

海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討(二)*

林維明 ** 論述

五、海洋大氣中之腐蝕

差不多任何一位住在濱海地區的人們都會瞭解海洋大氣環境之侵略性。例如汽車很快就會生鏽，鋁門窗發生孔蝕及屋上的銅材在短時間內會生綠銹。這些觀測結果顯示在大部份的海洋地區發生大氣腐蝕的速率都相當地快速。然而大氣腐蝕為一相當複雜的過程，由許多變數而定。可能依每日、每年或每十年計算其變化量。

海洋大氣具強烈腐蝕之特性係因吹風所挾帶之海鹽含有大量的 NaCl 或 NaSO_4 等所致。這些鹽類不僅可提供表面腐蝕過程所需的電解質，而且陰離子亦具有腐蝕的效果，因此氯離子將破壞在鐵，鎳，鋁，鈦及各種合金（如不銹鋼）等上面的鈍態膜。另外其他陰離子如 CO_3^{2-} 及 SO_4^{2-} 可能與腐蝕之金屬起化學反應生成碳酸或硫酸鹽之腐蝕生成物。近年來加上海洋污染，及酸雨使得海洋大氣腐蝕更為嚴重。影響因素如下所述：

(一)潤濕時間

在自由流通的溫度下，大氣腐蝕藉著在金屬表面上有的一薄層電解質而發生，也就是藉潤濕機構進行腐蝕，更正確地說是由氧化物（如 O_2 , SO_3 , O_3 等）與金屬底材直接產生反應所致。事實上，這種電解質層相當地薄使得質量輸送率相當地高，加上表面上之乾濕循環產生鹽份沉積，導致在某些乾濕循環下形成飽和的鹽膜，水解時將迅速發生腐蝕現象。

金屬表面覆蓋著一層水，而可能造成顯著的大氣腐蝕現象之延時稱為潤濕時間，其長短依當地的天候條件而變，其參數如大氣的相對濕度，降兩或霧、露等之延時與頻率、空氣及金屬表面

的溫度、風速、和日照時間等。而總潤濕時間雖可分為吸收水汽或降雨、霧、露形成水相層之時間，然而在實驗中很難區分，因為僅在潤濕的金屬表面會發生腐蝕現象，因此腐蝕之損失量可以下式之：

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

式中： Δd ：腐蝕損失量

t ：潤濕時間 (Time of wetness)

A, n ：由試驗資料（材料和環境）所決定之常數

潤濕時間即為表面相當潤濕至會產生腐蝕的累計時間。如 Grossman⁽¹³⁾ 所提出此潤濕時間內之相對濕度不一定很高（RH 如 $>80\%$ ）。大氣腐蝕速率可利用量測電阻或電化學電池法，可使鐵銅，鐵鋅，鐵鋁或銅鋁等兩種金屬流電系列的電位差所產生之電池來決定大氣腐蝕的速率，亦可用來決定潤濕時間。因此潤濕時間可使用電動感應器（Voltaic Sensor）量測⁽¹⁴⁻¹⁶⁾，如圖47所示，其為在一斜面版之頂面與底側所量測的潤濕時間及與同一觀測時間的相對濕度之比較。如 Grossman⁽¹³⁾ 所述濕氣膜之形成需有熱量之傳遞，以減少其表面溫度與其周界溫度相對值。在晚上金屬表面放熱至冷的空中，導致表面溫度比自由流動空氣之濕度為低。若未發生放熱現象，或因其他原因表面溫度不比自由流通空氣的溫度低時，則不論相對濕度可能多高，金屬表面上將不會有濕氣沈積現象發生。由於潤濕時間對分析大氣腐蝕現象甚為重要，因此有各種潤濕時間計之發展。第一套儀器是由加拿大的 Sereda⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ 所發展的，如圖48所示。兩根狹長白金電極棒黏附於有絕緣層（厚約 $\sim 0.1\text{mm}$ ）嵌入於其間之鋅板面上。當表面乾燥時，白金與鋅板間沒有電壓受到感應。但若在其間有濕氣存在時，則電池

* 本文為防蝕工程七十八年二月第二卷第三期21—47頁之續集

** 省交通處港灣技術研究所港工材料組組長

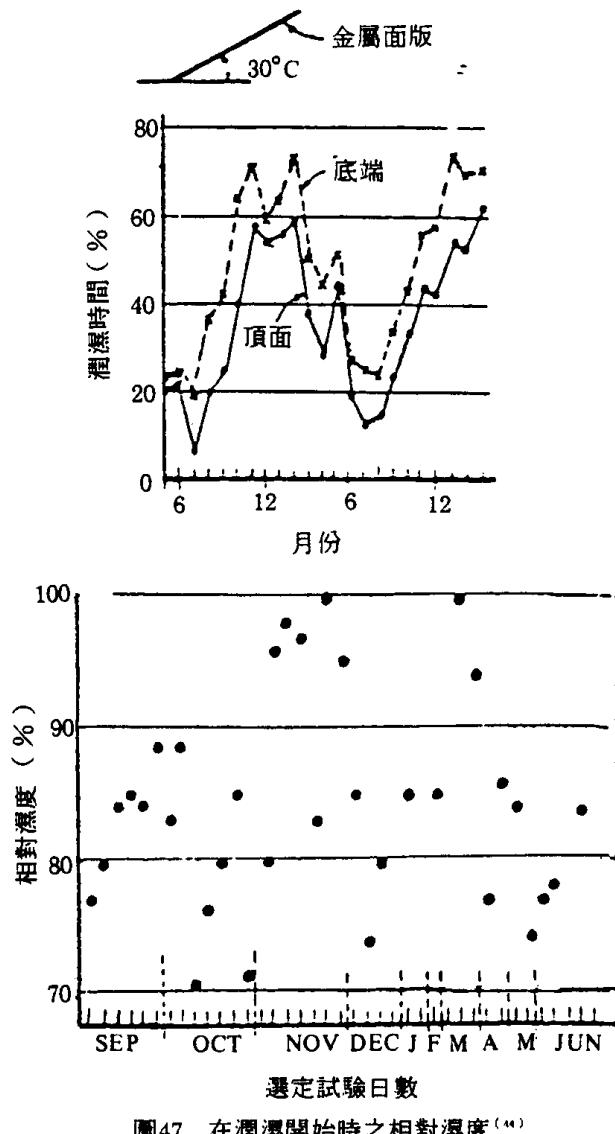


圖47 在潤濕開始時之相對濕度⁽⁴⁴⁾

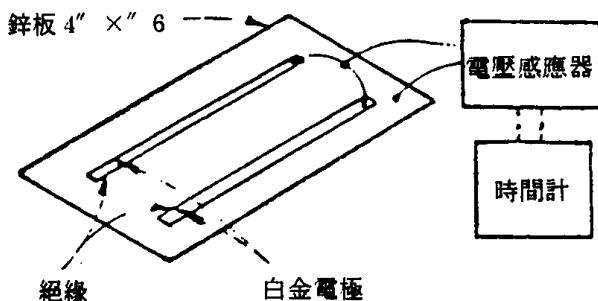


圖48 潤濕時間計⁽⁴⁴⁾

可產生約1伏特之電壓，潤濕時間可定義為當電壓大於0.2伏特的時間。

Mansfeld⁽⁴⁴⁾及Kucera⁽⁵⁰⁾等曾使用不同之大氣腐蝕偵測器，即用一零阻抗安培計夾住一

絕緣面上之兩相異的金屬片，若有濕氣出現，則有電流產生，以定義潤濕時間。因電流低至0.1 μ A仍易察覺，故此設備相當靈敏，另外此種感應器可測得兩種不同金屬間的流電腐蝕速率資料，如圖49所示，在三年時間內量測到之潤濕時間及相對濕度大於80%之時間。一般而言相對溫度與潤濕時間有很好的相關性。

