

電化學法探討單晶碳化矽在濃鹽酸下的腐蝕行爲

陳建仲*，薛文景*

Electrochemical Corrosion of Single Crystal Silicon Carbide in the HCl

Jame J.Chen and Wen C.Say**

摘 要

本實驗主要是利用電化學之直流測試法與交流阻抗法，探討碳化矽單晶的腐蝕行爲。直流測試法通常只能測試得腐蝕電壓與腐蝕電流，而利用交流阻抗法則可分析受腐蝕物的腐蝕系統。碳化矽於氧化氣氛下，表面產生一層 SiO_2 薄膜以保護其不再繼續受腐蝕。本實驗探討碳化矽在濃鹽酸液中的腐蝕行爲，包括其受濃鹽酸侵蝕而產生孔蝕的情形與電雙層、鈍化膜於腐蝕過程中所扮演的角色，藉由電極(碳化矽)表面所產生的電阻與電容變化，判斷電極表面所產生鈍化膜之耐蝕性與吸附性，並研究其對腐蝕時間之影響。由直流測試法中施予特定電壓與電流值時可觀察到碳化矽腐蝕行爲。而利用交流阻抗法測定技術，即為變更交流頻率反應，則可將腐蝕液、鈍化膜、碳化矽間的電容值與阻抗值以一組等效電路模擬之。並藉由所得的電路數據，轉換成以頻率值和阻抗值互為函數的Bode圖，或為複數阻抗值表示方式的Nyquist圖，再由各圖中解釋各項數據所代表的意義。溶液阻抗值的定值現象、 SiO_2 鈍化膜阻抗值的週期性變化、與各項電容值充放電的影響，均在本研究中詳加以討論。

關鍵詞：碳化矽，鈍化膜，交流阻抗法，直流測試法，等效電路

ABSTRACT

Single crystal silicon carbide (SiC) is corroded in the concentrated hydrochloride acid (12M HCl). The corrosion behavior of SiC has been delineated by applying A.C impedance techniques and D.C polarization measurements. Silicon dioxide (SiO_2) film acting as a protective barrier will form on the surface of silicon carbide in the corrosive environments. Impedance spectroscopy expressed in Bode and Nyquist plots has been carried out to show the corrosion behavior of SiC. The impedance data was simulated to obtain an equivalent circuit, from which the values of the pore resistance, capacitance, and relative permittivity of protective SiO_2 film were estimated. Plots of each parameter against reaction time are discussed to explain the interaction. Direct-current polarization of this system confirms the inferration derived from impedance study. It is observed that the SiO_2 film on the SiC is formed and faded repeatedly to the end of reaction.

Key Words: Silicon Carbide, Passive Film, A.C Impedance, D.C Polarization Measurements, equivalent Circuit.

* 國立臺北技術學院材料及資源工程技術系

Department of Materials & Mineral Resources Engineering National Taipei Institute of Technology

一、前言

早期研究材料腐蝕因素均以直流測試法分析，而交流阻抗法則為近年來研究材料在接近平衡狀態下腐蝕行為的重要工具^[1]。直流測試法從外電路上量測到一個電位和一個電流密度值，所測到的為總反應值，因而不能深入的探討腐蝕反應的機制^[2]，並且直流測試法也無法測到微小的信號變化。以上難題可交由交流阻抗技術法來克服^[3]。然而基於直流測試法可快速且簡單的量測到材料的腐蝕情形，所以本實驗先以直流測試法測試碳化矽的初步腐蝕情形，再以交流阻抗法深入探討其腐蝕機制。實驗所測得隨時間變化結果之解析，可瞭解材料的腐蝕過程。以電化學法可由直流測試法與交流阻抗法測試所得的數據，經分析而由電化學與電路學二方面可更合理的解釋材料腐蝕的過程^[4-7]。

二、實驗方法

本實驗使用單晶碳化矽(以下簡稱碳化矽)為測試材料，而以 12M 濃鹽酸(HCl)為腐蝕液。碳化矽先經隔水加熱的氫氟酸(HF)，清除碳化矽表面，再將試片以蒸餾水沖淨吹乾，再置於 12M HCl 腐蝕液中泡置，浸泡面積為 5.3 平方公分(配合試管的設計)，浸泡時間為 30 天，實驗時間每隔 24 小時以交流阻抗分析儀測試一次材料的腐蝕行為。

