

# 金屬腐蝕概述

金宏毅

## 一、前言

金屬腐蝕 (Metallic Corrosion)，係金屬材料與其接觸環境發生物理，化學及電化學作用而致使金屬體及性質的潰壞。腐蝕現象常發生於我們生活中，如鐵生鏽，銅表面生一層銅綠，銀器失去光澤甚至變黑，鋁器在空氣中亦失去光澤且表面粗糙甚至腐朽穿孔等。為了制止這些嚴重腐蝕的問題，首先必須先了解金屬之「腐蝕原理」。

## 二、腐蝕原理

根據氣體動力論及熱力學所描述，一個體系所做的「功」，係壓力和體積乘積的函數變量。

$$\bar{W} = \Delta(P.V) \dots\dots\dots(1)$$

比較一系統與其周圍環境的含熱量，則兩者的差額即為自由能  $G$  (可游移於系統與環境間之能量)。

若於一理想氣體中，溫度 ( $T$ ) 與體積 ( $V$ ) 皆保持不變，當壓力自  $P_0$  微變至  $P_1$  時，此系統中自由能產生了變化，該一變化所做的功為：

$$\bar{W} = \Delta G = V \cdot \Delta P = V(P_1 - P_0) \dots\dots\dots(2)$$

已知理想氣體之反應方程式為：

$$PV = nRT \quad \text{或} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

因壓力之變化極微，( $P_1 \approx P_0$ )，且假設該體積保持定值，故本系統中

$$V \approx \frac{nRT}{P_0} \dots\dots\dots(3)$$

由(2)(3)式  $\Delta G = nRT \left( \frac{P_1}{P_0} - 1 \right)$

由於 當  $x \approx 1$  時， $\ln x \approx x - 1$ ，故上式可改寫為

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_1}{P_0} \dots\dots\dots(4)$$

又  $G_0$  表示未變動前之自由能， $G$  為變動後之自由能

$$\text{即 } \Delta G = G - G_0 \dots\dots\dots(5)$$

由(4)及(5)式得

$$G = G_0 + nRT \cdot \ln \left( \frac{P_1}{P_0} \right) \dots\dots\dots(6)$$

在化學反應中，必有能量移動之現象發生，在研究反應物與生成物間之壓力 ( $P$ )，化學活動率 ( $a$ ) 以及分子或離子濃度 ( $K$ ) 間之關係，業經證實其比值係一常數值，且皆相同，即

$$\frac{P_r}{P_s} = \frac{a_r}{a_s} = \frac{[K_r]}{[K_s]} = K (\text{常數值})$$

因此，前述引導之(6)式， $\left( \frac{P_1}{P_0} \right)$  於化學反應

中同樣可以適用。又在氧化還原的化學反應中，所移轉的自由能量和產生的電動勢 ( $\epsilon$ ) 成正比，和所移轉的電子數亦成正比。即

$$G = -NF\epsilon \dots\dots\dots(7)$$

式中  $F = 96,500$  庫侖，稱為法拉弟常數

$N$ ：電子數

結合(6)及(7)式，且設參與化學反應之物質為 1 克分子量，即  $n = 1$  時可得下式：

$$-NF\epsilon = G_0 + RT \ln k \dots\dots\dots(8)$$

當無電解質存在時，固體金屬的化學活動率論單位值，故其比值常數  $K = 1$ 。

則  $\ln k = 0$

設此時之電動勢為  $\epsilon_0$

$$\text{由(8)式：} -NF\epsilon_0 = G_0 \dots\dots\dots(9)$$

代(9)式入原(8)式中，得

$$-NF\epsilon = -NF\epsilon_0 + RT \ln k$$

$$\text{改寫為 } \epsilon = \epsilon_0 - \frac{RT}{NF} \ln k \dots\dots\dots(10)$$

當化學反應達於平衡時，反應物與生成物間之電位差消失，即  $\epsilon = 0$ ， $K = K_{eq}$ ，由(10)式可得

$$\epsilon_0 = \frac{RT}{NF} \ln K_{eq} \dots\dots\dots(11)$$

此即 Nernst eq, 描述有關電與化學反應的關係。

式中  $\epsilon_0$  稱為反應之自然電位, 於 25°C 時所測得之值特稱為標準氧化 (或還原) 電位。

於 25°C 時 (1) 式可簡化如下:

$$t = 25^\circ\text{C}, \text{ 則 } T = 273 + 25 = 298 (\text{°K})$$

$$R = 8.32 \text{ Joules/dg (氣體常數)}$$

$$F = 96,500 \text{ Coulombs (法拉弟常數)}$$

$$\text{又 } \ln x = 2.303 \log x$$

∴ 由 (1) 式得

$$\epsilon_0 = \frac{0.059}{N} \log \text{Keq}$$

根據上述之現象, 金屬物質, 因化學反應而產生自然電動勢  $\epsilon$ , 經過阻抗為  $R$  之物質 ( $R$  可視為金屬體及電流流經物質所有阻抗之總和) 所發生的電流電量  $I = \epsilon/R$ 。此電流所消耗的功為  $\bar{W} = I^2 R$ , 以熱的形式釋出, 此熱量的大小為  $H = 0.24 \bar{W} = 0.24 I^2 R$ 。此消耗的能量, 如未獲得額外的補充, 將反使電動勢  $\epsilon$  減弱, 並緩慢了化學反應的進行, 終至達於平衡狀態, 其電動勢亦降至  $\epsilon_0$  而保持穩定。這個現象即 Nernst 方程式的說明。

在化學反應進行中, 如果所產生的熱量可迅速逸散, 則金屬物質與外界環境之間仍維持原來的關係, 而反應的自然電動勢  $\epsilon$  值不致減弱。因此, 消耗的能量即不能以反應平衡彌補, 則該金屬的自由能繼續釋出以維持反應之繼續, 表現於可觀察之現象, 稱為「電解」或通稱為「金屬腐蝕」。

由於阻抗  $R$  未改變 (實際上有極微小的變量), 根據歐姆定律知電流 ( $I$ ) 為穩定, 此穩定的電流量使金屬的電解量亦必為一定值, 且依時間累積。法拉第定律 (Faraday's law) 即說明此一事實, 其要點如下:

電解時, 於電極上析出物質之量  $m$ , 與所通入之電量  $Q$  成正比, 即

$$m = ZQ \quad \text{式中 } Z = \frac{E}{F}$$

$$\text{又 } Q = It, \quad \text{故 } m = \frac{EIt}{F}$$

式中,  $Z$  為一常數, 稱為電化當量 (electrochemical-equivalent)。

$E$  為化學當量。

$F$  為法拉第常數 ( $F = 96,500$  庫侖)。

$t$  為時間。

### 三、金屬腐蝕的種類

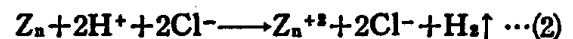
金屬腐蝕分類方式很多, 如依觀察的情況予以分類大致可分為下述兩大類 (依英國 L.L. Shreir) :

#### (一) 電化學腐蝕

電化學作用, 即包含電子移轉之化學作用, 而且在化學平衡方程式中同時有氧化及還原作用發生。



將上式中之  $\text{HCl}$  和  $Z_n\text{Cl}_2$  離子化, 因此 (1) 式可重寫為離子反應式如下:



由 (2) 式中可明顯看出  $\text{Cl}^-$  離子並未參予腐蝕作用, 因此可將之省略, 簡化為



由 (3) 式得知,  $Z_n$  被氧化成  $Z_n^{+2}$  離子或  $Z_n$  的原子價因作用而增加, 成為 +2 價與其同時  $\text{H}^+$  離子被還原 (原子價減少) 成為氫氣。

上述之反應可明白看出具有電子移轉的現象, 這種作用產生的腐蝕, 即為電化學作用腐蝕。又依其腐蝕環境可分為下述兩種形式:

#### 1. 乾蝕 (高溫氧化, 氮化等)

金屬與環境反應的效果, 依攻擊於金屬表面的特性及其反應產物而有不同的形式。如於很低溫度下把鋼加熱, 增加氧化速率, 產生氧化膜, 並逐漸增厚, 如繼續加熱經過一夠長的時間, 則金屬逐漸損耗並產生磁性氧化鐵 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 的較厚薄膜 (Scaling)。這類的腐蝕, 稱為乾蝕, 其反應又分下述兩種形式:

#### (1) 金屬/氣體間或金屬/蒸氣間的反應:

金屬面上由於氧化膜產生, 則金屬氧化膜界面陽極化, 氧化膜及外部氧元素界面陰極化, 即有電流通的反應發生。

#### (2) 金屬/液體間的反應:

例如高溫水蒸氣與金屬的反應, 產生均勻的皮膜。

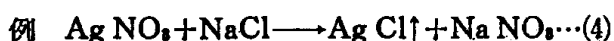
#### 2. 濕蝕

在自然常溫條件下, 諸如潮濕空氣中, 地下, 河流或海水中, 金屬的陽離子, 猶如荷電

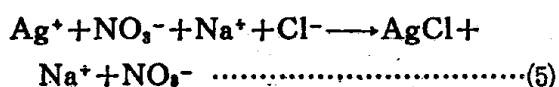
粒子，進入溶液中因為荷電粒子的移動而形成電流，由於陽離子移動攜帶可移動物質，隨電流由金屬流向電解質的同時，亦溶入溶液中。這類的腐蝕，即稱為「濕蝕」。因自然界中幾乎所有金屬腐蝕皆為「濕蝕」所以又稱為「自然腐蝕」。

#### (二) 純化學腐蝕

純化學作用，即無氧化和還原作用發生且反應中亦無電子移轉。



為了辨識程式的含義可將(4)式離子化，成為下例形式



又因  $\text{NO}_3^-$  與  $\text{Na}^+$  並未參予反應故可將之省略簡化成



由(6)式中我們可看到  $\text{Ag}^+$  與  $\text{Cl}^-$  並未有原子價的增減，亦無氧化及還原的行為發生，僅是離子重新組合，這種類型即所謂的純化學作用腐蝕。其反應形式如下：

1. 金屬／氣體：揮發性氧化物或化合物。例如鐵，鋁與氯的反應。
2. 金屬／液體：
  - (1) 固體金屬與液體金屬之反應，如鎢溶於水銀中。
  - (2) 溶融的金屬鹵化物對同種金屬的溶解作用，如鉛溶於氯化鉛中。
  - (3) 金屬溶於非水溶液中，如鋁溶解於四氯化碳。

#### 四、影響金屬腐蝕之原因

由前述的分類，可知金屬腐蝕的原因極為複雜。今加以歸類後，不外下列數種影響腐蝕之因素：

1. 由於金屬內部的成分或組織不均，不純物的存在，結晶方向性變形或表面粗糙有附着物等，所形成的微電池作用 (Local Cell)。
2. 異種金屬相互間產生的電化學作用。
3. 無機物與之發生的化學作用。
4. 周界環境菌類活動產生之氧化還原作用。
5. 物理性的機械作用，諸如應力，磨擦或衝擊等。

#### 6. 外界漂游電流 (Stray Current) 之影響。

以上所述之影響金屬腐蝕的因素，常因受到周圍環境的物理變化，如溫度、壓力、濕度、通氣性、介質之介電常數、有機物之離子濃度 (pH值) 等而影響金屬腐蝕的程度。

#### 五、金屬腐蝕的量測與計算

金屬腐蝕發生的跡象經處理後，我們可用肉眼來觀察並以經驗加以辨識，判斷腐蝕種類，如孔蝕、瘤蝕、粒界腐蝕、隙間腐蝕、應力腐蝕、擦傷腐蝕、磨耗腐蝕及潰蝕 (Gavitation Erosion) 等，但如欲說明腐蝕的程度就必須經過量測及計算的過程才能得到答案，通常以穿孔率 (Pitting Factor) 及腐蝕率 (Corrosion Rate) 來表示：

