

海洋環境下金屬材料腐蝕 行為之檢討

林維明

摘 要

本文旨在檢討海洋環境下金屬材料發生之各種腐蝕現象。特別考慮解析基本現象和檢討有些較為異常之腐蝕形態。同時亦扼要地檢討海水特性。除外在乾淨或受硫化物污染之環境下之金屬熱應力亦詳加研究，因此可得到一些基本資料助於解釋在海水系統中之腐蝕現象。由於海水中冷凝器發生腐蝕問題將引起嚴重之經濟損失之重要性，因此本文特別討論在鹽水（人工海水或天然海水）情況下，銅合金發生腐蝕及磨蝕（erosion）現象，特別考慮流速在致使發生快速損害所佔之角色。鋁合金之腐蝕率為海洋水深之函數，在本文中將加以檢討，而且根據最近之研究成果顯示在500～900公尺水深下之極端之腐蝕速率將隨酸鹼度（PH值）而變，亦在本文中加以檢討。而且有關罅隙腐蝕之腐蝕機理亦加以扼要地研討。最後一項為討論金屬和合金在海洋大氣中之基本腐蝕現象。

一、前言

地球表面上約有80%之面積為海水所遮蓋。而世界上主要的人口大多聚集在離海岸線100公里以內之範圍內，近世紀以來，人類文明的發展都與海洋有關，諸如航運業、工業冷卻系統、礦源（含海底蘊藏

量）甚至休閒設施等。海水為優良的電解質，它含有濃度相當高的氯離子及溶解氧，它藉著海浪、洋流或船隻航行螺旋槳所引起之水流等現象產生海水質量輸送現象。然而海水對許多金屬或合金之結構體產生相當的腐蝕破壞性，全球每年由海水所造成之腐蝕損失高達數十億美元之鉅。因此防蝕研究是相當地重要。

對金屬結構體產生腐蝕之海洋環境不是只有海水而已，而且包括自海岸向內陸延伸數十公里之範圍吹風所挾帶含有鹽份之水汽所能夠到達的範圍。此將依風向、風速、溫度，地形等影響因素而異。因此海洋大氣環境包括海水及大氣中含海鹽水汽受風吹襲所及之處。本世紀以來，又另加一項很重要的因素即石化燃燒後產生硫酸及硝酸等之出現。目前已有相當多之證據，顯示大氣中含鹽量與硫酸及硝酸鹽等起協合作用，因而更加速一般之結構體材料如鋁材及鋼材等金屬之腐蝕速率。

近年來由於家庭及工業廢水排放至海洋及臨海工業已之空氣污染，因而使海洋環境下結構體上之金屬及合金等所發生之腐蝕因子不是只有大氣中含鹽量而已，另外有許多污染物（例如硫化物等）大幅度地增加。由於硫化物對常在發電廠

之冷卻系統使用之銅合金特別有害，本文將深入檢討。

海流腐蝕之研究專題如同海洋般一樣地遼闊，僅能就銅合金，鋁合金及碳鋼等一般工程合金在未受到污染及受污染情況下之海水腐蝕，以及在海洋環境下發生磨蝕（erosion），渦凹侵蝕（Cavitation attack）及大氣腐蝕（atmospheric corrosion）等現象，特別在鑑定腐蝕之主因及其對環境及冶金等變數之關係。

二、海水之特性

海水易被視為含物質之鹽水。近200年來，學者們對於海水性質（含腐蝕特性）之研究持續不斷，而且已證明其特性隨地而異。有關全球上海水性質變化Dexter及Gulberson做過深入探討(4)。例如太平洋海水之性質隨深度及季節性之變化範例，如圖一為七月份之海面水溫變化；圖二為八月份海面上鹽度分佈；圖三為七至九月海面溶氧量平均值之分佈；圖四及圖五分別為在水深500及1000公尺下之溶氧量分佈；圖六為一至三月海面PH平均值之分佈；圖七而圖八分別為在水深500及1000公尺下之PH值分佈。由這些圖（圖3—5及圖6—8等）很明顯地看出溶氧量及PH值隨深度而變之現象。在不同地點（北大西洋及北太平洋之外海）及不同季節（墨西哥灣二月及八月）之水溫隨水深之變化分別如圖9及圖10所示鹽度變化如圖11及12所示，而圖13及14為溶氧量隨水深變化之特性。圖15為上述北大西

洋及北太平洋外海兩個地點及南太平洋外海一個地點，PH值隨水深變化之比較，圖中可見在水面上，南太平洋之PH值為最高而在水深大於500公尺，則其數值介於另兩個地點之PH值之中間。

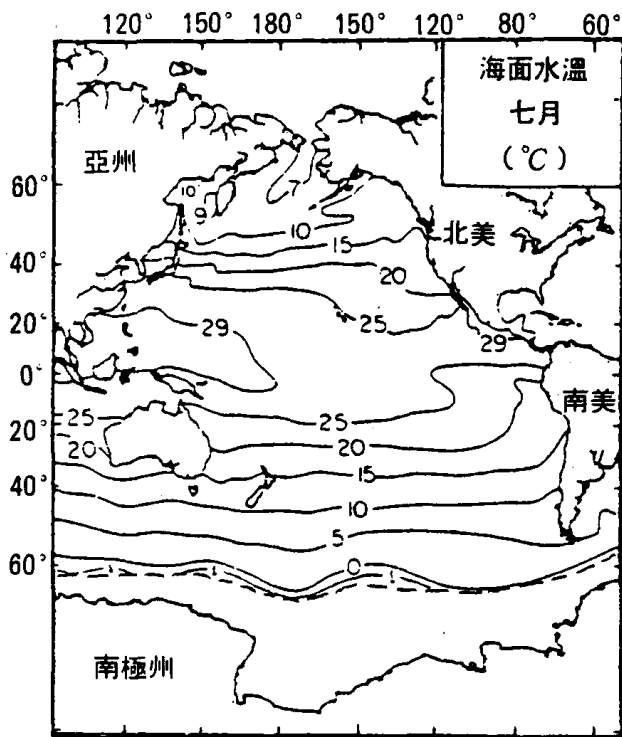
在沿岸地區之PH值、溶氧量、鹽度、水溫等海水特性經常可見在數十公尺內就有很顯著的變化。如圖16為美國新澤西及Delaware海岸之海水特性隨水深及季節性之變化現象。這些海水化性變化與海洋結構物之腐蝕有重要之牽連，然而其對腐蝕之作用經常因污染物之影響而黯然失色。特別在海岸地區或河口處之海水含有相當高濃度之硫化物（ H_2S, HS^- ）以及硫酸鹽及硝酸酸鹽等。這些化合物可能係由於家庭或工業廢水及天然有機物腐爛所致。

雖然海水成份各地不同（表一），在南半球的海洋情況不斷地混合

表一 海洋中總溶解固體量

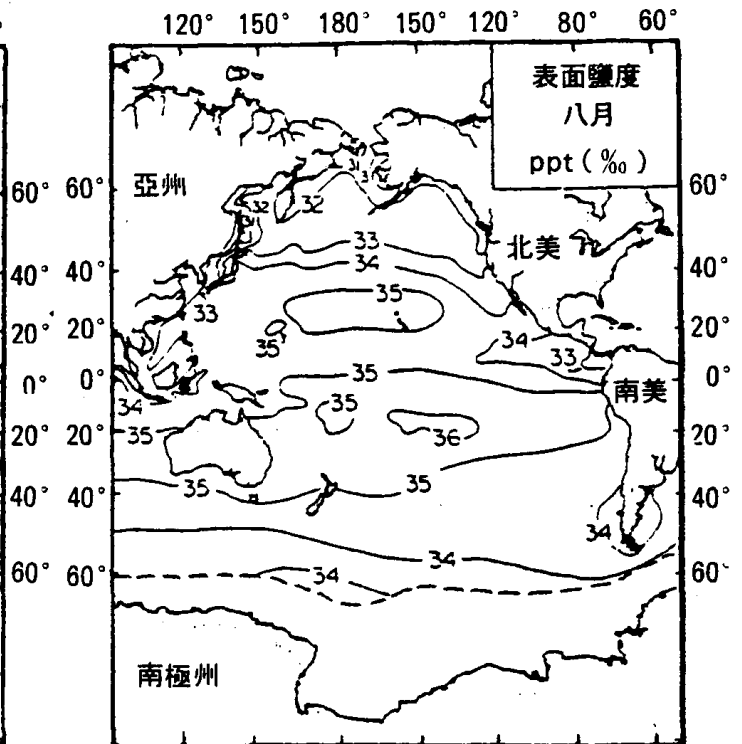
海 洋 名 稱	總溶解固體量 (ppm)
波 羅 的 海	8,000
黑 海	22,000
大 西 洋	37,000
地 中 海	41,000
裏 海	13,000
愛 爾 蘭 海	32,500

，故化學成份相當地均勻。表二為代表性之海水成份。很顯然地，氯離子為最主要的陰離子，而 Na^+ 為最主要之陽離子。然而 SO_4^{2-} ， Mg^{+2} ， Ca^{2+} 及 K^+ 等亦出現顯著之濃度。PH值通常介於8及8.2之間，此數值係由碳



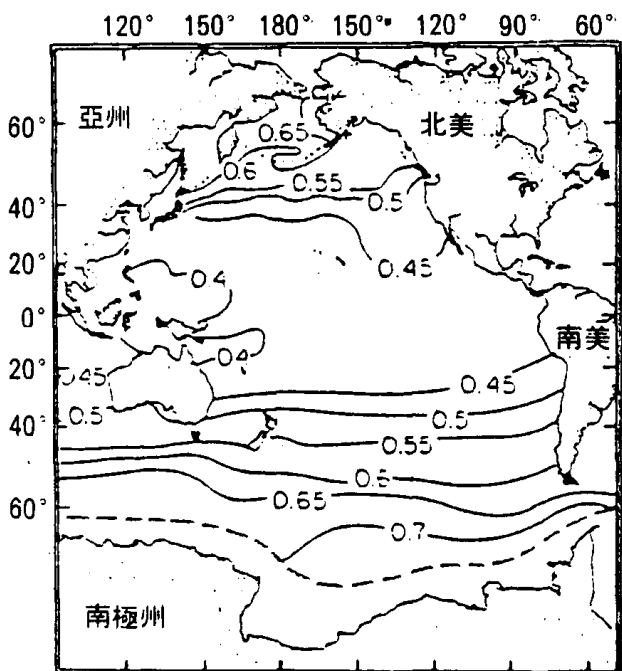
mm浮冰邊緣

圖 1 太平洋海面水溫分佈 (4)



mm浮冰邊緣

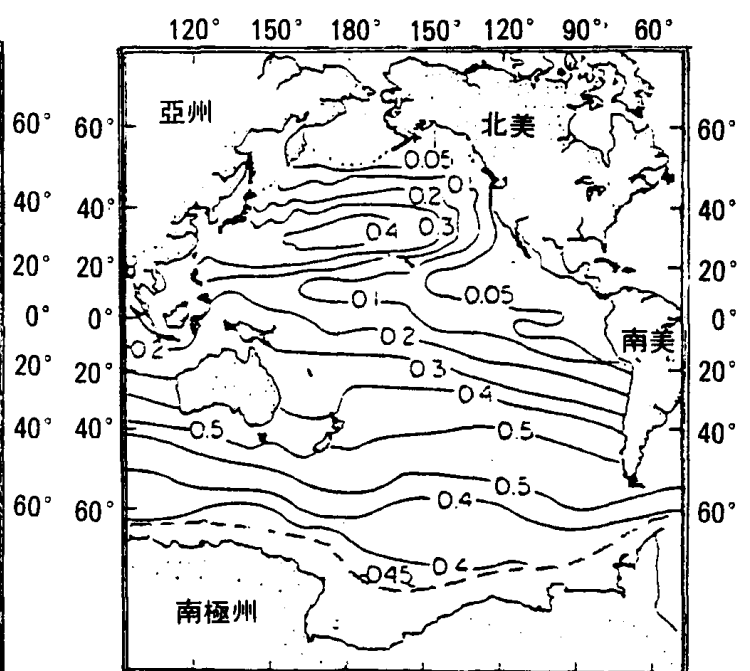
圖 2 太平洋海面鹽度分佈 (4)



mm浮冰邊緣

單位mg · atm / l

圖 3 太平洋海面溶氧量分佈 (4)



mm浮冰邊緣

單位mg · atm / l

圖 4 太平洋水深500公尺溶氧量 (4)