實驗設備如圖 1 所示，交流阻抗儀包括頻率響應分析儀(Frequency Response Analyzer)配合 EG&G273 恒電流電位儀 (Model 273A Potentiostat/Galvanostat)。以碳化矽為陽極，AgCl 電極為參考電極，鉑片和鉑絲為輔助電極，由恒電流電位儀送出一 5mV 的電壓提供碳化矽腐蝕所需的腐蝕振幅。頻率響應分析儀提供一頻率(範圍 10^6 至 10^{-3} Hz)，測試碳化矽試片隨頻率影

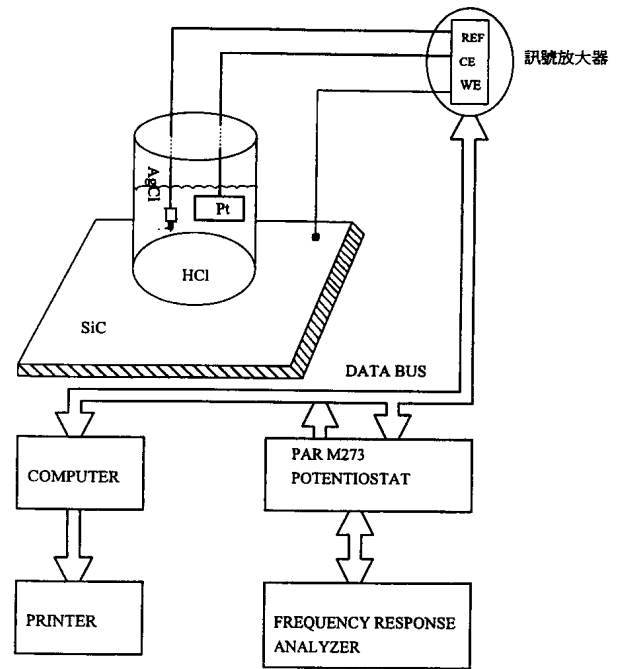


圖 1 實驗裝置

Fig.1 Experimental Assembly

響而產生的各種數據變化，由參考電極路徑可測到試片於腐蝕進行中的電壓變化，由鉑片路徑可測出電流變化情形，將此所測到的數據(包含：電流密度值、電壓值、頻率值、相角值、總阻抗值等)經由電腦軟體分析，轉換而得 Bode 與 Nyquist 圖，再轉換成等效電路，再利用電路學的理论來解釋材料的腐蝕行為，與氧化膜的特質與功用。

三、結果與討論

交流阻抗法一般以 Bode 圖或 Nyquist 圖來解釋材料在腐蝕液中之腐蝕行為^[8-11]。

圖 2 為本實驗所得的 Bode 圖，圖 3 為 Nyquist 圖。

Bode 圖的特性為當頻率值大時阻抗值降低，頻率值小時阻抗值增大，阻抗值於基本判斷上可視為固體與液體間阻止電流(腐蝕)通過的程度。若將實驗數據轉換為 Nyquist 圖則出現由兩個半圓所構成的圖形，因為電阻與電容的並聯

電路經數學運算後為於 Nyquist 上為一半圓圖形，碳化矽經腐蝕後表面產生一層 SiO_2 氧化膜，由於此層氧化膜的存在^[4]，且浸於腐蝕液中所以初步判斷整個腐蝕電路至少包含兩組電阻與電容並聯電路。經 Nyquist 圖的轉換而得構成腐蝕系統以等效電路圖表示如圖 4，包括溶液與白金導線所產生的電阻(R_{so})，雖然溶液與碳化矽間的化學反應會影響 R_{so} 的值，但因溶液的量遠超過生成物的量，所以 R_{so} 為一平穩的低電阻值，經實驗測得在三十天內 R_{so} 值保持在 0.5 至 5 Ohm 間。固體與液體間有一層電雙層(Double layer)的特性^[12-13]，可以一電容(C_{dl})模擬之，但此電容會產生漏電現象，由電路學的觀點必需再加一電阻並聯，此加入的電阻稱為漏電電阻(Resister of leaking)(R_{ct})， R_{ct} 可由兩方面解釋，一為上述的漏電電阻，一為固體與液體間電雙層的電阻值。另外氧化膜產生時會阻止離子從碳化矽進入溶液中而產生另一電阻(R_{pf})。氧化膜和碳化矽間的距離可視為電容的兩平行板，以電容模擬之(C_{pf})。