$$\text{穿孔率: } P = t/t_0$$

$$\text{式中 } t = W/A$$

W：實測得之腐蝕量

A：腐蝕體之表面積

$t_0$ ：實測得之腐蝕孔深度

腐蝕率：

$$\eta = W/W_0 \times 100\%$$

式中  $W_0$ ：依法拉第定律推算之腐蝕量 (或稱為電解當量)。

#### 六、地下埋設之金屬物體所產生的腐蝕

(一) 濃淡電池作用 (Concentration Cell) 之腐蝕：

同一金屬體，分別處於不同的電解質中，則其各部份發生了微小的電位差異，自然構成了濃淡電池。其電位較高，形成陽極區，逐漸發生腐蝕。這種現象可以 Nernst 方程式說明。

(二) 異種金屬接觸作用產生的腐蝕：

不同的金屬具有不同的金屬取代序 (或稱化學活動性)，土壤中有異種金屬存在。

(1) 金屬直接接觸時，因電位的差異，取代序較高的金屬成為陽極，逐漸損耗而致腐蝕。

(2) 金屬以土壤為介質 (土壤中的無機酸為電解質)，構成伏特電池 (Volt-Cell)，取代序位高的金屬成為陽極而被電解。以上之狀況，仍以 Nernst 方程式解釋。

(三) 漂游電流的腐蝕：

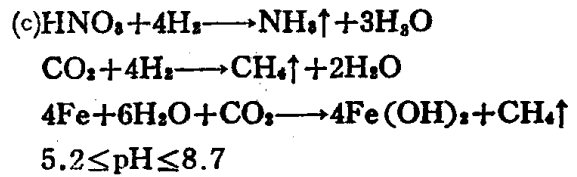
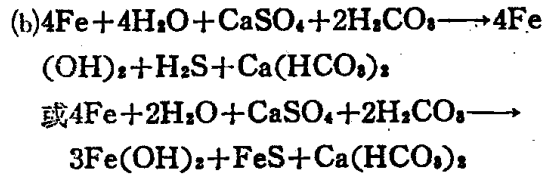
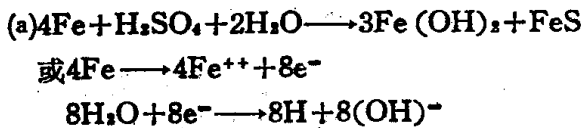
埋設於土壤中金屬體附近有雜散漂游電流時，（漂游電流之來源，可為附近埋設物施用電氣防蝕之電流，電氣化車輛路軌之排流迴路，工廠因使用動力接地方式不良所洩漏的電流等），因金屬體較附近其他物體之導電性高，則漂游電流被收斂於金屬體，並由金屬體上某點流出於電解質（土壤或水中）則金屬上之排流點相對成爲陽極而遭受腐蝕，其程度可依法拉弟電解律估量之。

四、細菌產生的腐蝕：

土壤中細菌的繁衍，影響金屬發生腐蝕的情形，較爲複雜，但可大致分爲：

- (1) 有機微生物的存在，可影響金屬陽極或陰極的反應。
- (2) 有機微生物在新陳代謝過程中，或其產物，改變了金屬表面薄膜的阻抗。
- (3) 有機微生物的存在，可製造腐蝕的環境。
- (4) 有機微生物於成長及分裂時所建立的壁障（Barrier）使金屬表面形成電解質濃淡電池（Electrolytic-Concentration Cell）一般具有腐蝕性的細菌有硫酸鹽還原細菌、硝酸鹽還原細菌、甲烷發酵細菌及鐵細菌、硫黃氧化細菌等。前三者屬厭氣性（不通氣性），後二者則屬好氣性細菌，其中對土壤腐蝕關係較爲深切者爲硫酸鹽還原細菌。

通常細菌在土壤中对鋼鐵類物品侵蝕的順序有下列三種方式，（在多數情況下，能發生孔蝕）：



硫酸鹽還原細菌（侵襲方式如上述之(a)及(b)），廣佈於自然界之土壤中，尤其在河川、海、湖等之底層最爲常見。如以上土質區分，粘土質中最多。海水底層之土壤爲砂地或岩盤時，其存在較少或近乎無。

