

淺談“腐蝕之基礎理論”(下)

鄭俊彥譯

中華工程顧問公司港灣部副理

(上接民國七十六年十二月第一卷第十二期)

四、金屬在大氣中之腐蝕

(一)鋼

1.水份之供給

鋼在大氣中之腐蝕，乃因水與氧而起，大氣中含有之亞硫酸氣體、海塩粒子、塵埃等物為促進腐蝕之因子。

大氣中含有豐富之氧氣，但水份之供給能看到者有雨水與露水。一般大氣中，濕分附着於金屬表面所謂結露現象，其條件為在一定溫度下，相對濕度達100%或物體溫度較低於大氣溫度，使該物體表面之濕分達飽和狀態之時。一般結露為地上之物體因夜間輻射放熱冷卻之故。但金屬受存在於大氣中之污染物質、灰塵或已生成之銹等之作用，相對濕度遠低於100%時，水份亦會凝縮，此凝縮水（看不見）對腐蝕有甚大之影響。水份起凝縮之主因為(1)存在於金屬表面之灰塵及銹為多孔質，具有毛細管作用，(2)為金屬表面化學性污染。一般所

謂相對濕度為飽和水蒸氣量對實際水蒸氣量之比，以百分比表示。飽和水蒸氣量為液態之水與大氣中之水蒸氣平衡共存時，大氣中存在之水蒸氣量為溫度之參數，相對溫度亦為大氣中實際之水蒸氣分壓 P_2 與該同溫度時飽和水蒸氣壓 P_0 之比，如圖二十。

設凹、平及凸面水之飽和水蒸氣壓分別為 P_1 、 P_0 及 P_2 ，則 $P_1 < P_0 < P_2$ ，若大氣中某溫度之實際水蒸氣分壓 P_2 大於 P_1 而小於 P_0 時，凹面水開始凝縮，其相對濕度為 $P_2 / P_0 \times 100\%$ ，金屬表面多孔質之灰塵、銹等，有如毛細管在相對溫度100%以下時，即生凝縮水。

凹面上之飽和水蒸氣壓（ P_1 ）如下式：

$$P_1 = P_0 \cdot \exp(-2'v / RT, \dots\dots\dots(1))$$

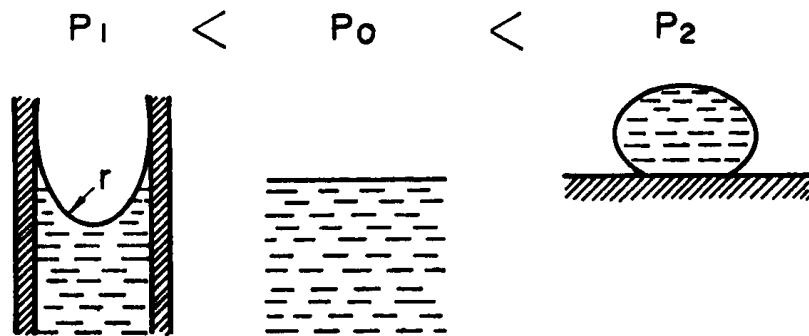
式中 r = 水之表面張力

v = 摩爾體積（即1 mole之物質在固態時，所占有之體積）

R = 氣體定數

T = 絕對溫度

凹面曲率半徑與飽和水蒸氣壓計算
結果如表九。



圖二十 水面形狀與蒸氣壓之關係

表九 凹面及平面水面上之飽和蒸氣壓比 (20°C)

曲率半徑 r cm	P_1 / P_0	%
∞	1.000	100
50×10^{-7}	0.979	98
20×10^{-7}	0.947	95
10×10^{-7}	0.898	90
5×10^{-7}	0.806	81
3×10^{-7}	0.698	70
2×10^{-7}	0.583	58
1×10^{-7}	0.340	34

日人鈴木一郎等曾以暴露於大氣中4個月純鐵之銹，量其細孔徑得平均為 $50\text{\AA}$ (5×10^{-7})，並以 $r = 72.75 \text{ dgne/cm t} = 18 \text{ cm}^2$ ， $R = 8.32 \times 10^7 \text{ erg/k}^\circ\text{mol}$ ， $T = 293^\circ\text{K}$ 代入(1)式，求得 $P_1/P_0 = 0.65$ ，即理論上，純鐵之銹在相對濕度65%以下時，即生凝縮水。

大氣中若含有亞硫酸氣及鹽分，則將附着在金屬表面上，亞硫酸氣主要為含硫黃燃料燃燒後之生成物，部份在燃燒中，部份在大氣中或在金屬表面被氧化成 SO_3 ，因金屬表面供應之水而變成硫酸。硫酸將與金屬或其他物質反應成為鹽類，因其具有吸濕性，可於大氣中吸收水份，加速腐蝕。

鹽分主要為 NaCl ，由海被風運至金屬表面，人觸靠金屬時，復由汗或指紋附着在金屬表面，因其吸濕性，可從大氣中吸收水份，加速腐蝕。

鹽類之吸濕性敘述如次：

食鹽飽和溶液之水蒸氣壓，在 20°C 時為 13.63 mm 水銀柱高，大氣中水蒸氣壓大於此值時，水份將冷縮於此溶液中，水之飽和水蒸氣壓在 20°C 時為 17.5 mm 水銀柱高，大氣中水蒸氣壓在 17.5 mmHg 時之相對濕度為100%，故相對濕度在78% ($\div 13.5 / 17.5$)以上時，大氣中之水份將凝縮在食鹽溶液內。

若乾燥食鹽附着在金屬表面上，當大氣中相對濕度在78%以上時，將吸收水份成為飽和食鹽水，續收水份至與大氣同濃度。各種鹽類之飽和溶液在 20°C 時之蒸氣壓與其對應之相對濕度示如表十。

表十 飽和鹽溶液在 20°C 時之蒸氣壓對應之相對濕度

鹽 類	蒸 氣 壓 mm/Hg	相對濕度 %
ZnCl_2	1.75	10
CaCl_2	6.15	35
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	7.36	42
NH_4NO_3	11.74	67
NaNO_3	13.53	77
NaCl	13.63	78
NH_4Cl	13.92	79
Na_2SO_4	14.20	81
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	14.22	81
KCl	15.04	86
CdSO_4	15.65	89
ZnSO_4	15.93	91
KNO_3	16.26	93
K_2SO_4	17.30	99

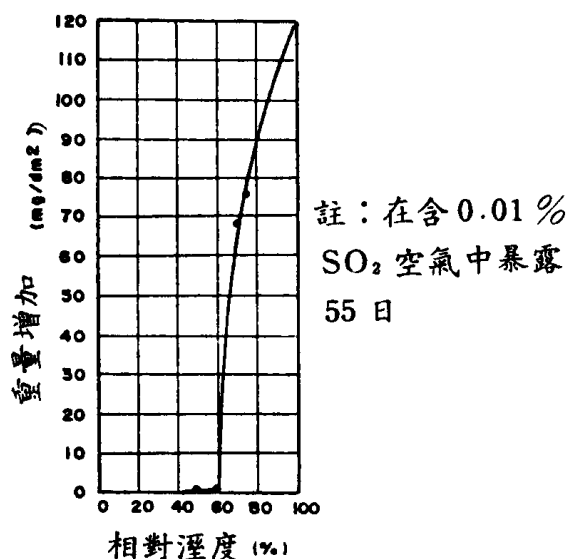
綜上所述，可知附着金屬表面之多孔質物質毛細管之物性作用及鹽類之吸濕性，雖在無降雨或結露情形，且相對濕度在100%以下時，大氣中水份亦會冷縮在金屬表面上而生銹。Vernon氏調查鐵之生銹與相對濕度之關係，得如圖二十一，由圖上可知相對濕度約為70%時腐蝕急劇增加。