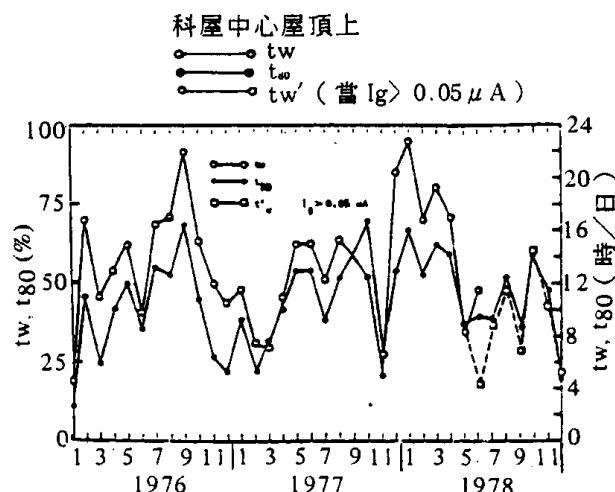


圖49 潤濕時(tw)與相對濕度>80%之時間(t80)之歷時變化⁽⁴⁴⁾

(二)腐蝕偵測

上述之大氣腐蝕偵測器可提供腐蝕速率之數據。Mansfeld與其同仁曾發展電化學腐蝕偵測器，即根據連續測量極化電阻原理。此數據是在兩長條電極間安裝一小伏特計(30mv)測量電流的反應，依據Stern-Geary理論所導出之腐蝕電流與化電阻之關係⁽⁵¹⁾如下式：

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

式中 β_a 與 β_c 分別為陽極與陰極反應之Tafel斜率。

根據Mansfeld等人⁽⁴⁹⁾之說法，陰極反應發生於擴散控制(diffusion control)故 $\beta_c \rightarrow \infty$ ，腐蝕電流可簡化為：

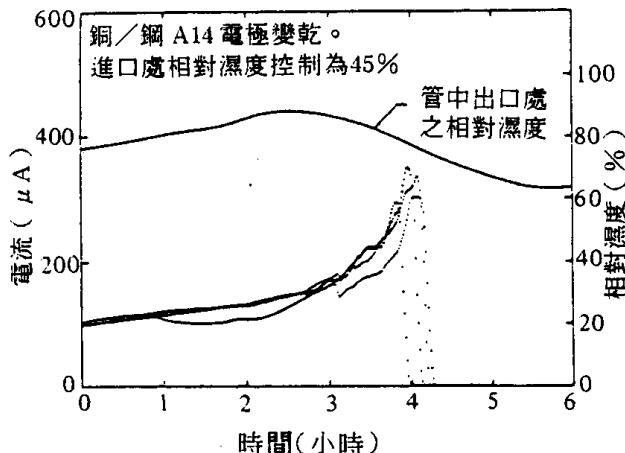
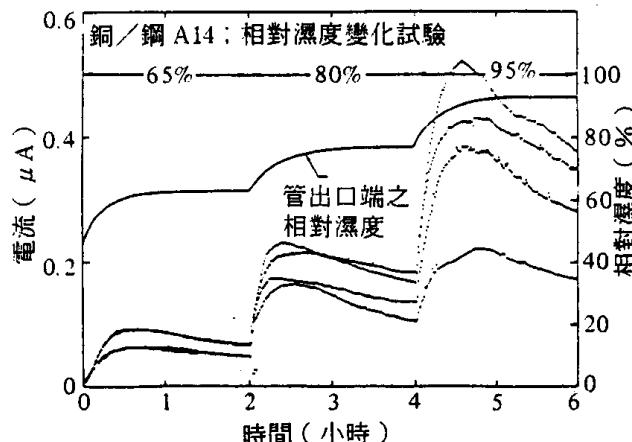
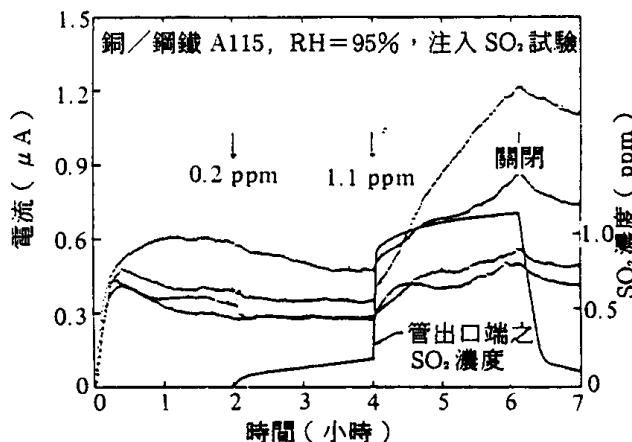
$$I_{corr} = [\beta_a / 2.303] / R_p \quad (10)$$

若 $\beta_a = 60\text{mv}$ ，則上式(10)內之係數為0.026

Volt. Mansfeld⁽⁴⁹⁾ 與 Kucera 與 Mattsson⁽⁵⁰⁾ 等均指出不僅在室外的曝露試驗或是在實驗室研究，電化學腐蝕偵測器都僅能測出真正腐蝕速率的一小部份而已，這是因為在感應電極上有局部腐蝕電池存在而無法在外電路上提增電流之故。使用電化學測量的腐蝕速率與用重量損失技術所測得之數據，兩者間並不相符，此在許多腐蝕科學之研究報告中均有報導，針對此問題 Syrett 與 Macdonald⁽⁵²⁾ 曾在流動海水中對銅鎳合金之腐蝕做過很詳細的分析，他們發現若採取適當的預防措施，則電化學技術仍可精確的測量腐蝕速率，然而必須 Stern-Geary 理論為正確，且法拉第常數的確為一常數。Mansfeld 等⁽⁴⁹⁾ 則發現利用電化學腐蝕偵測器僅能測真正腐蝕電流之 7—20%而已，其原因可能是在兩個感應電極間之薄層電解質具有較大之電阻 (R_p)。若上述為確實，則量測之腐蝕速率隨時間之任何變化必須以懷疑的觀點加以考慮。Mansfeld⁽⁴⁹⁾ 與 Kucera⁽⁵⁰⁾ 等人以隨意定一電池常數 (cell constant) 而加以克服，故用電化學腐蝕偵測器所計算之腐蝕重量損失與直接量測結果，兩者能互相一致；但此一方式尚不能令人滿意。

即使有上述之問題存在，使用腐蝕偵測器可以半定量地測量腐蝕速率，典型之應用範例如圖 50 所示，在此案例中，使用四個大氣腐蝕偵測器偵測在玻璃管內鋼條電極與銅棒之間的伽凡尼電流，在玻璃管入口處有控制濕度之空氣通過，在圖中所見到之相對濕度為在出口處測得的。由於水為從電池內所含電解質得到的，因此在出口處所得之相對濕度數據實際上與入口處相異。很明顯地，四個感應器所產生的反應狀況相當類似當進口處之相對濕度降至 45% RH，且表面乾燥則輸出之電流降至幾乎為零；在進口處氣體之相對濕度及 SO₂ 含量改變，則其代表性的大氣腐蝕偵測反應結果如圖 51 及 52 所示。

Mansfeld⁽¹⁰⁾ 亦曾敘述應用電化學腐蝕偵測器偵測腐蝕速率之方法。他們在兩個鋼條電極間，使用電壓 $\Delta E = 30\text{mV}$ 來偵測電流的變化。每 50 秒間隔循環極化一次，這樣則可由 Stern-Geary 的計算式計算得到兩個電流 (I^+ , I^-)。兩個相當之鋼電極在經過控制下的相對濕度條件下的乾

