

金屬腐蝕疲勞的抑制

蔡文達

一、前言

腐蝕疲勞 (Corrosion Fatigue) 破壞是廣義的局部腐蝕 (Localized Corrosion) 的一種，許多金屬結構材料的損壞，是腐蝕疲勞造成的結果，這是最危險的腐蝕損壞之一。金屬材料純粹的疲勞現象，是在不具侵蝕性的環境中，受到反覆式應力作用所造成的，這種現象實際上包含有三個階段，(一)是裂紋的萌芽，(二)是裂紋的生長，和(三)最後機械破斷。裂紋的萌芽階段包含有很複雜的機構，基本上是由於差排 (Dislocation) 的滑動所控制，通常金屬材料之疲勞壽命，是決定於這個階段的長短。當疲勞裂紋成核之後，因為受到反覆式應力的作用，在裂紋尖端發生反復滑動現象，造成裂紋繼續成長；當裂紋長到一臨界長度時，就發生斷裂的現象。

當侵蝕性的環境存在時 (不論是氣體或液體)，金屬材料的疲勞壽命通常會大幅的縮短，其原因大致上可分為兩個：(一)是因為腐蝕造成孔蝕等，而縮短裂紋萌芽所需的時間；(二)是在裂紋成長的過程，腐蝕的作用可加速裂紋生長的速率。

為了提高金屬材料抗腐蝕疲勞的性質，可以由材料本身成份的調整，應力的設計和環境的改變等方法而大幅的提高。在水溶液環境中，最常用而經濟的辦法，是以添加腐蝕抑制劑來控制腐蝕疲勞的發生及成長。腐蝕抑制劑的種類很多，而其作用也各有不同，對於特定之材料 / 環境系統，要選用適當的腐蝕抑制劑，必先要瞭解該系統和添加物之反應和作用性質。通常抑制金屬材料腐蝕速率的添加物，對於該金屬之腐蝕疲勞也可能具有抑制的效果。在本篇短文中，我們將舉兩個例子以簡單的介紹並說明添加抑制劑對金屬材料腐蝕疲勞