Tomashov氏集數人之研究得鐵急劇腐蝕之條件與臨界溫度之關係如表十一。

臨界溫度視表面及環境條件而異，鋼、銅、鋁、鋅等之臨界濕度一般在50%~70%。

2. 大氣中含有之左右腐蝕之因子

依據日本陸上鐵骨構造物防蝕研究會(陸防研)1967年發表之研究調查報告，碳鋼在大氣防蝕工程七十七年六月第二卷第二期



圖廿一 鐵之腐蝕與相對濕度之關係

表十一 鐵急劇腐蝕之臨界溼度

條件	臨界溼度 %
• 清淨表面，清淨空氣	約 100
• 清淨表面，空氣+0.01%SO ₂	約 70
• 水中，表面少許生銹	約 65
• 3%NaCl 中，腐蝕之表面	約 55

中頭 1 年之腐蝕度如次：

$$\text{腐蝕度 (mdd)} = 0.484 \times (\text{氣溫, } ^\circ\text{C}) + 0.701 \times (\text{相對濕度, \%}) + 0.075 \times (\text{Cl}^-, \text{ppm}) + 8.202 \times (\text{SO}_2, \text{mdd}) - 0.022 \times (\text{降雨量, mm/month})$$

表十二 東京鋼之腐蝕度與各因子之關係

因子	東京	式(1)之係數	式(1)之積	式(2)之係數	式(2)之積	式(3)之係數	式(3)之積
氣溫, °C	15.2	+ 0.484	7.45	+ 0.88	+13.376	—	—
相對濕度, %	67	+ 0.701	46.97	- 0.073	- 4.891	—	—
Cl ⁻ , ppm	1.0	+ 0.075	0.075	+ 2.913	+ 2.913	+ 2.754	+ 2.754
SO ₂ , mdd	2.5	+ 8.202	20.51	+ 4.921	+12.302	+ 6.155	+15.388
降雨量, mm/month	107.2	- 0.022	- 2.36	- 0.032	- 3.430	—	—
常數		-52.67	-52.67	+ 4.15	+ 4.15	+ 5.61	+ 5.61
合計			+19.98		+ 24.42		+ 23.75

$$) - 52.67 \dots\dots\dots(1)$$

該會復於 1973 年融和他人之研究，再發表如下之回歸方程式：

• 內陸及工業地帶

$$\text{腐蝕度 (mdd)} = 4.15 + 0.88 \times (\text{溫度, } ^\circ\text{C}) - 0.073 \times (\text{相對溼度, \%}) - 0.032 \times (\text{降雨量, mm/month}) + 2.913 \times (\text{Cl}^-, \text{ppm}) + 4.921 \times (\text{SO}_2, \text{mdd}) \dots\dots\dots(2)$$

• 臨界地帶

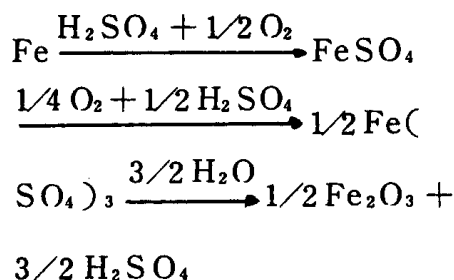
$$\text{腐蝕度 (mdd)} = 5.61 + 2.754 \times (\text{Cl}^-, \text{ppm}) + 6.155 \times (\text{SO}_2, \text{mdd}) \dots\dots\dots(3)$$

(mdd 即 mg/dm²/day)

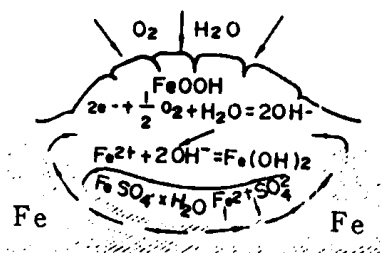
如將東京情形代入以上各式，求得破鋼暴露於大氣中第一年之腐蝕度如表十二。

由下表可知，空氣中若不含 SO₂，Cl⁻ 則腐蝕度甚小，如前節所述，SO₂ 之一部份變為 SO₃

H₂SO₄ 而促進腐蝕，其生成物硫酸鐵，因水份引起加水分解復變為硫酸，再促進腐蝕。

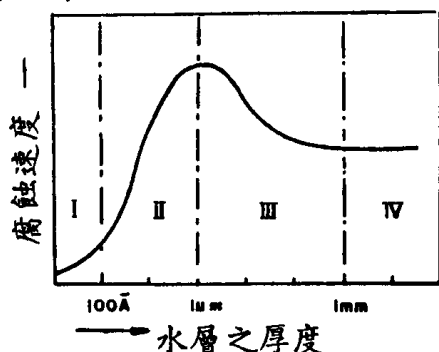


依據 G. Schikorr "Werkst. U. korr.", 14, 1963" 1 分子硫酸從開始腐蝕至終止，至少腐蝕 100 原子之鐵。鏽中硫酸離子集中於局部，造成所謂之“Nerst 部份”，其概念如圖廿二所示。



圖廿二 Nerst 概念圖

在(1)式及(2)式中，降雨之係數為負，即示降雨量愈大，腐蝕量愈小，當為鐵表面附着之硫酸等被雨沖洗之故，但雨水亦為促進腐蝕所需水份之供給源，故降雨係數之為正為負，須視當地情況而異。Dearden 氏曾作試驗以瞭解雨對鋼之影響：(1)為僅在下雨時，屋外暴露，(2)通常之屋外暴露，(3)避雨之屋外暴露，其結論為“全腐蝕之 35 % ~ 40 % 為雨之直接作用，35 % ~ 40 % 為濕氣之作用，餘為因雨濕至乾期間之作用”而試驗期間降雨延時為平均 1.1 小時/日，可見下雨對腐蝕影響之大。Tomashov 氏調查鐵表面附着水厚度與腐蝕速度之關係如圖廿三。



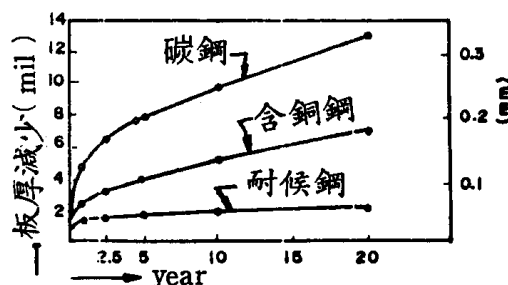
圖廿三 附着水層厚度與腐蝕速度之關係

水層厚度約 1 μm 時供給氧及水量之速度最適合腐蝕的作用，水層較厚則氧之供給量減緩，較薄則水量供給不足。大氣中之塵埃促進腐蝕作用亦大，工業地帶之塵埃含有碳、碳化合物、金屬氧化物、 H_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaCl 等，此等將凝縮大氣中之濕分，而為腐蝕之原因。又表面上附着之塵埃將產生電化學作用或通氣差作用，而促進腐蝕。

(二) 耐候性鋼

碳鋼中添加 0.3 % ~ 0.5 % 之銅，0.05 % ~ 0.1 % 之磷，少量之鉻、鉬等製成之低合金鋼，可提高其在大氣中之耐蝕性，故稱為耐候性鋼。JIS 規定有二種，一為高耐候性壓延鋼材 (JIS G3125) 除含有 Cu 0.25 % ~ 0.6 % ; Cr 0.3 % ~ 1.25 % 外並含有 0.07 % ~ 0.15 % 之磷，一為鉚接結構用壓延鋼材 (JIS G3106)，磷雖有耐候性，惟妨碍電鉚性故其含量限在 0.04 % 以下。