圖 50 銅與鋼棒電極間流電電流變化⁽⁵⁰⁾圖 51 銅／鋼曝露於 RH = 65, 80 及 95% 各兩小時之電流變化⁽⁵⁰⁾圖 52 銅／鋼鐵曝露於 SO₂ 濃度為 0, 0.2 及 1.1 ppm 各二小時之流電電流試驗結果⁽⁵⁰⁾

燥情況，每二小時相對濕度有突變現象發生及在氣體中 SO₂ 濃度改變情況下之代表性範例如圖 53 ~ 55 所示，很顯然地，電化學腐蝕偵測和流電大

海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討(二)

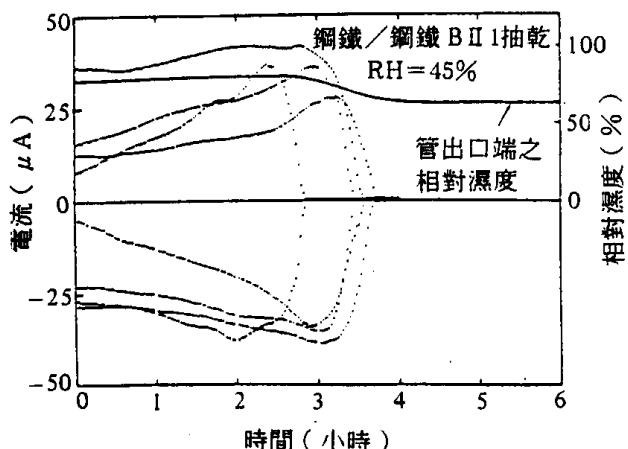


圖53 兩鋼棒電極在相對濕度為45%之流電電流變化⁽⁵⁰⁾

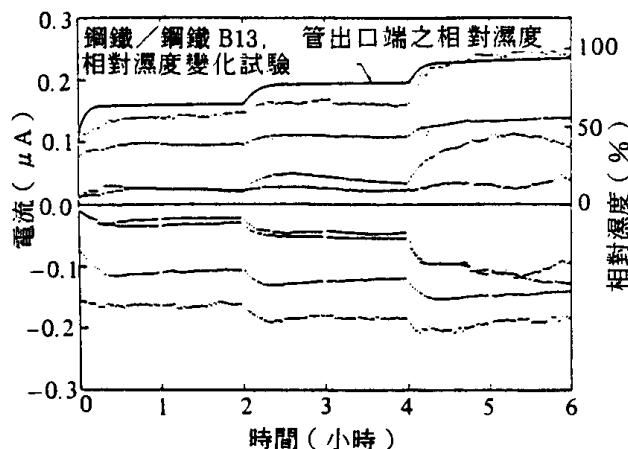


圖54 兩鋼棒電極間曝露於相對濕度 RH=65, 80 及95%各兩小時之流電電流變化⁽⁵⁰⁾。

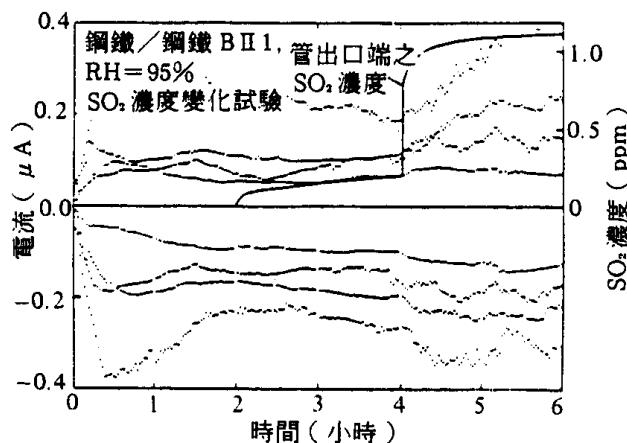


圖55 兩鋼棒電極在 SO₂ 濃度每二小時變化為 0, 0.2 及 1.1 ppm 之情況下之流電電流變化⁽⁵⁰⁾

氣腐蝕偵測對於這些變數之改變均以靈敏之方式反應。然而如上所述，整體腐蝕電流與重量損失資料缺乏一致性，使得半定量技術列為最佳方法

。必須做相當多之工作，以決定發生問題之緣由及設計可在複雜大氣環境條件下定量偵測金屬之瞬間腐蝕速率之方法。代替此一方法則有許多研究作者喜歡使用量測重量損失當作為腐蝕之指標。即使此種試驗步驟相當艱苦，而且也無法提供腐蝕速率與重要之環境變數（例如潤濕時間）之關係。

(三)損害函數

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

$$\Delta d = (a + b(RH) + c(C_{SO_2}) + d(RH \cdot C_{SO_2}) + \dots) t_n \quad \dots \dots (11)$$

式中 t 為潤濕時間，RH 為相對濕度 C_{SO_2} 為大氣中 SO_2 之濃度，而 $a, b, c, d \dots$ 等為常數。由於大氣系統之複雜特性，所以通常都需用統計分析來決定損害函數中之係數 $a, b, c, d \dots$ 等，而且探查其溫度之影響性。此種分析型態之一項重要目標為描述數種變數之增強效果的特性。如式(11)中，右端第四項含有相對濕度與 SO_2 濃度之乘積為考慮。表面濕濕度對於大氣中 SO_2 所引起之腐蝕之影響性則如圖52至55所示。在推導式(11)損害函數之最終目的為建立一經驗模式可用以估算同一種材料在不同的大氣條件及不同時間下之腐蝕速率；然而若小心地選擇所含獨立變數項，則可由數據中蒐集到許多結構性能資料，此資料可供規劃設計腐蝕預防措施之依據。

舉一代表性的損害函數研究範例，Haynie⁽⁵³⁾在一工業區中研究鋅銅耦合之腐蝕研究中，發現耦合鋅會加速腐蝕，各種物理上及化學上之變數可表示如下式：

$$CR = [0.045U \cdot C_{SO_2} + 0.0314U \cdot C_{NO_2} + e^{12.897-1.237E}] e^{-5.4(100-RH)/RI} \quad \dots \dots (12)$$

式中 CR 為瞬間腐蝕速率 ($\mu m/\text{年}$)，U 為酸氣在金屬表面上之沉積速率 (cm/sec)，可定義為：

$$U = V^2 / V_0$$

$$V * = \text{風之摩擦速度 } (V = \sqrt{\tau / \rho})$$

τ ：剪刀， ρ ：風之密度）。

V = 風速。

C_{SO_2} 與 C_{NO_2} 分別為大氣中二氧化硫及氧化氮的濃度 ($\mu g/m^3$)，E 為溫度參數與溫度之關係，如下式：

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

RH 為一相對濕度之函數，如下式：

$$RH = 100e^{[(6.32(T-D))/(80+T)]} \quad \dots \dots \dots (14)$$

T 為氣溫（攝氏°C），而 D 為露點溫度（°C）。考慮最後這一項是因為腐蝕速率僅在金屬表面潤濕情況下才較為顯著之故。堆積速率之表示為根據質量與力矩轉換有相似之處而且腐蝕速率與 U 之間建立的經驗關係意義不大。Haynie⁽⁵³⁾ 另外又導出沉積速率 (U) 與在高度30公尺之風速 (V) 的經驗式如下：

