosion coupons	Long duration of exposure	Average corrosion rate and form	Poor	Probe	Any	General or localized	Easy	Simple
Ultrasonics	Fairly fast	Remaining thickness of presence of cracks and pits	Fairly poor	Localized on plant	Any	General or localized	Easy	Simple
Hydrogen probe	Fast or instantaneous	Total corrosion	Fairly poor	Localized on plant or probe	Nonoxidizing electrolyte or not gases	General	Easy	Simple
Sentinel holes	Slow	Go/no go remaining thickness	Poor	Localized on plant	Any, gas or vapor preferred	General	Easy	Relatively simple
Radiography	Relatively slow	Distribution of corrosion	Poor	Localized on plant	Any	Pitting, possible cracking	Easy	Simple but specialized radiation hazard.

## 伍、附 錄

## APPENDIX A-1

Tabulated List of Current Corrosion Standards, Test Methods, and Recommended Practices Issued by the American Society for Testing and Materials (ASTM) and the National Association of Corrosion Engineers (NACE)

American Society For Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pa., 19103.

<u>Designation</u>	<u>Title</u>
A 262-68(3) <sup>1</sup>	Recommended Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels
A 279-63(3)	Total Immersion Corrosion Test of Stainless Steels
A 296-68(2)	Specification for Corrosion Resistant Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, and Nickel Base Alloy Castings for General Application
A 380-57(3)	Recommended Practice for Descaling And Cleaning Stainless Steel Surfaces
A 393-63(3)	Recommended Practice for Conducting Acidified Copper Sulfate Test for Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel
B 117-64(7, 21, 31)	Salt Spray (Fog) Testing
B 287-62(7, 21, 31)	Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing
B 368-68(7, 21)	Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS Test)
B 380-65(7)	Corrosion Testing of Decorative Chromium Plating by the Corrodokote Procedure
B 537-70(7)	Recommended Practice for Rating of Electroplated Panels Subjected to Atmospheric Exposure
B 538-70(7)	Method of FACT (Ford Anodized Aluminum Corrosion Test) Testing
C 464-64(14)	Test for Corrosion Effect of Thermal Insulating Cements on Base Metal
C 621-68(13)	Test for Static Corrosion of Refractories by Molten Glass
C 622-68(13)	Simulated Service Test for Corrosion Resistance of Refractories to Molten Glass
D 69-67(28)	Specification for Friction Tape for General Use for Electrical Purposes
D 130-68(17)	Test for Detection of Copper from Petroleum Products, by the Copper Strip Tarnish Test
D 484-71(17)	Specification for Hydrocarbon Drycleaning Solvents
D 665-60(17)	Test for Rust-Preventing Characteristics of Steam-Turbine Oil in the Presence of Water
D 801-57(20)	Dipentene, Sampling and Testing
D 807-52(23)	Corrosivity Test of Industrial Water (United States Bureau of Mines Embrittlement Detector Method)

<sup>1</sup> Numbers in parentheses indicate the part number of the Book of Standards in which the standard appears, as of 15 July 1971. Standards are also available separately. The number after the dash is the year of adoption or of latest revision.

<u>Designation</u>	<u>Title</u>
D 849-47(20)	Test for Copper Corrosion of Industrial Aromatic Hydrocarbons
D 930-67(22)	Total Immersion Corrosion Test of Water-Soluble Aluminum Cleaners
D 1141-52(23)	Specification for Substitute Ocean Water
D 1261-55(17)	Test for Effect of Grease on Copper
D 1275-67(18, 29)	Test for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Oils
D 1280-67(22)	Total Immersion Corrosion Test for Soak Tank Metal Cleaners
D 1374-57(22)	Aerated Total Immersion Corrosion Test for Metal Cleaners
D 1384-70(22)	Corrosion Test for Engine Antifreezes in Glassware
D 1567-62(22)	Testing Detergent Cleaners for Evaluation of Corrosive Effects on Certain Porcelain Enamels
D 1611-60(15)	Test for Corrosion Produced by Leather in Contact with Metal

<u>Designation</u>	<u>Title</u>
D 1616-60(20)	Test for Copper Corrosion by Mineral Spirits (Copper Strip Test)
D 1654-61(21)	Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments
D 1735-62(21)	Water Fog Testing of Organic Coatings
D 1743-64(17)	Test for Rust Preventive Properties of Lubricating Greases
D 1838-64(18, 19)	Test for Copper Strip Corrosion by Liquefied Petroleum (L.P.) Gases
D 2043-69(15)	Test for Silver Tarnishing by Paper
D 2059-63(25)	Test for Resistance of Zippers to Salt Fog
D 2251-67(22)	Test for Metal Corrosion by Halogenated Organic Solvents and Their Admixtures
D 2570-70(22)	Simulated Service Corrosion Testing of Engine Antifreezes
D 2649-70(18)	Determining Corrosion Characteristics of Dry Solid Film Lubricants
D 2688-70(23)	Test for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Methods)
D 2776-69T(23)	Tests for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Electrical Methods), Tentative
D 2803-70(21)	Test for Filiform Corrosion Resistance of Organic Coatings on Metal
D 2809-69T(22)	Test for Cavitation-Erosion Corrosion Characteristics of Aluminum Automotive Water Pumps with Coolants, Tentative
G 1-72(31)	Recommended Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens
G 2-67(7, 31)	Recommended Practice for Aqueous Corrosion Testing of Samples of Zirconium and Zirconium Alloys
G 3-68(31)	Recommended Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing
G 4-68(3, 31)	Recommended Practice for Conducting Plant Corrosion Tests
G 5-72(31)	Recommended Practice for a Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
G 7-69T(30)	Recommended Practice for Atmospheric Exposure Testing of Nonmetallic Materials, Tentative
G 9-69T(21, 30)	Test for Water Penetration into Pipeline Coatings, Tentative
G 11-69T(21, 30)	Test for Effects of Outdoor Weathering on Pipeline Coatings, Tentative
G 15-71(31)	Definitions of Terms Relating to Corrosion and Corrosion Testing
G 16-71(31)	Recommended Practice for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data
G 28-72	Method of Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Wrought Nickel-Rich Chromium Bearing Alloys
G 30-72	Recommended Practice for Making and Using U-Bend Stress Corrosion Test Specimens
G 31-72	Recommended Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals
G 33-72	Recommended for Recording Data from Atmospheric Corrosion Tests of Metallic Coated Steel Specimens
G 34-72	Standard Method of Test for Exfoliation Corrosion Susceptibility in 7XXX series Copper-Containing Aluminum Alloys (Exco Test)
G 35-73	Recommended Practice for Determining the Susceptibility of Stainless Steel and Related Ni-Cr-Fe Alloys to Stress Corrosion Cracking in Polythionic Acids
G 36-73	Recommended Practice for Performing Stress Corrosion Cracking Tests in a Boiling Magnesium Chloride Solution
G 37-73	Recommended Practice for the Use of Mattsson's Solution of pH 7.2 to Evaluate the Stress Corrosion Susceptibility of Cu-Zn Alloys
National Association of Corrosion Engineers, 2400 West Loop South, Houston, Texas, 77027.	
TM-01-69 <sup>1</sup>	Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries
RP-01-69	Control of External Corrosion on Underground or Submerged Piping Systems

<u>Designation</u>	<u>Title</u>
TM-01-70	Visual Standard for Surfaces of New Steel Airblast Cleaned with Sand Abrasive
RP-01-70	Protection of Austenitic Stainless Steel in Refineries Against Stress Corrosion Cracking by the Use of Neutralizing Solutions During Shut Down
TM-02-70	Method of Conducting Controlled Velocity Laboratory Corrosion Tests
TM-01-71	Autoclave Corrosion Testing of Metals in High-Temperature Water
RP-01-71	Method for Lining of Lease Production Tanks with Coal Tar Epoxy
TM-01-72	Antitrust Properties of Petroleum Products Pipeline Cargoes
RP-01-72	Surface Preparation of Steel and Other Hard Materials by Water Blasting Prior to Coating or Recoating
RP-02-72	Direct Calculation of Economic Appraisals of Economic Control Measures

<sup>1</sup> The last two digits indicate the year of adoption. TM denotes a test method and RP a recommended practice.

RP-03-72	Methods for Lining Lease Production Tanks with Coal Tar Epoxy
RP-04-72	Methods and Controls to Prevent In-Service Cracking of Carbon Steel (P-1) Welds in Corrosive Petroleum Refining Environments
RP-05-72	Design, Installation, Operation, and Maintenance of Impressed Current Deep Ground Beds
TM-01-73	Methods for Determining Water Quality for Subsurface Injection Using Membrane Filters
RP-01-73	Collection and Identification of Corrosion Products
RP-02-73	Handling and Proper Usage of Inhibited Oil Field Acids

## APPENDIX A-2

**Selected Tabulation of British, French, and German Standards Concerned  
with Corrosion Testing Methods and the Evaluation of the Corrosion  
Resistance of Materials and Products**

**British Standards: Issuing Agency—British Standards Institution**

<u>Designation</u>	<u>Title and Description</u>
B.S. 135	Specifications for Benzines and Benzoles
	The corrosive sulfur content is specified in terms of the discoloration of a freshly prepared copper strip exposed in a reflux condenser.
B.S. 245	Specifications for White Spirit
	Similar to B.S. 135
B.S. 441	Rosin-Cored Solder Wire "Activated" and "Non-Activated" (Non-corrosive)
	The corrosive action of flux residue is assessed in terms of the discoloration and possible pitting of a copper sheet exposed to the flux at 35 C for 48 h.
B.S. 489	Specification for Steam Turbine Oils
	Specifies corrosivity, rust preventing characteristics, and oxidation behavior in terms of ASTM Standard Methods D 130, D 665, D 943, and D 974.
B.S. 1133	British Standard Packaging Code. Section 6. Temporary Prevention of Corrosion
	Salt, humidity, and hydrogen bromide exposure tests are used to evaluate the effectiveness of corrosion inhibiting coatings and solutions.
B.S. 1224	Specification for Electroplated Coatings of Nickel and Chromium
	CASS, Corrodokote, and acetic acid salt spray tests (similar to ASTM B 368, B 380, and B 287) are used to evaluate corrosion resistance.
B.S. 1263	Hypodermic Syringes for Use in Medical and Surgical Practice
	Autoclaving in steam, boiling in distilled water, and boiling in 0.9 percent sodium chloride solution consecutively for 30 min each, are used to evaluate corrosion resistance.
B.S. 1344 Part 2A	Vitreous Enamels-Group A, Kitchen Equipment
	Disks of filter paper saturated with 100 g/l of citric acid are placed onto the surface and the deterioration observed after 20 min at 20 C.
B.S. 1391	Performance Tests for Protection of Light-Gauge Steel and Wrought Iron Against Corrosion
	Corrosion tests are described involving either daily exposure to a sea water spray or continuous exposure to vapor condensation above a heated solution of sulfur dioxide. These tests are aimed at evaluating both metallic and paint coatings.
B.S. 1615	Anodic Oxidation Coatings for Aluminum
	An acetic salt spray test (similar to ASTM B 287) and the sulfur dioxide test of B.S. 1391 are used to evaluate corrosion resistance and effectiveness of sealing.
B.S. 1706	Specification for Electroplated Coatings of Cadmium and Zinc on Iron and Steel
	The effectiveness of passivation is measured by means of a 95-percent relative humidity exposure at 55 C for 16 h, followed by cooling to 30 C and holding for 1 h.
B.S. 1872	Specification for Electroplated Coatings of Tin
	Exposure to a controlled moist sulfur dioxide atmosphere is used to determine coating discontinuities.
B.S. 1916	Hypodermic Syringes for Insulin Injection
	The same procedure as in B.S. 1263 is used to evaluate corrosion resistance.
B.S. 2011	Basic Climatic and Durability Tests for Components for Radio and Allied Electronic Equipment
	A 2-h synthetic sea water spray at 20 C followed by storage at 35 C and 90-95 percent relative humidity is used. Humidity tests at 55 C and 95 percent humidity with 2 deg C temperature fluctuations four times an hour are also included
B.S. 2056	Rust, Acid, and Heat Resisting Steel Wire for Springs
	Susceptibility to intergranular corrosion is evaluated by a sensitizing heat treatment followed by exposure to a solution of copper sulfate and sulfuric acid.
B.S. 2983	Hypodermic Dental Needles