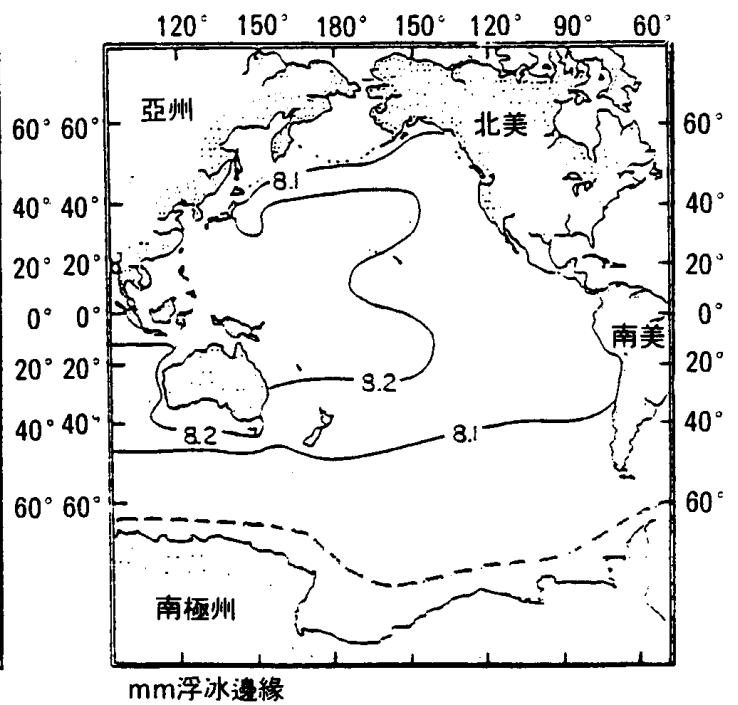
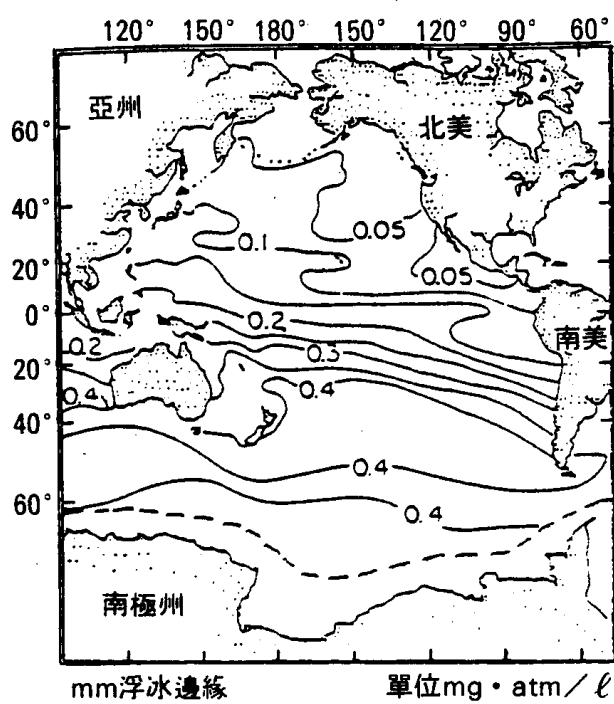


圖5 太平洋1000公尺水深溶氧量分佈 (4) 圖6 太平洋海面PH值分佈 (4)

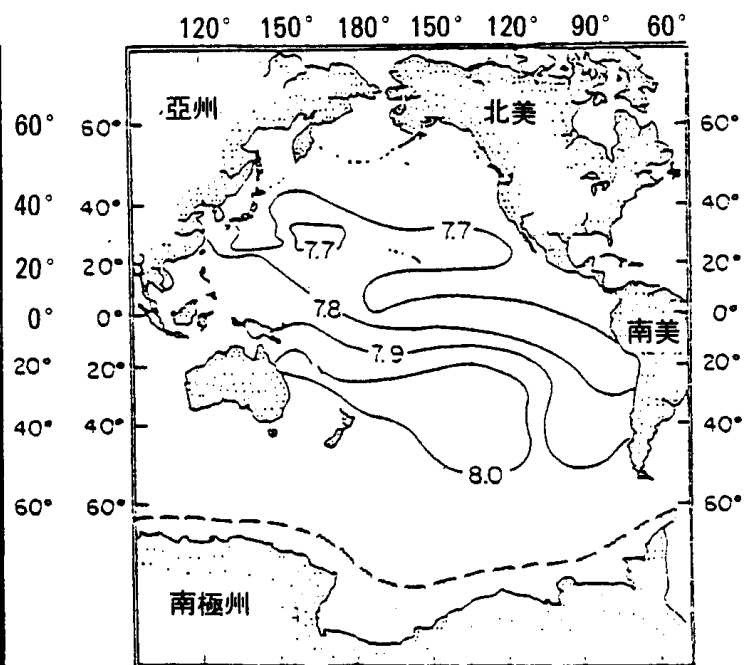
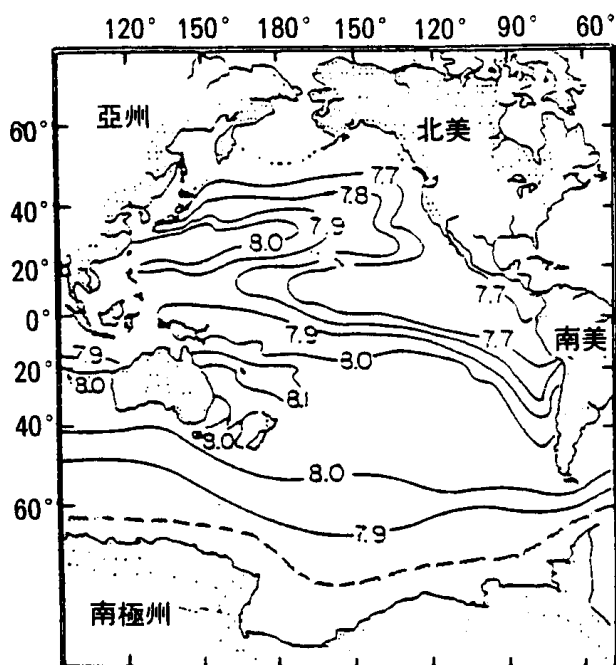


圖7 太平洋PH值分佈 (水深500公尺) (4) 圖8 太平洋PH值分佈 (1000公尺水深)

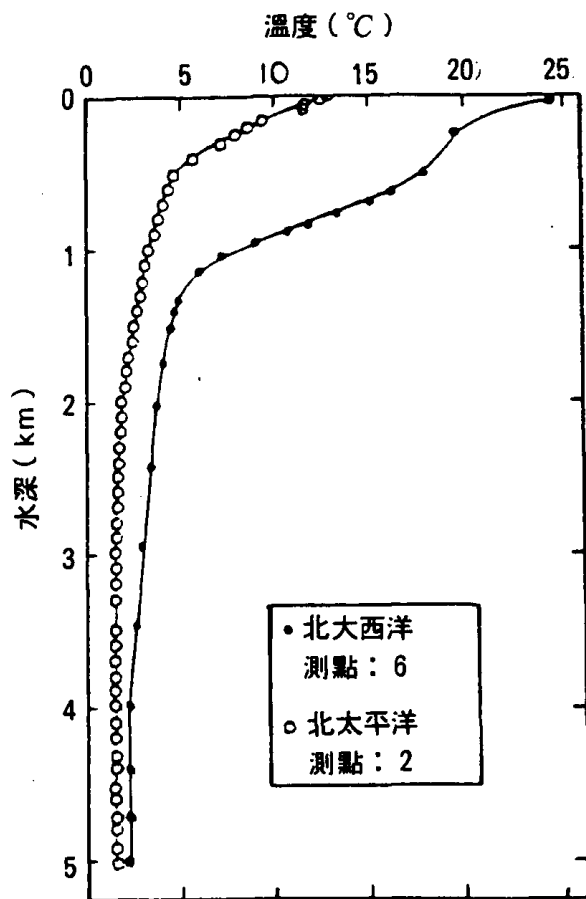


圖9 太平洋與大西洋實測之溫度與水深剖面圖

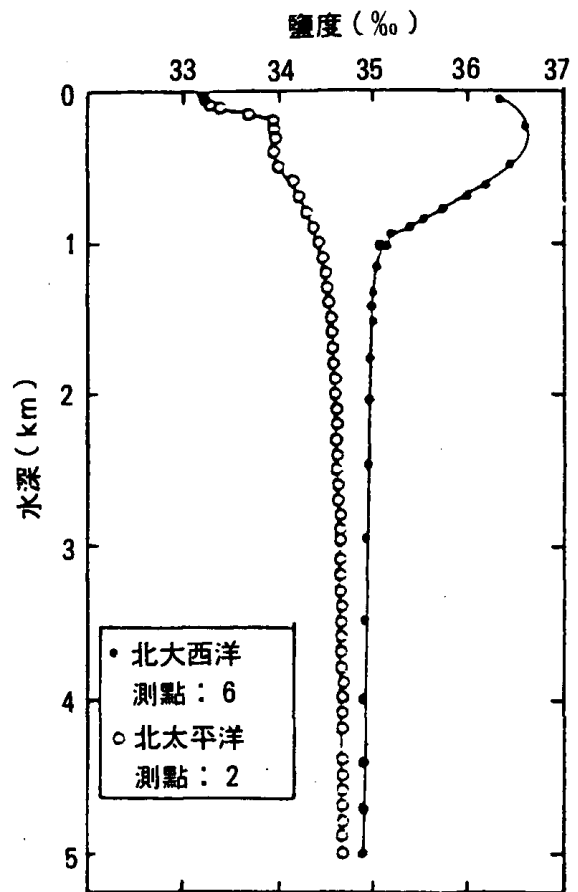


圖11 太平洋與大西洋實測鹽度與水深剖面圖

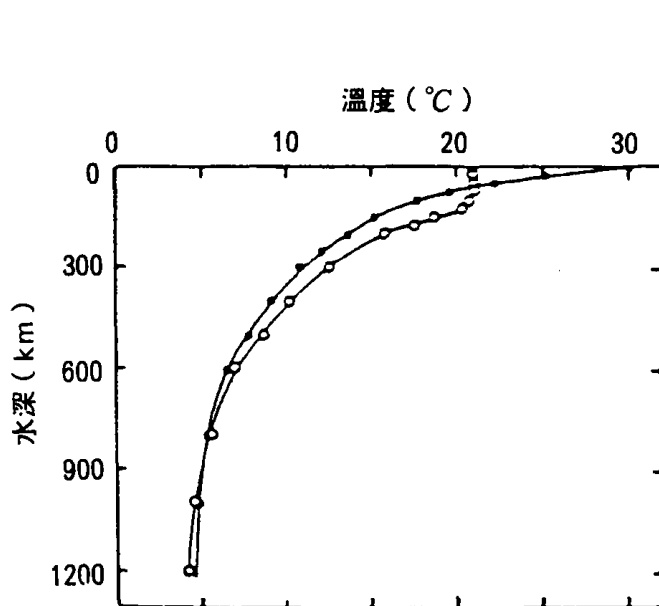


圖10 溫度隨水深及季節性變化(墨西哥灣內)