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

此類經驗關係式的重要特色為可鑑定腐蝕之原因，例如在未耦合鋅之情況，損害函數僅有43% 的觀測變數引起腐蝕速率。而其中相對濕度佔 35.1%，溫度 6.6%，污染物 (SO_2 及 NO_2) 之變化僅為 1.3%。此一發現相當有趣，因為它表示在典型工業都市環境之酸氣污染物之影響性比較，如相對濕度及溫度等自然現象為相當地次要，然而此結論對於酸雨所導致之局部污染物 (SO_2 及 NO_2) 相當高之處，則不能適用。

四 海洋大氣腐蝕

海洋環境與內陸地區在許多情形上有顯著的不同，天氣受海洋作用之影響顯得較為緩和，因此季節性之溫度變化很低，空氣攜帶較多濕氣，而濕氣攜帶海鹽。這些特徵再加上大氣中有酸氣 (SO_2 , NO_2) 之出現，使得海洋大氣環境對一般結構材料具有較嚴重的腐蝕性，在海洋環境下，鹽份潑濺對於鐵及鋅腐蝕之影響性，如圖56及57所示⁽⁵⁴⁾，此兩圖係比較距海洋25公尺及250公尺之大氣曝露和以天然海水 (NSW) 及 3% 及 20% 氯化鈉溶液潑濺之結果。以鐵之腐蝕情況而言，在最初1000小時之內，最嚴重者為 3% 氯化鈉溶液，然後才是天然海水。對鋅的腐蝕性，則很明顯地受此兩種 NaCl 溶液潑濺之腐蝕性最高。在上述兩個情況下，在天然海洋大氣中，距離海洋地點較遠者，其腐蝕率較低，因為空氣凝結水

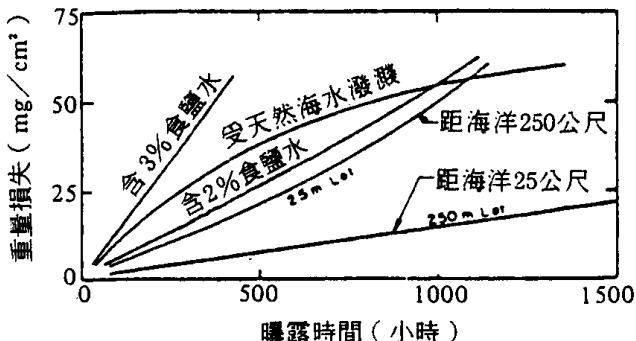


圖56 鐵曝露於大氣中行為之比較⁽⁵⁴⁾

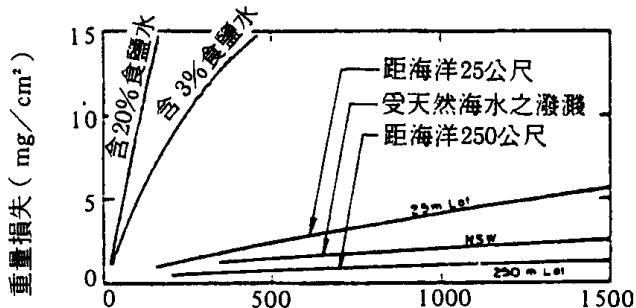
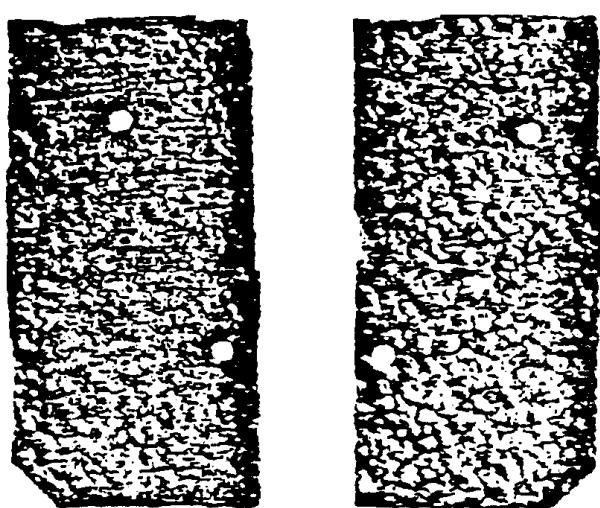


圖57 鋅曝露於大氣中行為比較⁽⁵⁴⁾

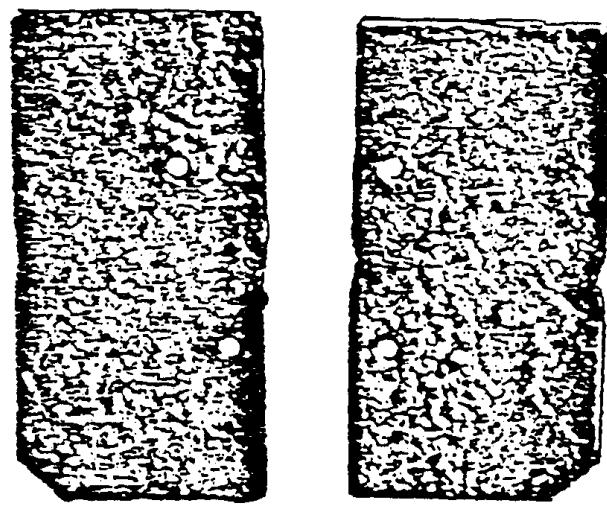
氣中之含鹽量較低。在濱海25公尺鐵片受海洋大氣腐蝕之現象，可由圖58很清楚地顯示出來⁽⁵⁴⁾。

試樣置於海面上之高度對腐蝕率亦有影響性，如圖59所示⁽⁵⁴⁾，在剛曝露時，面向天空或向地之方向性亦有影響，如圖60所示⁽⁵⁴⁾。在海洋，工業區及鄉村環境下之腐蝕特性比較，如圖61-64所示，在各種環境下，向天空方向所發生的孔蝕均較為嚴重。美國東海岸之孔蝕較西海岸嚴重，可能因為兩個地點之相對濕度有顯著不同之故。銅合金曝露在同一地點亦顯示有值得注意之腐蝕速率⁽⁵⁶⁾，在工業區約為海洋和鄉村區之兩倍。Holm⁽⁵⁷⁾ 曾曝露各種銅合金於都市、海洋及鄉村大氣中，其結果如圖65所示，都市（工業）大氣腐蝕情況最為嚴重，特別是黃銅，然後依次為海洋及鄉村。另外附著之腐蝕生成物之數量主要依合金之成份而定，隨鋅或錫的含量的增加而分別地降低。而黃銅及發光性之青銅之侵蝕性則在鄉村環境比海洋環境之腐蝕為低。但在都市環境下，黃銅情況則隨鋅量增加，腐蝕生成物顯著地增多。

海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討(二)