耐候性鋼在暴露初期，與炭鋼一樣生鏽，但其鏽質緻密穩定成為保護層。圖廿四示含銅鋼、炭鋼與耐候鋼試驗結果之對比。



註：含銅鋼屬低度耐候性鋼

圖廿四 各種鋼之長期大氣暴露試驗結果

耐候性鋼之特性為鏽層之缺陷部份能在短時間內減少，即快速穩定，其最有利之條件為鋼表面因雨

防蝕工程七十七年六月第二卷第二期

洗淨後急速乾燥，但若處在積水處中，則銹無法穩定故不適用。

(三)不銹鋼

不銹鋼在清淨大氣中，保持不動態，幾不生腐蝕，若大氣中含有污染物質（硫酸、鹽分），可能引起不同程度之腐蝕。

大氣污染嚴重之工業地帶，不銹鋼將產生相當之銹蝕，其不動態膜會受 Cl^- 、 SO_2 等之破壞，故海鹽粒子，或指紋之附着均能引起銹蝕。塵埃及垃圾中大都含有硫酸成分及鹽分。

不銹鋼欲維持不動態，必須于其表面補充氧化劑。當塵埃、垃圾、油等附着在不銹鋼上將隔斷大氣中氧之供給，故附着處發生電池作用而腐蝕，不銹鋼如能經常清洗，則在大氣中可永保光亮，依統計，不銹鋼在大氣中之腐蝕傾向如表十三。

(四)鍍鋅鋼板

鍍鋅鋼板在大氣中將逐漸失去金屬光澤成為淡黃色，數年後產生紅銹，按過去實驗結果，鋅在大氣中之腐蝕度如表十四。

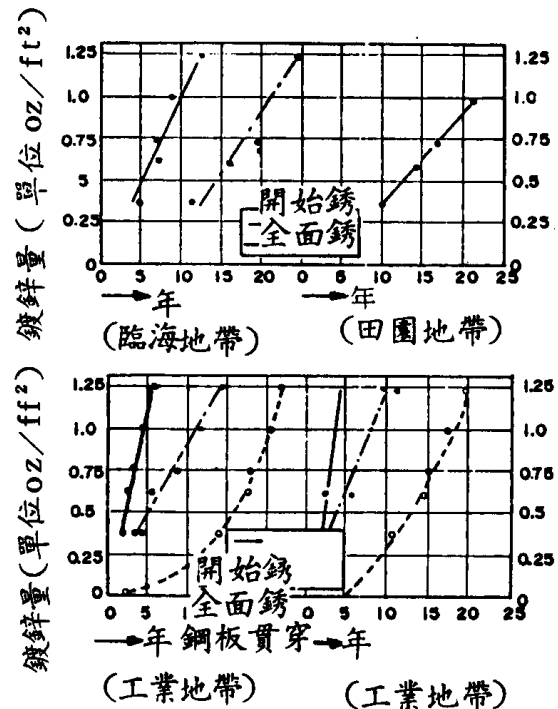
表十三 各種不銹鋼在大氣中之腐蝕傾向 單位： $\mu m/y$

不銹鋼之種類 環境	410	430	304	316
田園地帶	1~2	1~2	1~2	1~2
都市，中度污染之工業地帶	4~5	4~5	3~4	2~3
高度污染之工業地帶	6~7	5~6	3~5	3
臨海地帶	6~7	5~6	4~5	4

表十四 大氣中鋅之腐蝕度

田園地帶	1.0 ~ 21 $\mu m/y$	
都市	2.8 ~ 6.8 $\mu m/y$	
工業地帶	5.6 ~ 11 $\mu m/y$	
海岸	2.4 ~ 7 $\mu m/y$	

依 JIS G3302 之規定，鍍鋅鋼板按鋅之附着量分為 $183 g/m^2$ ($0.6 oz/ft^2$)、 $244(0.8)$ 、 $305(1)$ 、 $381(1.25)$ 等四級，其腐蝕度示如圖廿五。



圖廿五 鍍鋅鋼板在大氣中之腐蝕度

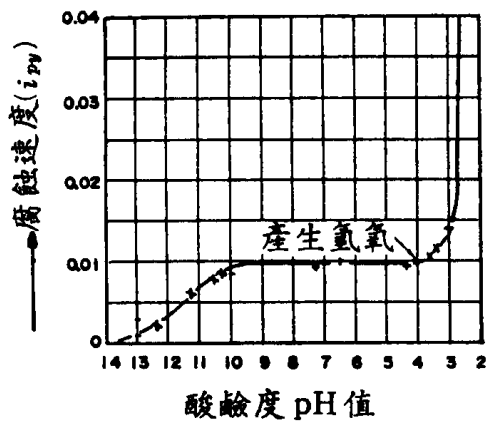
鋅在鍍鋅鋼板上係擔任犧牲陽極之角色，一俟鋅保護層耗盡後，鋼板即全面生銹。

五、金屬在淡水中之腐蝕

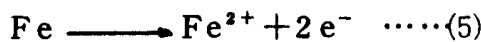
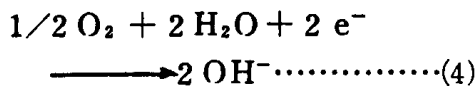
(一) 鋼

1. 溶氧之影響

水之酸鹼值在 4 ~ 5 以下時，因氫離子之作用，加劇腐蝕反應，如圖廿六所示。pH 值 5 ~ 9 之範圍內。鋼之腐蝕速度約略保持一定，此時溶氧擔任腐蝕之主要角色。水中溶氧量有限，故依擴散作用氧到達鋼鐵表面之多寡，決定腐蝕之速度。換言之，到達鋼鐵表面之氧全數消費在腐蝕反應上，而電化學作用對應量之鐵成離子而溶出（腐蝕）。

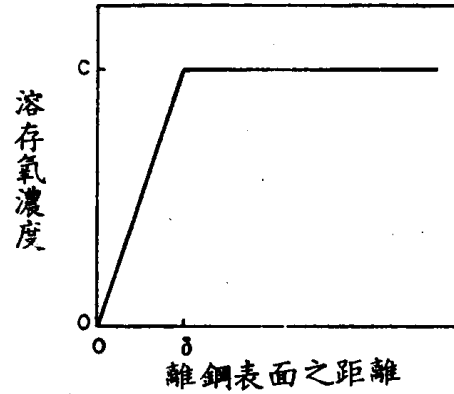


圖廿六 pH 值對鋼腐蝕速度之影響



(4) 及 (5) 之反應同時同量進行，因 (4) 式受溶氧之限制，故 (4) 之反應控制全反應。

設淡水中溶氧之濃度為 C ，鋼表面所有氧氣被耗盡，故氧量為 0，其近似之狀態如圖廿七所示。設氧因擴散而供給鋼表面之分數 (Fraction) 為 J ，則



圖廿七 鋼表面附近溶氧濃度之變化

$$J = \frac{DC}{\delta}$$

式中 D = 擴散定數

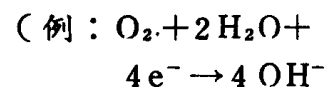
C = 溶氧濃度

δ = 距離

若以電流密度 i 之形式表現 J ，

$$\text{則 } i = \frac{DnF}{\delta} \times C \times 10^{-3} \dots\dots(6)$$

式中 n = 參與電極反應之氧之電子數



則 $n = 4$)

F = 法拉第定數

(96,500 coul)