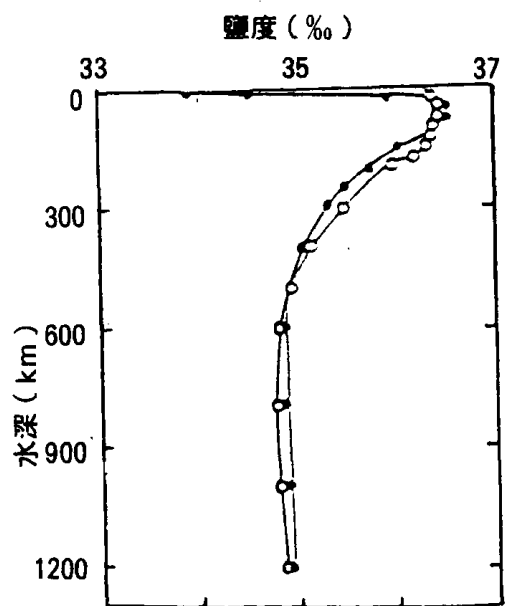


圖12 鹽度隨水深及季節性變化(墨西哥灣內)

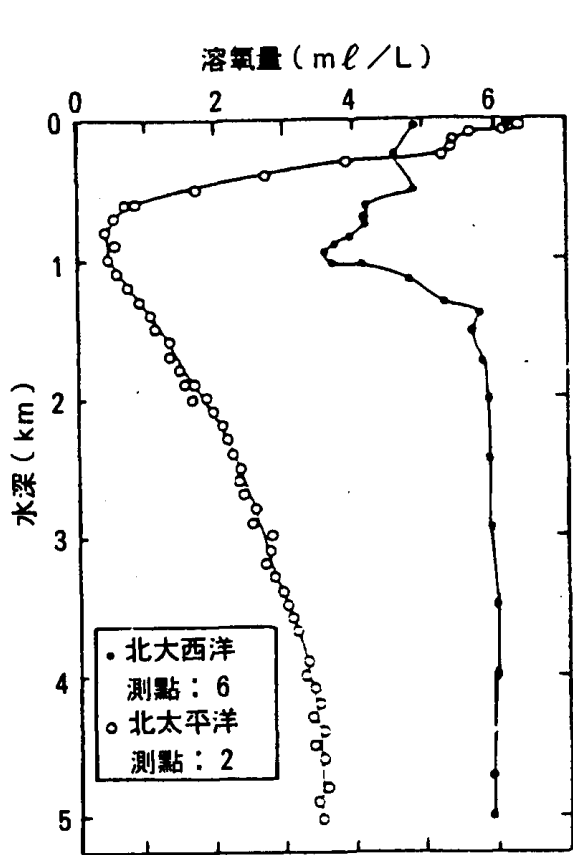


圖13 溶氧量剖面分佈比較

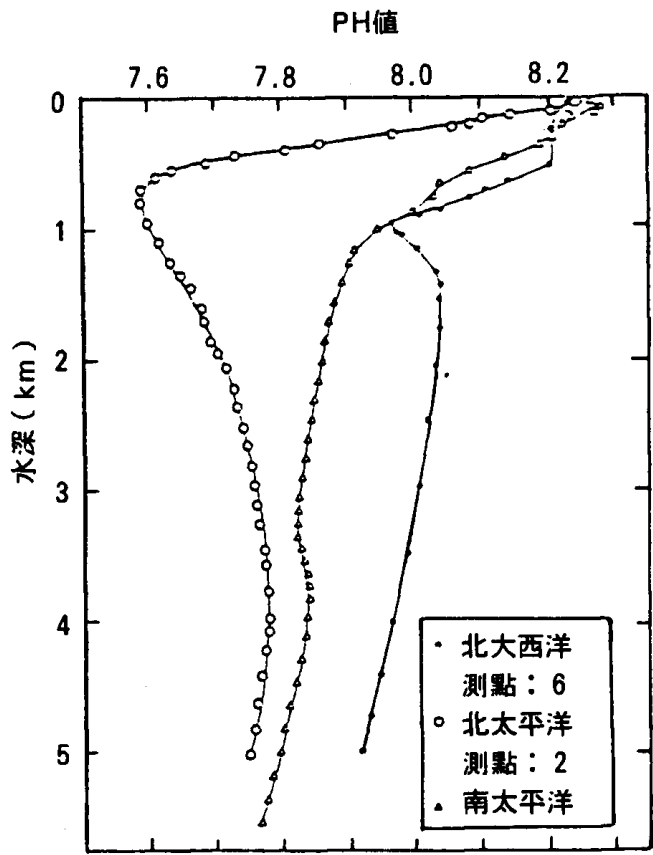


圖15 PH值剖面分佈比較

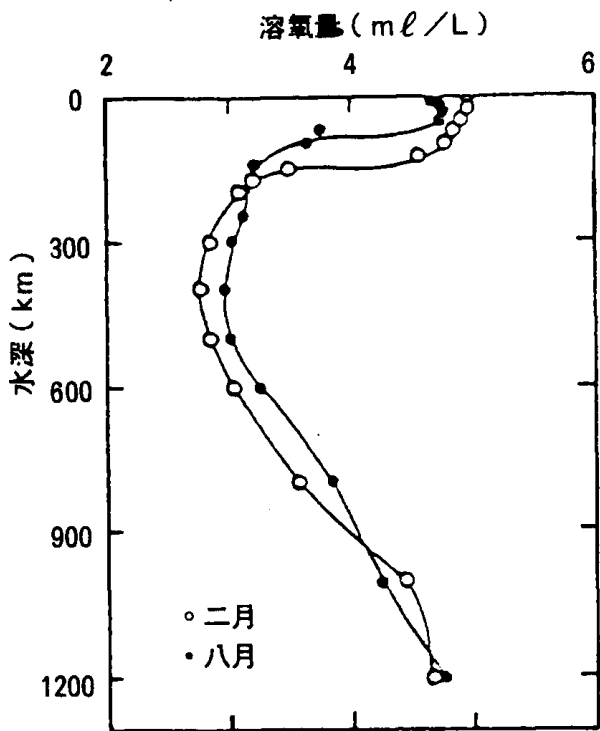


圖14 墨西哥灣溶氧量變化

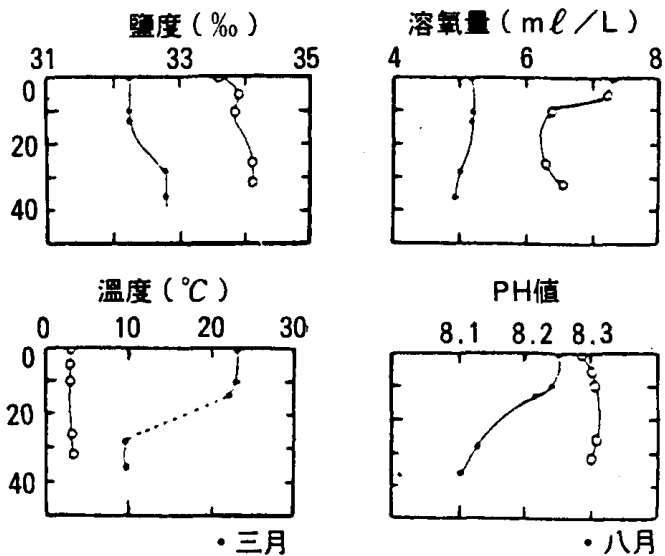


圖16 在美國新澤西及Delaware海岸之海水化性，水深與季節性變化

酸鹽／重碳酸鹽 CO_2 ／大氣中 CO_2 間之平衡緩衝而定。溶解性之氧氣與周圍的空氣處於平衡狀態略為受到離子強度（稱為在溶液中加鹽其分解（Saltingout）效應）所影響，但

它實際上隨溫度而變。在鹽度為35‰（每100公克海水中含35g之食鹽）之情況下當溫度為 0°C 時，溶氧量為11ppm而 28°C 則降為6.6ppm。但是海洋中之溶氧量可藉光合作用

表二 海水及其中主離子成分含量

元 素	含量 (ppm) *	陽離子	含量 (%)	陰離子	含量 (%)
氯 (Chloride, Cl)	19,353	Na^+	1.056	Cl^-	1.898
鈉 (Sodium, Na)	10,760	Mg^{++}	0.127	SO_4^{2-}	0.265
硫酸鹽 (Sulphate SO_4^{2-})	2,712	Ca^{++}	0.040	HCO_3^-	0.014
鎂 (Magnesium Mg)	1,294	K^+	0.038	Br^-	0.0065
鈣 (Calcium Ca)	413	Sr^{++}	0.001	F^-	0.0001
鉀 (Potassium K)	387	合 計	1.262	合 計	2.184
重碳酸鹽 (Bicarbonate HCO_3^-)	142				
溴 (Bromide Br)	67				
銦 (Strontium, Sr)	8				
硼 (Boron, B)	4				
氟 (Fluoride, F)	1				

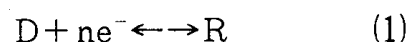
* 總鹽份量 (total salinity) 為每公斤之海水含鹽量為35公克 (35‰)

而提高其濃度，但亦會受到其他生物的過程例如死去之有機物和植物等之分解作用所抑制。

Boyd及Fink(5)曾將各種海洋環境條件與碳鋼腐蝕行為特性相關性示如表三。由此分類可認知許多參數間之複雜性互制現象。例如溶氧量，質量輸送，生物污著及流速等。有關各區域之詳細討論，可參考Boyd及Fink之原著(5)，限於篇幅，本文僅就大氣區及水中區加以研討。雖然在潑濺區及潮汐帶中，許多金屬和合金（例如碳鋼）最容易發生腐蝕現象，然而亦是最難以瞭解的。