①海側
②陸側
(a)直立曝露



③向天空
④向地面側
(b)斜向30°曝露

圖58 濱海25公尺處鐵片曝露於大氣下一年後之情形⁽⁵⁴⁾

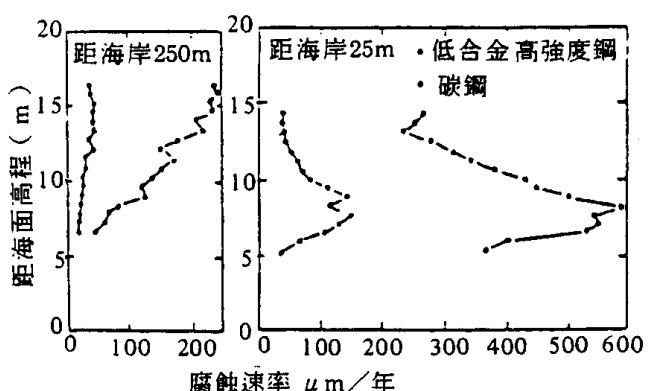


圖59 碳鋼與低合金高強度鋼曝露於海洋大氣中26個月後腐蝕行為與距海面高程之關係⁽⁵⁴⁾。

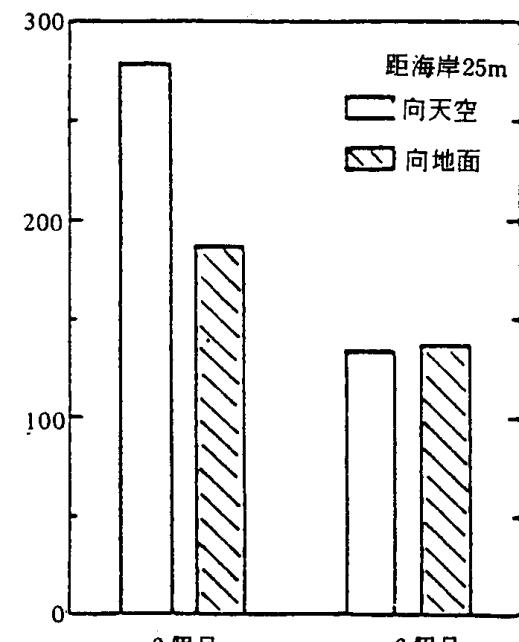
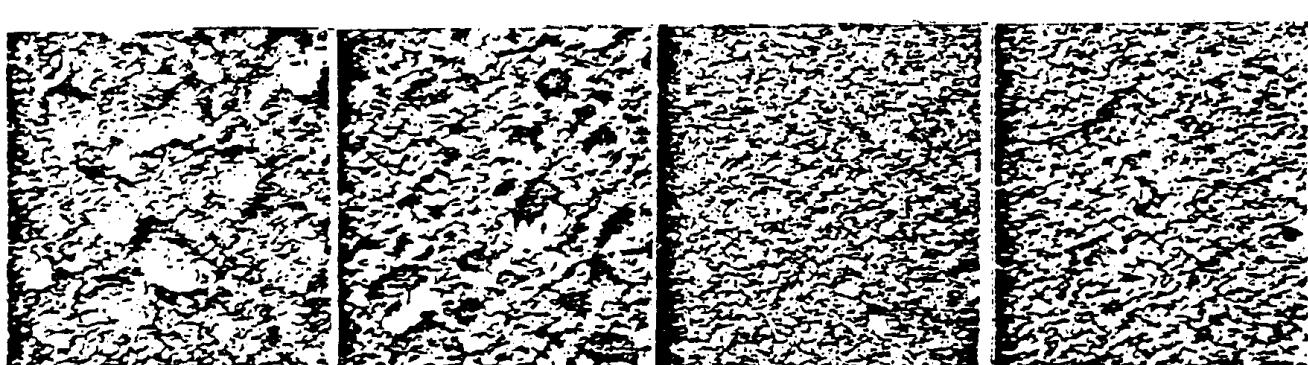
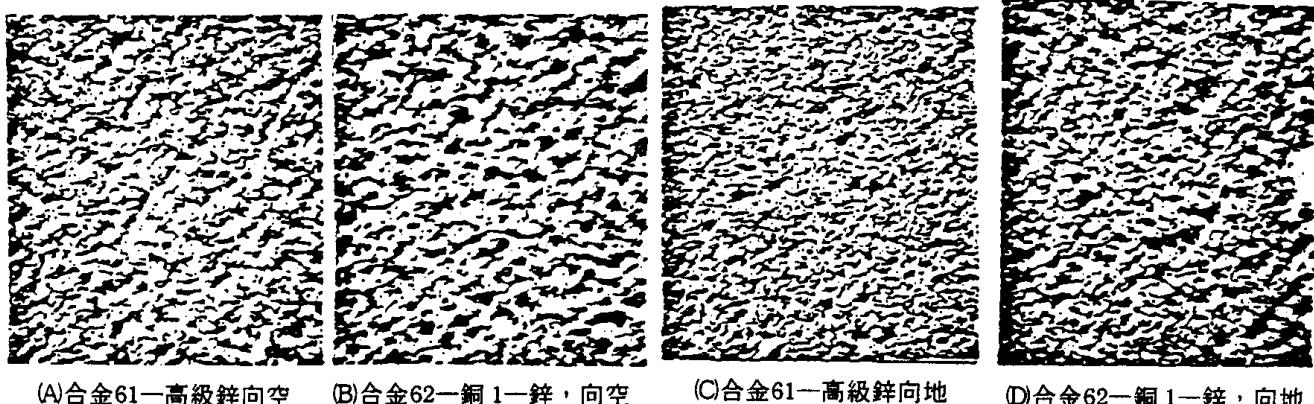


圖60 在Kure Beach，鐵試體大氣曝露試驗結果⁽⁵⁴⁾



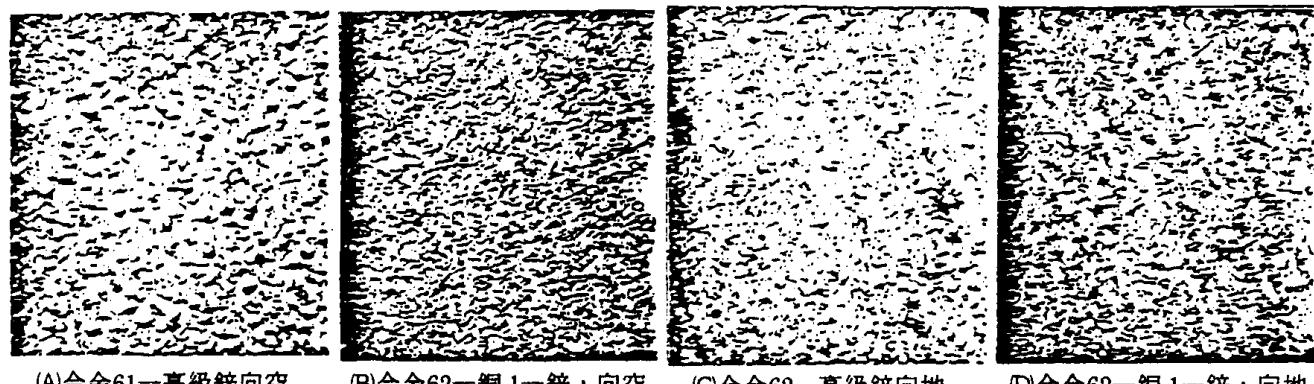
(A)合金61—高級鋅向空 (B)合金62—銅1—鋅，向空 (C)合金62—高級鋅向地 (D)合金62—銅1—鋅，向地

圖61 嵌板曝露大氣20年，清除腐蝕生成後其表面之照片⁽⁵⁵⁾



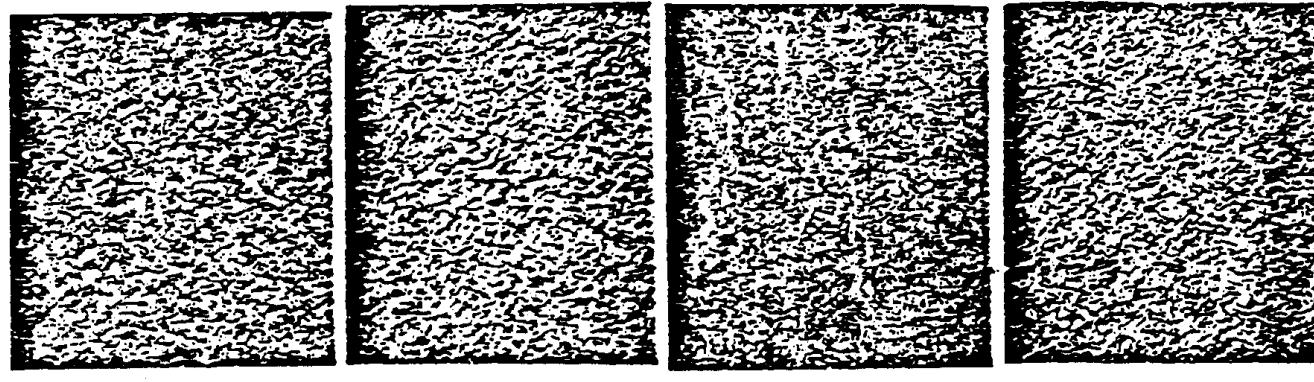
(A)合金61—高級鋅向空 (B)合金62—銅1—鋅，向空 (C)合金61—高級鋅向地 (D)合金62—銅1—鋅，向地