<u>Designation</u>	<u>Title and Description</u>
	A 5-h exposure to 10 percent citric acid solution at room temperature followed by boiling in distilled water for 30 min is used.
B.S. 3116	Specification for Automatic Fire Alarm Systems in Buildings Part I. Heat-Sensitive (Point) Detectors
	A 16-day exposure to condensing sulfur dioxide is used, similar to that detailed in B.S. 1391.
B.S. 3597	Specification for Electroplated Coatings of 65/35 Tin-Nickel Alloy
	A 24-h exposure to a controlled sulfur dioxide atmosphere at room temperature is used to evaluate the presence of discontinuities.
B.S. 3745	Method for the Evaluation of Results of Accelerated Corrosion Tests on Metallic Coatings
	A detailed procedure for the counting and evaluation of corrosion sites observed after acetic acid salt spray, Corrodokote, and CASS tests is described.
B.S. 4601	Specification for Electroplated Coatings of Nickel Plus Chromium on Plastic Materials
	CASS and acetic acid salt spray tests are used.
B.S. 4292	Specification for Electroplated Coatings of Gold and Gold Alloy
	Exposure to sulfur dioxide followed by exposure to hydrogen sulfide is used for coatings greater than 5 $\mu$ m thick while hydrogen sulfide exposure alone is used for thinner coatings.
B.S. 4758	Specification for Electroplated Coatings of Nickel for Engineering Purposes
	Exposure to sodium chloride and gelatine-soaked filter papers for 10 min followed by dipping into a solution of potassium ferricyanide is used to evaluate coating porosity.
<b>French Standards: Issuing Agency—L'Association Francaise De Normalisation (AFNOR)</b>	
NF X 41-002	Essai au brouillard salin
	Gives specifications for both 5 and 20 percent salt spray testing at 35 C and 85-90 percent relative humidity.
NF A 91-020	Revêtements Métalliques Clichés-Étalons Pour Essais de Corrosion
	Provides color photographs showing the difference in behavior of an anodic metal plating (zinc) and a cathodic metal plating (nickel) on steel during salt spray testing.
NF A 03-159	Détermination de la Résistance à la Corrosion Intergranulaire des Aciers Inoxydables Austénitiques
	Describes the determination of intergranular corrosion susceptibility in austenitic stainless steels using the Monypenny-Strauss Test (immersion in a solution of sulfuric acid and copper sulfate).
NF A 91-021	Méthode d'Évaluation des Résultats des Essais de Corrosion, Applicable aux Dépôts Électrolytiques Cathodiques
	Provides a detailed rating procedure and classification system for evaluating (in conjunction with NF A 91-020) the performance of cathodic metal electroplates in accelerated corrosion tests.
NF A 05-160	Détermination de la Résistance à la Corrosion Intergranulaire des Aciers Inoxydables Austénitiques Essai de Corrosion en Milieu Nitrique
	Describes the determination of intergranular Corrosion susceptibility in austenitic stainless steels by means of the Huey Test (nitric acid exposure).

**German Standards: Issuing Agency—Fachnormenausschuss Materialprüfung im Deutschen Normenausschuss**

<u>Designation</u>	<u>Title</u>
DIN 1548	Zinküberzüge runder Stahldrähte
DIN 2444	Entwurf, Zinküberzüge auf Stahlrohren; Technische Lieferbedingungen für Feuerverzinkung in handelsüblicher Qualität
DIN 8565	Rostschutz von Stahlbauwerken durch Metallspritzen
DIN 20578	Zinküberzüge für Förderwagen; Feuerverzinkung der Kästen
DIN 50010	Werkstoff-, Bauelemente- und Geräteprüfung; Klimabeanspruchung, Allgemeines, Begriffe
DIN 50016	Werkstoff-, Bauelemente- und Geräteprüfung; Beanspruchung im Feucht-Wechselklima

<u>Designation</u>	<u>Title</u>
DIN 50017	Werkstoff-, Bauelemente- und Geräteprüfung; Beanspruchung in Schwitzwasser-Klimaten
DIN 50018	Werkstoff-, Bauelemente- und Geräteprüfung; Beanspruchung im Schwitzwasser-Wechselklima mit schwefel-dioxydhaltiger Atmosphäre
DIN 50021	Vornorm Korrosionsprüfungen; Sprühnebelprüfungen mit verschiedenen Natriumchloridlösungen
DIN 50900	Korrosion der Metalle; Begriffe
DIN 50901	Korrosionsproben bei ebenmässigem Angriff; Begriffe, Formelzeichen, Einheiten
DIN 50902	Entwurf Korrosionsschutz; Behandlung von Metalloberflächen, Begriffe
DIN 50903	Metallische Überzüge; Poren, Einschlüsse, Blasen und Risse, Begriffe
DIN 50905	Korrosionsversuche; Richtlinien für die Durchführung und Auswertung
DIN 50906	Korrosionsprüfung in kochenden Flüssigkeiten (Kochversuch)
DIN 50907	auf Meerklima- u. Meerwasserbeständigkeit, für Leichtmetalle
DIN 50908	Prüfung von Leichtmetallen; Spannungskorrosionsversuche
DIN 50910	Einflussgrößen und Messverfahren bei der Korrosion im Erdboden in Gegenwart von elektrischen Erdströmen
DIN 50911	Prüfung von Kupferlegierungen; Quecksilbernitratversuch
DIN 50914	Prüfung nichtrostender Stähle auf Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion; Kupfersulfat-Schwefelsäure-Verfahren
DIN 50930	Vornorm Korrosion der Metalle; Beurteilung des korrosionsschemischen Verhaltens kalter Wässer gegenüber unverzinkten und verzinkten Eisenwerkstoffen, Richtlinien
DIN 50932	Prüfung metallischer Überzüge; Bestimmung der Dicke von Zinküberzügen auf Stahl durch örtliches anodisches Ablösen
DIN 50933	Entwurf, Prüfung metallischer Überzüge; Messung der Dicke von Überzügen auf Stahl mittels Feinzeigers
DIN 50938	Entwurf, Korrosionsschutz; Brünieren von Eisenwerkstoffen
DIN 50940	Prüfung von chemischen Entrostungsmitteln und Sparbeizzusätzen (Inhibitoren) für Stahl und Eisen; Laboratoriumsversuche
DIN 50941	Korrosionsschutz; Chromatieren von galvanischen Zink- und Cadmiumüberzügen
DIN 50942	Entwurf, Korrosionsschutz; Phosphatieren von Stahlteilen
DIN 50943	Prüfung von anorganischen nichtmetallischen Überzügen auf Aluminium und Aluminiumlegierungen; mikroskopische Messung der Schichtdicke
DIN 50944	Prüfung von anorganischen nichtmetallischen Überzügen auf Reinaluminium und Aluminiumlegierungen; Bestimmung des Flächengewichtes von Aluminiumoxidschichten durch chemisches Ablösen
DIN 50945	—; Zerstörungsfreie Messung der Dicke transparenter Oxidschichten nach dem Differenzverfahren mit dem Mikroskop
DIN 50946	—; Prüfung der Güte der Verdichtung anodisch erzeugter Oxidschichten im Anfärbeversuch
DIN 50947	—; Prüfung anodisch erzeugter Oxidschichten im Korrosionsversuch (Dauer-Tauchversuch)
DIN 50948	Prüfung von anorganischen nichtmetallischen Deckschichten auf Reinaluminium und Aluminiumlegierungen; zerstörungsfreie Messung der Schichtdicke von transparenten Oxidschichten nach dem Lichtschnittverfahren
DIN 50949	Prüfung von anorganischen nichtmetallischen Überzügen auf Reinaluminium und Aluminiumlegierungen; Zerstörungsfreie Prüfung von anodisch erzeugten Oxidschichten durch Messung des Scheinleitwertes
DIN 50950	Prüfung galvanischer Überzüge; mikroskopische Messung der Schichtdicke
DIN 50951	Entwurf, Prüfung galvanischer Überzüge; Messung der Dicke galvanischer Überzüge nach dem Strahlverfahren