三、金屬在海水中之熱力過程

發生腐蝕反應之熱力標準為所有之Gibbs能量必須減少，對於電化學反應形式為



此式為在一腐蝕過程中陰極與陽極反應。自發性之條件最宜表示為

$$(\text{E} - \text{E}_\text{e}) \text{I} > 0 \quad (2)$$

式中 E_e 為式(1)中反應之平衡電位而 I 為電流。故若電位(E)大於 E_e ，電流為正。式(1)之自發性反應，朝左（逆）向為氧化反應。若 $\text{E} < \text{E}_\text{e}$ ，電

流 I 為負且向右（正）方向為自然產生的還原反應。很明顯地，為研究腐蝕機構必須對各種反應之平衡電位有充分的認識，再者許多電化學過程的平衡電位得視介質中氫氧離子之活性度而定。因此在定義一系統之熱力特性時，PH值則成為獨立變數。pourbaix係利用此種電位與PH值之特性關係而導出其著名的pourbaix圖(6)，此圖已證實為近60年來對腐蝕科學家及電化學家之研究具有相當巨大之裨益。

pourbaix圖是根據熱力學之特性建立金屬／金屬離子／金屬化合物在等溫溶液下之平衡相圖，一般較複雜系統可直接使用電化遲滯法測量在各種不同PH試液下之動態極化曲線，再由曲線上找出各種特徵電位並繪於E-PH座標圖上，然後再決定腐蝕之免疫區，均勻腐蝕區及鈍態區，圖17即為普通鋼在抽取空氣攪動之天然海水情況下之Pourbaix圖，由此結果顯示鋼材在PH值低之海水中呈現均勻腐蝕。

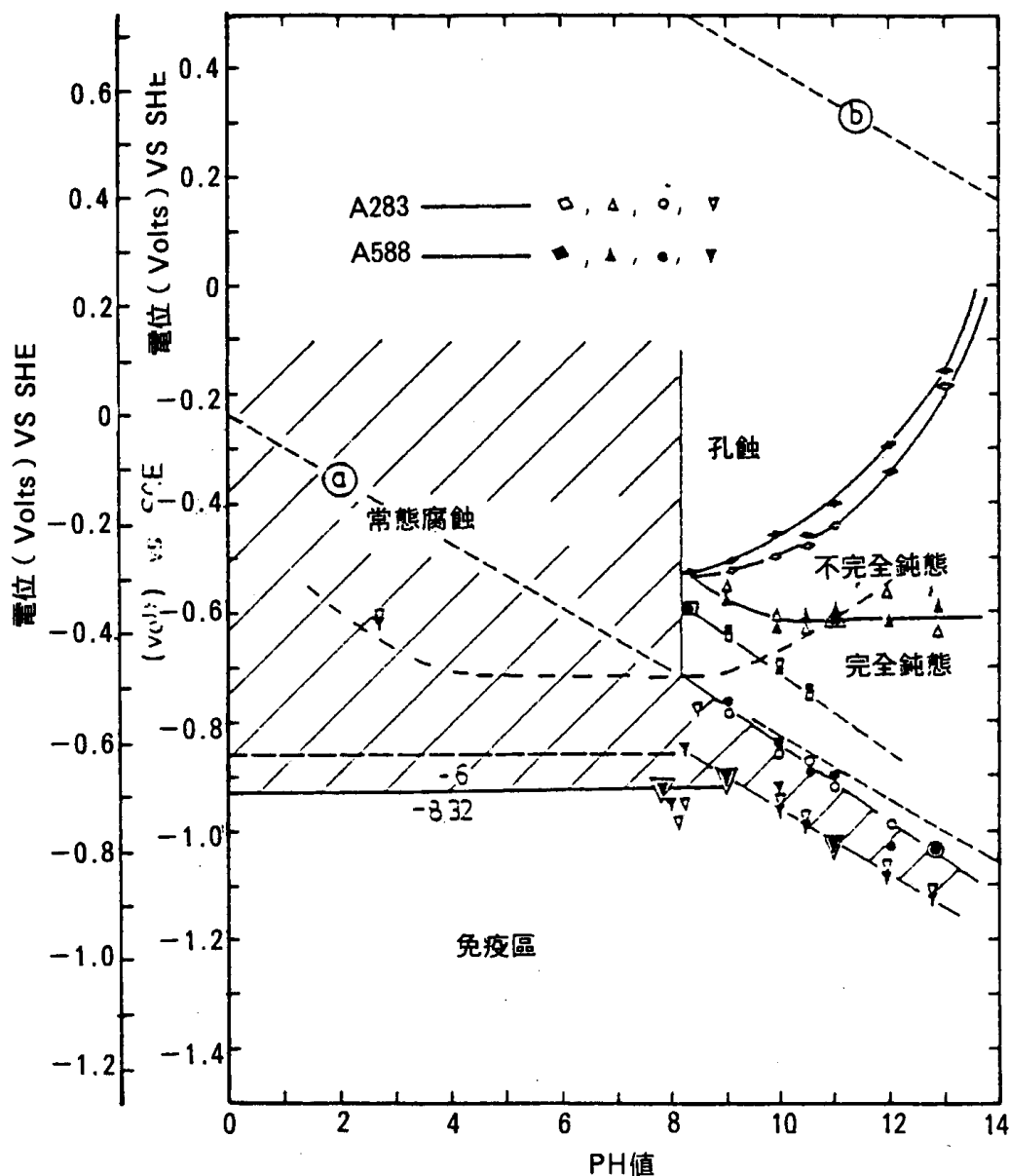


圖17 普通鋼（A283）與合金鋼（A588）在去氣，攪動海水中之pourbaix圖（25°C）

表三 代表性海洋環境歸類 (5)

海洋區	環境描述	鋼鐵之腐蝕行為特性
大氣區	- 海風攜帶微小顆粒之海鹽。 - 腐蝕因素為距海面高度；風速與風向；露水潤濕循環；降雨；溫度；太陽輻射；灰塵；季節及污染等。即使鳥糞亦為影響因素。	表面在隱避處可能比完全曝露情況更易惡化，鋼材表面上附著頂面之海鹽易被海水沖走，珊瑚塵埃再加上海鹽則對於鋼結構特別容易造成腐蝕，結構體距海岸愈遠，則腐蝕性將遞減。
潑濺區	結構體表面呈潤濕及通風性佳狀況，且無污著之現象。	對各種金屬（例如鋼材）為腐蝕性最嚴重之區域，防蝕塗裝之維護較之其他區更為困難
潮汐區	- 海洋污著易於出現至高水位。 - 受污染之港灣可能出現一層油污。 - 經常有充分的氧氣供應。	在打入海床之鋼管樁情況，在潮汐區之鋼鐵，由收通風性佳，可能當作陰極而剛在潮汐帶下受到某些防蝕作用。而孤立之鋼鐵嵌板，在本區內腐蝕性相當高。金屬表面上有油污可能降低腐蝕。
淺水區 (近水面及近海岸)	- 海水經常充滿氧氣。 - 污染、泥砂、污著、流速等都可能扮演活性之角色。	腐蝕速率可能較大氣區快，在陰極區形成一種含鈣質之鱗垢。可能使用防蝕塗裝或陰極防蝕作為腐蝕控制。在大多數海域中在鋼鐵表面上生成一層硬殼或微生物附著，而限制可供應之氧氣量，且因而限制腐蝕量（必須防備由於附著物造成結構體應力之增加量）。
大陸棚深處	- 無植物之污著距離海岸愈遠，介殼類之污著物即非常地少。 - 氧氣有點降低，特別是太平洋。而且水溫亦降低。	
深 海	- 氧氣量變化，在太平洋深海中之含氧量比海面上情況低很多；但在大西洋差異不大。 - 流速及PH值及水溫均比海面上為低。	經常很少有鋼鐵腐蝕。當在表面消耗大量之陽極以便極化鋼鐵之相同範圍。很少有保護礦物鱗狀物之趨向。
海床污泥中	- 經常有細菌出現，例如硫酸鹽還原型態。 - 海床泥砂在來源、特性及行為上為多變性。	污泥經常具腐蝕性，有時呈惰性。污染與海底似乎可能形成一腐蝕循環，半埋於污泥中之嵌板似乎易受侵蝕。硫酸鹽為一腐蝕因子。對於鋼鐵結構體埋於污泥中獲取陰極極化化所需消耗之電流較海水情況為少。

而在PH值高之海水中則呈局部性腐蝕破壞、孔蝕 (pitting corrosion) 最易發生於晶體內或相界上，圖18即為範例。由圖17中可見合金鋼 (A588) 之孔蝕電位較普通鋼 (A283) 為貴重。

銅、鐵、鎳、鉻、鈦、鋁及其他金屬在純水，海水和各種鹽水下之電位與PH相關性圖均可在文獻中找到。但資料相當多無法在此詳細檢討。現僅就銅、鐵、鎳等在鹽水中特別在含有硫化物者之熱力學加以研討。在海水環境下之溶解之硫

化物使得許多含有銅、鐵、鎳等金屬之合金加速腐蝕反應。

銅在不含硫化物或被硫化物污染之25℃海水情況下之電位—PH圖分別如圖19(a)及(b)所示，在不含硫化物之系統下，銅在去氣條件下為一貴重金屬，但在PH值低，含空氣條件下將形成銅氯化物或沉澱氯化物於銅金屬面上。Bianchi與Longhi亦曾發表類似之圖表(9)，在圖19中在未碳化及碳化海水系統中分別形成鹼性氯化物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 及鹼性

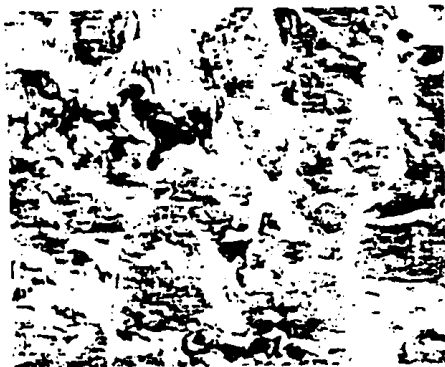


圖18(a) 合金鋼 (A588) 在相界之孔蝕範例 (SEM 1000X)

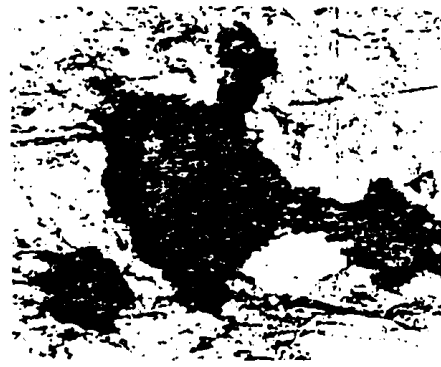


圖18(b) 普通鋼 (A283) 晶體內在PH值 = 12.7海水中孔蝕現象 (光學500X)

