

國立清華大學材料科學工程研究所腐蝕防蝕研究室簡介

施漢章* 撰

一、材料科學工程研究所暨腐蝕防蝕研究室簡介

本所成立於民國六十一年，現有專任教師25人，博士班研究生109人，碩士班研究生130人。本所教師研究範圍包括金屬材料、陶瓷材料、電子材料、磁性材料、高溫超導材料、高分子材料、腐蝕與表面技術等，並在各領域中都有相當好的研究成果。1990年統計美英兩國20所主要大學材料所平均每位教授發表在SCI期刊上的篇數，本所排名第四，超越許多美國名校，足見本所研究已臻國際水準。腐蝕防蝕研究室主要由施漢章教授主持，負責各項相關的教學及研究活動。

在材料分析及腐蝕研究方面的儀器，本研究室有：慢應變率拉伸試驗機、定荷重拉伸試驗機、磨耗試驗機、腐蝕速率測試儀、鹽水噴霧試驗機、耐候試驗機、照光電化學反應黑箱、高功率恆電位 / 恆電流儀、電化學交流頻譜分析儀、循環伏特電化分析儀、旋轉電極、高功率變頻交流電源供應器等。屬材料所及國科會貴儀中心儀器有：掃描式電子顯微鏡、掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)、穿透式電子顯微鏡、高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)、電子微探儀(EPMA)、X-光繞射儀、Auger / ESCA表面分析儀、橢圓

偏光儀(Ellipsometry)等。

二、近年研究工作簡介

本研究室歷年從事腐蝕防蝕研究包括材料局部腐蝕與應力腐蝕、外加電流陰極防蝕、犧牲陽極合金設計評估、材料表面防蝕處理、半導體照光電化學反應等。近年主要的研究題目概述如下：

(一)熱浸鍍鋅鋼材著色與硬質膜處理

鋅金屬為兩性金屬元素，電化學性質活潑，當與鐵材生成合金時，能發揮犧牲陽極的功能，交通、電力設備普遍使用熱浸鍍鋅保護鋼材。由於鋅表面柔軟，易產生腐蝕及磨耗，在沿岸重鹽害地區，腐蝕率增高，此外鋅材表面的金屬光澤，亦缺乏美感。因此本研究以熱浸鍍鋅為基材，利用陽極著色處理方式，開發出多種顏色的熱浸鍍鋅試片，已獲歐美數國專利。製程是以定電流、定電壓二階段處理。第一階段定電壓處理主要是利用鋅在鹼性溶液中會產生氧化障蔽層，具有良好絕緣性及鈍態，再利用第二階段定電流效應，讓電壓上升至障蔽層崩潰，產生火花放電效應，在火花放電過程中金屬離子的植入，產生各種色澤的覆膜，表面光滑，具有良好的抗鹽水特性。

*國立清華大學材料科學工程研究所

目前本實驗室在實驗設備方面，已邁向半自動化，在第一、二階段利用電腦化矽控脈波整流器控制相關程序條件，增加程序的精確性，提高產品的穩定性，在色澤方面已發展出紅、藍、棕、白、橄欖綠、米黃、灰等七種顏色，已具備產品商業化的雛型。在後續工作中主要為改良表面特性及現場應用的推廣。

(二)耐熱雙相不銹鋼在聚硫酸鹽及氟鹽環境下之腐蝕行為研究

本研究為中國石油公司委託之研究計劃。在石化工業中常使用含有雙相之鑄造不銹鋼材料在管線、閥、爐管等構件，這些材料在使用一段時間會有老化(aging)的現象發生。本研究即探討在聚硫酸鹽及氟鹽環境下，材料老化對腐蝕行為之影響研究，經由電化學實驗及慢應變拉伸(SSRT)實驗評估顯示：

1. 材料在600°C溫度下使用時，主要有兩種老化現象，一為在300至400°C左右肥粒鐵相轉換為 α' 相，另一為在500°C以上肥粒鐵相內及沃斯田鐵晶界上碳化物的析出，即敏化現象，這兩種現象均使材料強度增加，延性降低。
2. α' 相對材料之抗蝕性影響小，只有在氟鹽環境下使材料的鈍化行為變差，而敏化現象則使材料之抗蝕及抗應力腐蝕性大為降低。
3. 聚硫酸鹽對敏化之雙相不銹鋼極具侵蝕性，即使在濃度低達 10^{-4} M的環境下，也有應力腐蝕之現象發生，其機構主要以 α 相溶解與 γ 相沿晶型態來破斷，主要原因是由於敏化使Cr含量降低造成鈍態不易形成的緣故。
4. 當氟鹽與聚硫酸鹽共存時，環境的腐蝕性大為提高，在1.5% $K_2S_2O_8$ pH2環境下氟鹽濃度低達0.05M時，不論材料是否老化，均會有應力腐蝕的現象發生。
5. 使用腐蝕抑制劑可有效防止應力腐蝕的發生，在所測試的幾種抑制劑中，其抑制效果順序

為 $Na_2Cr_2O_7 > Na_2MoO_4 > Na_3PO_4 > NaNO_2$ ，但濃度必須控制在臨界濃度以上，對 Na_2MoO_4 而言，此濃度約為0.01M。另外中和劑如 Na_2CO_3 與 NH_3 也有不錯的效果。