圖62 嵌板曝露在 Kure Beach 之在 Newark 大氣中20年，清除腐蝕生成物後表面照片⁽⁵⁵⁾



(A)合金61—高級鋅向空 (B)合金62—銅1—鋅，向空 (C)合金62—高級鋅向地 (D)合金62—銅1—鋅，向地

圖63 嵌板曝露於 Point Reyes 大氣中15年清除腐蝕生成物表面照片⁽⁵⁵⁾



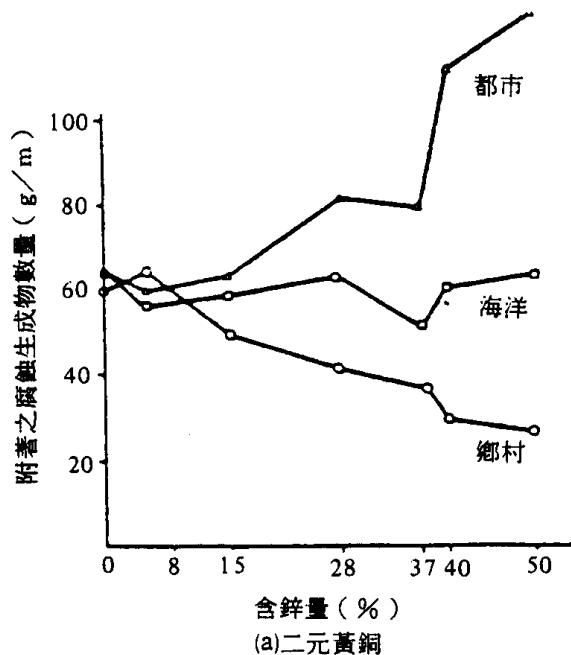
(A)合金61—高級鋅向空 (B)合金62—銅1—鋅，向空 (C)合金61—高級鋅向地 (D)合金62—銅1—鋅，向地

圖64 嵌板曝露在於州立大學20年，清除腐蝕生成物後表面照片⁽⁵⁵⁾

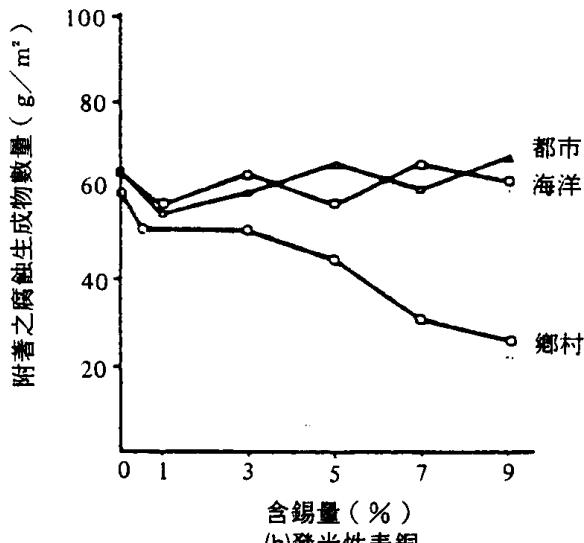
因為耐候鋼（Weathering steel）在建築工業上之重要性，因此對這一類鋼材曾有許多學者進行過研究，並測試在各種大氣環境的抗腐蝕能力，例如 Townsend⁽⁵⁶⁾ 曾研究標準耐候鋼（ASTM A588, B 級）和兩種試樣（含銅量為0.21 % 及0.021 %），在兩個工業區（新澤西之

Newark；賓州之 Bethlehem），一個鄉村區（賓州之 Saylorsburg），及一個海洋環境（北卡州之 Kure 海灘）等各種環境下腐蝕行為。在各種情況下，腐蝕過程為一對數分佈（圖66(a)及 66(b)），環境之腐蝕性依序為 Kure 海灘> Saylorsburg> Bethlehem> Newark（表 7），海

海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討(二)



(a)二元黃銅



(b)發光性表銅

圖65 二元黃銅及發光性青銅曝露16年後，附著之腐蝕生成物之數量分別與含鋅量及含錫之關係⁽⁵⁷⁾

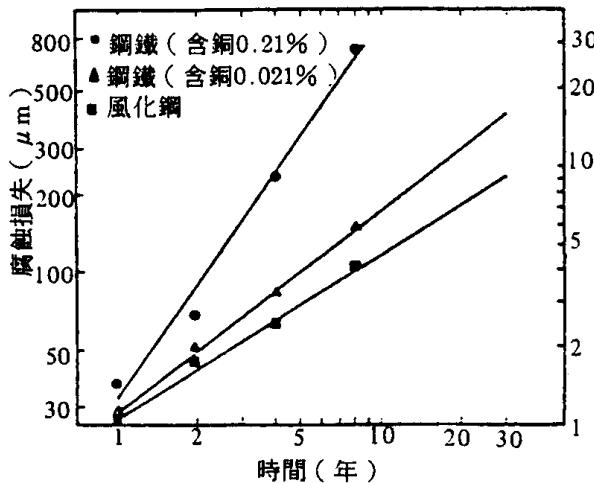


圖66a 各種鋼材在 Kure Beach 之腐蝕性能⁽⁵⁸⁾

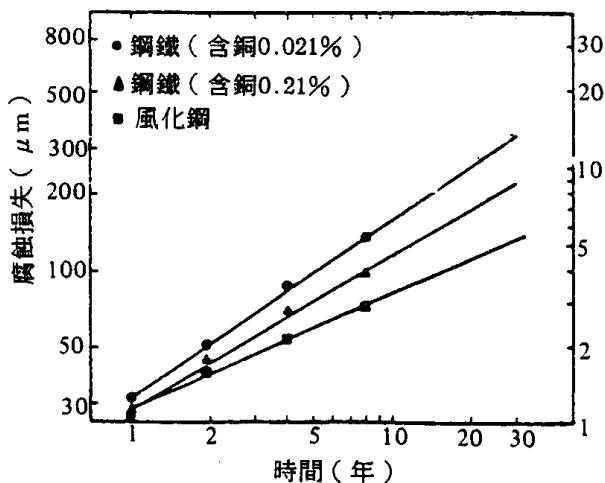


圖66b 各種鋼材在 Saylorsburg 海灘之腐蝕性能⁽⁵⁹⁾

表 7 腐蝕厚度達250 μm (0.02 in) 所需之時間⁽⁶⁰⁾

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

洋環境下腐蝕性較高的原因應該是大氣中含鹽量較高之故。此一發現與 Lagault⁽⁵⁹⁾曾證明鋼鐵之腐蝕率隨曝露地點離海洋而減少之現象一致，Townsend 發現在工業區之腐蝕性為最輕。其原因可能是飛塵沉積於鐵锈外層上導致①可增加防阻腐蝕因子侵入之厚度②減少表面锈之孔隙率③改善鐵锈之機械強度及在表面上之保持力。