氧化膜阻抗值(R_{pf})與氧化膜電容(C_{pf})值呈反比關係如表 1 所示，此數據乃經由實驗所得 Nyquist 圖之半圓模擬得之，因所呈現的半圓並非完整之半圓，經由 EG&GM398 軟體模擬分析後必產生些為誤差，如第四天與第二十九天的數據因變化少，加上考慮模擬上所產生的誤差，所以出現氧化膜電阻(C_{pf})與電雙層電容(C_{dl})同時下降的情形。因由 R_{pf} 的週期性變化可判斷氧化膜的破壞與成長情形， R_{pf} 並聯 C_{pf} 此組電路可視為氧化膜的等效電路，因氧化膜為後來所形成的產物，所以依電路學的觀點必屬外層電路， R_{ct} 和 C_{dl} 此組電路則可視為試片與溶液間的等效電路。將這些因素組合而得圖 4 的等效電路，由於 R_{pf} 與 C_{pf} 並聯必出現一個半圓 S_1 ， R_{ct} 與 C_{dl} 亦會出現一個半圓 S_2 ，所以 Nyquist 圖中會

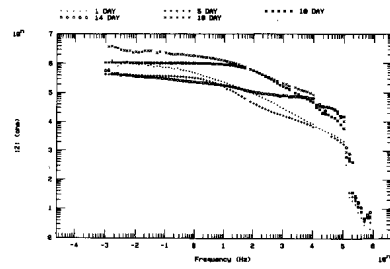


圖 2 碳化矽在濃鹽酸中腐蝕表現於 Bode 圖上
Fig.2 Bode plots of SiC in the concentrated HCl

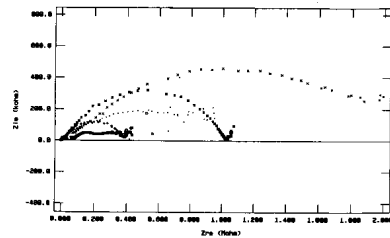


圖 3 碳化在濃鹽酸中腐蝕表現於 Nyquist 圖上
Fig.3 Nyquist plots with same data shown on Fig.2

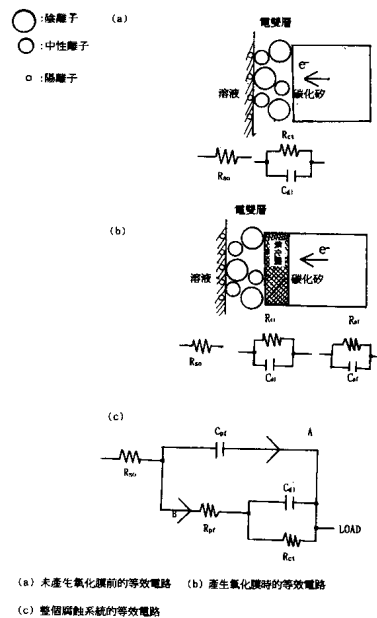


圖 4 利用電路圖表現腐蝕系統
Fig.4 Schematic corrosion system represented by circuit

同時出現兩個半圓於高頻與低頻中，由電路學觀點解釋圖 4，於高頻時可視電容為短路現象，電流路徑為 A 路徑至 Load，所以 R_{pf} 與 C_{pf} 並聯電路出現一個半圓於較高頻率區，於低頻時可視電容為斷路現象，電流路徑為 B 路徑至 Load，

所以 R_{ct} 與 C_{dl} 出現一個半圓於較低頻率區。即高頻率區之半圓可代表氧化膜的特性，低頻率區時之半圓可代表電雙層的特性。

當氧化膜 C_{pf} 值變大時表示其充電能力增加，由表 1 的數據表示出氧化膜在組織上的變化情形。(1)氧化膜的密度變大，則因電荷不易聚積於兩平行板間因而電容值會降低，但此時離子進出氧化膜不容易，所以其所測出的電阻值會變大，電阻值與電容值呈反比。(2)氧化膜密度變小，則氧化膜組織鬆散，電容容易收集到電子，此時所測到的電容值會增加，且此時電子進出氧化膜容易，因而所測到的電阻值會下降，即電容值與電阻值亦呈反比。由表 1 可判斷出第(1)點為氧化膜成長的情形，即氧化膜密度增加。第(2)點為氧化膜破壞的情形，即氧化膜密度下降。氧化膜密度呈現出增加下降週期性的變化。腐蝕行為為氧化膜生成受到破壞後又再生成新的氧化膜，週而復始。終至將樣品腐蝕殆盡。氧化膜成長與其厚度成正比關係^[8-11]，若將氧化膜電容(C_{pf})視為多數個小電容組合而成，則這些小電容必定以串聯方式連接，即氧化膜厚度增加電容數目增加，但總電容值下降。