C = 溶氧濃度 mole/l

大氣平衡狀態下，在 25°C 之水中，約有 8 ppm 之氧能溶於水中，故

$$C = \frac{8}{32} \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

在靜止之水中 $\delta = 0.05 \text{ cm}$ ，代入 (6) 式得

$$i = \frac{2 \times 10^{-5} \times 4 \times 96500}{0.05} \times \frac{8}{32} \times 10^{-3} \times 10^{-3}$$

$$= 38.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$$

依法拉第之法則，金屬之反應量 (g) = k × 電流 (A) × 時間 (sec)，k 為各該金屬之溶解反應之電化學當量 (g · A⁻¹ · sec⁻¹) 當鐵成 Fe²⁺ 而溶解時 k 值為 2.894 × 10⁻⁴ g/A · sec，故在電流 i = 38.6 μA/cm² 時 1 年中 1 cm² 之鐵之溶解重量 (W)

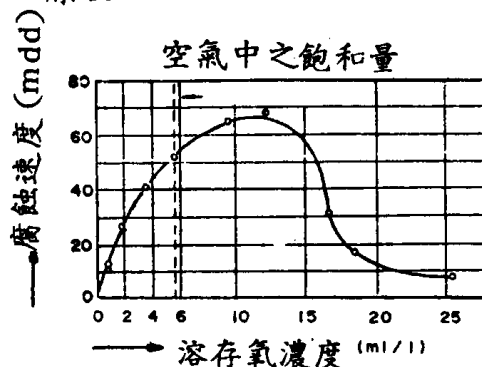
$$W = 2.894 \times 10^{-4} \times 38.6 \times 10^{-6} \times 60 \times 60 \times 24 \times 365 = 0.352 \text{ g}$$

鐵之比重以 7.87 計則腐蝕速度為 0.447 mm/y (= 0.352 × 10 / 7.87) 以上之計算乃以鋼表面無任何障礙物為前提，實際上鋼鐵表面附有若干障礙物，妨碍溶氧之擴散；障礙物以水中析出之 CaCO₃ 皮膜為最有效，天然之淡水中，溶有或多或少之鈣鹽，當過飽和時 CaCO₃ 在鋼鐵表面析出成為皮膜而減少腐蝕速度。水中 CaCO₃ 之析出視 Ca 硬度、金屬鹼土度、溶解固體物濃度而定，此時之 pH 值稱 pH_s，當水之 pH 值大於 pH_s 時 CaCO₃ 將析出，其指標稱為飽和指數 (Langelier 指數) (= 實際之 pH - pH_s)，當飽和指數為正時，CaCO₃ 將析出。

一般表面流水之飽和指數在常溫時為負數，故若其溶存氧濃度、溫度、流速等為一定時腐蝕性為一定。

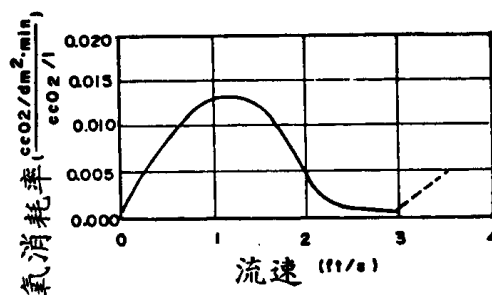
另一種阻碍氧氣擴散因子為鋼鐵表面產生之銹，將表面磨光之銹浸入飽和空氣之水中，則初期之腐蝕速度約為 0.46 mm/y，數日後減為 0.05 ~ 0.11 mm

/y 即為表面生銹之故，若去銹則將增加腐蝕速度，此為機械腐蝕 (Erosion Corrosion) 之原理。



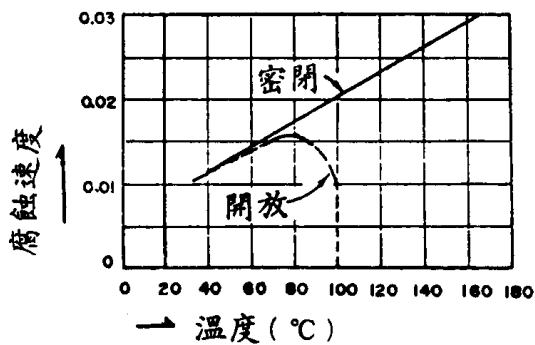
圖廿八 鋼之腐蝕速度與溶存氧濃度之關係

理論上腐蝕速度與溶存氧濃度成比例，實際情形示如圖廿八，超過某臨界濃度時，腐蝕速度變小，蒸餾水之臨界濃度約為 12 ml · O₂/ℓ，此為鋼因氧之充分供應，而起不動態化之故。流速對腐蝕速度之關係示如圖廿九。流速增加之意義，以圖廿七而言，係將 δ 值變小。依(6)式，δ 變小即腐蝕速度變快。又溫度提高可使氧之擴散速度加快，但溶氧量降低，則(3)式中之 C 值變小，因受此二相反之影響，腐蝕速度將增加至 80°C 為止，然後降低，如圖卅。若將與大氣平衡狀態



註：氧之消耗率為腐蝕速度之指標
圖廿九 流速對鋼腐蝕速度之關係

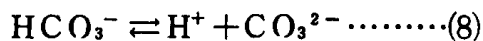
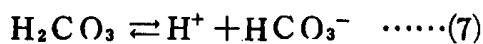
之水置入密閉容器中加溫，則因氧氣無法逸出，D值變大，腐蝕速度隨D值之增大而變快。



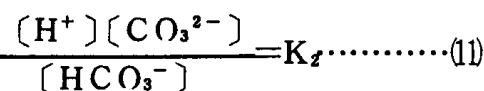
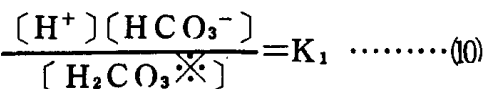
圖三十 溫度對鋼筋腐蝕速度之影響

2. 水質之影響

雨水可視為飽和空氣之蒸餾水（純水），純水之酸鹼度受與水平衡之大氣中之二氧化碳氣之分壓（ P_{CO_2} ）而定。溶於水中之 CO_2 ，其絕大部份係以 $CO_{2(aq)}$ 存在，其中之一部份則成為 H_2CO_3 存在，後者之一部份起解離為



$CO_{2(aq)}$ 與 H_2CO_3 甚難分開，故設以 $H_2CO_3^*$ 代表兩者之和，依平衡觀念：



大氣中 P_{CO_2} 為 $10^{-3.5}$ atm
 (0.0003 atm)， $K_0 = 10^{-1.5}$
 $K_1 = 10^{-6.3}$ ， $K_2 = 10^{-10.25}$

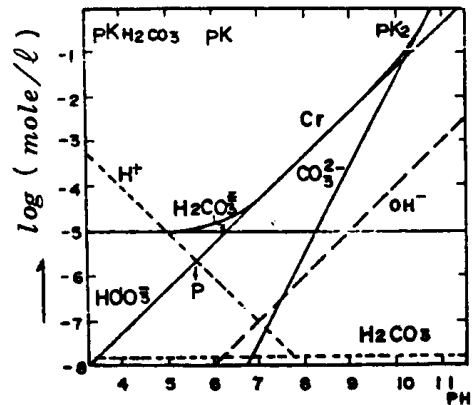
（K為25°C時之值）

依上(9)、(10)、(11)式，可知與大氣平衡之純水中含有 $H_2CO_3^*$

10^{-5} mole / ℓ ， HCO_3^-

$10^{-5.65}$ mol / ℓ ，即 pH 值為

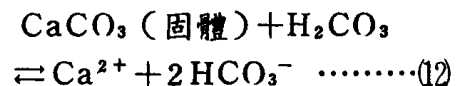
5.65。故在此水中若要變更其 pH 值則必須在水中添加碱或酸。 $H_2CO_3^*$ 之濃度視與其平衡之氣體中之 P_{CO_2} 而定（溫度一定時），故分壓一定時 CO_2 之溶解度為一定。與大氣平衡時碳酸鹽水溶液之 $H_2CO_3^*$ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 與 pH 值之關係示如圖三十一。