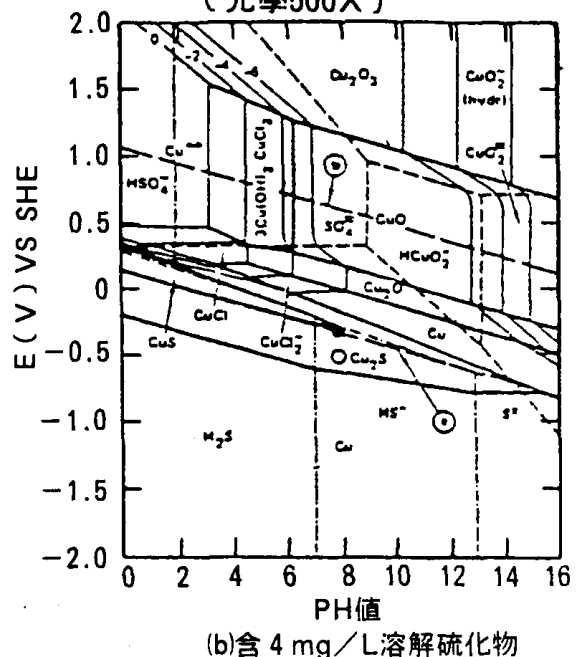
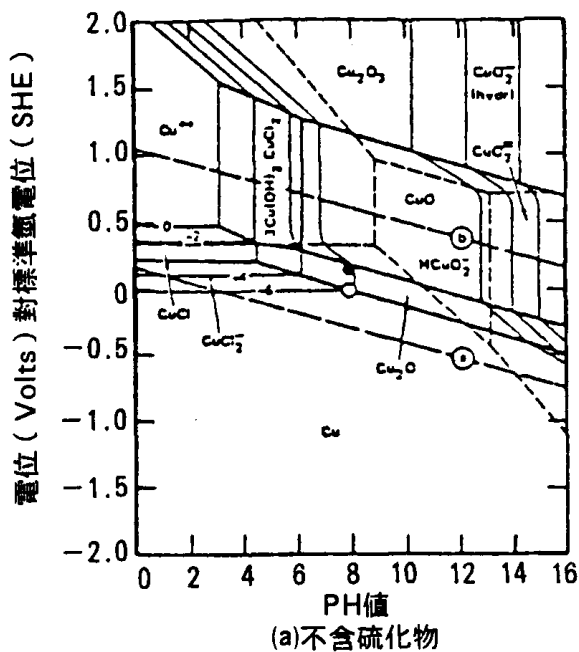


圖19 銅在海水中之電位—PH圖

碳酸鹽 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 。如圖1 9b所示在海水中含硫化物對於銅之熱力學有相當引人注目之影響性。最重要的現象為 Cu_2S 出現穩定區為電位在氫氣放出線(hydrogen evolution line)之下，因此銅已經活性至可與天然海水中之放出之氯氣產生陰極反應而發生腐蝕之程度。本文將會說明在受硫化物污染之海水下銅鎳合金之腐蝕率大之現象。

鐵與鎳在無硫化物或含硫化物之鹽水下之電位-PH圖如圖20~23所示，在這些情況下亦產生硫化物反應，但其效果不如銅金屬情況之劇烈。該處一個本質上為貴重金屬受到一點點ppm(mg/kg)濃度之硫化物作用而使其轉變為活性材料。例如存在於不流動而受嚴重污染之海水情況下，穩定之鐵及鎳硫化物 FeS 及 NiS (或非屬於化學量之形式)，然而由於含空氣，氧化還原電位上升，將變為 FeS_2 及 NiS_2 均含有二硫化物離子(S_2^{2-})。氧化一還原電位再度上升則將轉換硫化物為氧化物。若海水為酸性，則 FeS_2 及 NiS_2 可能直接由溶液中凝結，而非從單硫化物相中形成。在氧化一還原電位仍繼續增加可能導致固態之 FeS_2 及 NiS_2 轉換為二價金屬元素陽離子(Fe^{2+} , Ni^{2+})和硫酸根離子(SO_4^{2-})或氫硫酸根(HSO_4^-)等。很明顯地，鐵、鎳和銅在受到硫化物污染之海洋環境下，由於可能形成許多不同之腐蝕生成物，因此其熱力性質相當地複雜，因此在使用這些圖形解說腐蝕觀察所得時，必須特別小心運用。

如上述現亦有其他金屬如鋁，鈦、鉻，鋅等其他金屬之E-PH圖8, 10-12)，除了鋅以外，另三種在污染之海洋條件下並形成很顯見之硫化物。然而易受氯化物而破壞其鈍態不在本文討論範圍。

四、在海水中金屬材料之腐蝕

由於近200年來海洋工程之發展，金屬及合金在天然海水或人工鹽水發生腐蝕現象已廣泛地被研究，而已有許多檢討及專論發表(4, 5, 12, 14)。對此專題有關各種現象之完整性之討論可參閱相關論文及著作。

由許多現場及實驗室觀測結果顯示在決定一種金屬或合金是否適合於在海水使用之最重要的因素為水流。而在許多實例中金屬材料曝露於靜止之海水中，即流速相當低，其有效之流體運動僅限於減緩氧氣輸送至金屬表面之速率，故腐蝕速率較緩，而在另一方面，在流速相當高之系統中(例如電廠之冷凝器泵浦及葉片等)則經常可觀察到相當嚴重之腐蝕現象。在低流速情況，因流速或空氣摩擦所造成磨損稱為沖蝕-腐蝕(erosion-corrosion)而在高流速情況材料因在固體與流體接觸面流體中之渦穴崩散所造成之損壞稱為渦穴腐蝕(Cavitation)。