裂紋生長速率的影響。

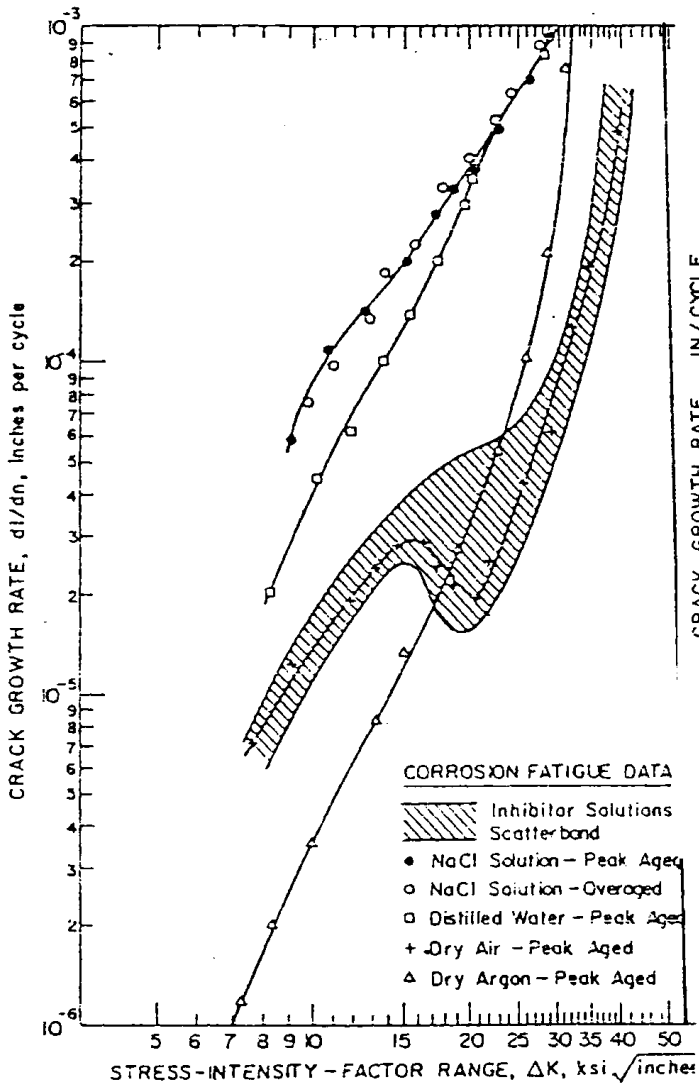
二、高強度鋁合金的腐蝕疲勞抑制

鋁—鎂—銅 (2000系) 和鋁—鋅—鎂—銅 (7000系) 合金是兩種最常見的高強度鋁合金，通常這兩種材料是使用在較高層次的結構物上，譬如船隻、飛機等。在潮濕的氣氛或是水溶液中，這些材料易於發生應力腐蝕或腐蝕疲勞破裂的現象。由於水的存在，上述鋁合金材料的疲勞裂紋生長速度，較其在鈍氣環境或是乾燥空氣中的生長速度為快。Stoltz 和 Pelloux⁽²⁾ 研究鋁合金 7075 在不同環境下，其疲勞裂紋生長速度改變的情形，研究的結果如圖一所示。縱軸表示裂紋生長速度 (以 $d\ell/dN$ 或 da/dN 表示， ℓ 或 a 是裂紋長度， N 是施加反覆應力的次數)，橫軸表示外加應力強度因數振幅 (Stress Intensity Factor Range, $\Delta k, \text{ksi}\sqrt{\text{in}}$)。

圖一的數據顯示裂紋生長速度固然隨著應力強度因數振幅的增加而有所改變，但是從圖一可知環境的影響更為顯著，譬如在 $\Delta K = 15 \text{ ksi}\sqrt{\text{in}}$ ($16.5 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$) 時，7075 鋁合金在蒸餾水中的疲勞裂紋生長速度比其在乾燥氫氣的環境中快十倍。如果水溶液中有氯離子的存在，則其裂紋生長速度更快。

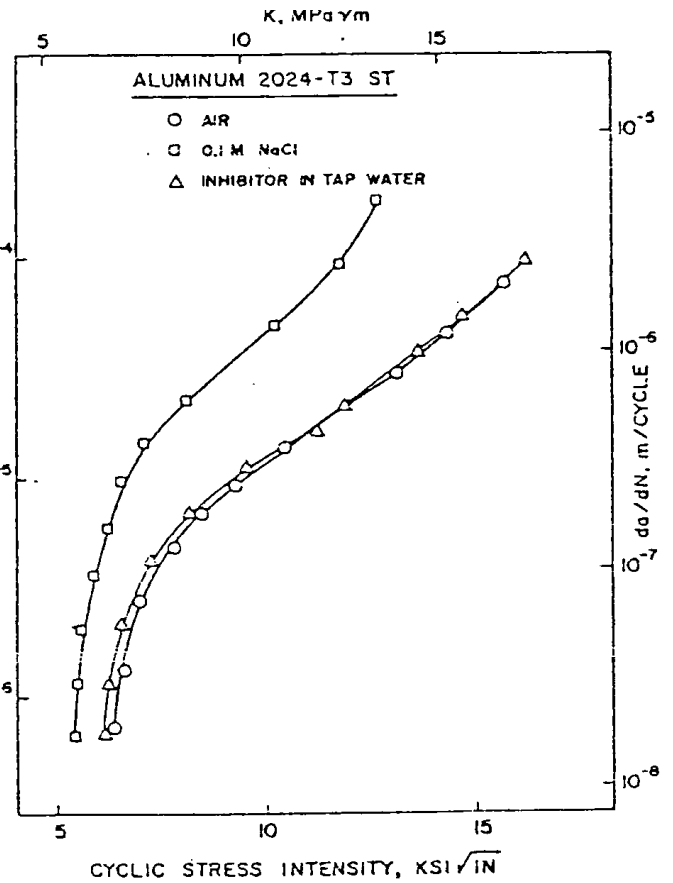
但是在水溶液中加上抑制劑硝酸鈉時，疲勞裂紋生長速度大幅的降低，而大致與在氫氣環境中之速度相同，亦即在相同的 ΔK 值， da/dN 的值減低了十倍左右。圖一的斜線部份，即顯示添加抑制劑硝酸鈉時，腐蝕疲勞裂紋生長速度被抑制的情形。