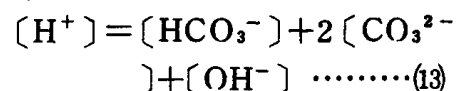
※在 P 點為平衡狀態

圖三十一 與大氣平衡狀態時，純水中 $H_2CO_3^*$ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 之濃度與 pH 值之關係

雨水降至地面與岩石等接觸，經 H_2CO_3 等作用而溶解（代表性物質為 $CaCO_3$ ）。



如此水帶有硬度（Ca），同時 HCO_3^- 之濃度增大。上述之純水，其含有之離子為 H^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等，因陽離子及陰離子必須為同量，始能維持電荷之平衡，故



其中若有 Ca^{2+} 溶入，則

$$\begin{aligned} & 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] \\ &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ &+ [\text{OH}^-] \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

故離子之濃度起變化。一般僅含碳酸物質之純水，在保持一定之 Pco_2 狀態中，添加鹽 (C_B) 或酸 (C_A) (設 C_B 為含 1 價之陽離子， C_A 為含 1 價之陰離子) 則：

$$\begin{aligned} & [\text{C}_B^+] + [\text{H}^+] \\ &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ &+ [\text{OH}^-] + [\text{C}_A^-] \\ \therefore [\text{C}_B^+] - [\text{C}_A^-] \\ &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ &+ [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \dots\dots\dots(15) \end{aligned}$$

式中 $[\text{C}_B^+] - [\text{C}_A^-]$ 稱為含鹼量 (Alkali content) 設在 (12) 式產生反應如 (14) 式之電荷平衡，則 (12) 式之平衡為：

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_0 \dots\dots\dots(16)$$

又設 CaCO_3 溶解度之積為 K_{sp} ，則

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp} \dots\dots\dots(17)$$

又因 (10)(11) 為平衡，故

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_1}{K_2} \dots\dots\dots(18)$$

將 (18) 式中之 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 代入 (17) 式中

$$\begin{aligned} & \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3^*]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \\ &= \frac{K_1}{K_2} \times K_{sp} \dots\dots\dots(19) \end{aligned}$$

比較 (19)(16) 式即得

$$K_0 = \frac{K_1}{K_2} \cdot K_{sp} \dots\dots\dots(20)$$

$K_1 K_2$ 值如前述， K_{sp} 為

$$8.7 \times 10^{-9} (25^\circ\text{C})$$

$$\text{故 } K_0 = 8.7 \times 10^{-5} {}^{05}$$

$$(\div 7.76 \times 10^{-5})$$

原存在於水中之 $[\text{HCO}_3^-]$ 含量為 $10^{-5} {}^{05} \text{mole}/\ell$ ，很少故可視為幾全在 (12) 式之反應中產生者，即近似 $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$ ，將之代入 (16) 式則為：

$$\frac{2[\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{HCO}_3^*]} = 7.76 \times 10^{-5} \dots\dots\dots(21)$$

$$\text{因 } [\text{HCO}_3^*] = 10^{-5} \text{mol}/\ell$$

$$\text{故 } [\text{Ca}^{2+}]^3 = 3.88 \times 10^{-10}$$

$$\text{即 } [\text{Ca}^{2+}] = 7.3 \times 10^{-4}$$

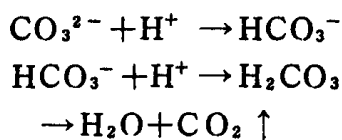
$$\text{mol}/\ell$$

一般 Ca 硬度以 CaCO_3 表示，故乘以 CaCO_3 之分子量 100，即為 $7.3 \times 10^{-2} \text{g}/\ell$ 或 73 ppm。 $[\text{HCO}_3^-]$ 為 $1.46 \times 10^{-3} \text{mol}/\ell$ ，此時，pH 值按 (14) 式為 8.46 (實測值，在與大氣平衡之水中 CaCO_3 之溶解度為 53 ppm)。

如上水之含鹼量主為由 HCO_3^- 而定為每公升相當於

1.46 摩爾或 73ppm(CaCO_3 換算)。

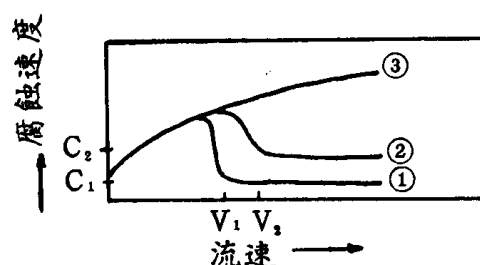
另所謂含鹼量，係當將之滴於酸時，中和 H^+ 之能力。在含有 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 之水中滴入 H^+ 時，如下式消化 H^+



普通水中不含 NaOH 或弱酸鹽，故其含鹼量相當於所含之 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 量，又 pH 值在8以下時不含 CO_3^{2-} 故含鹼量可說全部由 HCO_3^- 表現，求此值時可用石蕊試劑(Methylorange)(變色點4.3)為指示劑，以硫酸點滴，所需硫酸之量以“m equ/l”表示或以1m equ/l以50 ppm CaCO_3 換算，(此稱為M含鹼量)。

影響腐蝕之水質有① pH ②阻抗率(或電導度)③硬度(主為 Ca 硬度)④M含鹼量⑤全酸度⑥全溶解固體物濃度⑦ Cl^- 濃度⑧ SO_4^{2-} 濃度等其中①、③、④及⑥項為與飽和指數有關之項目，⑧會影響 CaCO_3 之析出，其因為若溶解有 NaCl ， Na_2SO_4 ， MgSO_4 等鹽時會增強溶液中離子之強度，此時 K_{sp} 、 K_1 、 K_2 之值會起變化。 pH 值在5~9之範圍內，對鋼之腐蝕無影響，理由為在此範圍內因 H^+ 而引起之陰極反應程度很小以及對氧擴散障壁之影響小。對腐蝕有關連者為 SO_4^{2-} ， Cl^- 等離子之濃度，但此等在普通之河川水中僅有少許之變化，不致影響氧之溶解度及其擴散，故靜

止之水或流速緩慢之水，其水質對腐蝕幾無影響。但如圖二十九所示，流速超過某程度時(虛線所示)鋼鐵起不動態化而腐蝕速度減緩。腐蝕速度減緩後若水中含 Cl^- 量為30 ppm時，其腐蝕速度變如圖卅二所示之曲線②，圖上曲線①為純水，曲線③為海水，即腐蝕速度與水流速度有關，水流速度達某程度以上時，腐蝕速度受水質之影響，此種影響，可視為局部腐蝕。



圖三十二 水質、流速對腐蝕速度之影響

3.局部腐蝕：

Whitman及Russel曾作如下之實驗，取兩塊同質同尺寸的鐵板，其中之一在其表面之3/4鍍銅，將之同時浸於飽和指數為負之自來水中以比較兩者之腐蝕量，結果腐蝕量兩者均同，未鍍銅者，全面發生銹蝕；鍍銅者則僅在未鍍銅之1/4面上生銹，而此部份之厚度減少量為前者之四倍。如前所述，控制水中鐵腐蝕之速度者為到達鐵表面氧之供給量。上述之兩試驗片為同一形狀，同一尺寸，故氧到達其表面之量同，在全面積發生陰極反應而消耗；而對應之陽極反應，在未鍍銅之試驗片言，亦為全面積起反應，惟鍍銅之試驗片則僅在未鍍之1/4面積上發生。