<u>Designation</u>	<u>Title</u>
DIN 50952	Prüfung metallischer Überzüge; Bestimmung des Flächengewichtes von Zinküberzügen auf Stahl durch chemisches Ablösen des Überzuges, gravimetrisches Verfahren
DIN 50953	Prüfung galvanischer Überzüge; Bestimmung der Dicke von dünnen Chromüberzügen nach dem Tüpfelverfahren
DIN 50954	Prüfung metallischer Überzüge; Bestimmung des mittleren Flächengewichtes von Zinnüberzügen auf Stahl durch chem. Ablösen des Überzuges
DIN 50955	Entwurf, Prüfung metallischer Überzüge; Messung der Dicke galvanischer Überzüge, coulometrisches Verfahren
DIN 50957	Prüfung galvanischer Bäder; Galvanisierungsprüfung mit der Hull-Zelle, allgemeine Grundsätze
DIN 50958	Entwurf, Prüfung galvanischer Überzüge; Korrosionsprüfung von verchromten Gegenständen nach dem modifizierten Corrodokote-Verfahren
DIN 50960	Korrosionsschutz; galvanische Überzüge, Kurzzeichen, Schichtdicken, allgemeine Richtlinien Bbl. Vornorm, Galvanische Überzüge auf Stahl; allgemeine Hinweise zur Anwendung als Schutz gegen atmosphärische Korrosion in Mittel- und Westeuropa
DIN 50961	Korrosionsschutz; galvanische Zinküberzüge auf Stahl
DIN 50962	Korrosionsschutz; galvanische Kadminiumüberzüge auf Stahl
DIN 50963	Korrosionsschutz; galvanische Nickel- und Nickel-Chrom-Überzüge auf Stahl
DIN 50964	Korrosionsschutz; galvanische Kupfer-Nickel-Chrom-Überzüge auf Zink und Zinklegierungen
DIN 50965	Korrosionsschutz; galvanische Zinn- und Kupfer-Zinn-Überzüge auf Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen
DIN 50967	Entwurf, Galvanische Überzüge, Nickel-Chrom-Überzüge auf Stahl, Kupfer und Zinkwerkstoffen sowie Kupfer-Nickel-Chrom-Überzüge auf Stahl und Zinkwerkstoffen
DIN 50971	Entwurf, Bl.1, Elektrolytisch erzeugte Überzüge; Chemikalien für cyanidische Bäder, Anforderungen
DIN 50972	Entwurf, Bl.1, Elektrolytisch erzeugte Überzüge; Kupfersulfat für galvanische Bäder, Anforderungen
DIN 50973	Entwurf, Bl.1, Elektrolytisch erzeugte Überzüge; Säuren für galvanische Bäder, Anforderungen
DIN 50975	Korrosionsschutz; Zinküberzüge durch Feuerverzinken, Richtlinien
DIN 50976	Entwurf, Anforderungen an Zinküberzüge auf Gegenständen aus Eisenwerkstoffen, die als Fertigteile feuerverzinkt werden
DIN 50980	Entwurf, Prüfung metallischer Überzüge; Auswertung von Korrosionsprüfungen
DIN 51213	Vornorm Prüfung metallischer Überzüge auf Drähten

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

## 腐蝕抑制劑之應用

主講人：林景崎

行政院國科會  
贊助

台灣省  
交通處 港灣技術研究所主辦

中華民國七十五年六月十六日至二十日

# 腐蝕抑制劑之應用

主講人：林景崎

---

## 目 錄

1. 腐蝕抑制劑（緩蝕劑）之定義
2. 緩蝕劑技術的演進與發展
3. 緩蝕劑原理
4. 緩蝕劑的測試
5. 緩蝕劑應用時必須考慮的因素
6. 緩蝕劑的應用
  - (1) 石化精煉工業的應用

- (2)油井探採上的應用
- (3)天然氣輸送管綫上的應用
- (4)自來水事業上的應用
- (5)冷卻系統上的應用
- (6)酸性系統上的應用
- (7)汽車工業上的應用
- (8)有機塗料上的應用
- (9)鍋爐系統上的應用

## 1. 緩蝕劑的定義與分類

### 1.1 定義

根據美國國家腐蝕工程學會對於緩蝕劑的定義如下：

「一種物質以極稀的濃度加入環境中就能減緩腐蝕現象，這種物質稱為緩蝕劑」，有人直接稱它為腐蝕抑制劑 ( corrosion inhibitor )。這個定義雖然並非十分完美，但是一目瞭然，望文生義，緩蝕劑通常藉由下列三種方式來達成緩蝕的結果：

- ①在金屬底材表面上吸附緩蝕劑生成一層薄膜。
- ②由於緩蝕劑的存在促使金屬底材長出一層厚實而緻密的腐蝕生成物 ( corrosion product ) 阻止腐蝕行為的發生。
- ③改變環境的特性，使腐蝕性成份失去活性或緩蝕劑與環境中之成份發

生反應生成具保護性的沈澱物，阻止腐蝕的發生。

## 1.2 分類

緩蝕劑基於著眼觀點不同而有下列的分類法：

- ①依膜的外觀而分：①吸附型②厚膜生成型。
- ②依電化學觀點而分：①陽極型②陰極型③混合型。
- ③依化學組成而分：①有機物型②無機物型。
- ④依使用環境而分：①酸性環境適用型②鹼性環境適用型③中性環境適用型。

各種類型之緩蝕劑將在下面實際應用時分別說明。

## 2. 緩蝕劑技術的演進與發展

為保護金屬而加入緩蝕劑肇端於19世紀末葉，Marangoni 與 Stephanli 首先使用膠 ( glue )，凝膠 ( gelatin ) 與米糠 ( bran ) 的精煉物等來抑制鐵在酸中的銹蝕。此後，對於不同材料，不同腐蝕環境中緩蝕劑的尋求逐漸引起人們的研究興趣，在1945年美國國家腐蝕工程學會 ( 簡稱 NACE ) 成立之前，工業上如塗料產品輸送管線，酸洗系統等，都已應用了緩蝕劑。隨後由於工業的發展，隨伴而生的設備材料的腐蝕問題都直接或間接的刺激到緩蝕劑技術的發展。例如飛機、鍋爐、柴油機、冷卻系統、煉油廠、儲存槽、化工萃取裝置、熱交換裝置、水處理系統、電力工程設施、機械構件、火箭技術、潤滑油、油料、煞車油、乳化劑、塗料等均廣泛的使用緩蝕劑。自從1960年歐洲第一屆緩蝕劑大會在義大利斐拉那 ( Ferrara ) 召開以來，世

界各國在緩蝕劑技術的研究發展更是朝氣蓬勃，日新月異。到 1985 年，第六屆緩蝕劑大會所出版的論文集足有一千柒佰多頁，顯然緩蝕劑的研究已成為腐蝕防護的主要衍流之一。腐蝕防護的方法很多，諸如：陽極防護、陰極防護、塗漆、緩蝕劑使用、合金材料的選擇等等。這些方法各有其優劣點，有些時候陰極防護、塗漆等防護法由於施工不易，此時時唯有使用緩蝕劑來防蝕了。近年來，防蝕方法的發展趨勢是陰極防護、塗漆、緩蝕劑共同配合施行，以達成更高的防蝕效率。

### 3.緩蝕劑原理

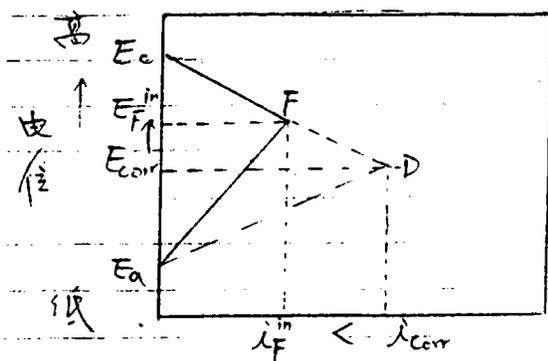
金屬的腐蝕反應種類很多，無法以一種簡單的反應機構來解釋所有的腐蝕反應。一般認為腐蝕行為是一種電化學反應的結果所致。金屬在水溶液中由於金屬表面與水溶液之間產生電荷交換轉移的現象，導致金屬與水溶液界面之間有非均勻態反應 ( heterogeneous reaction ) 發生，此種反應又與擴散控制 ( diffusion control ) 息息相關，於是腐蝕行為的發生主要取決於下列三大條件：

- ①電位差的存在。
- ②金屬導體與電解質導體間有電荷轉移的機構發生。
- ③電荷轉移時其傳導路徑是連續不斷的。

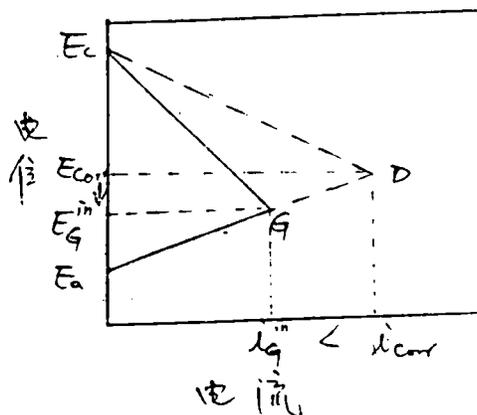
這三大條件必須同時存在才有腐蝕的現象發生。其中若有一個或一個以上的條件不具備則腐蝕現象會被減緩、抑止。因此緩蝕劑的原理主要就是要達成阻止腐蝕的路徑。緩蝕劑通常以下列四種方式來達成緩蝕劑的目的：

- ①緩蝕劑以分子狀態在金屬試片表面進行化學吸附，阻斷腐蝕離子如  $\text{Cl}^-$  對金屬的腐蝕。
- ②緩蝕劑以分子狀態和金屬試片中固態晶格金屬離子生成錯合物，使金屬離子穩定化而不進行腐蝕反應。
- ③緩蝕劑具有中和效應，將環境中的酸性或鹼性腐蝕離子中和掉。此種緩蝕劑又稱為中和劑 ( Neutralizer ) 。
- ④緩蝕劑具有吸附效應，將環境中的腐蝕離子吸附下來，不讓其攻擊金屬試片。此種緩蝕劑又稱為吸附劑 ( adsorbants ) 。

若以電化學的觀點來解釋緩蝕原理，可由下列的 Evans Diagram 圖示說明如下：



圖一陽極極化型緩蝕劑



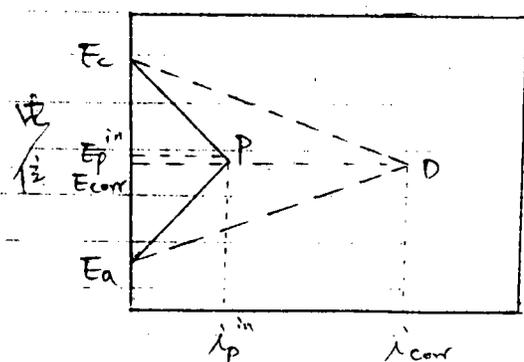
圖二陰極極化型緩蝕劑

- ①圖一表示加入緩蝕劑後陽極極化現象更形顯著，使得腐蝕電位由  $E_{corr}$  (對應於D點) 升高到  $E_F^{in}$  (與F點對應)，腐蝕電流則由  $i_{corr}$  減小到  $i_F^{in}$  因為腐蝕速率取決於腐蝕電流的大小，此種減

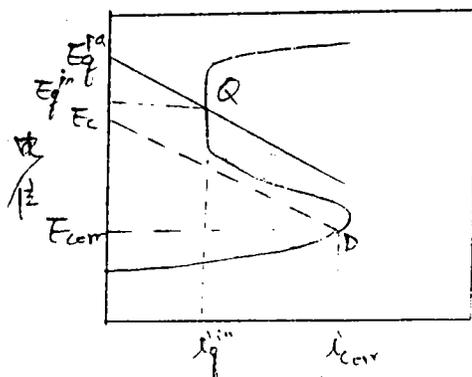
緩腐蝕速率的現象主要由陽極極化所造成的結果，這一類的緩蝕劑又稱為陽極極化型緩蝕劑。此種緩蝕劑促使腐蝕電位升高。