R_{pf} 與 C_{pf} 可視為氧化膜成長與破壞的指標， C_{pf} 減少表示氧化膜成長(密度大)， C_{pf} 增加表示氧化膜遭破壞(密度小)。隨著時間的增加氧化膜遭破壞後會繼而長出新的氧化膜，所以試片(SiC)會漸漸受侵蝕，當氧化膜受破壞或長出時， C_{pf} 與 R_{pf} 亦同時有不同的變化，若破壞與新成長的氧化膜一直互換著進行，則可看出 C_{pf} (圖 5)與 R_{pf} 的峰值(Peak)，氧化膜的成長與破壞將影響碳化矽與溶液間的 R_{ct} 變化，所以 R_{ct} 隨著 R_{pf} 而變化。 R_{ct} 為碳化矽本身的特質，即碳化矽與溶液間電子的傳輸行為，而 R_{pf} 為加入腐蝕液後才產生的效果，所以屬於外界影響因素，圖 6 將 R_{ct} 與 R_{pf} 比較則可看出 R_{ct} 大於 R_{pf} 表示碳化矽本身為耐

表 1 R_{pr} 與 C_{d1} 呈互補關係

Table1 The relationship between R_{pr} and C_{d1}

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 腐蝕 天數 | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| R_{pr} (Ω) | 0 | ↑ | - | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ |
| | (0.78) | (12.38) | (5.03) | (0.35) | (12.56) | (0.33) | (1.00) | (0.17) | (0.09) | (37.7) | (0.33) | (0.07) | (1.01) |
| C_{d1} (μF) | 0 | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ |
| | (0.057) | (0.047) | (0.044) | (0.059) | (0.058) | (0.041) | (0.025) | (0.369) | (0.069) | (0.003) | (0.022) | (0.045) | (0.019) |
| 腐蝕 天數 | 17 | 18 | 19 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| R_{pr} (Ω) | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ |
| | (1.35) | (2.32) | (4.23) | (99.4) | (103) | (29.84) | (80.17) | (6.30) | (6.95) | (1.84) | (3.83) | (1.45) | (5.32) |
| C_{d1} (μF) | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ |
| | (0.034) | (0.032) | (0.031) | (0.029) | (0.023) | (0.026) | (0.016) | (0.021) | (0.015) | (0.041) | (0.026) | (0.021) | (0.019) |

↑ 代表 R_{pr} 或 C_{d1} 的值增加
↓ 代表 R_{pr} 或 C_{d1} 的值減少
 R_{pr} 與 C_{d1} 呈互補關係

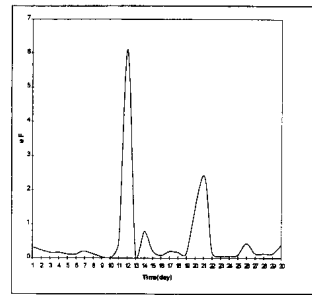


圖 5 以交流阻抗法(EIS)所測得碳化矽在濃鹽酸中的氧化膜電容值(C_{pf})
Fig.5 Time dependence of C_{pf} of SiC in concentrated HCl

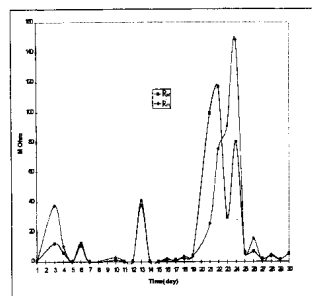
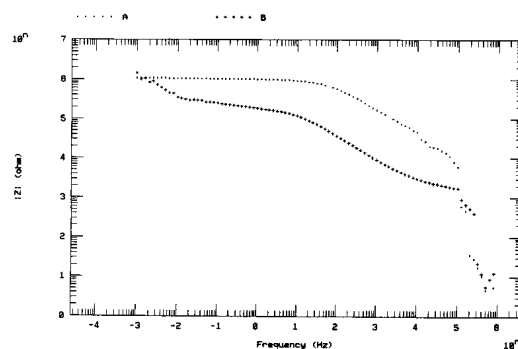