由此可說明試驗之結果，不管在何部份發生反應，總腐蝕量決定於到達全表面之總氧量而定，即金屬其捕獲氧氣之面積決定腐蝕量，稱為“曝露面積原理”(Catch ment-area principle)。

鐵表面產生集中生銹(局部腐蝕)原因之一為環境之差異，其典型者為氧氣濃度差(通氣差)，如浸在水中之鐵片，常有銹

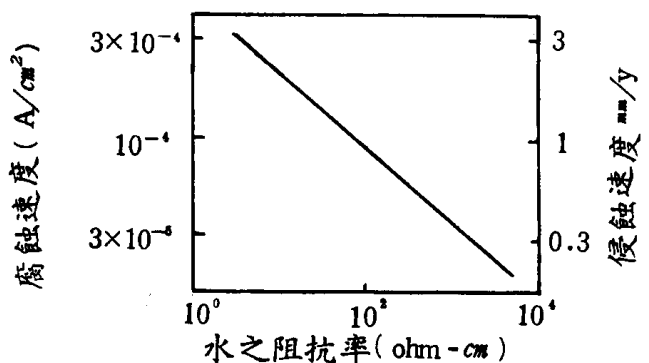
瘤之產生，銹瘤下之鐵表面因氧氣受阻而形成通氣差電池，加速銹瘤下之鐵之生銹，如圖二十二所示，依上所述，到達鐵片表面所有之氧量決定腐蝕之總量，而此腐蝕量全部集中於此銹瘤之下，事實上，水具有較大之阻抗($5,000 \Omega\text{-cm}$)，故對應瘤下銹之陰極反應面積被限定於瘤之週邊。表十五示給水管銹瘤情形，孔蝕最大約為 0.3 mm/yr ，一

表十五 自來水管銹瘤孔蝕統計實例

管 徑 (A)	管壁厚 (mm)	侵 蝕 深 度 (mm)	使 用 期 間 (year)	侵 蝕 度 (mm/year)
25	3.2	1	5	0.2
25	3.2	1.5	10	0.15
25	3.2	洞 穿	10	0.32
25	3.2	3	13	0.23
25	3.2	洞 穿	14	0.23
25	3.2	1.4	14	0.10
32	3.5	0.8	10	0.08
32	3.5	0.8	14	0.06
32	3.5	1.2	14	0.09
40	3.5	1.3	14	0.09
50	3.8	0.8	14	0.06
100	4.5	洞 穿	15	0.30
125	4.5	2	16	0.13
150	5.0	洞 穿	—	—

般在水中鋼之腐蝕度為 0.1 mm/yr ，集中度約為3倍。設銹瘤之半徑為 a ，則影響之周邊面積為 $\pi(2a)^2 - \pi a^2 = 3\pi a^2$ 。又設銹瘤內外之電位差為 0.1 V ， $a = 10 \text{ mm}$ 則孔蝕度得如圖三十三。

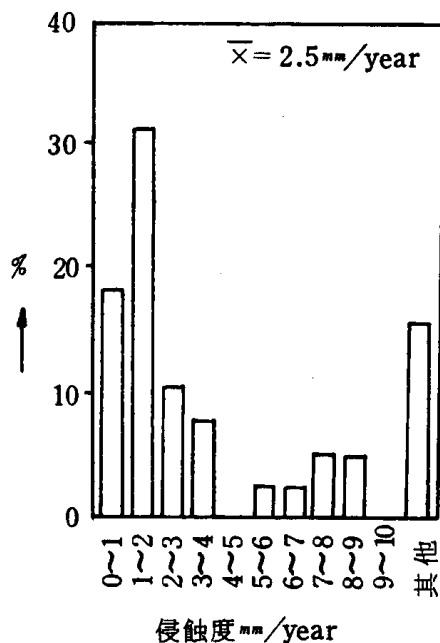
設環境為均一，但鋼鐵本身品質不均一故亦會產生局部腐蝕之現象；如黑皮(mil scale)



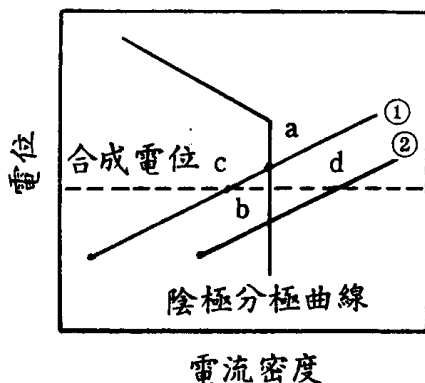
※設銹瘤內外電位差為 0.1 V ，孔蝕半徑為 10 mm
圖卅三 銹瘤下孔蝕速度(理論計算)

與鋼鐵本體比較帶有較貴之電位，故在黑皮的缺陷部位腐蝕集中。

電鍍會引起金屬組織之局部變化故亦會產生局部腐蝕現象。以鍍製鋼管言，電鍍部位與其他部份比較為陽極傾向，故沿電鍍接縫常發現溝狀之腐蝕。圖三十四為鋼管腐蝕之實際統計例。圖三十五為電鍍接縫部份之溝狀腐蝕分極說明圖。



圖三十四 鋼管電鍍縫腐蝕事例統計



圖三十五 電鍍縫之溝狀腐蝕現象分極圖

註：①示母材之陽極分極曲線。

②示電鍍部位之陽極分極曲線。

③母材及鍍部位單獨存在時電位對應 a、b，腐蝕速度不變；若兩者共存時，電鍍部之腐蝕 d，遠大於母材之 c。

(二)其他金屬

不銹鋼或鋁等在淡水中顯示不動態之金屬，原則上為優良之耐蝕材料，唯常有產生局部腐蝕之現象。如鋁浸在含有微量之重金屬離子（0.1ppm程度之銅離子）即有發生孔蝕之情形。

受拉力之奧斯汀系不銹鋼在含有 Cl^- 之環境下會發生通過結晶粒內之應力裂紋腐蝕，使用 SUS 304 為水冷式冷凝器材料，若冷卻水中含有數十 ppm 之 Cl^- 時，亦會產生應力腐蝕裂縫，其因為在傳熱面傳熱及蒸發致 Cl^- 濃縮之故。佛來特系不銹鋼原則上不起氯化物應力裂紋腐蝕。不銹鋼在起敏銳化後處在海水等腐蝕環境下，會起粒界腐蝕，若再承受應力作用，則易起粒界開裂；反之，若處在淡水中，通常不起粒界腐蝕，但在承受高應力時亦起粒界開裂。

鋅在 pH 值 7~12 內，其耐蝕力最大，隨酸性之增加其耐蝕力減弱。自然水之 pH 值常低於 7，主要原因在於 CO_2 之存在，表面水因大氣中 CO_2 之分壓低，故其 pH 值不會低於 5.6，但地下水則否，常因生物之分解，致 CO_2 之分壓增高，而致鋅溶於水中，常見使用鍍鋅管之井水有白濁之現象，即為其例。若地下水含有高量之碳酸鹽或硝酸鹽時，不宜採用鍍鋅鋼管，