②圖二表示加入緩蝕劑後，腐蝕電位由  $E_{corr}$  下降到  $E_G^{in}$ （與 G 點對應）腐蝕電流由  $i_{corr}$  減低至  $i_G^{in}$ 。此種腐蝕劑又稱為陰極極化型緩蝕。

③圖三表示加入緩蝕劑後，陽極、陰極極化曲線同時顯示極化現象，此時腐蝕電位並沒有明顯變化， $E_P^{in} \doteq E_{corr}$  然而腐蝕電流由  $i_{corr}$  大量減低到  $i_P^{in}$ ，此種緩蝕劑稱為混合極型緩蝕劑。



圖三 混合極型緩蝕劑



圖四 鈍化型緩蝕劑

④圖四顯示另一種專門針對活化—鈍態金屬（active-passive metal）的緩蝕劑，稱為鈍化劑（passivator）。此種鈍化劑本身即為氧化劑，在電化學系統中，進行還原反應，使得腐蝕電位由  $E_{corr}$ （D 點對應）升高到  $E_Q^{in}$ （Q 點對應），腐蝕電流由  $i_{corr}$  降至  $i_Q^{in}$ ，達到緩蝕之目的。此種緩蝕劑使得腐蝕電位升高，因此基本上應歸

屬於陽極極化型緩蝕劑。

#### 4. 緩蝕劑的測試

在加入緩蝕劑的系統中測試該緩蝕劑的緩蝕效率，可以用來評估該緩蝕劑的適用與否，緩蝕效率 ( inhibitive efficiency ) 的定義如下：

$$I.E(\%) = (R_0 - R_1) / R_0 \times 100$$

其中  $I.E(\%)$  即為緩蝕效率

$R_0$  : 未加緩蝕劑時試片的腐蝕速率。

$R_1$  : 加入緩蝕劑後試片的腐蝕速率。

由於緩蝕劑之測試，實際上就是比較同一試片在加入化學添加物與否時的腐蝕速率，因此基本與一般的腐蝕測試相似。腐蝕測試包括：(1)實驗室測試 ( laboratory test ) (2)臨場測試 ( field test ) 兩個步驟。

前者可由下列三種方法來達成：

- ①在實際的腐蝕反應中直接量測金屬的重量損失。——此法又稱標準試片浸蝕實驗測試法 ( Standard Coupon testing )。
- ②利用電化學腐蝕反應中某一相關部份做測試，例如極化測量 ( polarization ristance ) 測量。
- ③量測與電化學無關的數據，如試片腐蝕破壞的時間，表面膜生成的厚度，反應時氫氣放出量等。

以上三種實驗室測試法只能提供單純的條件下的緩蝕效率，在實際應用上尚嫌不足，因此必須進一步進行臨場測試，因為當一緩蝕劑實際應用

到一腐蝕系統時，影響緩蝕效率的因素可能相當複雜，不像實驗室控制的條件那樣單純。例如：溫度的變化，流速的變化、酸鹼度的變化、水質的影響等等均是重要的影響因素。因此，一個新的緩蝕劑配方必須先通過最後的臨場測試 ( field test ) 的考驗才能實際提供到工業上的應用。

#### 5. 緩蝕劑應用時必須考慮的因素

緩蝕劑在應用上除了緩蝕效率要高之外尚需考慮一些重要的影響因素，例如：

- ① 緩蝕劑的比重大小 ( density ) 。
- ② 緩蝕劑的溶解度 ( solubility ) 。
- ③ 緩蝕劑的表面活化性質 ( surface-active characteristics )
- ④ 與緩蝕劑發生反應的其他添加物的相關反應，例如：除垢劑 ( scale inhibitor )、分散劑 ( dispersant )、殺菌劑 ( bactericides )，會與緩蝕劑生成沈澱物而失去緩蝕效果。
- ⑤ 對生態學的反應，譬如毒性高的緩蝕劑會污染破壞生態環境者，則緩蝕效果再好，也不考慮使用。
- ⑥ 溫度、壓力、流速等對緩蝕效率的影響。

有些緩蝕劑隨著溫度、壓力、或流速的影響其緩蝕效率有很大的變化，甚至反而變成增蝕劑 ( corrosion activator ) 。

#### 6. 緩蝕劑的應用

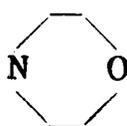
緩蝕劑在工業上的防蝕用途很廣，分別就其在工業上的應用做一概述：

## (1)在石化精煉工業上的應用：

石化精煉工業之設備所用的材料，大部份是銅鐵或銅合金。原油中含有  $H_2S$ 、 $HCN$ 、 $CO_2$ ，有機脂肪酸等腐蝕性成份，並且在石油裂解過程中由於所含氯化鎂、氯化鈣等的熱分解而生成  $HCl$ 。因此，在石化精煉工業上主要遭遇的是銅鐵、銅合金的酸性腐蝕問題。此種腐蝕問題又可區分為：

- ①乾性腐蝕： $232^\circ C$  以上的腐蝕，主要由硫化物，硫化氫氣體、氫氣吸附脆化等，此種腐蝕現象與電化學反應無關，目前尚無此緩蝕劑防蝕的報告，唯一的方法是：適當設計合金材料，或在材料表面施以適當的熱處理或表面強化處理。
- ②濕性腐蝕： $232^\circ C$  以下的腐蝕，主要是酸性電化學腐蝕反應。一般常採用鈍化劑如鉻酸鹽 (chromate)、鉬酸鹽 (molybdate)；或中和劑如氨水 (ammonia water)；或吸附性緩蝕劑如脂肪胺 (aliphatic amine)，可以得到好的緩蝕結果。其中尤以中和劑較具經濟性因此普遍採用。常見的緩蝕劑有  $CaCO_3$ ， $Na_2CO_3$ ， $NaOH$ ， $NH_3$ ，低分子量胺類：嗎福琳 (morpholine)，環己胺 (cyclohexylamine)

即 1.4 - 氧氮陸園



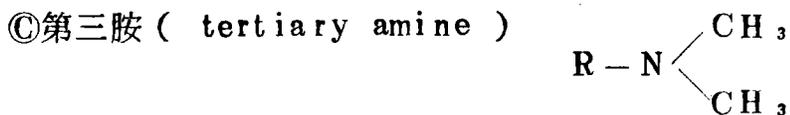
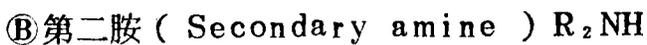
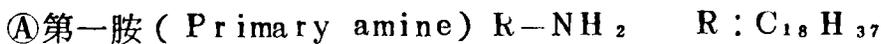
## (2) 在油井探採上的應用

油井通常分成三類：①油井：主要出產液態碳氫化合物。②氣井：出產氣態碳氫化合物。③油氣混合井：高溫高壓下同時出產液態氣態碳氫化合物。一般油井設施的腐蝕情形與出產的原油中水與碳氫化合物的比例成正比。根據 Phenicie 在 1966 年所作的估計指出美國出產原油每桶約有 16% 的損失是由腐蝕問題所造成的。油井腐蝕的影響因素甚多，包括：

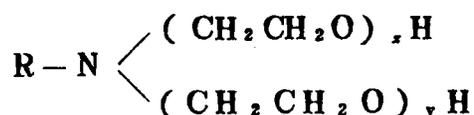
- ①液體的特性。②溫度壓力流速。③循環負載應力摩擦。④磨蝕、間隙腐蝕。⑤ $H_2S$ ,  $HCN$ ，及其他腐蝕性氣體。

針對這些腐蝕問題一般普遍採用的緩蝕劑是：含氮長鏈有機化合物，包含以下各種：

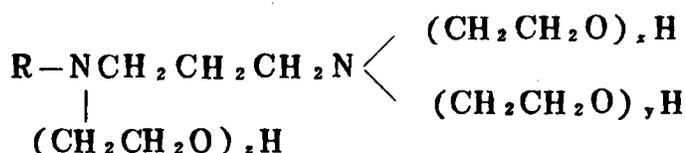
## ①一元胺 ( Monoamine )



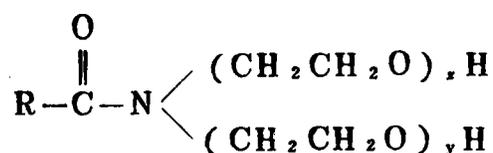
④聚乙氧基胺類 ( amines ) ( X + Y 由 2 到 50 )



⑤聚乙氧基二胺類 ( diamines ) ( X + Y + Z 由 3 到 10 )

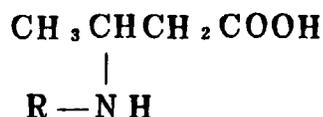


⑥聚乙氧基醯胺類 ( amides ) ( X + Y 到 5 到 50 )



⑦醋酸 acetic , 油酸  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  , 十八稀酸 oleic , 環烷酸類  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$  naphthenic , 或磷酸類 phosphate acid salts

⑧兩性化合物 ( amphoteric compounds )



(3)在天然氣輸送管綫上的應用

在天然氣輸送管綫中，當有水份介入時，管綫中的氧氣、二氧化碳、硫化氫等則成爲腐蝕的主因。因此，天然氣在輸送之前一般均需先經脫硫、除濕等處理，然後再以注入、噴灑的方式加入緩蝕劑到輸送管綫

中，使其在管材鋼料表面吸附成一層保護膜，防止腐蝕的發生。

一般常用的緩蝕劑有：organic sulfophosphol（有機硫磷酸）如：Tol-Aeromer A（商品名）；或Cil soluble amine 以 $\frac{1}{3}$ 比例與煤油Kerosene 混合使用。

#### (4)自來水事業上的應用

自來水對水管的腐蝕隨水質而異，通常水中溶氧量直接影響到腐蝕速率，高溶氧量的水中腐蝕速率較快。其他陽陰離子對腐蝕速率影響也大，例如：常溫下（ $0 - 40^{\circ}\text{C}$ ）含微量氯離子或硫酸根離子  $0.55\text{ mg/l}$  的自來水，對水管具很高的腐蝕性；然而當其中含有鈣離子、碳酸根、氫氧根離子時腐蝕性較弱。

自來水管綫最常用的材料主要是灰鑄鐵，其他也有部份使用鋼料、銅、黃銅、鍍鋅鐵、青銅、紅銅等，因此緩蝕劑需針對材料選取。由於自來水屬於飲用水，必須考慮到毒性物質不可添加，因此使用緩蝕劑必須特別小心。目前常用的緩蝕劑包括：