圖 6 以交流阻抗法(EIS)所測得碳化矽在濃鹽酸中的電雙層電阻值(R_{ct})與氧化膜電阻值(R_{pf})的比較
Fig.6 value differences between R_{ct} and R_{pf}

腐蝕材料，於腐蝕過成中若受外界的影響(震動、外加力等)則氧化膜將受干擾，經攪動後碳化矽的腐蝕系統受破壞，所以 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)所測得的腐蝕數據於 Bode 圖上可發現於同樣時間(10 天後)，攪動系統

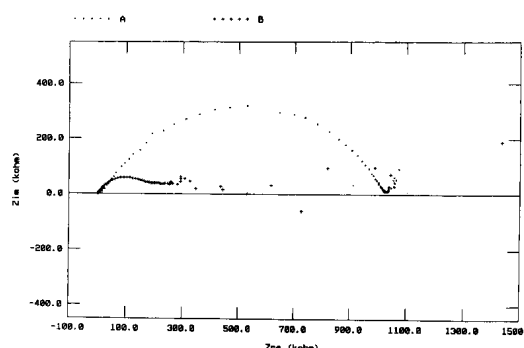
之阻抗值卻下降得比較沒有攪動系統快(如圖 7 所示), 而加速試片的腐蝕。Nyquist 圖低頻部份則表現出經攪動後氧化膜為一不規則的亂數(圖 8), 碳化矽表面所產生的 SiO_2 薄膜其導電性與基材因沒有明顯的差異, 所以表現於 Nyquist 圖上並不會出現明顯的兩個半圓, 圖 8 中之氧化膜半圓出現於高頻區極窄處, 經干擾後氧化膜的導電性與基材的導電性更接近了, 所以幾乎合為一圓, 且因干擾產生電流感應效應所以發生擴散尾現象, 因干擾後電雙層附近的濃度產生了變化, 所以藉由電雙層阻抗的變化可得知氧化膜的變化。若將碳化矽浸泡於濃鹽酸一小時後以直流測試法測試提供對照, 以直流測試法所得的數據可於極化曲線圖中表示受腐蝕物的一些特性, 包括腐蝕電流、腐蝕電壓、極化曲線(圖 9), 由極化曲線可算出腐蝕電流密度為 $4.799\text{nA}/\text{cm}^2$, 腐蝕電位為 -0.131V , 腐蝕速率為 $5.578\text{E}-3\text{ mpy}$, 由圖 9 中的局部放大圖, 可看出碳化矽長出氧化膜的過程, 圖 10 為碳化矽經濃鹽酸浸泡三十天後的 Cyclic polarization curve 與圖 9(浸泡一小時)比較後可看出陽極曲線隨著電位的升高電流密度亦隨之增加, 表示此時碳化矽的耐蝕程度較圖 9 差, 圖 10 中的掃描電位範圍設定為 $0.4\text{V} \rightarrow 1.9\text{V} \rightarrow 0.4\text{V}$ 圖中顯示由低電壓掃描到高電位的曲線與由高電位掃描至低電壓的曲線並不重疊, 且由高電位掃描至低電位的曲線較高所以可以判斷氧化膜的生成, 碳化矽形成氧化膜的方式不同於一般材料(如不銹鋼)會產生明顯的鈍態區, 由圖 10 平滑的曲線與圖 9 局部放大圖的震盪情形可知。圖 11 為本次實驗前與實驗後碳化矽於掃描式電子顯微鏡放大 500 倍下之圖片比較, 可發現經 HCl 浸泡後碳化矽表面產生許多因腐蝕而留下之孔洞。本次實驗的最主要目的為將交流阻抗法與直流測試法互相對照, 而證明碳化矽的腐蝕行為呈週期性的變化。



A 為受干擾前
B 為受干擾後

圖 7 外界環境對碳化矽耐蝕情形的影響

Fig.7 Bode plots showing on the effect of stirring on the corrosion behavior of SiC



A 為受干擾前
B 為受干擾後

圖 8 外界環境對碳化矽耐蝕情形的影響

Fig.8 Nyquist plots showing on the effect of stirring on the corrosion behavior of SiC