因鋅將產生保護膜，其電位較銅為貴而加速鐵管之銹穿。

對給水及熱水之管線以銅管為最適當，但若其他部份流來之污物堆積在銅管內時會發生通氣差電池及亂流而起孔蝕，按日人佐藤分析銅管起孔蝕之因歸納如下：

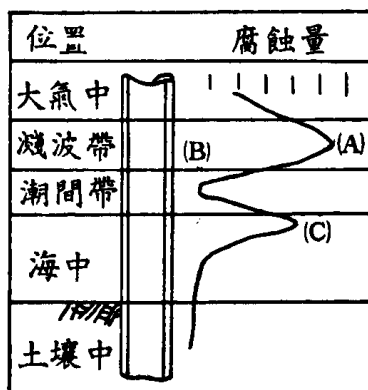
- ①孔蝕多發生於熱水管。
- ②孔蝕部位多覆有鹽基性硫酸銅等孔蝕生成物。
- ③pH值在7以下。
- ④水中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 之含量大。

六、金屬在海水中之腐蝕

(一)鋼鐵

浸於海水中鋼鐵之腐蝕與浸在淡水中相似，其腐蝕速度受溶存於海水中之氧氣量控制。鋼在海水中及淡水中之腐蝕速度，如前節所述與流水之速度有關，（如圖三十二）流速超過某程度時，鋼之腐蝕速度以浸在海水中者較快。在乾濕輪替之環境中亦同，其原因為海水含有鹽分之關係，鋼之表面雖在“乾”時亦附有一層薄層之水，故腐蝕速度較快（如圖二十三所示）。

常使用於碼頭護岸之鋼樁，由海底土壤中直到露出水面，其腐蝕之分佈如圖三十六所示，在濺波帶（A）腐蝕最為嚴重，其因為該段



圖三十六 海中鋼板之腐蝕分佈

因海水之濺波，其表面長時間保持薄水層之故。潮間帶（B）之腐蝕量似應比（C）部位為大，實際上，（B）與（C）部位成通氣差電池，（B）部位因氧氣供應量較為充足成為陰極，致（B）部位之腐蝕量較小；若（B）、（C）不連通，則（B）部位之腐蝕程度遠較（C）部位為大。表十六示各位置代表性之腐蝕度。

表十六 海中鋼樁各位置代表性之腐蝕度（mm/y）

位 置	腐 蝕 度
大 氣 中	0.1 ~ 0.3
濺 波 帶	0.3 ~ 0.5
潮 間 帶	0 ~ 0.05
海 中	0.2 ~ 0.25
海 底 土 中	0.1

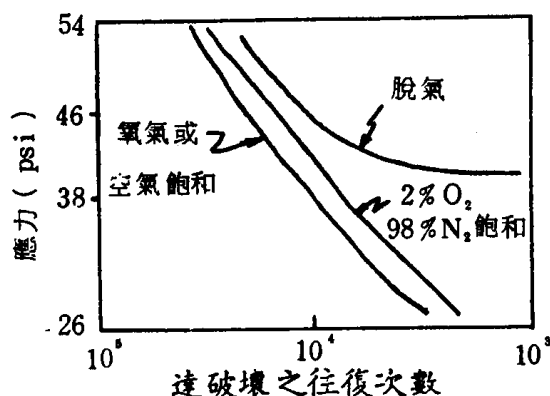
鋼板在海水中之腐蝕，並非全面均一，常發生局部腐蝕，其因為銹之不均勻性以及貝殼附着之不均勻致供給氧量之不均勻而產生通氣差電池之關係。

表十七為Larrabee氏所實驗鋼樁暴露於海中五年之資料，局部腐蝕深度約為平均腐蝕之2.5 ~ 3.5倍。普通鋼在海洋環境中難發

表十七 鋼樁在海水環境中之局部腐蝕（mm/y）

位 置	平均腐蝕度(A)	最 大 孔 深(B)	B / A
濺波帶	0.5	1.25	2.5
海 中	0.25	0.63 0.88	2.5 3.5

生應力腐蝕龜裂，張力強度超過 120 kg/mm^2 之高張力鋼則有發生之例。海洋結構物因受海浪往復之作用力，故金屬疲勞為最大之困擾，腐蝕疲勞為往復應力與腐蝕現象相乘性之作用而生，往復應力之大小無下限，其作用力只要有些微而持續，即對破壞有相當之影響，如圖三十七所示，食鹽水中不含空氣時因無腐蝕性，應力在 38 PSI 以下時不發生破壞現象，但食鹽水中含空氣時，雖應力很小亦發生破壞現象。

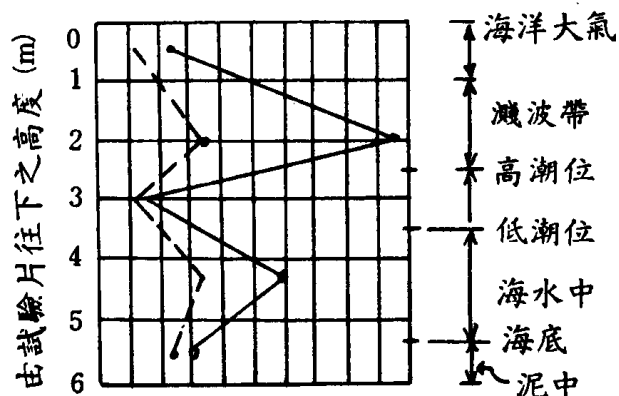


圖三十七 鋼在 3% NaCl 溶液中腐蝕疲勞之行為

腐蝕疲勞可以藉抑制腐蝕之方式來使之減輕，在海水中，抑制腐蝕最佳之方式為電防蝕法，但施行電防蝕處理時，在被防蝕體上常有產生氫氣之傾向，而產生之氫氣往往侵入鋼板內，促進鋼板之腐蝕疲勞龜裂，故採用電防蝕時必須注意及之。

(二)耐海水鋼

鋼中添加少量之合金元素，以提高耐海水性之低合金鋼稱耐海水鋼，圖三十八為 Cu-Cr-Al 系耐海水鋼腐蝕試驗資料，若抑制濺波帶及水面附近之腐蝕度，可延長鋼製海岸結構物之壽命。



圖三十八 以耐蝕性為目的之耐海水鋼與普通鋼之比較

(三)其他金屬

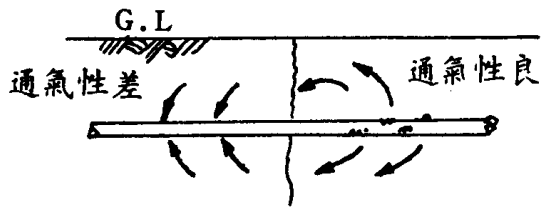
一般之不銹鋼在含有多量 Cl^- 之環境中，易生孔蝕及間隙腐蝕，故在海水中，儘可能避免使用普通不銹鋼而採用高鉻 ($>25\% \text{ Cr}$) 或高鎳鉻 ($20 \sim 30\% \text{ Cr, Ni}$) 兩系列中再添加 $2 \sim 5\%$ 鉬之不銹鋼。銅合金一般具有優良之耐海水性， $70\% \text{ Ni}-30\% \text{ Cu}$ 之蒙內耳合金 (monel metal) 具有優良抗高速流 (海水) 及耐海水性，故常用於海水中鋼樁濺波帶部位之保護之用。