- ① PH 調整劑。
- ② 水垢控制劑。
- ③ 聚磷酸鹽。
- ④ 聚磷酸鋅鹽。

#### (5)冷卻系統上的應用

影響循環冷卻水腐蝕性的兩大因素是

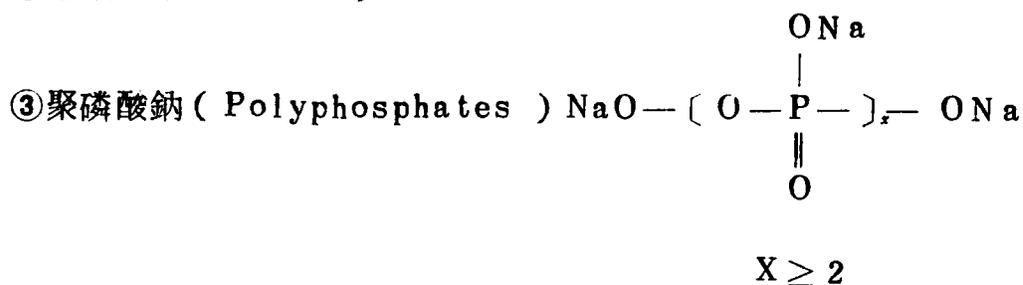
- ① 水中溶解氧量。
- ② 水中鹽的含量。

冷却系統常用的材料：①碳鋼②銅合金—例如海軍黃銅、鋁黃銅、銅鎳合金③不銹鋼④鋁。

常用的緩蝕劑有：

①亞硝酸鈉 (  $\text{NaNO}_2$  )

②鉻酸鈉 (  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  )



④碳酸鈣 (  $\text{CaCO}_3$  )

⑤鋅鹽 ( Zinc salts ) ( 通常與聚磷酸鹽或鉻酸鈉 )

⑥多成份緩蝕劑 ( Synergistic inhibitors mixture ) 包括：

①鉻酸鹽—聚磷酸鹽 ( Chromate-polyphosphate )

②鉻酸鹽—鋅鹽 ( chromate-zinc )

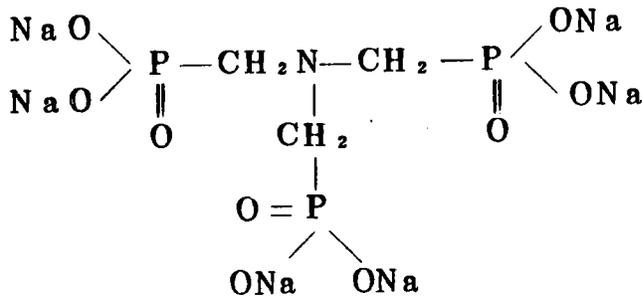
③鉻酸鹽—聚磷酸鹽—鋅鹽 ( chromate-polyphosphate-zinc )

④聚磷酸鹽—鋅鹽 ( Polyphosphate-zinc )

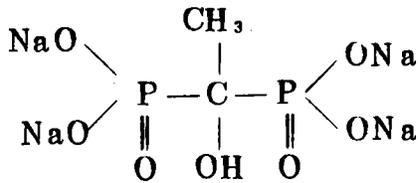
⑤聚磷酸鹽—矽酸鹽 ( polyphosphate-silicate )

⑥聚磷酸鹽—亞鐵氰化鹽 ( polyphosphate-ferrocyanide )

⑦脞化三 ( 甲基磷酸鹽 ) nitrilotris( methylenephosphonate ) mixtures ( NTMP )

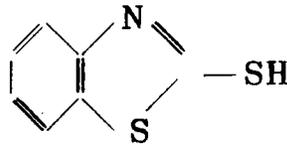


⑨乙醇基=磷酸 (ethanoldisphonate mixtures) (EDP)

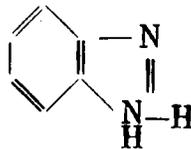


除了應用緩蝕劑針對保護碳鋼之外，有時管件閥中銅的溶解通常干擾到防蝕效果，此時必須加入輔助緩蝕劑以阻止銅的溶解提高緩蝕效果，此種輔助緩蝕劑有：

① 2-硫醇苯駢噻唑 (2-mercaptobenzothiazole) (MBT)



② 1, 2, 3-Benzothiazole



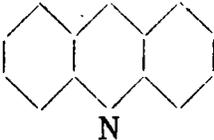
③ 硫酸亞鐵 (ferrous sulfate)

## (6)酸性系統中的應用

在工業上最常遭遇到的金屬酸性腐蝕有以下數種：

- ①表面處理前的酸洗處理 ( acid pickling ) 通常以 HCl , HNO<sub>3</sub> , HF 酸洗除銹。
- ②蒸氣鍋爐爐垢的工業酸洗 ( industrial acid pickling ) , 通常用 HCl , HF , 或有機酸如檸檬酸 citric acid + hydroxy-acetic + formic acid  
羥基乙酸 甲 酸
- ③石化精煉設備的洗淨鑄鐵 ( cast iron ) 於 125° F 用 7.5 % HCl 。
- ④熱交換器的清洗：用含緩蝕劑的 1 ~ 2 N HCl
- ⑤油井酸化 ( oil well acidizing ) : 28 % HCl 於 177° C 高速泵入油井中刺激原油流出，此酸需含緩蝕劑。
- ⑥製造工業 ( manufacturing processes ) : 製造設備反應槽中酸性反應物的緩蝕。
- ⑦蒸氣—液體凝結系統 ( vapor-liquid system ) 例如硫磺燃燒後生成 SO<sub>2</sub> 氣體，氧化後成 SO<sub>3</sub>，吸收水份生成硫酸，在燃燒器的低溫部份凝結，此種酸性凝結物造成嚴重腐蝕。

以下分別就金屬材料，酸性系統說明緩蝕劑的使用：

材 料	酸	緩 蝕 劑
①鐵及鋼鐵	HCl, HF, HBr,	(i) 含氮化合物，如 $RNH_2$ ， $ArNH$ 。 或 (ii) 炔鏈醇 + 胺類 ( acety- lenic alcohol + amine 或 (iii) 硫脲 ( thiourea )
"	$H_2SO_4$ ，胺基磺酸 ( sul- famic acid ) $HSO_3NH_2$ organic acid (citric, hydroxyacet- ic fomic acid )	含氮有機物，硫化物，如 thiourea, sulfoxide (亞砒) thiocyanate ( 硫氰化物 )
"	$HNO_3$	thio-compound
"	HI	本身 I - 已具緩蝕效
②鋁及其合金	$H_2SO_4$ , HCl	吡啶 ( 二苯駢吡啶 )   acridine, 硫脲 thiourea

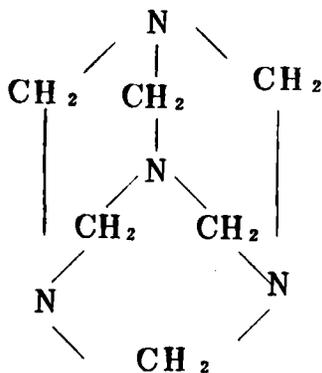
( pH < 4.5, 或  
pH > 7.0 )

③ 鋅

$H_2SO_3 (10^{-3} \sim 10^{-2} N)$

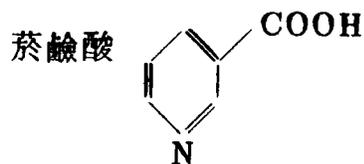
hexamine

= hexamethylene +  
tetramine



( 50% / 50% ) 4N

$H_2SO_4 + 4NH_2SO_3$



nicotinic acid

(i) 草酸 oxalic acid +

四氮六甲圖 hexamine

(ii) Sodium oxalate +

hexamine

(iii) hexamine + 磷酸一鉍

monoammoniu phos-  
phate

(iv) hexamine + 焦磷酸鈉

Sodium pyrophos

(v) hexamine + 鐵氰化鉀

potassium ferricyanide

(vi) 草酸鈉 Sodium oxalate

+ 甲醛 formaldehyde

Sodium oxalate +

hexamine

此外，值得注意的是高碳鋼有時十分難以用緩蝕劑的方法來防護，由於碳鋼中含碳量增高使得鋼料結構由均勻的單一相變成多相，結構造成不均勻導致很多局部作用電池（local action cell）的形成，造成腐蝕速率增加。這種腐蝕現象常使得一般使用的緩蝕劑失效，因此在鑄鐵的緩蝕方法中須謹慎選取緩蝕劑。

#### (7) 汽車工業上的應用

緩蝕劑除了在汽車製造過程中常用來保護其金屬構件的儲存與運輸之外，汽車所使用的油料如汽油、煞車油、引擎機油、引擎冷卻系統等也都添加緩蝕劑進行防蝕。此外，汽車底盤的防銹處理也是利用到防銹緩蝕劑（rust preventive compound）

現在分別就冷卻系統、防銹處理概述緩蝕劑在汽車工業上的應用：

①引擎冷卻系統在使用緩蝕劑時必須考慮下列因素：

- (i) 冷卻劑的流動性。
- (ii) 冷卻系統溫度。
- (iii) 通氣。
- (iv) 壓力。
- (v) 水中所含雜質及腐蝕生成物。
- (vi) 金屬的伽凡尼腐蝕，間隙腐蝕。
- (vii) 操作情況。

研究結果顯示：亞硝酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、硼酸鹽、矽酸鹽、

砷酸鹽、鉻酸鹽、苯甲酸衍生物、胺、硫醇 ( mercaptan )、有機磷酸化物、極性乳化油等均可利用作緩蝕劑。不同材料所用的緩蝕劑舉例如下：

材 料	對 應 緩 蝕 劑
鐵屬金屬	亞硝酸鹽
黃銅、銅、鋅接物	硫醇苯駢噻坐 ( mercapto-benzo thiazole ) ( MBT ) 硼酸鹽 ( borate ) 安息香酸鹽 ( 苯甲酸鹽 ) ( benzoate )
鋁除外之其他金屬	重鉻酸鹽 ( dichromate ) 與 乳化性油

美國 General Motors Cooperation 發展出引擎冷卻系統的有效緩蝕劑配方如下： $0.21\% \text{NaNO}_2 + 0.98\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.17\% \text{NaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.43\% \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 0.55\%$  之  $50\%$  MBT +  $0.19\% \text{NaOH}$ 。

另外又有研究報告指出： $5\%$  安息香酸鈉 Sodium benzoate +  $0.3\%$  亞硝酸鈉 Sodium nitrite +  $25\%$  乙二醇 ( 甘醇 )

ethylene glycol (  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$  ) 之緩蝕劑配方，對鑄鐵和銲接有很好的防蝕作用。

關於車身的防蝕一般方法是：①選用較具耐蝕性的金屬或高分子聚合物取代。

②皮膜處理、塗漆、烤漆技術的改進—例如加入鋅粉或緩蝕劑於塗料中。

③在寒帶國家使用的除冰劑中加入緩蝕劑。

Ⓑ防銹處理緩蝕劑 ( rust preventive compounds ) 防銹處理時防銹劑的考慮因素是：在操作時要有良好的流動性，與金屬之間有良好的接著性並且容易滲入裂縫之中，具不可燃性、不易脫落、附著性及耐蝕性不受溫度影響。對塩、酸、鹼均具抗蝕性等。Higgins. 把防銹處理劑分成五大類：

( i ) 油脂 grease

( ii ) 蠟樹脂 wax resin

( iii ) 樹脂乳化物 resin emulsion

( iv ) 金屬—有機物 metallo-organic

( v ) 柏油 Asphaltic

這些防銹劑通常把樹脂溶入石油溶劑接著入緩蝕劑，然後添加適當的充填劑製造而成，典型常用的緩蝕劑有：metal Soap, fatty acid, 磷酸酯 phosphonates, 磺酸塩 sulfonates, 和Car-

boxylates，充填劑則常用：石棉  $Mg_3Ca(SiO_3)_4$  asbestos，碳酸鈣 calcium carbonate，皂土 bentonite clay 或 矽酸鹽類 Powder silicate.