在探討金屬材料在海水中較令人矚目之腐蝕方面，需特別著重於流速及環境污染之影響性。因為這些因素並無法完全地分開。故以下將以靜止系統、沖蝕-腐蝕，渦穴

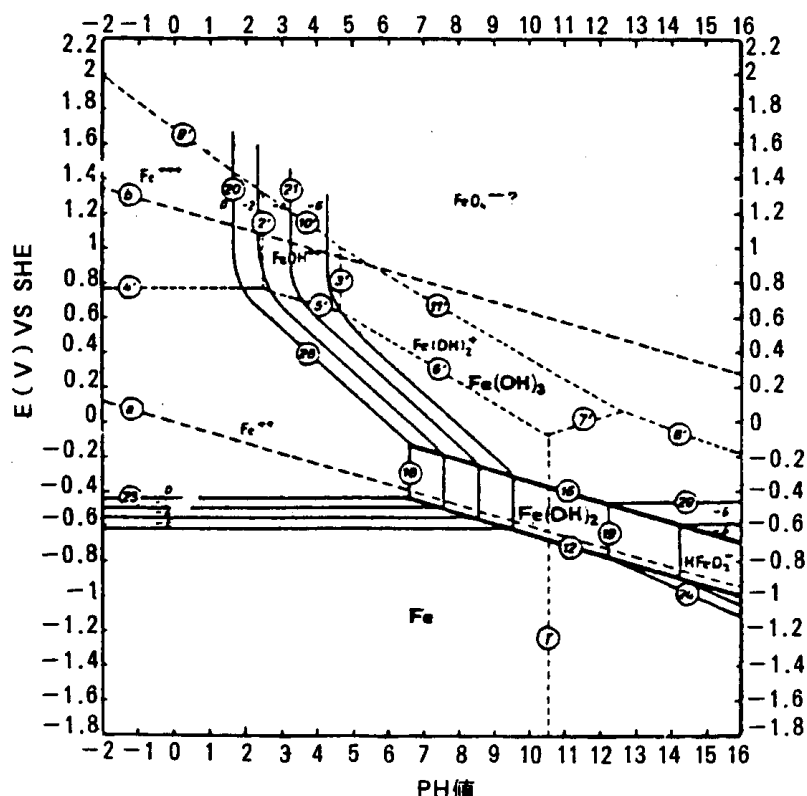


圖20 鐵在不含硫化物之電位 - PH平衡圖

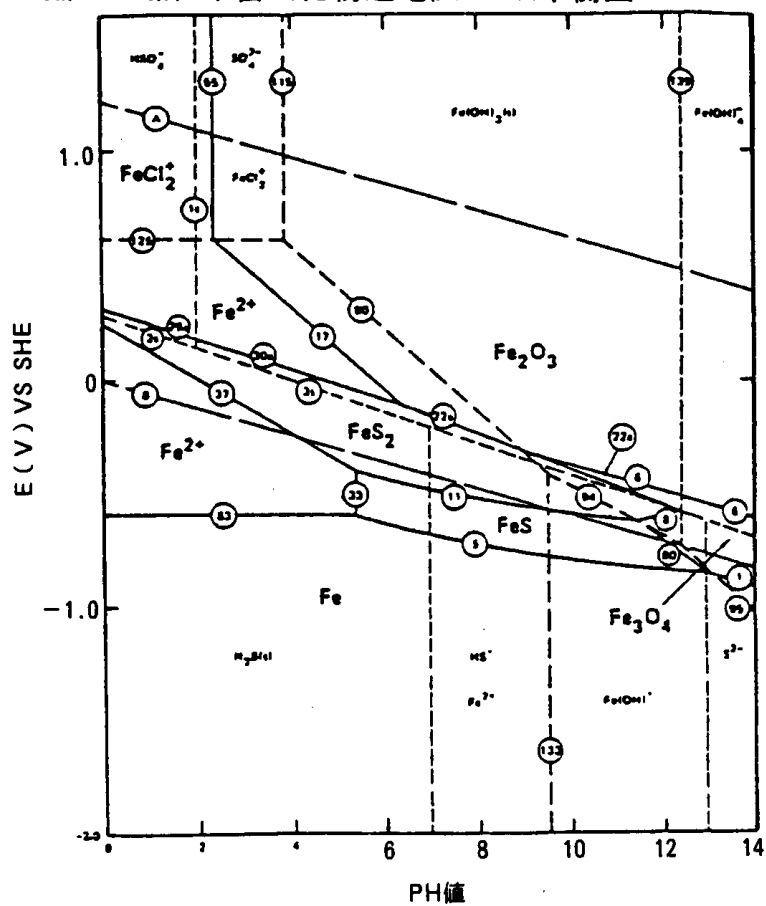


圖21 含10ppm硫化物鹽水中鐵之pourbaix圖

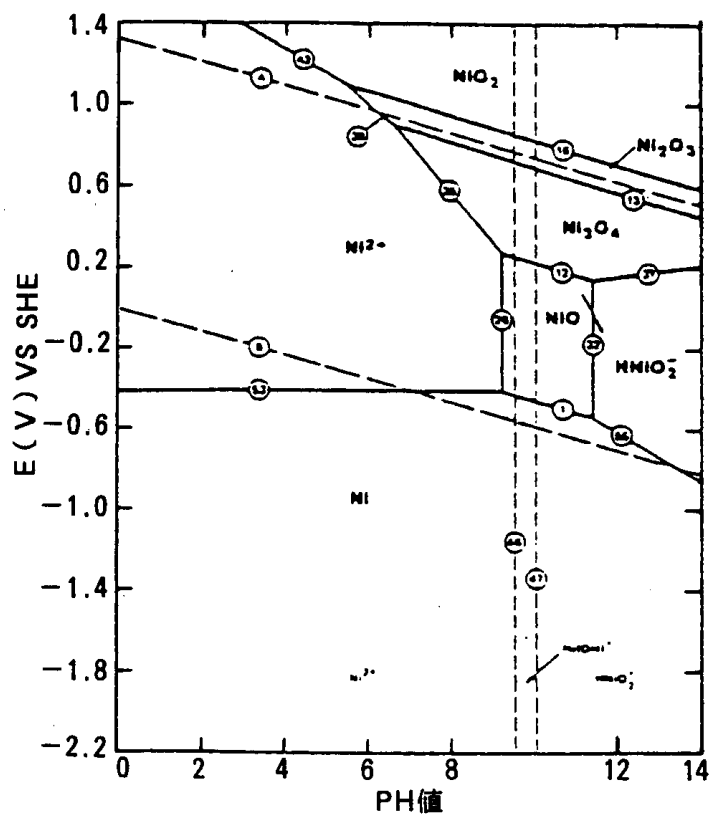


圖22 鎳在鹽水中之pourbaix圖

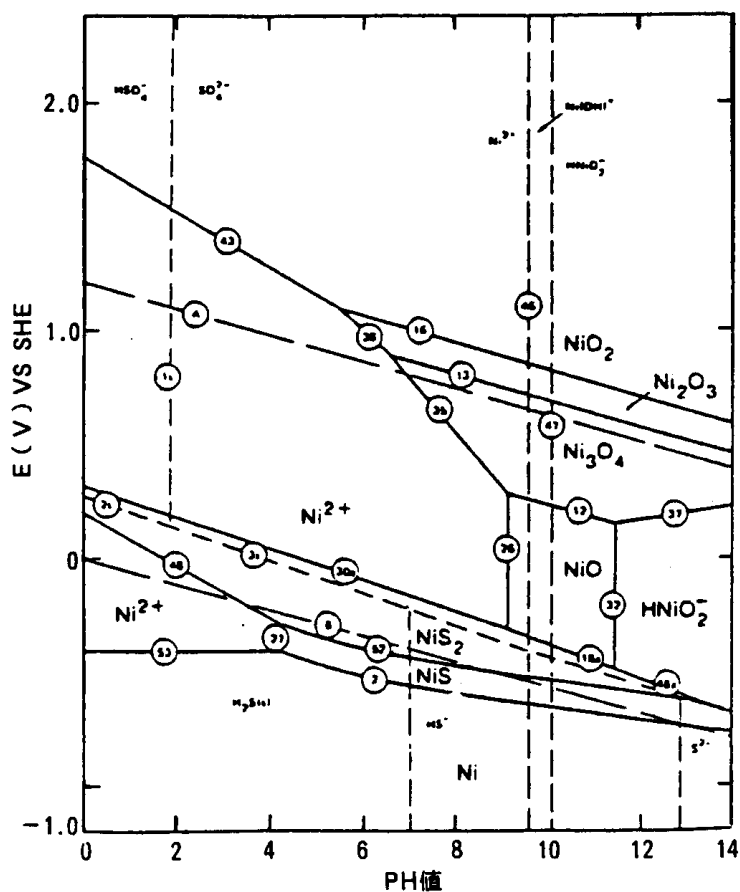


圖23 鎳在含10ppm硫化物鹽水中鎳之pourbaix圖

腐蝕等子題研討並且在適當之處包括污染物對這些現象之影響性檢討。

1. 流電序列與流電腐蝕

腐蝕為一電化學反應，各種金屬在一特定環境下（通常是海水）依腐蝕電位之高低順序所排列之系列稱為流電序列（galvanic series），而將兩種不同金屬置於同一電解質中所構成之電池稱為伽凡尼電池（galvanic cell）。而構成伽凡尼電池所造成之腐蝕現象稱為流電腐蝕（galvanic corrosion），故金屬材

料之腐蝕行為主要決定於其在流電序列上所佔之位置。

純金屬及工程材料之流電序列分別如表 4 及表 5 所示。由於所處之環境條件略有差異，故在兩表中，雖同一金屬，然而所列之電位通常並非一致，根據熱力標準電位之觀點，最具活性之金屬，通常都是最為鈍態。例如表 4 中所列鈦與酷具有最大負 M/M^{4+} （ M 為鈦；酷）之平衡電位，假如一旦與海水接觸則轉變為非常的鈍態（即具有最大

表四 相當純的金屬之流電系列（5）

（在美國佛羅里達州KEY WEST海中浸泡60日之試驗資料）

金 屬 名 稱	純 度（%）	SCE參考電位（volts）
把（Palladium, Pd）	99.99 ⁺	+0.308
鉑（Platinum, Pa）	99.99 ⁺	+0.295
鈦（Titanium Ti）	區域精煉的	+0.200
鉭（Tantalum Ta）	99.9	+0.195
金（Gold, G）	99.97 ⁺	+0.175
柯（Columbium, Co）	99.9	+0.110
酷（Zirconium, Zr）	99.9	+0.010
銀（Silver, Ag）	99.95	-0.025
鎳（Nickel, Ni）	99.99 ⁺	-0.038
銀（Silver, Ag）	99.999	-0.115
銅（Copper, Cu）	99.99 ⁺	-0.142
鎳（Nickel, Ni）	99.99 ⁺	-0.172
鉭（Tantalum Ta）	99.99 ⁺	-0.172
鉬（Molybdenum, Mo）	99.9	-0.173
汎（Vanadium, V）	99.99 ⁺	-0.209
鎢（Tungsten, W）	99.9	-0.240
鉍（Bismuth Bi）	99.9	-0.248
銦（Indium, In）	99.999	-0.368
錫（Tin, Sn）	99.999	-0.671
鐵（Iron Fe）	99.99 ⁺	-0.749
鋁（Aluminum, Al）	99.99 ⁺ （片狀）	-1.472
	99.99 ⁺ （塊狀）	-1.455

表五 海水流速13 ft/sec下之流電系列(5)
(溫度約25°C)

材料	穩定狀況下之電極電位 (Volts) (飽和甘永半電池)
鋅	-1.03
鋁3003- (H)	-0.79
鋁6061- (T)	-0.76
鑄鐵	-0.61
破鋼	-0.61
不銹鋼430型；活性	-0.57
不銹鋼304型；活性	-0.53
不銹鋼410型；活性	-0.52
海軍黃銅箔	-0.40
銅	-0.36
紅色黃銅	-0.33
青銅(成分G)	-0.31
海上黃銅	-0.29
90%銅；10%鎳	-0.28
0.82%鐵合金	
70%銅；30%鎳	-0.25
0.47%鐵合金	
不銹鋼430型鈍態	-0.22
青銅(成分M)	-0.23
鎳	-0.20
不銹鋼410型鈍態	-0.15
鈦(a)	-0.15
銀	-0.13
鈦(b)	-0.10
蒙銅400	-0.08
不銹鋼304型鈍態	-0.08
不銹鋼316型鈍態	-0.05
酷(c)	-0.04
鉑(c)	+0.15

(a)由冶金成粉狀技術，用鞘塞緊成粉，熱捲鞘
移或在空氣中冷捲等技術配製。

(b)利用碘化物製程配製。

(c)由其他來源。

正電位)。此係在金屬表面上生成一層鈍態膜之故，故開路電位為一混合電位，有受氧電極反應所控制之趨勢。

一般而言，在伽凡尼序列中愈

接近之金屬，愈能耦合使用，表六列出一些金屬焊接使用之範例。而不能根據伽凡尼序列預測腐蝕速率及形態，最好經實驗方法評估。

表六 在海水中流電耦合範例(5)

耦合後特性	金屬A	金屬B	耦合後腐蝕現象
經常由任一金屬或兩者所引起之不	鎂	低合金鋼	鎂金屬上將加速腐蝕；而在低合金鋼結果鋼造成氫脆之危險。
	鋁	銅	鋁金屬上將加速孔蝕，銅離子侵蝕鋁金屬。在銅金屬上之還原腐蝕反應可能導致其上有微生物附著。
	青銅	不銹鋼	在青銅上孔蝕量增大。
兩種金屬可能可應用，但未確定	銅	白鐵	焊接之接頭可能受侵蝕，但可能具有可供使用之壽命。
	石墨	鈦	
	蒙銅400	不銹鋼316型	兩種金屬都可能發生孔蝕。
通常可相容	鈦	Inconel不銹鋼625型	
	鉛	銅鎳合金(鎳含量40%)	

2. 靜止環境下之腐蝕

銅基合金包括銅鎳合金、黃銅、青銅等在乾淨或污染之海洋環境下之腐蝕行為已有許多學者研究調查過。主要原因為在海洋環境下例如海岸邊火力發電廠或船舶上之冷凝器使用合金相當地普遍。而此類合金在未受污染之海洋環境下具有相當優越之耐蝕能力。然而在海岸及河口處，有害之硫化物量增加，經常招致與腐蝕相關之破壞案例。

通常銅基合金在含空氣海水中能夠顯示優越性質之基本原因為其表面附著一層緻密性之氧化膜。以銅鎳合金為例，鈍態膜可保護底層金屬之能力，主要決定於鎳金屬之

含量而定。在普通含氣條件下，銅鎳比為70：30情況要比90：10情況所具耐蝕性為強，圖24為銅鎳合金在流動天然海水中，各種暴露時間下極化阻抗（與瞬間腐蝕率成反比）與溶氧量之關係。很明顯地顯示銅鎳比值為70：30之合金在正常之含氣條件下，當溶氧量由6.6ppm之情況下，其耐蝕性比較90：10銅鎳合金之情況為高。然而若在較高之含氧量，則70：30之極化阻抗將迅速降至90：10銅鎳之阻抗相同之數值。此現象與Macdonald(24)使用循環伏特計所得之結果相當一致。

銅及銅合金在受硫化物污染之海水環境下之腐蝕現象很顯然地可

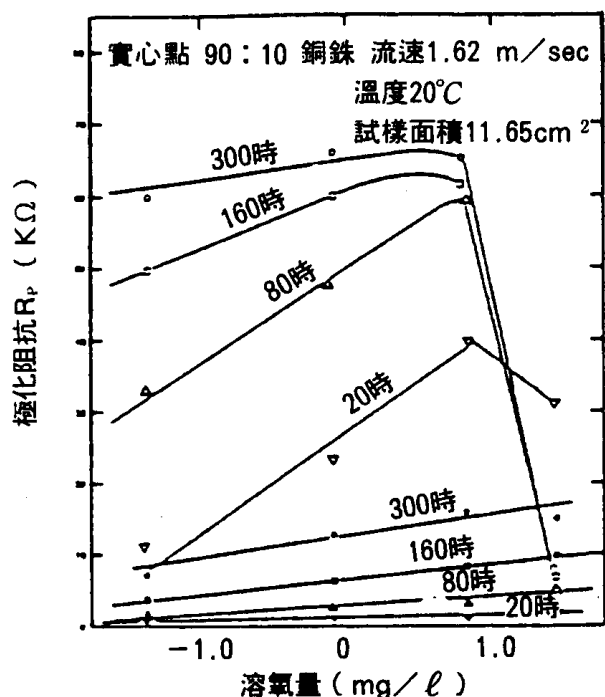


圖24 不同銅鎳合金在不同暴露時間下溶氧與極化阻抗之關係

由90：10及70：30之銅鎳合金在含硫天流海水中之腐蝕電位及極化電數據中得到明證（24），如圖25所示，若僅添加1 ppm量之硫化物於海水中，則在高鎳金情況下，將導致腐蝕電位向活性態方向移動，變化量超過400mv，而極化阻抗亦自48 kΩ降至0.6kΩ，若再繼續添加硫化物，所產生之變化很小。在不含硫化物之情況下，上述兩種合金之腐蝕電位均落在Cu₂O之安定區內（圖19）。的確此位相為在合金表面上所觀察到的主要腐蝕生成物。而在另一方面，此兩種合金在含硫化物之海水中之腐蝕電位都非常地活潑而落在不具保護性的Cu₂S安定區內。