有關各種環境（包括海洋）的腐蝕評估最為充實及完整的可能是最近 Lipfert 的研究報告⁽⁶⁰⁾。他們蒐集遍佈全球72個試驗地點包括鄉村、工業區及海洋等有許多之腐蝕速率資料。這些資料用來推導腐蝕損失與環境變數相關的損害函數，例如 SO₂濃度，氯化物沉積量、降雨量、酸雨量、灰塵降落及潤濕時間等。但由於缺乏原始資料，有許多必須用估計的。較受愛用之損害函數列如表 8。這些都是根據統計誤差最少且物理上合理的原則選擇的。而表 9 則列舉該研究所發展之損害函數與原函數之比較。

在分析表 8 所列之損害函數可見到一些特性，①SO₂項一定出現在與相對濕度超過一定值 (fx) 之時間乘積上，此表示 SO₂ 與表面濕氣一齊產生腐蝕作用，最可能考慮的是酸性溶液之形

成。②氯離子如預期在腐蝕損失 (M) 上具有相當強的正面效果，因為衆所皆知此類離子對許多金屬及合金都具有導致腐蝕之能力。對鋁金屬情況而言，腐蝕損失可能必須用孔蝕深度來表示而不使用重量損失表示。但現在尚沒有這方面的資料。③若如 Townsend⁽⁵⁸⁾ 所提以部份保護金屬底層之方式，則對銅，鋁及鋼鐵等金屬而言，灰塵對腐蝕損害具有抑制之效果。④必須注意損害函數純粹為經驗模式且僅對獨立變數及其在研究使用之限制條件下能完全地有效。如上述，欲使用這些經驗模式以供預報，特別是超過當時測量腐蝕範圍，則必須特別小心處理。例如 Lipfert⁽⁶⁰⁾ 表示蝕損失函數僅在兩個因子內最為準確。當函數延伸至原來參數界限以外者時，則其不確定性可能迅速地增大。

六、結論與建議

由於海洋腐蝕環境對於結構物可能造成巨大的腐蝕損失，因此刺激研究者對其腐蝕機構作更清楚地瞭解及設法設計出更好之防蝕措施。關於環境之腐蝕建議未來之研究發展朝下列之方向進行。

表 8 大氣腐蝕之較腐蝕損失函數⁽⁶⁰⁾

金屬	腐蝕損失函數
鋅	$M = [t^{0.48} + 0.0456 \ln(H^+)] + [0.547 \pm 0.023] f_{\text{so}} \cdot SO_2 + (0.029 \pm 0.006) Cl^- + (0.107 \pm 0.021) H^+]$
銅	$\ln(M) = \ln(12.6 \pm 2.47) t + [0.66 + (0.0081 \pm 0.0016) f_{\text{so}} \cdot SO_2 - (0.0002 \pm 0.0001) DUST]$
鋁	$\ln(M) = -1.595 + (0.987 \pm 0.059) \ln(t) + (0.870 \pm 0.082) \ln(0.139(f_{\text{so}} \cdot SO_2) + 0.0925Cl^- + 0.00164H^+ - 0.0013 DUST)$
鋼鐵	$\ln(M) = 5.74 + (0.541 \pm 0.029) \ln(f_{\text{so}} \cdot t) + (0.257 \pm 0.029) \ln(f_{\text{so}} \cdot SO_2) + (0.067 \pm 0.019) \ln(H^+) + (0.125 \pm 0.023) \ln(Cl^-) - (0.022 \pm 0.029) \ln(DUST) - (0.15 \pm 0.043) (PRECIP)$

式中：M：腐蝕損失 (gm/m²)

fx：相對濕度 > X% 之部份時間

SO₂：大氣中 SO₂ 之濃度 (μg/m³)

Cl⁻：氯化物沉澱率 (mg/m² 日)

H⁺：酸雨量

DUST：灰塵量 (mg/m² 日)

海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討(二)

表9 腐蝕損失函數比較⁽⁶⁰⁾

作 者	原 方 程 式	Lipfert論文所引用函數
A.鋅		
Haynie	$C = 2.23 tw + 0.0134v^{0.78}SO_2 \cdot tw$ ($\mu m / yr$)	$M / t = 16.94f + 0.315 SO_2 \cdot f$ ($v = 10 mph$)
Atteraa and Haagenrud	$C = 4.5 + 0.22 \cdot SO_2 + 0.27 Cl^-$ ($g / m^2 \cdot yr$)	$M = 4.5 + 0.55 (SO_2 \cdot f) + 0.1Cl^-$ (for $f = 0.4$) ($g / m^2 \cdot yr$)
OECD (28)	$C / t = 2.46 + 0.204 (SO_2)$ ($g / m^2 \cdot day$)	$M / t = 2.46 + 0.51 (SO_2 \cdot f)$ (for $f = 0.4$) ($g / m^2 \cdot yr$)
B.銅		
Barton and Czerny	$C = 0.0013 f^{0.56} SO_2^{0.49}$ ($g / m^2 \cdot day$)	$M = 2.722 f^{0.56} SO_2^{0.49}$ $= 2.72 (f \cdot SO_2)^{0.5}$ ($g / m^2 \cdot yr$)
Rice et al.	$C = 0.22 SO_2^{0.36}$ ($\mu g / cm^2 \cdot hr$)	$M = 19.3 SO_2^{0.36}$ ($g / m^2 \cdot yr$)
C.鋼鐵		
Atteraa and Haagenrud	$C = 1.54 SO_2 + 2.34 DRPREC +$ $0.05 H^+ - 15.2$ ($g / m^2 \cdot mon$)	$M / t = 1.18 + 18.48 SO_2 + 2.19 H^+$ ($P = lm / yr$)
Barton and Czerny	$C = 0.015 f^{0.428} SO_2^{0.570}$ ($g / m^2 \cdot day$)	$M = 31.4 f^{0.428} SO_2^{0.570}$ $= 31.4 (f \cdot SO_2)^{0.5}$ ($g / m^2 \cdot yr$)

①抗腐蝕合金之規劃設計：

特別針對污染的海水及在高流速情況下使用的材料，此可考慮在銅鎳合金中摻加微量之鉻金屬，或開發包覆鋼材（clading steel）等。

②發展抗腐蝕之塗裝：

可以很有效地抗拒硫化物侵襲，沖蝕和可能渦穴腐蝕侵襲等，在聚合物塗料方面現已有顯著進步，特別是使用於不受高熱量轉換之條件之組件。另外令人興趣者為有機塗料之規劃設計，因此材料可抑制生物附著及降低腐蝕，同時其可顯著地減少在海水系統中使用有毒之有機錫化合物等。

③發展抗渦穴腐蝕之合金：

在許多實例下，成本並非為特別重要的問題

。因渦穴腐蝕僅發生於一小組件上（例如幫浦之推進螺旋槳）首先需對渦穴腐蝕機構很清楚地瞭解，然後有關再鈍態速率與對渦穴阻抗兩者間的聯連性充分的瞭解，則可提供此種合金設計相當有用的指針。

在海洋大氣腐蝕情況下，主要問題為未能對金屬或合金在任何一定環境下決定其易腐蝕性上相關的各種參數之交互作用有充分地瞭解。雖然近年來在這方面已有顯著的進步，然而由於缺乏定量之腐蝕偵測器，使得問題增加。因此具有前瞻性之研究領域包括：