(三)銅合金在氟鹽溶液中之應力腐蝕

銅合金由於有優良的耐蝕性，而一直被廣泛應用於管、筒等輸送海水器材的製造。特別是黃銅具有高強度和優越的熱加工性，經常使用於熱交換器，制動閥，冷凝管及鉚釘等重要的構件。孔蝕(pitting)是這些材料在暴露於含氟離子及氧氣的水溶液中最常見的腐蝕型態。再根據過去學者報告，銅和銅合金在許多環境中易遭受應力腐蝕破裂(SCC)，因而限制了其在工業上的應用。例如除了最早的在鉍或氨的環境中，還有後來在硫酸鹽、醋酸鹽、甲酸、酒石酸鹽、氫氧化合物、氟酸鹽、硝酸亞汞和亞硝酸鈉溶液等環境中都會發生應力腐蝕現象。然而，黃銅在氟鹽溶液中腐蝕行為仍是還少被瞭解。

雖然氟氣體對很多金屬並沒有腐蝕性，而能將其壓縮且安全地儲存於圓柱形鋼筒內，但是使用於鋼瓶上的鍛造鋁青銅閥卻常被報導會產生破裂。而由於氟為一高毒性的氣體，因此裂孔造成處理物質和裝備費用的浪費。再則由於牙膏中也含有氟化物，根據中國國家標準局(CNS)的規定，氟化錫(SnF_2)，或氟化鈉(NaF)，或氟磷酸鈉(Na_2FPO_3)其含量應在0.1% (即1000 ppm)以下。因此本實驗室有一系列探討氟鹽對銅合金腐蝕影響的研究，發現只要幾ppm的NaF水溶液即會造成黃銅的應力腐蝕破裂。

本實驗室利用慢應變速率拉伸(SSRT)技術，研究商用67/33黃銅(Cu-33%Zn)在各種濃度的NaF水溶液中的SCC，包含pH值、含氧量、外加電位及添加抑制劑等效應，並結合電化學試驗，以探討產生SCC的機理及其防制的方法。茲將重要的結果說明如下：

1. pH值的影響：當pH<10時，黃銅的伸長率隨pH的下降而急遽減小，而pH≥10時，不會產生SCC，屬於延性破壞。

2. 拉伸應變速率的影響：SCC的破損程度隨著拉伸應變速率的降低而更嚴重，當下降到一臨界速率 $2 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ 時，黃銅全部呈現完全地(100%)沿晶應力腐蝕破裂(IGSCC)。

3. 含氧量的影響：在充飽和空氣溶液中，產生IGSCC的最小氯鹽濃度為 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ，但是在充飽和空氮氣及氧氣溶液中，此一臨界濃度上昇至 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 。

4. 外加電位的影響：黃銅只有在氧化亞銅(Cu_2O)存在的電位範圍產生IGSCC，屬於一滑動脫鋅—溶解的機構，而且外加陰極電位可抑制IGSCC。

5. 添加抑制劑的影響：在有機鹽類中，發現苯並三唑(BTA)是最有效的腐蝕及IGSCC的抑制劑；另外，在無機鹽類中，也發現矽酸鈉(Na_2SiO_3)，重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)及磷酸鈉(Na_3PO_4)等三種都有應力腐蝕的抑制效應。

(四)不銹鋼罅隙腐蝕機理研究

不銹鋼在常溫下，主要遭遇的問題之一就是孔蝕(pitting corrosion)及罅隙腐蝕(crevice corrosion)。大部份研究者認為這兩種型式的腐蝕是同類的，也就是孔蝕是自發性的罅隙腐蝕。不銹鋼設備即使沒有孔蝕，卻仍可預期會產生罅隙腐蝕。工程師能防止罅隙腐蝕，也就能阻止孔蝕的發生。不銹鋼使用情況下非常容易產生罅隙腐蝕所需的罅隙環境，如兩鋼管接頭部份，甚至將不銹鋼上覆蓋一拉長的膠帶，浸入海水中，罅隙腐蝕就在金屬和膠帶接觸的部份開始侵蝕及進展。

罅隙腐蝕的機制一般認為分成四個階段：1. 起始階段；2. 孕育階段；3. 生長階段；4. 持續階段。其中前兩個階段的研究，由於測試電池裝置必須要能涵括諸多縱橫交錯、相當複雜的影響罅

隙腐蝕因子之量測，非常不易設計一理想裝置達到此一目的，因而直至目前為止，罅隙腐蝕研究仍未突破此一瓶頸。本研究所使用的測試電池為鮮祺振博士精心設計開發的裝置，能精確控制及量測各項腐蝕因子。目前正嘗試用電化學原理控制鍍上鈍態膜的覆蓋比例，配合橢圓偏光儀的量測，來建立研究不銹鋼的基礎，並引介罅隙測試裝置的特性。

(五)地下結構物之陰極防蝕

地下結構物(管線、貯槽)由於其周遭環境之影響，經常發生腐蝕洩漏情形，一旦發生此現象，除了經濟上之損失外，人員安全之危害及環境之破壞均異常嚴重。板橋此次爆炸事件使得社會大眾更加注意埋藏在各處地下結構物之安全問題。清華大學材料所早在民國76年起，即已注意到此嚴重性，針對地下結構物之防蝕，尤其是陰極防蝕投入相當之人力及時間，從實驗室中影響土壤腐蝕力之探討，至現場深井陽極地床行為之研究，另外亦對業界(欣彰瓦斯)貯槽陰極防蝕之設計進行評估工作。下列數項即為本實驗室目前擁有之能力：

1. 陰極防蝕設計
2. 管線定位
3. 管線腐蝕及洩漏定位
4. 極化電位測量
5. 陰極防蝕效果評估
6. 陰極防蝕系統改善

本所希望能藉著多年來發展出之能力為業界如中油、臺電、軍方、民營加油站及石化業服務，意者請電(035)715131-3845，本實驗室將以最快的速度為您服務。

三、誌謝

內文資料由鄭錦榮、翁榮洲、李正國、曾銘棟、鍾時俊等提供，特此致謝。