Syrett曾在含氧及含硫化物之純水中進行純銅之試驗（22），結果顯示若僅有氧氣或硫化物單獨存在，則銅之腐蝕率相當地低。然而若兩者同時存在，則腐蝕率可能相當

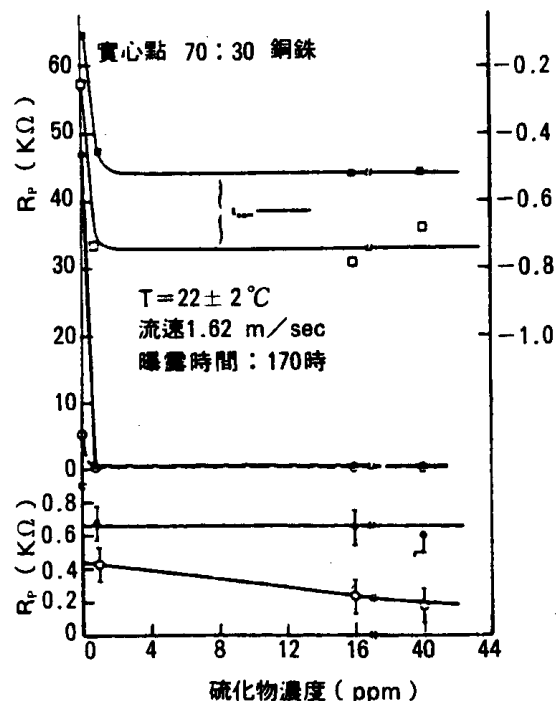
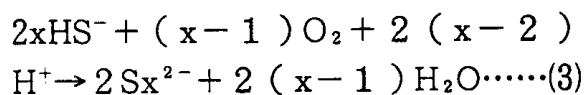


圖25 硫化濃已與極化阻抗及腐蝕電位變化關係

地高。Syrett等學者曾進一步調查海水中含有侵略性之硫化物類對於90／10及70／30之銅鎳合金之腐蝕問題，研究結果（25）顯示氫硫離子（H⁻），硫化物及多硫化物等能使原來非腐蝕性除氣海水變為極具腐蝕之環境。多硫化物及硫元素等可藉溶解性之硫化物產生氧化反應而形成如下式

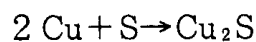


各種多硫化物（S₂²⁻—S₃²⁻—...）

大多可能以逐次地進行反應，因此假定能提供具有高反應性初生態硫原子至金屬表面，則某一特定形式之硫化物類並非相當地重要即：



此現象很顯然地導致非保護性之Cu₂S之形成



並且因而犧牲掉通常銅在含空氣之水溶液下所生成之保護性之氧

化銅 (Cu_2O)。

學者對鋁在天然或人工海水中之腐蝕特性亦曾廣泛地研究 (5, 26-28)，如預料中，鋁和鋁合金在海水系統中遭受局部腐蝕侵襲而發生孔蝕 (pitting corrosion) 和罅隙腐蝕 (crevice corrosion) 之程度則依許多環境因素間複雜相互影響性而定。這些因素含溶氧量、溫度、PH值及鹽度等。有許多研究報告表示鋁與其合金在 $\text{PH} < 4$ 及 $\text{PH} > 10$ 的環境下之腐蝕速率加速進行 (4, 5)。而 poyor (29) 曾報導在上述範圍內PH值對腐蝕速率之影響性僅為微量，至少在人工海水 (3% NaCl) 如此。另有一些報導 (30) 稱有些鋁合金在PH值介於3.8與7.4之間，易於發生腐蝕。在該報告中 (30) 亦指出溶氧量介於30~1000ppm之天然海水很少會對鋁之腐蝕造成影響。但亦有一些研究指出5000系列之鋁合金置於在太平洋500—900公尺之水深範圍內，發現腐蝕加速之原因為溶氧量之變化。由以上之研究結果顯示在自然海水中鋁合金之腐蝕行為是相當地複雜。

Dexter與Culberson(4)曾在天然海水中對鋁合金5052作過較有系統之研究。他們詳察PH值 (7.2—8.2)，溶氧量 (0~7.5qpm) 及水溫 (4~25°C) 之影響性。並企圖測定海面下腐蝕加速之原因。雖然在易發生腐蝕之海水深度，溶氧量的確有最低值，在同一範圍下，PH值亦通過一極小值 (圖26)，此項試驗結果顯示，氧氣之減少可使腐蝕有位朝向活態方向移動，因而增長

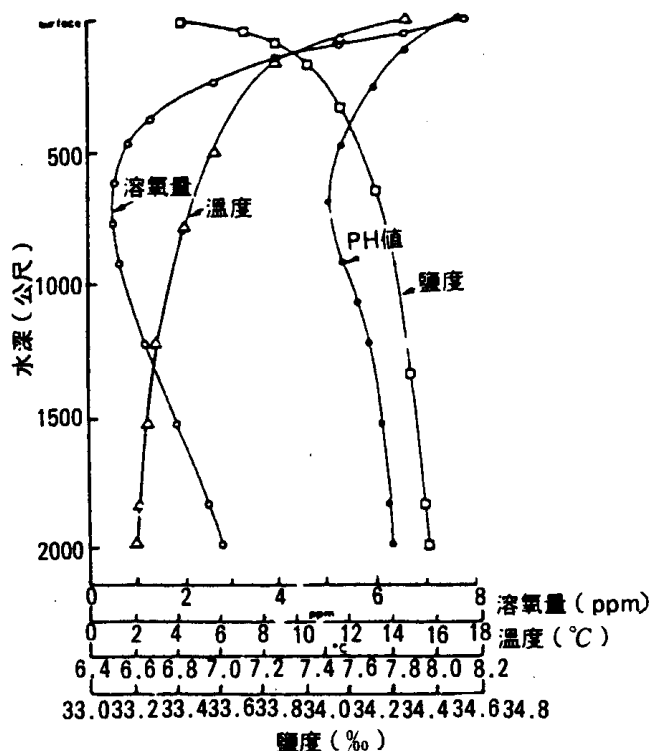


圖26 太平洋深海中海洋化學分析資料

了孔蝕及罅隙腐蝕之起始時間 (圖27) 及減少小孔之成長速率，同理PH值降低可使腐蝕電位朝向正電位方向移動，因而減少孔蝕及罅隙 (Cavitation Corrosion) 之起始時間及加速腐蝕成長速率，而水溫之變化亦有影響，溫度自25°C降至4°C，則鋁合金5052系列之斷路電位 (open circuit potential) 朝正電位方向移動而導致較快速之起始時間。然而由於局部腐蝕屬於一項活化過程，因此溫度之下降將增進陰極過電壓，而降低腐蝕速率。若PH值及溶氧量同時改變，則PH值之影響將較顯著。因而在500~900公尺水深下所測得之加速腐蝕應歸因於PH值及溫度之變化 (圖26) 而非依溶氧量而變。

如上述，孔蝕為未受應力之鋁合金在海水中之主要受侵襲之形式

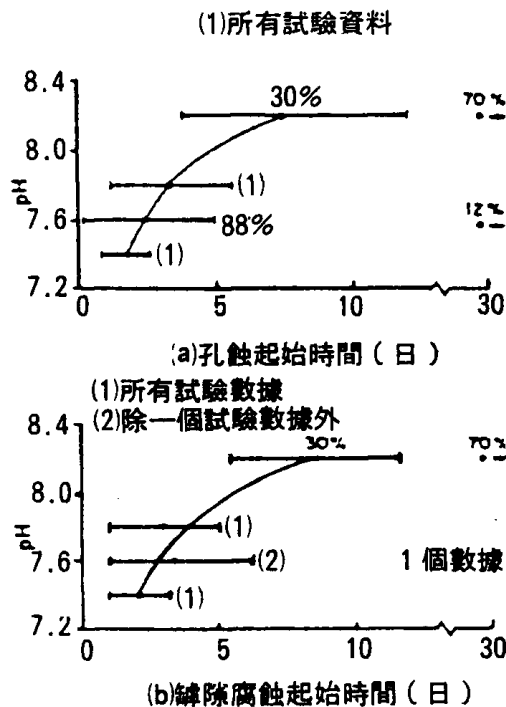


圖27 PH值對鋁合金5052在飽和空氣之海水中發生腐蝕起始時間之關係

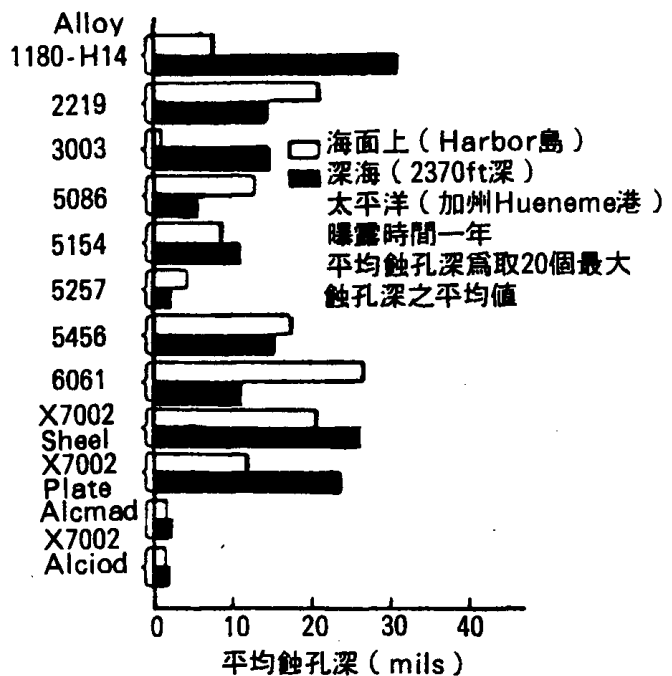


圖29 各種鋁合金在海洋中發生孔蝕比較

。鋁合金之孔蝕深度為電位及合金型式之函數 (圖28&29) 除了鍍鋁X7002及7079型或可能合金5257型外，其他在圖29所列之合金均顯露同樣地易發生孔蝕現象。然而其他研究指出鋁合金3000, 5000及600系列亦易在海水中發生大量之孔蝕現象 (5)。