①發展定量腐蝕偵測器：

可在變化很大之情況下採續地偵測腐蝕進行速率。腐蝕偵測器必須也能分辨出各種腐蝕形態

(例如常態腐蝕與孔蝕等)。

②大氣腐蝕機構模式的建立：

特別有關各種環境因素之協力作用而增強效果(例如空氣中所含SO₂含量與相對濕度)，這些模式之發展需對在薄層液體膜($<1\mu\text{m}$)包括非連續性膜之腐蝕有相當充分之瞭解。

③綜合上列兩項，發展較準確可靠之損害函數以供通常結構材料各種腐蝕型態應用之需。這些損害函數需在可以相當完善地控制各種環境參數下的實驗室完成之研究結果，而且試驗之設計必須能使研究成果可在現場應用。

④發展低廉之合金並可抗拒在污染之海洋大氣環境，包括曝露在酸兩情況下之局部腐蝕現象。

⑤規劃設計低廉之塗料(即油漆)，用於保護現有結構物，防止大氣腐蝕。現有油漆適合許多應用上之需要，但新油漆系統必須因應高度腐蝕情況之需。例如在熱帶及亞熱帶環境(如本省)，經常承受到極嚴重污染之海洋大氣環境下，就需要發展新的油漆材料才可供使用。

⑥發展具有決定能力之專家系統，以便可對曝露於海洋大氣環境下之系統，設計腐蝕控制策略。由於大氣腐蝕具有極度之複雜特性，因此需要建立專家系統。

參考文獻：

1. W. S. Broecker, Chemical Oceanography, Harcourt Brace Javanovich, Inc. NY. (1974).
2. J. A. Knauss, Introduction to Physical Oceanography, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ (1978).
3. G. L. Pickard, Descriptive Physical Oceanography, Pergamon Press, NY (1963).
4. S. C. Dexter and C. Gulberson, Mat. Perform., 19, 16 (1980).
5. W. Boyd and F. W. Fink, "Corrosion of Metals in Marine Environments", MCIC Report, MCIC-78-37, 1978.
6. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, TX, 1974.
7. D. D. Macdonald, ASTM STP 717, ASTM, Philadelphia, PA, 1981, p. 10.
8. E. D. Verink, in Electrochemical Techniques in Corrosion, Ed. R. Baboian, NACE, Houston, TX, 1977.
9. G. Bianchi and P. Longhi, Corros. Sci., 13, 853 (1973).
10. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, and S. S. Wing, Corrosion, 35, 1 (1979).
11. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, and S. S. Wing, Corrosion, 35, 1 (1979).
12. J. B. Lee, Corrosion, 37, 467 (1981).
13. C. Petersen and G. Soltz, in Introd. Ocean Eng., Ed. H. Schenck, McGraw-Hill, New York, N. Y., 1975.
14. E. Mattsson, "Properties of Materials in Sea Water-A Survey of Metallic Materials", Report 1980: 4, Swedish Corrosion Institute, Stockholm, Sweden, 1980.
15. P. A. Akolzin and A. F. Bogachev, Protection of Metals, 5, 262 (1969).
16. H. Yamada and T. Nakamura, J. Japan Foundrymen's Soc., 36, 470 (1964).
17. J. C. Rowlands, J. Appl. Chem., 15, 57 (1965).
18. E. D. Mor and A. M. Beccaria, Corrosion, 30, 354 (1974).
19. J. F. Bates and J. M. Popplewell, Corrosion, Vol. 31, p. 369 (1975).
20. E. D. Mor and A. M. Beccaria, Br. Corr. J., Vol. 10, 33 (1975).
21. J. P. Gudas and H. P. Hack, Corrosion/77, paper 93 (1977).
22. B. C. Syrett, Corrosion 33, 257 (1977).
23. L. Giuliani and G. Bombara, Br. Corr. J., 8, 20 (1973).
24. D. D. Macdonald, B. C. Syrett, and S. S. Wing, Corrosion, 34, 289 (1978); 35, 367 (1979).
25. B. C. Syrett, D. D. Macdonald, and S. S. Wing, Corrosion, 35, 409.
26. W. H. Ailor, Br. Corr. J., 1, 327 (1966).
27. C. R. Southwell, Mat. Prot., 15 (1976).
28. W. H. Ailor, J. Hydronautics, 2, 26 (1968).
29. M. J. Pryor, in Localized Corrosion, Ed. R. W. Staehle, NACE, Houston, TX, 1974, p.2.
30. P. F. George, J. A. Manning, and C. F. Schrieber, Esalination Materials Manual, Dow Chemical Co. for the US Office of Water Research & Technology, NTIS No. PB-252043, 1975.
31. B. C. Syrett and R. L. Coit, Seminar Proceedings, Prevention of Condenser Failures-The State of the Art, Report CS-4329-SR, Electric Power Res. Inst., Palo Alto, CA, 1984.
32. B. C. Syrett, Corrosion, 32, 242 (1976).
33. M. Urquidi and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., 132, 555 (1985).
34. B. Vyas, Erosion-Corrosion, Report BNL-2-884, Dept. Nucl. Energy, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 1979.
35. P. Eisenberg, H. S. Preiser, and A. Thiruvengadam, Trans. Soc. Nav. Arch. Marine Eng., 73, 241 (1965).
36. D. Peckner, Corrosion, 15, 269t (1959).
37. H. S. Preiser and B. H. Tytell, Corrosion, 17, 535t (1961).
38. L. A. Glickman, "Corrosion-Mechanical Strength of Metals", Butterworths, London, 1962.
39. W. L. Nyborg, R. K. Gould, F. J. Jackdon, and C. E. Adams, J. Acoust. Soc. Am., 31, 706 (1959).
40. A. Weissler, J. Acoust. Soc. Am., 25, 651 (1953).

海洋環境下金屬材料腐蝕行為之檢討(二)

41. D. Lindstrom, J. Acoust. Soc. Am., 27, 654 (1955).
42. I. E. El'piner, Sov. Phys. Acoust., 5, 135 (1959); Sov. Phys. Doklady, 4, 1393 (1960).
43. P. R. Grossman, ASTM STP 646, 1978, p. 5.
44. P. J. Sereda, ASTM Bull. 246, May 1960, p. 47.
45. P. J. Sereda, Ind. Eng. Chem., 52, 157 (1965).
46. P. J. Sereda, in Corrosion in Natural Environments, ASTM STP 558, 1974, p. 239.
47. F. Mansfeld and J. V. Kenkel, Corros. Sci., 16, 111 (1976).
48. F. Mansfeld and J. V. Kenkel, Corrosion 33, 13 (1977).
49. F. Mansfeld, S. Tsai, S. Jeanjaquet, E. Meyer, K. Fertig, and C. Ogden, ASTM STP 767, 1982, p. 309.
50. V. Kucera and E. Mattsson, ASTM STP 558, 1974, p. 239.
51. M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., 104, 56 (1957).
52. B. C. Syrett and D. D. Macdonald, Corrosion, 35, 505 (1979).
53. F. H. Haynie, ASTM STP 767, 1982, p. 286.
54. E. A. Baker and T. S. Lee, ASTM STP 767, 1982, p. 250.
55. W. Showak and S. R. Dunbar, ASTM STP 767, 1982, p. 135.
56. L. P. Costas, ASTM STP 767, 1982, p. 106.
57. R. Holm and E. Mattsson, ASTM STP 767, 1982, p. 85.
58. H. E. Townsend and J. C. Zoccola, ASTM STP 767, 1982, p. 45.
59. R. A. Legault and V. P. Pearson, Corrosion, 34, 433 (1978).
60. F. W. Lipfert, M. Benarie, and M. L. Daum, "Corrosion Aspects of Acid Deposition and Corrosion of Electronic Materials", Sym. Proc., Vol. 86-6, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1986.