#### (8)有機塗料上的應用

傳統的塗漆其目的在阻隔金屬表面與腐蝕環境的直接接觸，因此通常在塗料中加入 glass alumina，Stainless steel，雲母 mica，sand 等粉末，以增加塗裝層的厚度。近代塗漆則已融合了緩蝕劑，陰極防護的技術，因此塗料已添加了鋅粉，緩蝕劑。例如塗料中加入紅鉛 (red lead)： $Pb_3O_4$ ，可以防止生成局部作用電池，而且塗裝層的物理性質也較優越。塗料中若含  $ZnO$ ， $CaCO_3$ ， $Pb_3O_4$  時，這些化合物會與亞仁油 (linseed oil) 先形成 soap，此種皂化物在空氣中遇水蒸氣、氧氣則分解成壬二酸杜鵑花酸  $COOH(CH_2)_7COOH$  azelaic acid 的鹽類，這種鹽類具優越的抗蝕性。例如 lead azelate 只要 20 到 60ppm 就有很高的緩蝕效率。

塗料上常用的緩蝕劑如下所示：

- ① Calcium compounds：碳酸鹽 Carbonate，鉬酸鹽 molybdate，鉛酸鹽 Plumbate 鉛酸鹽。
- ② Chromium compounds：鉻酸鉀鉀 barium potassium chromate，鹼式矽鉻酸鉛 basic lead silicochromate，鉻酸鎘 cadmium chromate oxide，鉻酸銦 strontium chromate，鉻酸

鋅 Zine chromate 。

③ lead compounds : 鹼式矽鉛酸塩 basic silicoplumbate , 鉛酸鈣 calciumplumbate , 碳酸鉛 carbonate , 鈦酸鉛 titante 。

④ Zine compounds : 鉻酸 chromate , 鉬酸塩 molybdate , 氧化物 oxide 。

⑤ miscellaneous compounds : 氧化銻 antimony oxido , 碳黑 carbon black , 白堊<sup>亞</sup> chalk  $\text{CaCO}_3$  , 瓷土 ( kaolin ) china clay , 氧化鐵 iron oxide , 鉻酸鋇 strontium chromate , 二氧化鈦 Titanium dioxide 。

#### (9) 鍋爐系統上的應用

鍋爐系統通常分成三大部份：① Preboiler ② boiler ③ post-boiler 分別說明緩蝕劑的應用如下：

① Preboiler : 其主要設備有：(i) feedwater pump (ii) 管綫 lines (iii) 輔助裝置 auxiliary equipment 通常遭遇的是沉垢問題和腐蝕問題，一般在解決此類問題時，首先著眼在飼水 ( feedwater ) 的前處理，前處理包括：( i ) 離子交換 ( ion exchange ) ( ii ) 除氣。( iii ) pH 控制在 9。( iv) 除溶解氧。( v ) 加凝集劑將硬水中所含浮懸物及鐵、鈣、鎂塩沉澱濾除。

② boiler : 普通鍋爐材料是碳鋼或低合金鋼而影響腐蝕的因素包含

：( i ) 溶解氧。( ii ) 高溫高壓。( iii ) 高熱傳遞之條件  
( iv ) 應力。( v ) 局部鹼性過高。( vi ) 磨蝕。( vii )  
局部流速異常。( viii ) 塩類析著。( ix ) 金屬氧化物結垢而  
造成局部過熱現象。

通常加入氧氣掃除劑 oxygen Scavenger 例如聯氨亞硫酸鈉等  
，將水中的氧掃除，飼水則採用淨水處理（蒸餾、過濾、離子樹  
脂交換）後之軟水。

- ③ postboiler：主要是蒸氣管線，這些蒸氣管線所遭遇的是（  
i）過熱現象（ii）凝結與回流系統由於蒸氣所隨伴（carry-  
over）帶出的 Silica deposit（矽土沉積物）造成渦輪葉  
片的毀壞。常用的緩蝕劑有：聚磷酸 polyphosphate，或 ethy-  
lenediaminetetra acetic acid 鈉塩（EDTA）或 Nitri-  
lotriacetic acid（NTA）、或 polypropyleneglycol  
— ethylene oxide 作為消泡劑防止析著物的 carryover）  
。

# 材料與腐蝕研討會

Seminar on  
Material and Corrosion

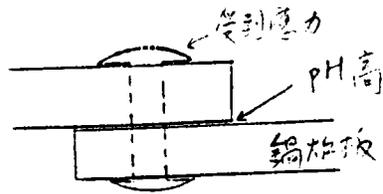
## 材料之應力腐蝕破損

主講人：施漢章

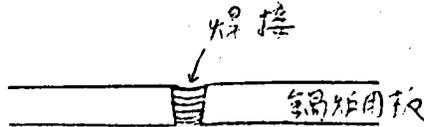
行政院國科會  
贊助

台灣省交通處  
香港技術研究所主辦

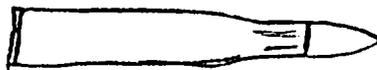
中華民國七十五年六月十六日至二十日



鉚釘和 boiler plate 間縫處 ( Crevice )，能使鍋爐內的水濃縮，直到鹼的濃度足夠能產生 S.C.C. 如果鍋爐內的壓力夠高便能產生爆炸，像這一型的破壞，在早期就叫就鹼性裂化 ( Caustic embrittlement )。如果使用 welding 法來聯接鍋爐片，同時也改進鍋爐中水的處理法。



於是 S.C.C. 才比較不常發生，但在焊接處仍有應力存在，以及在儲藏濃鹼的鋼槽中還是可能有 S C C 的發生。另一典型的例子是在黃銅 ( brass ) 中所發現的折裂，叫做 "Season cracking"，這一型的折裂常在步槍子彈的彈頭和彈壳接壤處發生，尤其是在多爾的赤道地區，最後發現由於環境中，有機物的腐爛所釋放出的  $NH_3$  而產生這項的折裂。



從上面上例子，我們可以看出並不是所有 metal-environment 的組合，都能產生 S C C 的我們再進一步來看；不銹鋼在含氯離子的環境中能產生 S.C.C.，但在含  $NH_3$  的環境中則否，然而 brass 則完全反

之。一般說來，能使合金產生 S.C.C. 的腐蝕環境的種類並不多，例如不銹鋼在  $H_2SO_4$  硝酸、醋酸中或純水中不產生 S.C.C.，而只在 chloride 和 caustics 中產生 S.C.C.

此外能影響 S.C.C. 的重要因素還有 tempt，溶液成份、金屬材料的成份，應力，以及材料本身的結構。

### 三 破裂型態

S.C.C. 發生時有兩種的基本形式：

- (1) intergranular cracking：折裂跟著 G.B. 進行。
- (2) transgranular cracking：折裂進並不延着 G.B.

這兩種形式的折裂常在同一種的合金中產生，至於何種形式則決定於環境和金屬的 structure，具有這種轉變折裂形式的合金，已知的有 high-Ni alloys, Fe-Cr alloys 和 brasses。

在高溫下，受應力的鋼與硝酸鹽接觸也能產生 S.C.C.。例如吊橋上所用含 0.7% C 的鋼纜，使用 12 年後發生 cracking，這可能是由於鋼纜的底部由大氣中雨水累積而濃縮的少量的硝酸銨鹽所致。於是美國標準局就在實驗室中從事這項實驗。證明鋼纜的試樣在受張應力的狀況下浸入 0.01N  $NH_4NO_3$ ，或  $NaNO_3$  的溶液中，在高溫環境中，結果在 3 ½ 至 9 ½ 個月中發生 cracking。但同樣的試驗在蒸餾水中，或同濃度 (0.01N) 的  $NaCl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NaNO_2$  或  $NaOH$  的溶液中則沒有 S.C.C 發生。

鋼在過溫下與無水的液態氨接觸，同樣也能產生 S.C.C.。例如儲藏

液態煤氣鋼槽上焊接的部份。intergranular for transgranular兩種形式的析裂都可能發生，我們利用 stress-relief 熱處理消除殘餘應力，避免NH<sub>3</sub> 被空氣污染，或者加入約 0.2 % H<sub>2</sub>O 用做 inhibitor 可避鋼在無水液態氨中的 S.C.C.

現在我們先看看怎麼樣使鋼在硝酸鹽溶液中避免 S.C.C 的發生，同時在鹼中也同樣的能避免 S.C.C. 的發生，因為兩者的 cracking 機構可能十分的相似：

1. 高度的冷加工：冷軋鋼板使其厚度的減少 > 50 %，可使受應力的軟碳鋼在沸騰的硝酸鹽溶液中，增加抵抗 SCC 的能力。在 100 至 200 ° C 的低溫範圍內 resistant 狀態可保持上千的小時。
2. 熱處理：使軟碳鋼慢慢地從 900 到 950° C 的溫度範圍內冷卻；或者也可從此溫度範圍內 quench 下來，然後再在 250° C 回火半小時，在較高的溫度下回火當然可降低所需的時間。此處理過的鋼對 SCC 具有阻力，但這種的阻力為時不長，在 400° C 左右的溫度只能保持 200 小時的短暫壽命。但在 300° C 或更低的溫度下，這種阻力可達上千的小時。
3. Surface peening or shot blasting : (類似噴砂法，但所使用噴出物是碎鋼珠或鋼屑之一種沖刷金屬表面，使予潔淨之方法) 利用此法能在金屬面上產生 Compressive Stresses，只要經壓縮的面保持連續性，同時也不因 general corrosion 而溶解，就能很有效的免避 SCC 的發生。

4. 使用陰極保護：使在熱的  $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_4$  的溶液中受應力的鋼。利用陰極極化，能大大的延遲或根本防止 cracking 的發生。同樣在硝酸鹽溶液中也可使用，多種碳鋼在  $120^\circ\text{C}$  沸騰的 33 %  $\text{NaOH}$  中最易感受 SCC 的電位是  $-0.66$  到  $-0.75\text{V}$  (SHE)，對此範圍增加或減少  $0.1\text{V}$ ，可延長好幾個 Orders of magnitudes 的壽命，陽極或陰極保護在此例中都有效。
5. 特殊合金：鋼包含少量的合金元素以  $\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb} + \text{Ta}$ ，能優先和 C 和 N 作用，因此能增進對 SCC 的 resistance，但不完全免除。
6. 使用 inhibitor：對暴露在鍋爐水中的鋼可使用  $\text{NaNO}_2$ ，做為抑制劑。Buffer Ion 以  $\text{PO}_4^{3-}$  也很有用，因為它們能避免鍋爐水中  $\text{OH}^-$  的濃度過高。