Khobaib, Lynch 和 Vahldiek⁽³⁾ 亦曾研究 2024 和 7075 鋁合金在水溶液中之腐蝕疲勞的現象。他們的實驗結果顯示，在 0.1 M

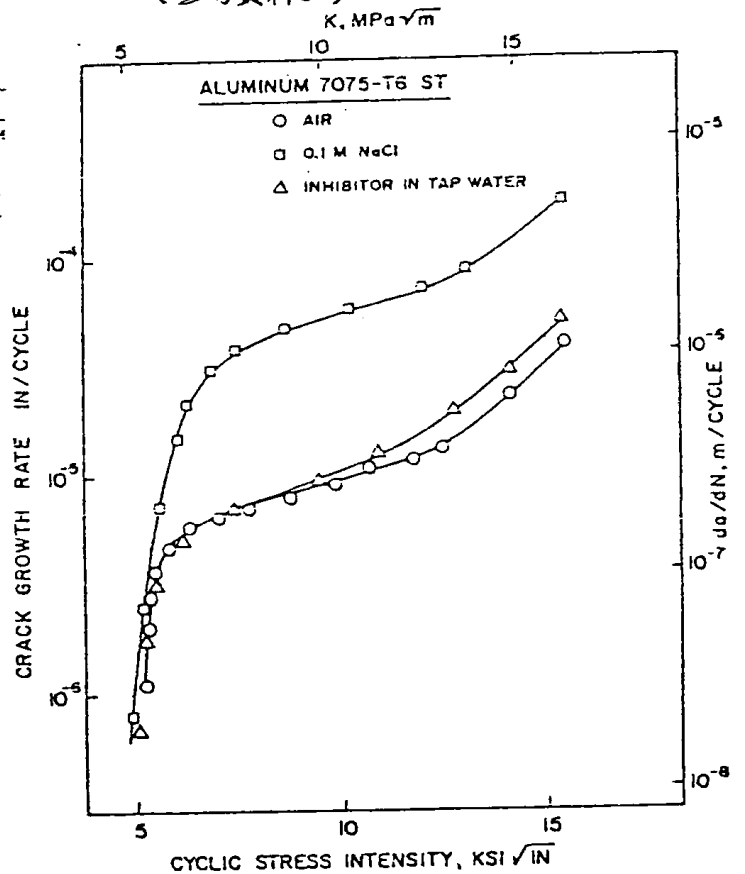


圖一：抑制劑對 7075 鋁合金腐蝕疲勞的影響 (參考資料 2)

NaCl 水溶液中，鋁合金的疲勞裂紋生長速度較其在空氣中所測試者為快。但是如果在 0.1 M NaCl 溶液中加入 0.35% 硼酸鈉，0.1% 硝酸鈉，0.05% 亞硝酸鈉，0.01% 矽酸鈉 25ppm 磷酸鈉和 10 ppm β -巯基苯並噻唑 (β -Mercaptobenzothiazole) 等為抑制劑，則 2024 和 7075 兩種鋁合金材料之腐蝕疲勞裂紋生長速度可以降低，如在空氣中一般。Khubaib 等人所做研究之部份實驗結果分別示於圖二和圖三。



圖二：抑制劑對 2024 鋁合金腐蝕疲勞的影響 (參考資料 3)。

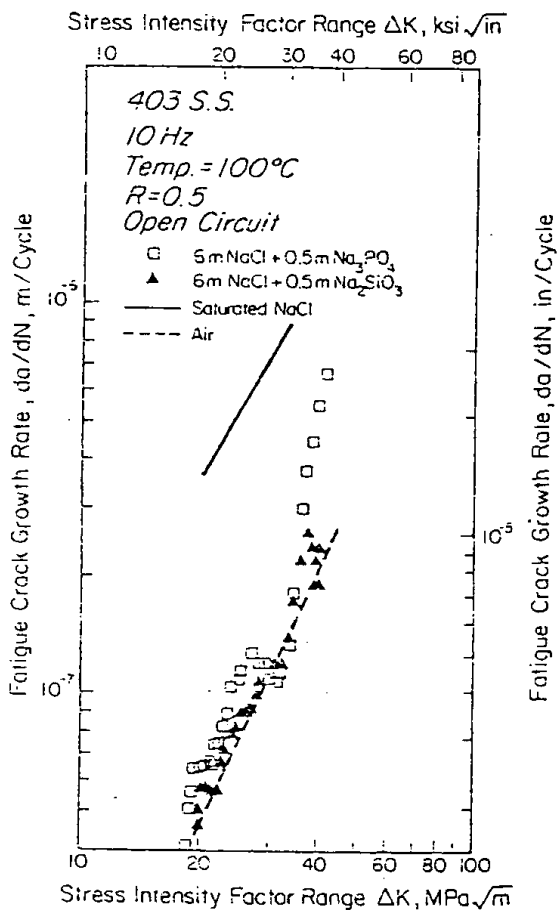


圖三：抑制劑對 7075 鋁合金腐蝕疲勞的影響 (參考資料 3)