七、金屬在土壤中之腐蝕

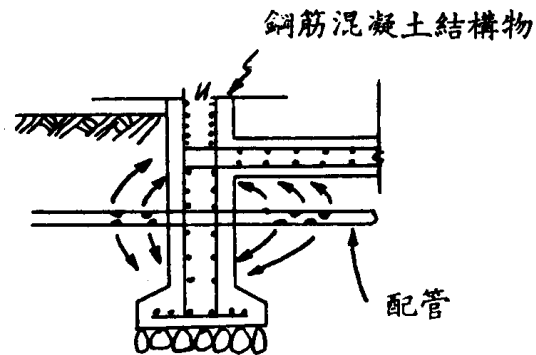
(一)鋼鐵

土壤與腐蝕有關聯之特性有 pH 值、電阻抗率、排水性、含水量、通氣性及化學成份等。土壤本身之腐蝕性不大，依美國 NBS (National Bureau of Standards) 之調查試驗，最大腐蝕度為 0.064 mm/year ，最小為 0.0036 mm/year ，平均為 0.02 mm/year 。土壤中之腐蝕，主要為孔蝕，按 NBS 之統計約為 $0.04 \sim 0.33 \text{ mm/year}$ 。土壤中產生孔蝕之原因如圖三十

九、圖四十所示。圖三十九示配管



圖三十九 配管通氣性差腐蝕



圖四十 配管穿過鋼筋混凝土結構物

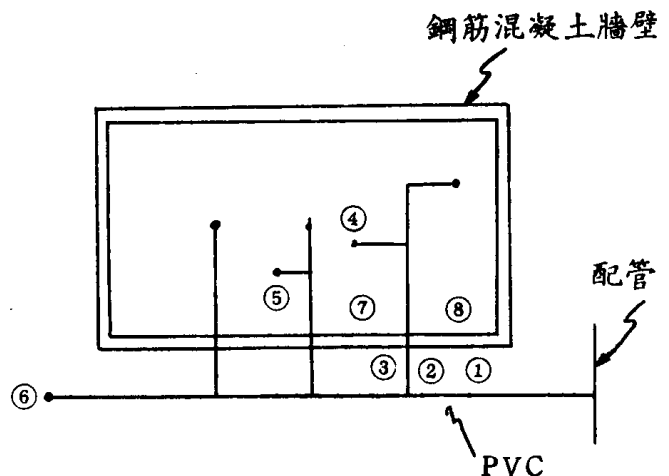
通過不同性質之土壤間，產生通氣差電池而起腐蝕，圖四十則示配管穿過混凝土時，在土壤部份之鋼管成為陽極而起腐蝕，一般打設於土壤中之鋼管與土壤之接觸較為均勻，故少發生孔蝕現象。如上所述此類腐蝕電池其陰極或陽極在尺寸上、距離上均很大故有時亦稱為巨大電池 (macro cell)，巨大電池活動之程度與其陰陽極開路電位差 ΔE ，環境阻抗 R 、陰極分極阻抗 h_c 、陽極分極阻抗 h_a 、陰極有效面積 A_c 、陽極有效面積 A_a 等有關，設 I 為巨大電池電流，則

$$I = \frac{\Delta E}{R + \frac{h_a}{A_a} + \frac{h_c}{A_c}}$$

由上式 ΔE 越大， R 越小，陰極分極阻抗越小，其有效面積越大， I 值越大。環境阻抗 R 若與巨大電池之形狀類似則與環境阻抗率 ρ 成比

例，故若僅考慮環境阻抗率，則 ρ 低之土壤其腐蝕性大。但需注意者為 ΔE 極小則雖 ρ 值很小之土壤亦不起巨大電池腐蝕，表十八為專家學者對土壤阻抗率與腐蝕性之看法。

調查土壤中配管發生孔蝕之原因，除腐蝕部份外應就配管設施整體，全面考量巨大電池形成之範圍，圖四十一為調查之一例。



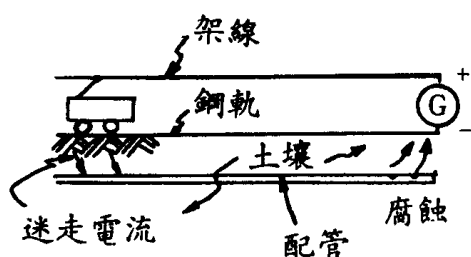
圖四十一 巨大電池調查例

① 到 ② 間之配管發生嚴重孔蝕，經計測發現由 ② → ① 方向有 12 mA 之腐蝕電流，故 ①、② 間以塑膠管取代，量得 ① 處電壓（硫酸銅電極）為 $-0.8 V$ ，在尾側之 ②、⑦、⑧ 處為 $-0.45 V$ ，經以電線連接 ① ②，則 ① 變為 $-0.45 V$ ，故防止通入建築物處配管之腐蝕，最佳之辦法為使之電氣性絕緣即可。

使用直流電之火車或電鍍工廠等其直流電若洩入土層中（稱為迷走電流），將流經土壤而還回發電所或整流器，若土壤中埋設有配管等金屬體時，迷走電流將穿入金屬體再流入土壤，則在金屬體電流流出之處將起腐蝕，如圖四十二所示。

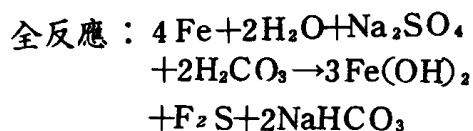
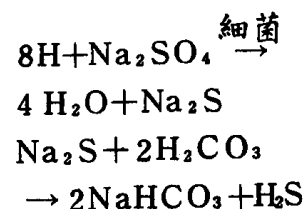
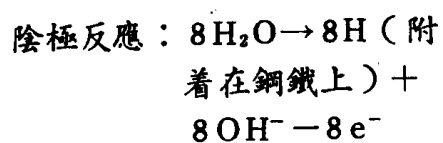
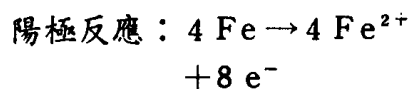
表十八 有關專家對土壤阻抗率(ρ)與腐蝕性之看法

腐蝕性	F. O. Waters	L.M. Applegate	V. A. Pritula	E. R. Shepard	H. Romanoff
劇烈	0 ~ 900	0 ~ 1,000	0 ~ 500	0 ~ 500	< 700
烈	900 ~ 2300	1,000 ~ 5,000	500 ~ 1,000	500 ~ 1,000	700 ~ 2,000
中度	2,300 ~ 5,000	5,000 ~ 10,000	1,000 ~ 2,000	—	2,000 ~ 5,000
緩和	5,000 ~ 10,000	10,000 ~ 100,000	2,000 ~ 10,000	—	> 5,000
很少	> 100,000	> 100,000	> 10,000	—	



圖四十二 電動鐵路迷走電流腐蝕

在通氣性差之土壤中常會發生由硫酸鹽還原細菌引起之腐蝕。此類細菌為厭氣性，能在含有氫或有機物環境下將硫酸鹽還原為硫化物，鋼鐵之表面通常吸附有氫，故在此還原過程中會被腐蝕，其反應式如次：



(二)其他金屬：

依據美國NBS之試驗結果，各種金屬在土壤中之腐蝕統計如表十九所示。

表十九 各種金屬在土壤中之腐蝕

材料	試驗時間 (年)	試驗地點數	平均腐蝕度 (mm/year)			最大孔深度 (mm)		
			最大	最小	平均	最大	最小	平均
銅	12	44	0.064	0.0036	0.02	5.4	0.03	0.15
銅	8	29	0.022	0.0003	0.003	<0.15	0	0.15
鉛	12	21	0.007	0.0004	0.0017	2.8	0.25	0.78
鋅	11	12	0.35	0.0043	0.015	3.8	0.25	1.32
鋁	10	4	0.16	0.0007	0.002	1.6	0.015	0.1
SUS 304	14	13	6×10^{-4}	1.6×10^{-5}	6.6×10^{-5}	0.8	—	0

※ SUS316 不銹鋼曾在 15 種土壤中試驗 14 年而未發生生銹情事。