TABLE I  
Some Specific Environments Causing Stress-Corrosion Cracking

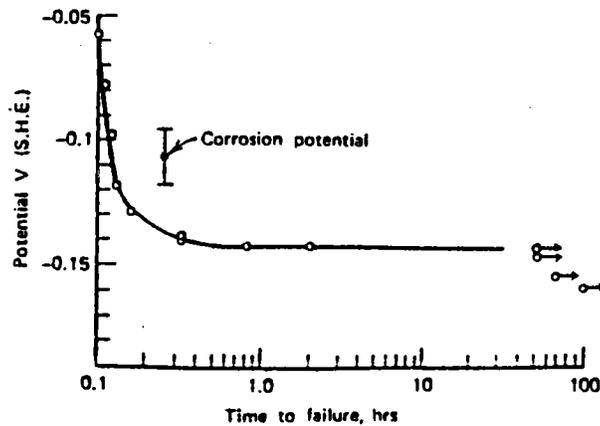
Metal	Environment
1. Mild steel	$\text{NO}_3^-$ , $\text{OH}^-$
High-strength steels*	$\text{H}_2\text{O}$
2. Stainless steels, austenitic	$\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Br}^-$
3. $\alpha$ Brass	$\text{NH}_3$ , Amines
4. Titanium alloys	
8% Al, 1% Mo, 1% V	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$
5. Aluminum alloys	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NaCl}$ solutions
6. <40 at.% Au-Cu	$\text{FeCl}_3$ , Aqua regia

使 crack 尖端的氧化膜折裂，因此使得 anodic 金屬暴露於腐蝕性的環境中。例如 4% Cu-Al 合金， $\text{CuAl}_2$  能沿 G.B. 折出，與晶粒間產生 galvanic coupling。支持這項理論的證據是測量 G.B. 的電位，結果發現它的電位比 grain 本身要 active。此外，如果使用 cathodic polarization 能很有效的防止 S.C.C.。這項觀點後來又用到沒有 intermetallic ( $\text{CuAl}_2$ ) 析出物的金屬上。

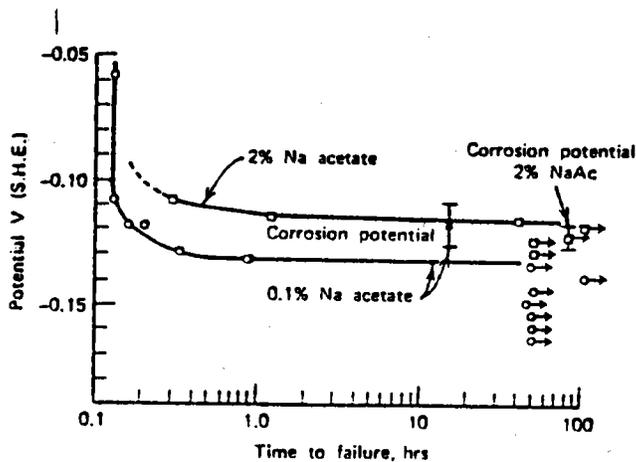
但是這項電化學的機構並不能解釋環境的特殊性，例如表一所舉的例子。在原則上，應該有許多具有相當程度電導性離子電解液能產生 SCC，但實際上並不是這樣的，再者，加入少量的非氧化性的離子如醋酸根離子能夠產生抑制 S.C.C. 的效果。此外，其它的困難還有，18-8 不銹鋼中所產生的 transgranular cracking。即使有 well-defined 的 intergranular path，其結果 cracking 還是發生在 transgranular。此外，還有 Ti 和 Al 合金，它們能在非電解質 carbon tetrachloride 中產生 SCC。以及受應力高強度鋼能在一大氣壓下純氫中產生 cracking。（如  $\text{H}_2$  中含有 0.7 vol %  $\text{O}_2$  則不發生）。

由下面的實驗我們會發現，解釋 SCC 的電化學機構是有問題的，這項實驗就是測量暴露於  $130^\circ\text{C}$  的  $\text{MgCl}_2$  溶液中的 18-8 SS，在發生 SCC 時的電位，陽極極化時所施加的電位愈 noble，則 cracking 發生時的時間愈短，而陰極極化則增

長 cracking 的時間。電位低於  $-0.145 \text{ V (SHE)}$  則不產生 SCC，下面的圖是受應力 18-8 S S 的  $\text{MgCl}_2$  中的例子。我們可看到外加電位時 cracking 發生時間的影響。



如果在  $\text{MgCl}_2$  溶液中加入不同的鹽，例如醋酸鈉，於是我們發現 critical potential 向 noble 方向 shift。當加入鹽的量使 critical noble 的值，於是 SCC 就不再發生，請看圖 6，因此，如果把 criti-potential 解釋為陽極的開路電位，這是使用陰極保護所應達到的電位，那麼 corrosion potential 就不可能比 critical potential 還要 active。因此，我們所觀測到可比 corro potential active or noble 的 criti potential 一定還有其它的解釋，下面就讓我們來看一看另一有關 S.C.C. 的學說。



## ② Stress-Sorption Cracking

由前面的例子看來，通常 S C C 的進行並不是因為金屬陽極的溶解 ( electrochres dissolution ) 而是由於環境中具有破壞性離子在金屬表面上的吸附，而使 cohesive bond 減弱，這項機構就是 “Stress-sorption cracking”。因為化學吸附是具有特定性的，因此具有破壞能力的離子也是特定性的。由於吸附使得金屬表面的能量降低，以致在 tensile stress 下，crack 形成的趨勢也就隨之增加。因此這項機構和玻璃之類易碎的固體形成 crack 的機構有關，這就是所謂的 Griffith criterion of crack formation，它就是說，受應力固體的 strain energy 必須要大於 crack 產生時表面能的總增加。任何吸附能夠減少表面能量都有利於 crack 的形成。因此水吸附在玻璃上，造成 fracture 所需之應力會因之降低。

當金屬受到應變而儲藏的 elastic energy 超過形成兩個新界面所需之配量，於是 fracture 就會 spontaneously 產生，這項 elastic energy 的來源可能有(1)外加之應力，(2)冷加工所剩餘的應力也可能是，(3)由於化學反應的結果。例如，由於氫的擴散而在金屬內部之 void 產生高壓之氫氣，不管 stress 的來源如何 elastic energy 應等於  $\sigma^2 / 2E$ ，因此 elastic energy 我們就待到 brittle crack 的 formation 和 propagation 的條件就是  $\sigma^2 / 2E \geq 2\gamma$ ， $\gamma$  是 surface free energy 最近有關 brittle fracture 的理論還涉及到所謂 “cavity dislo” 關於 microscopic crack nucleuses 的觀念。如果 cavity dislo 的 strength 為  $n\bar{b}$ ，它是由於同符號的 edge dislo 聚到一起。於是它所含有的 elastic energy 是  $\sigma n\bar{b}$  如果我們同時考慮到在 crack 的尖端產生極微小的 plastic deformation，於是就有一部份的 elastic energy 釋放出來。因此較為正確的表示法應為： $\sigma n\bar{b} \geq 2\gamma (1 + k \ln \frac{1}{\sigma y})$ ，如果要使 spontaneous crack 發生，我們可以增加 stress 或降低  $\gamma$ ，一旦 fracture 發生，它能以接  $1/4$  聲速進行

Langmuir 證明，只需一層 monolayer 的 adsorbate 就能很顯著地降低金屬表面上原子間的親和力。SCC 也涉及到類似表面（原子）親合力的下降，唯一不同的是只有那些特殊的 adsorbate 才能有效的降低位於 notch 尖端的金屬原子間彼此的引力。

氧能很強的吸附著，但也可能跟鄰近被吸附的氧保持高度的親合力，這點和具有破壞性離子的吸附不一樣，因此可防止鄰鍵 ( neighboring bond ) 的斷裂而產生 crack 我們所討論破壞性的吸附，可能發生 crack 尖端連續產生之 mobile defect 的位置上以及對金屬性質的影響和沒有受到應力的 lattice 所預測吸附的影響不同。

S C C 的 critical potential 可能解為一個值，高於此值 damaging 離子能吸附在適當的 defect 位置上，低於此電位值則不產生吸附。像這樣的電位，原則上可以高過也可以低於 corrosion potential。具有抑制作用的陰離子，其本身不產生 crack，但能和破壞性的離子爭取吸附。因此需要使用較高的子電位，才能使得破壞離子達到吸附時的表面濃度，而造成 cracking。只要 inhibiting anion 將臨界電位提高到 corrossion potential 之上，就不會有 cracking 發生，這是由於 damaging 離子不能再吸附之故，這項 stress-sorption 的機構可運用在 plastics 的 stress cracking 上，以及金屬在特定的液態金屬裏的 stress cracking ( 又稱為 lig metal embrittlement )。

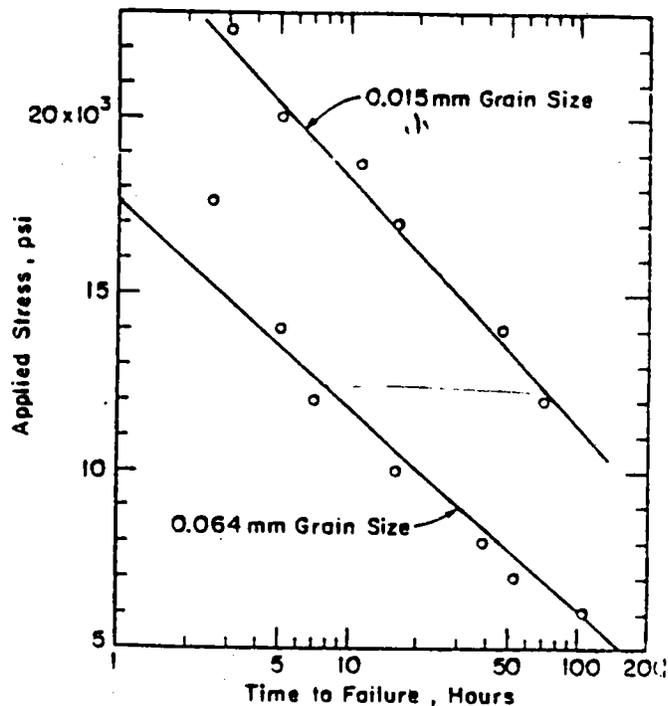
Lig metal embrittlement 的現象，僅限於某些液態金屬和受應力下的 solid metal 的組合才能發生，最後產生 intergranular cracking。如表 2 ( 見後 ) 所示。例如蒸餾汞可用碳鋼製的槽，但却不能使用 Ti 或它的合金和 brass。否則會產生突然發生的 intergranular cracking。這顯然是由於 Hg 原子的吸附，使得受應力的 Ti 或 brass 在 G.B. 上