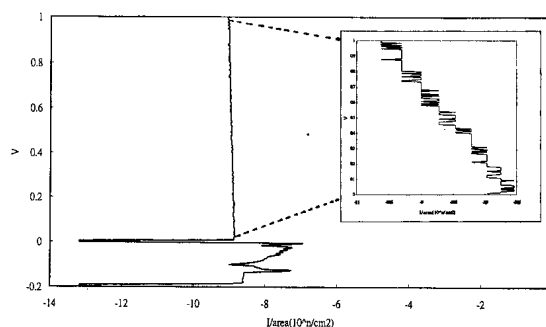


圖 9 以直流測試法所測得碳化矽的極化曲線圖

Fig.9 Anodic polarization of SiC in concentrated HCl

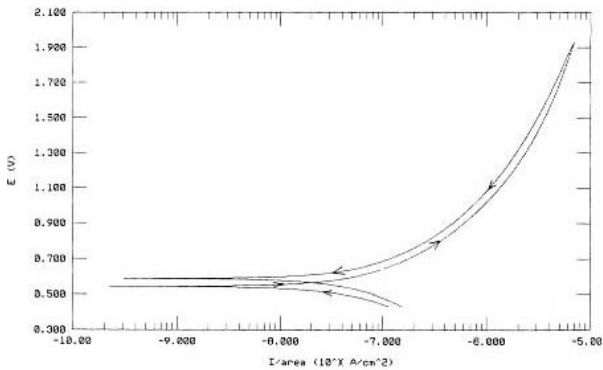
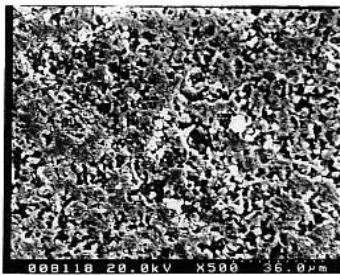
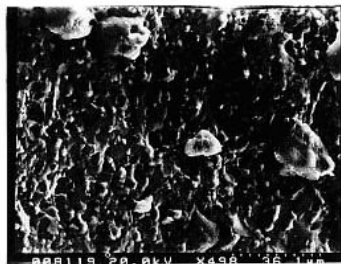


圖 10 由極化圖形判斷氧化膜的生成
Fig.10 Cyclic polarization curve of SiO₂ formed on SiC



(a)腐蝕前



(b)腐蝕後

圖 11 於掃描式電子顯微鏡 500 倍下的碳化矽表面
Fig.11 Morphology of SiC surface (a) before the corrosion test (b) after 30 day of HCl corrosion

四、 結論

1. 利用交流阻抗法比直流測試法能更清楚的分析碳化矽的腐蝕行爲，碳化矽的腐蝕變化可由交流阻抗法與直流測試法所測得的數據，藉由 Nyquist 圖、 Bode 圖轉換為等效電路圖再利用電路學的知識解釋圖中各元件於整個腐蝕系統中所代表的物理意義，極化曲線圖配合交流阻抗法中電路圖經分析後證明其腐蝕的進

行爲一週期性的變化。

2. 由直流測試法中電流密度下降與不穩定振動情形可知氧化膜的破壞與成長交替進行著，而與交流阻抗法所測出的結果相同。
3. 氧化膜的成長與破壞除了與其厚度變化有關外，另亦會影響其密度的大小，外在環境的干擾將影響氧化膜的正常成長而使腐蝕速率增快。

參考文獻

1. F.Mansfeld, Corrosion Science, Vol.36 (1981) 301.
2. 張耀南.防蝕工程, 第四卷第三期 (1990) 61.
3. F.Mansfeld, National Association of Corrosion Engineers Vol.36 (1981) 301.
4. D . C. Silverman and J . E . Carrico , Corrosion Science, Vol.44 (1988) 280.
5. L.Fedrizzi, L.Ciaghi and P.L.Bonora. Journal, 22 (1992) 247.
6. G.W.Walter, Corrosion Science, Vol.26 (1986) 681.
7. D . F . Wei , Chatterjee and D .A.Jones, Corrosion Science, 51 (1995) 97.
8. R.Romagnoli and V.F.Vetere, Corrosion Science, 51 (1995) 116.
9. Marion Dattilo , Corrosion Science , Vol.26, November (1986) 18.
10. W.F.Smith, Materials Science and Engineering, PWS PUBLISHING COMPANY (1994) 562.
11. 楊淵洲.防蝕工程, 第六卷第 2 期 (1992) 43.
12. John R.Scully, J. Electrochem.Soc., 136 (1989) 979.
13. S.Feliu, J.C.Galvan and M.Morcillo, Corrosion Science, 30 (1990) 989.
14. F.Mansfeld, Corrosion Science, 29 (1973) 397.