三、403不銹鋼的腐蝕疲勞抑制

403不銹鋼是麻田散鐵型不銹鋼，具有良好的機械性質和耐蝕性質，是蒸氣渦輪發電機葉片常用的材料。在蒸氣渦輪發電機的操作環境中，氯化鈉是最常見的雜質之一，而在葉片表面上常會發生局部雜質濃縮的現象。在機器運轉的情況下，403不銹鋼葉片會受到反覆式的應力，因此腐蝕疲勞破裂就有發生的可能。

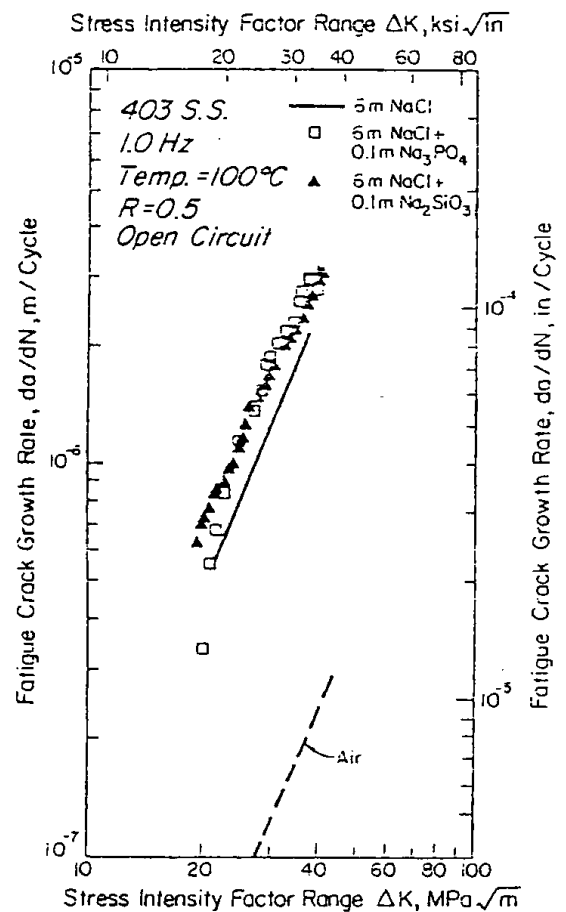
Tsai, Moccari 和 Macdonald⁽⁴⁾最近曾研究 403不銹鋼在氯化鈉水溶液中之腐蝕疲勞的現象。他們發現，與空氣環境相比較，氯離子的存在會加速 403不銹鋼疲勞裂紋生長的速度，其結果如圖四所示。但是他們亦發現，在 6 m NaCl 水溶液中加上 0.5 m Na₃PO₄ 或是 0.5 m Na₂SiO₃ 時，403不銹鋼的腐



圖四：0.5 m Na₃PO₄ 和 0.5 m Na₂SiO₃ 對 403不銹鋼在 100°C 6 m NaCl 溶液中腐蝕疲勞的影響（參考資料 4）

蝕疲勞裂紋生長速度，就如在空氣環境中一般，亦即 Na₃PO₄ 和 Na₂SiO₃ 可以抑制 403不銹鋼的腐蝕疲勞裂紋的擴展，此結果亦顯示在圖四中。

雖然磷酸鈉和矽酸鈉具有抑制腐蝕疲勞的作用，但是如果添加量太少，反而有相反的效果。Tsai, Moccari 和 Macdonald 等人發現在 6 m NaCl 水溶液中，如果只添加 0.1m 的 Na₃PO₄ 或 Na₂SiO₃ 反而正以加速裂紋的生長速度，其結果如圖五所示。以上的數據顯示抑制劑的效果與其添加量具有密切的關係。