原子間的 bond strength 降低之故，但對鐵則否。

總之，stress-sorption cracking 可用來解釋前面提到造成 S C C 大部份的因素，例如玻璃受到水，plastics 受到有機溶液；或者是金屬受到有機液、液態金屬或氫等的非電化學性的 cracking。基本上，這型 model 可以說是相當正確的。

四 Applied stress composition，和 structure 的影響：

產生 S C C 所施應力和斷裂所需時間的 log 值之間有一直綫的關係，下圖就是這項關係，同時晶粒愈小的合金所需折裂的時間也愈長，這圖是由 brass 所得之結果，在每一項環境和合金的組合中，可能出現一項 mini stress，或稱為 threshold stress，利用這項 threshold stress 要特別當心，因為在過程中，這條件可能有所改變。



在前面曾討論過的，就是 damaging ion 在金屬材料的 creep 同樣也和金屬 lattice 上的預料到金屬的 creep 和 fracture 時間的關係。在穩定 creep rate， $R$ ， $F$ ， $R$  和  $\sigma$  的關係如下： $\sigma =$

$k \log R + \text{const.}$ 。但我們觀測到一般因 S.C.C. 所需之折裂時間和應力的關係如下： $\sigma = -k \log t + \text{const.}$ ，由此兩式，我們可看出 fracture time 和 creep rate 成反比例， $t = k'/R$ 。

純金屬不產生 SCC，這是因為 mobile imperfection 進出 crack 尖端的表面積太快而不能使吸附產生之故。例如，在 Fe 的 G.B. 上存在的 C 原子 ( interstitial impurities )，能使 imperfection 的移動大大的減慢下來，也可能是使 surface imperfection 的 chem affinity 有所改變之故，造成有利於 damaging anion 的吸附，因此使金屬鏈分裂。大晶粒適合產生大量的 imperfections，堆積在障礙處，因此增加該處的吸附。

BCC ( 110 ) ( 112 ) ( 123 ) 不銹鋼在氯化物環境中較能抵抗 S.C.C. 及可能是因為這型 lattice 具有許多的 lattice plane 有利於 dislo，糾纏在一起，而使 crack propagation 進行很困難。而 FCC 不銹鋼的 slip plane 主要是在 ( 111 )，有利 dislo 排列成同共面或彼此平行，使 crack 易於移動。然而更重要的因素也許是 ferritic S.S. 的 corrosion potential 比 critical potential 當 active，而 austenitic S.S. 則正好相反。例如在 ferritic S.S. ( 18 % Cr ) 加入 2 % Ni 能使 critical potential 移動比 corrosion potential 還要來得 active 的值，因此這項合金在 130° C 的 MgCl<sub>2</sub> 溶液中能於 2 小時內產生折

裂。另一方面，在 austenitic 不銹鋼中增加 Ni 含量，能使 critical potential 移向比 corrosion potential 更為 noble 的電位，因此使合金能抵抗 crack。austenitic S.S. 含 Ni 量 > 45 %，暴露於 MgCl 溶液中，不論是否施加電位，或暴露時間的長短，都能抵抗 S.C.C.。在此成份下，冶金的條件能抑制合金產生折裂的趨勢，例如 tangled dislocation 及含 Ni 高的合金中，能降低 N 的溶解度，就變得很重要了。N 比 C 更易於和 dislocation 結合，它是使 austenitic S.S. 特別易於感受 S.C.C. 的雜質的一種。就在 dislo 上 damaging anion 能產生吸附，Transgran S.C.C. 和 stacking fault energy 有關。S.F. 主要限於 closed-packed metals, close-packed metals 具有 high S.F.E. 但加入合金元素則能降低這項能量，例如  $\alpha$ -brass 中的 Zn：純銅在 ammonia 中不產生 cracking，但 70 ~ 30 brass 則不然。由於 S.F.E 的減少，使得 S.F. 的 density 增加，因此可能也就增加 crack 易於進行之路徑。Uhlig 認為：增加 S.F.E. 能降低 dislo 在 fault boundary 的堆積，因此減少 N 原子的吸附。

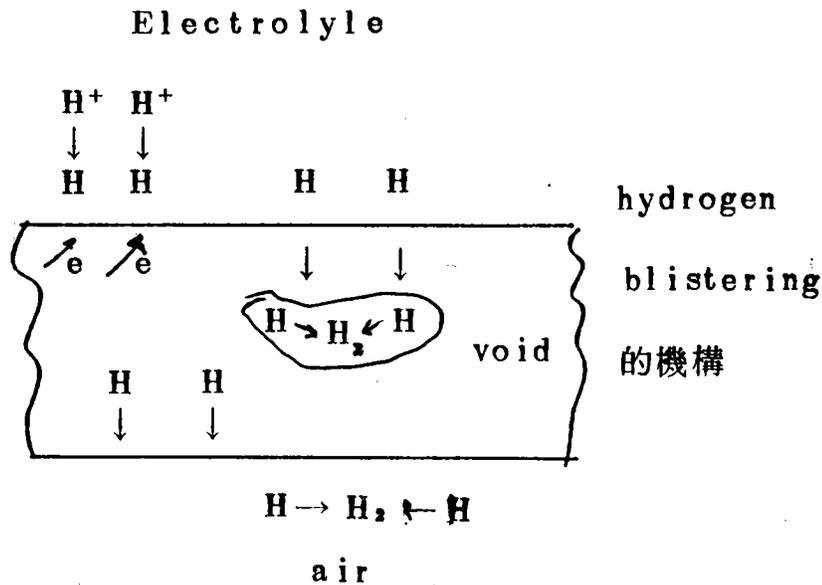
下圖是 Ni 含量對 18Cr-0.1 % N 鋼的 transg SCC 的影響。

Ni content % ( w1 )	stacking fault energy ( erg/cm <sup>3</sup> )	mean slip separation, d ( μ )	Dislo. distrib. for E = 5 %	Time to failure ( hr )
8	7	0.7	} planar	2
13	13	0.6		7
18	17	0.4		100
20	(19)	0.1	} cellular	>500
23	(21)	0.1		>500

### 三 氫脆化 ( Hydrogen cracking )

受應力的金屬並不需要特定的環境，就能產生 hydrogen cracking 例如在稀  $H_2SO_4$  或  $HCl$  中受應力的高碳鋼或 martensitic S.S. 在幾分鐘內就能產生 crack。折裂的外觀和 SCC 的一樣，但如果使合金陰極極化，cracking 仍舊發生，或者發生的時間更爲縮短，這個現象和在沸騰  $MgCl_2$  溶液中的 austenitic S.S. 完全相反，在同樣的情況下，這類鋼反能受到陰極保護。如果具有毒性的 catalyst 加入酸中，如 S, As 等化合物，它們能促進氫原子進入金屬格子中，於是更增強了 cracking 的發生。在實際的例中，我們發現許多受應力的高強度鋼，如碳鋼或 9% Ni 鋼，暴露在含有  $H_2S$  的油井鹽水中，或天然瓦斯中，在幾天內就能產生 hydrogen cracking。

氫造成的折裂，是由於腐蝕反應或陰極極化所產生的氫進入金屬格子中，鋼材中含有氫並不構成危害，它們能使鋼料的延性傷失 ( hydrogen embrittlement ) 但只有在夠高的外加應力下，或者殘餘應力下，才能產生 cracking。像這一型的 cracking 稱爲 hydrogen S.C. 或叫 hydrogen cracking。cracking 產生的形式多爲 intergranular。



### Hydrogen cracking 的機構

有關 Hydrogen cracking 的機構，我們已經知道這是由於 interstitial atomic hydrogen 在金屬內部 imperfection 處如 void 及其它有利的位置上，釋放出來，再給合當氫分子，因此能在 void 內產生巨大之壓力。根據計算這項內部壓力可高達  $10^{10}$  atm，如果利用間接的實驗法，測量試樣的 expansion，我們得到的  $\text{H}_2$  pressure 是  $10^5 \sim 10^7$  atm，它能使 void 週圍的金受到超過它的 elastic limit 的應力，當然金屬在超過 elastic limit 的應力下，開始 yield，於是微小的 void 成形體積要大許多的 cavity (Supervoid)。在實際狀況下，當 ductile metal 受到陰極極化，或暴露於某種腐蝕性的環境中，就能形成不見的氫腫泡，但延性較差的金屬在同樣的情況下則產生 cracking。

根據 stress-sorption cracking 的理論，這是由於氫擴散再吸附到 crack 的尖點上，使受應力之金屬原子的 surface energy 降低。

尤其是在施加應力後，我們發現必須要等到一定的時間之後，再有 crack 的出現。這是因為氫原子需要時間擴散達到 crack nucleus 的特殊區域上，這項特殊的區域主要是由於 crack 緊縮才產生 plastic deformation 而產生的 imperfection 位置上。氫原子能在此特殊之區域上吸附，因為在此處氫原子能量要比在 interstitial 位置上降低許多 crack 是以斷斷續續的方式進行，因為先發生 plastic deformation，然後氫再擴散到由 plastic deformation 所產生之 imperfection 上去，然後 crack 再向前進一步。在低溫環境下。例如  $-110^{\circ}\text{C}$ ，hydrogen embrittlement 和 cracking 就會減少許多，這是因為氫在低溫環境下擴散的很慢的原故。

防止的方法：

1. 用 killed steel 而不用 rimmed steel，因 rimmed steel 內部含有很多的 voids。
2. 使用 coating 包括金屬的，無機和有機的 coating 可用來防止鋼槽的 hydrogen blistering，這層 coating 能不使氫透過，同時對槽的腐蝕液具有抗蝕的能力。通常可使用 S.S. or Ni clad 在普通鋼上。rubber 和 plastics 也常使用。

3. 使用 inhibitors : inhibitor 能防止氫的 blistering , 因為它們能降低腐蝕速率和氫離子的還原速率, 當然在 closed system 中可使用 inhibitor 然而在流動性的 system 則受到很大的限制。
4. 去除毒性物 ( poisons ) : Blistering 通常發生在含有 S, As , CN 等化合物的環境中, 但很少發生在純酸液中, 這類離子在煉油過程中常遭遇的到, 這也就是為什麼 hydrogen blistering 是石油工業上一項主要的問題。
5. 使用含 Ni 的鋼和 Ni-base : 主要是因為 H 在此類合金中的 diffusion rate 是非常低的緣故, 因此也就常用來防止 hydrogen blistering 。
6. Baking : Hydrogen embrittlement 尤其是在鋼中, 幾乎是 reversible process , 也就是說, 如果除去 H , 鋼料的機械性質和原來就不含氫的鋼料非常的接近。一般去氫的辦法就是使鋼在相當低的溫度下 150° C 左右 baking 。