前述各種細菌，一般皆棲息於 pH 值 5—8.6 溫度爲 30~50°C 間之土壤中。當 pH 值爲 6.5~7.2 時較爲活動，而以在鈉鹽濃度爲 3% 時活動最烈。

七、土壤性質對鋼鐵腐蝕的影響

土壤的成分，含有空氣、水分、鈉、鉀、矽、鈣、鎂及各種鹽類各種微生物等，性質極爲複雜。一般而言，凡通氣性不良的土壤，溫度、電導係數、含鹽量、水分等皆較高，而具有較強的腐蝕性，且因更適於硫酸還原細菌之滋長而增強腐蝕性。

如以較具體的物理、化學性言，對鐵鋼的腐蝕性大致如下：

(一) 土壤比電阻係數（Resistivity of Soil）對裸露鋼管之腐蝕性，（詳附表一）由表中可看出，各家意見並不完全一致，但 2,000 Ω-CM 以下比電阻係數的土壤，具有強烈的腐蝕性則爲所共認。

附表一

腐蝕程度	土壤電阻係數 ρ (Ω-CM)			
	(1) F. O. Waters	(2) L. M. Applegate	(3) V. A. Pritula	(4) E. R. Shepard
極激烈	0~ 900	0~ 1,000	0~ 500	0~ 500
激烈	900~ 2,300	1,000~ 5,000	500~ 1,000	500~ 1,000
中程度	2,300~ 5,000	5,000~ 10,000	1,000~ 2,000	難以決定
輕程度	5,000~ 10,000	10 <sup>4</sup> ~ 10 <sup>5</sup>	2,000~ 10,000	
不明顯	> 10,000	> 10 <sup>5</sup>	> 10,000	

(二)土壤自然電位之腐蝕性：

量測土壤標本的氧化還原 (Redox-Potential) 電位，亦可做為腐蝕性程度判斷的依據：  
(詳附表二)

附表二

腐蝕程度	土壤之氧化還原電位 Eh(mv)
激烈	<100
中等程度	100 ~ 200
輕微	200 ~ 400
不明顯	>400

如使用mv-meter量測時，應以下列公式換算：

$$E_n = E_p + E_r + E_{PH}$$

式中 $E_n$ ：土壤之氧化還原電位。

$E_p$ ：以mv-meter直接量測之讀數。

$E_r$ ：247mv (以飽和甘汞電極基準量測，換算成氫電極基準量測值時之差)。

$E_{PH}$ ：酸鹼度修正電位，PH7為基準，每增減1PH值則增減60mv。

(三)土壤之 PH 值與鋼鐵對土壤之自然電位所發生的腐蝕關係如下述之 Pourbaix 圖：由圖可看出，鋼鐵對土壤之自然電位約在-0.774mv以下時 (飽和甘汞電極為基準量測)，成為不活性態沒有腐蝕的現象。