圖五：0.1 m Na₃PO₄ 和 0.1 m Na₂SiO₃ 對 403不銹鋼在 100°C 6 m NaCl 溶液中腐蝕疲勞的影響（參考資料 4）

四、討論

由以上的數據，我們發現只要添加適當的

抑制劑，是可以抑制金屬材料的腐蝕疲勞裂紋生長。至於抑制的機構，則隨抑制劑的種類而異。硝酸鈉在氯化鈉水溶液中的抑制作用，可以藉“競爭模式”⁽¹⁾來解釋，Stoltz認為在氯化鈉水溶液中，硝酸根離子與氯離子或氫氧根離子互相競爭金屬表面的“位置”，如果硝酸根離子取代氯離子或氫氧根離子，而吸附在金屬表面上，則具有保護金屬層的作用。在反覆式應力的作用之下，由於硝酸根離子的作用，鋁合金的腐蝕疲勞速度可以因此而減慢。

Khobaib 等人實驗中所添加的抑制劑種類較多，因此抑制的機構必然較為複雜，不過他們並沒有深加討論或解釋其作用。

在 403 不銹鋼的腐蝕疲勞抑制研究中，磷酸鈉和矽酸鈉的作用，主要有兩點，(一)是改變 PH 值，(二)是生成不溶性的磷酸鐵或矽酸鐵以保護金屬表面。在 Tsai 等人的實驗中，純氯化鈉水溶液是屬於中性，然而添加磷酸鈉或矽酸鈉之後，其 PH 值增加到 11 左右。從 Pourbaix 相圖中，我們知道在 PH 值較高的區域，403 不銹鋼基本上是在鈍態區。此外，磷酸鐵或是矽酸鐵的生成，覆蓋在金屬表面上，亦具有保護作用。

腐蝕抑制劑的添加量如果太少，則金屬表面不能完全被抑制劑所覆蓋，造成不利的陰極與陽極面積比，會導致裂紋尖端局部高腐蝕速率，從而加速疲勞裂紋的生長。在氯化鈉水溶液中添加不足量的抑制劑，造成 403 不銹鋼疲勞裂紋加速生長的情形，即是一個例子。即使硝酸根在水溶液中具有不同的抑制機構，亦必需添加足夠的數量，才能具有明顯的抑制作用。

五、結語

添加適當且適量的抑制劑，可以減緩金屬腐蝕疲勞的速度，而延長其使用的壽命。不同的添加物，對於特定的材料/環境系統具有不同的抑制機構，而有關這方面的研究有則於工程上腐蝕疲勞抑制的應用。

有關符號意義，現說明如下：

- 1 K 是「破壞力學」所常用的因子，是應力強度 (Stress intensity) 的代號，其單位若以英制表示是 $Kis\sqrt{in}$ ， Kis 表示每平方英寸有一千磅的壓力， \sqrt{in} 表示長度的平方根，此處以英寸為長度單位。若以公制表示 K 的單位則為 Mpa/\sqrt{m} ， pa 表示「巴斯卡」(pascal) 是壓力單位，相當於 psi ， M 代表百萬， m 是長度單位一米。而 $1 Ksi\sqrt{in} = 1.099 Mpa/\sqrt{m}$ 。至於 ΔK 則表示應力強度範圍 (Stress intensity factor range)，是表示疲勞試驗的反覆式應力強度的振幅大小， ΔK 愈大，相當於驅動力 (Driving force) 愈大。
- 2 至於 de/dn 或 da/dn 是表示疲勞裂縫生長的速度， l 或 a 是裂縫的長度， N 是表示應力施加的週數， dl/dn 或 da/dn 就表示每一週數裂縫生長的長度，亦即是速度。
- 3 有許多結構材料的損壞是因為在具有腐蝕性的環境中受到反覆式應力作用 (譬如海水的沖衝，水管受壓力的振盪等等) 所以是以所謂腐蝕疲勞的方式破損。為了較精確的預估疲勞的壽命，最近都以破壞力學來研究，所以腐蝕疲勞的參考因子，也以破壞力學的單位來表示。

六、參考資料

- (1) S. W. Dean, Jr., R. Derby, and G. T. Von Dem Bussche, *Materials Performance*, December, 1981, P. 47.
- (2) R. E. Stoltz and R. M. Pelloux, *Corrosion*, Vol. 29, 1973, P. 13.
- (3) M. Khobaib, C. T. Lynch, and F. W. Vahidiek, *Corrosion*, Vol. 36, 1981, P. 285.
- (4) W. Tsai, A. Moccari, and D. D. Macdonald, *Corrosion*, Vol. 39, 1983, P. 1.

作者：成功大學冶金及材料工程副教授