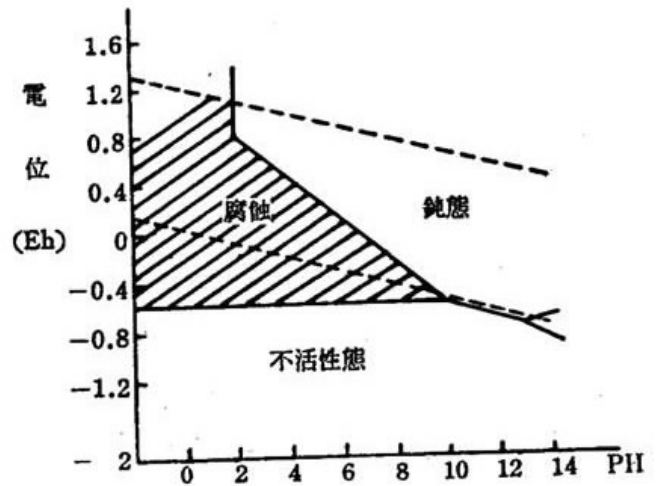
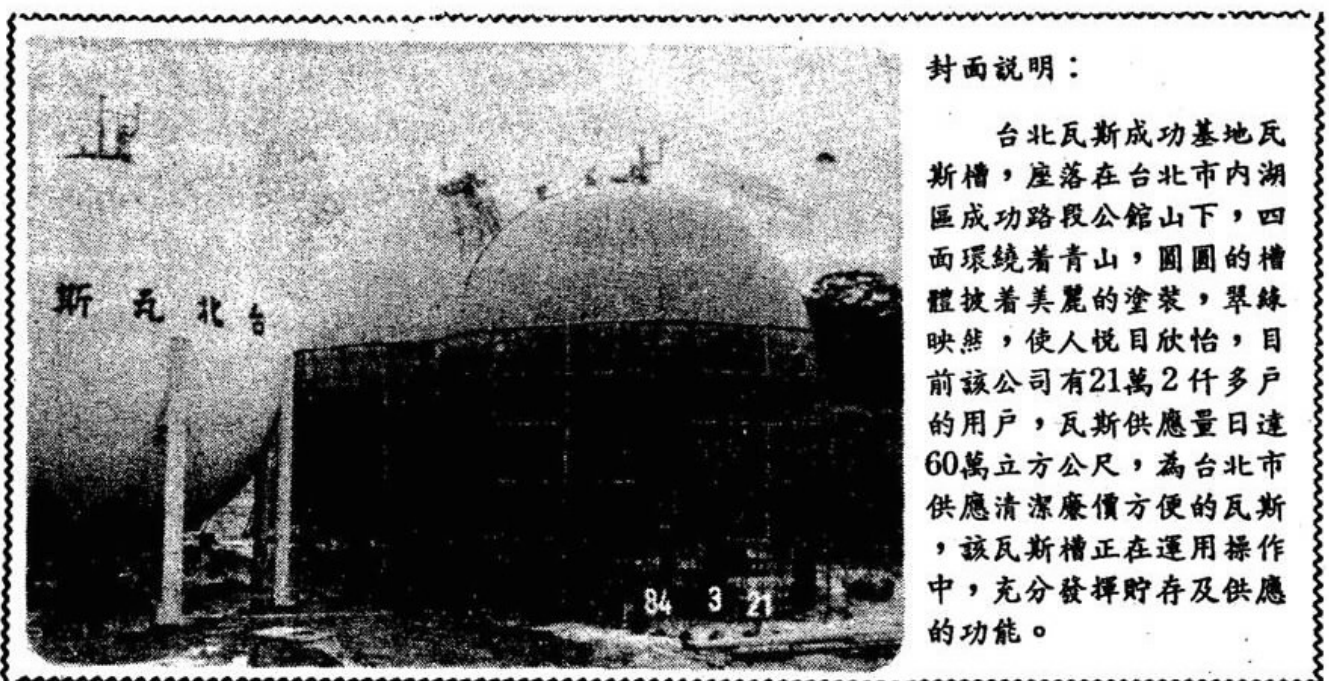


圖 3 鐵的 Pourbaix Diagram

- 參考資料：1.中川公司，技術資料：金屬腐蝕與陰極保護。  
2.H. H. Uhlig, "Corrosion handbook" New-York, John-Wiley.  
3.「電蝕，土壤腐食手冊」，日本防蝕協會編撰。  
4.中川雅央「電氣防蝕法實際」。  
5.NACE Basic Corrosion Course.

作者：任職工量企業公司



封面說明：

台北瓦斯成功基地瓦斯槽，座落在台北市內湖區成功路段公館山下，四面環繞着青山，圓圓的槽體披着美麗的塗裝，翠綠映然，使人悅目欣怡，目前該公司有21萬2千多戶的用戶，瓦斯供應量日達60萬立方公尺，為台北市供應清潔廉價方便的瓦斯，該瓦斯槽正在運用操作中，充分發揮貯存及供應的功能。