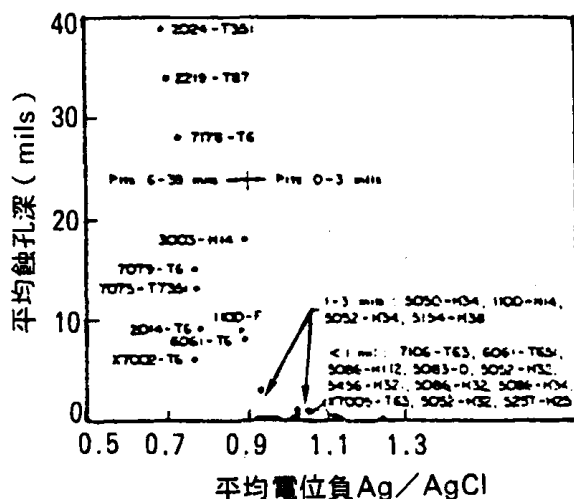


圖28 曝露在佛羅里達州KEY WEST之海洋中鋁合金孔蝕與電極電位之關係

高強度鋁合金 (例如2000及7000系列) 在海洋環境中易發生應力腐蝕龜裂如圖30所示(5)。應力腐蝕破裂之程度則視鋁合金所作之熱處理及其成份而定。由熱處理所產生之最高強度之合金在海水中亦易使其產生應力腐蝕破裂，高鎂含量之合金 (例如5000系列) 易於遭受晶界型之應力腐蝕破裂，特別是在冷加工後處於老衰期狀態，一般認為此乃由於鋁鎂化合物在晶界上之析出。

由於鐵及碳鋼在造船工業中普遍使用，因此有關此類材料之腐蝕問題已經做過很多之研究。常態腐蝕及孔蝕之腐蝕速率主要決定於當地之天候及暴露條件而定，如圖31及32所示為曝露於各種天候及海洋區域達五年之腐蝕特性比較在較暖和之氣候環境下，完全浸於海中之

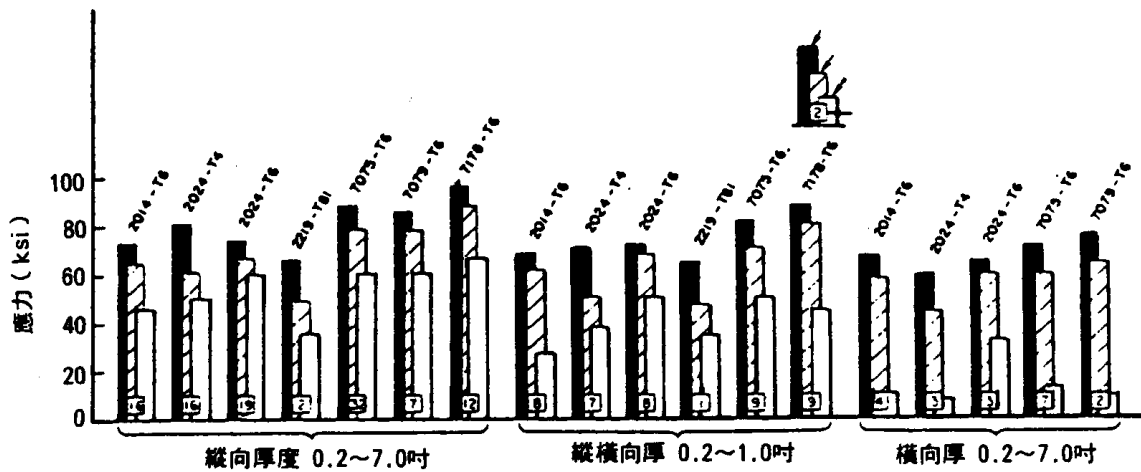


圖30 鋁合金曝露在鹽水中應力腐蝕龜裂阻抗比較

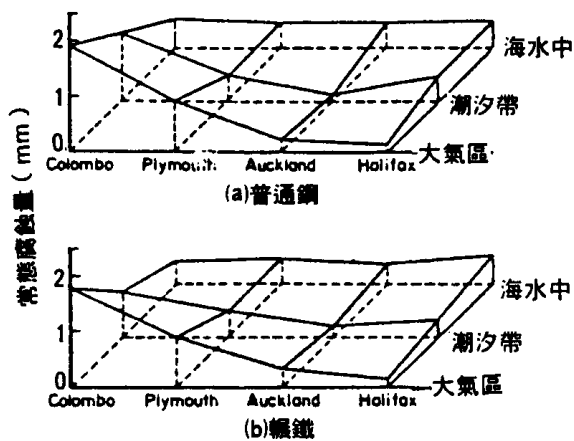


圖31 天候與環境條件對鋼材發生常態腐蝕之影響性

常態腐蝕並不嚴重。然而在較寒冷地區（如Halifax）則完全相反。而在另一方面，在寒冷地區之潑潑帶發生孔蝕情形相當嚴重，而大氣區則較輕微。通常在海水中之碳酸都可發現重量損失之腐蝕及孔蝕現象。如圖33所示，若僅發生重量損失腐蝕則腐蝕率遵循對數定律，但孔蝕則有很明顯之偏差，因蝕孔積極擴張，而其周界區則處於鈍態之腐蝕狀態。

碳鋼所置放之位置及深度對其腐蝕速率亦具有影響性。曝露於海

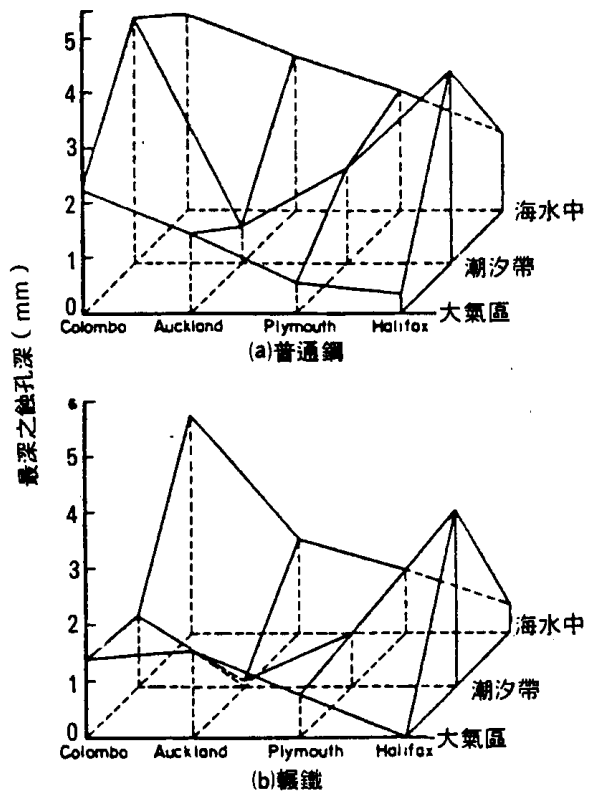


圖32 天候及環境條件對鋼材孔蝕之影響性

面上之碳鋼易引起最高之腐蝕速率。此可能係溫度較高之故。然而此項關係並不是絕對的，因為還有其他變數進行複雜之交互作用。

總之，硫化物污染物可能促進鐵及碳鋼之局部腐蝕。但如Boyd與Fink(5)所提及硫化物出現時常跟著

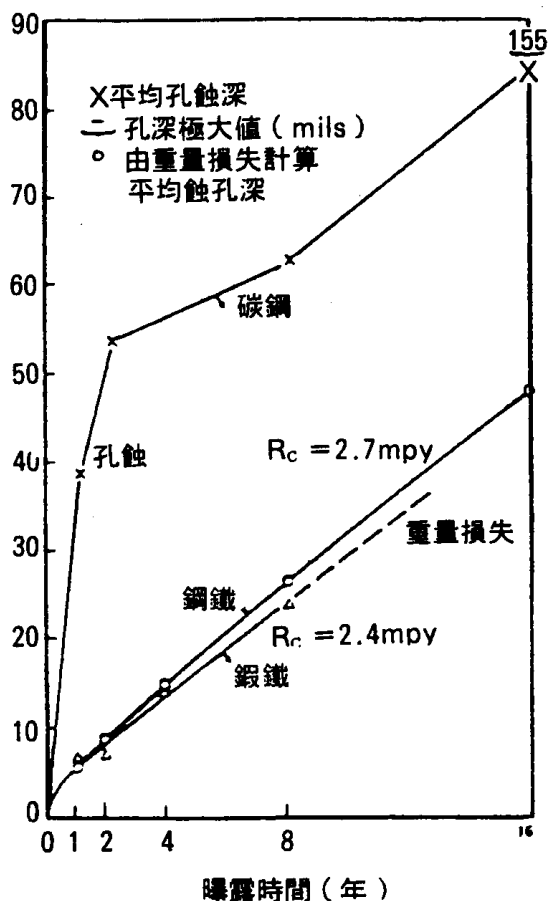


圖33 碳鋼與鍛鐵連續浸於海水中發生孔蝕之現象

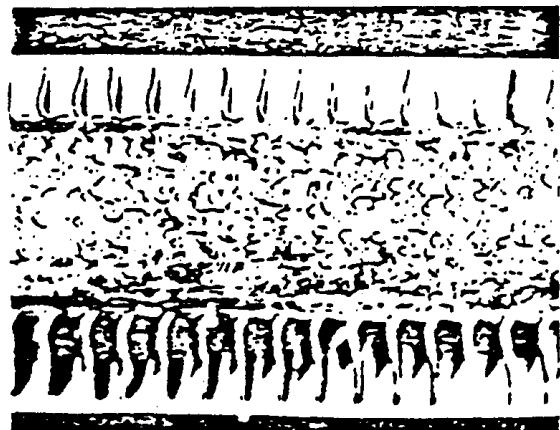


圖34 含砷銅管承受馬蹄形沖蝕現象



圖35 鋁黃銅管進口處受渦流造成沖蝕現象



圖36 自堆積於管孔內石隙下游之交流區發生沖蝕及穿孔現象

溶氧量較低，此種現象易抑制腐蝕速率。

3. 磨蝕 (Erosion Corrosion) 以下磨蝕中不必改為沖蝕保留原來磨蝕

由實際觀點而言，在海洋環境中發生最嚴重之腐蝕形態為在流體系統中由流速所造成之加速腐蝕之範例為水蒸汽冷凝管水側之馬蹄形侵蝕 (圖34)，紊流所引起下游之沖蝕 (圖35及36) 及在管線之彎曲及轉接處所發生之衝擊。這些都是磨蝕現象。此類問題以銅合金材料最為嚴重，而其他材料亦會發生。因為磨蝕對安裝於陸地上或船舶上之海水冷卻之冷凝管所造成之損壞十分重要，故本文僅討論銅合金之磨

蝕現象。

在公用設備方面磨蝕相當地重要，圖37歸納日本88家發電廠之冷凝器故障原因統計資料。迄至目前為止，最嚴重之原因為“入口處受沖蝕”接著是“污染海水之腐蝕”。的確現已有相當多之證據顯示此兩種致因可互相結合而增強磨蝕現象，至少在銅合金所發現的，確實是如此。

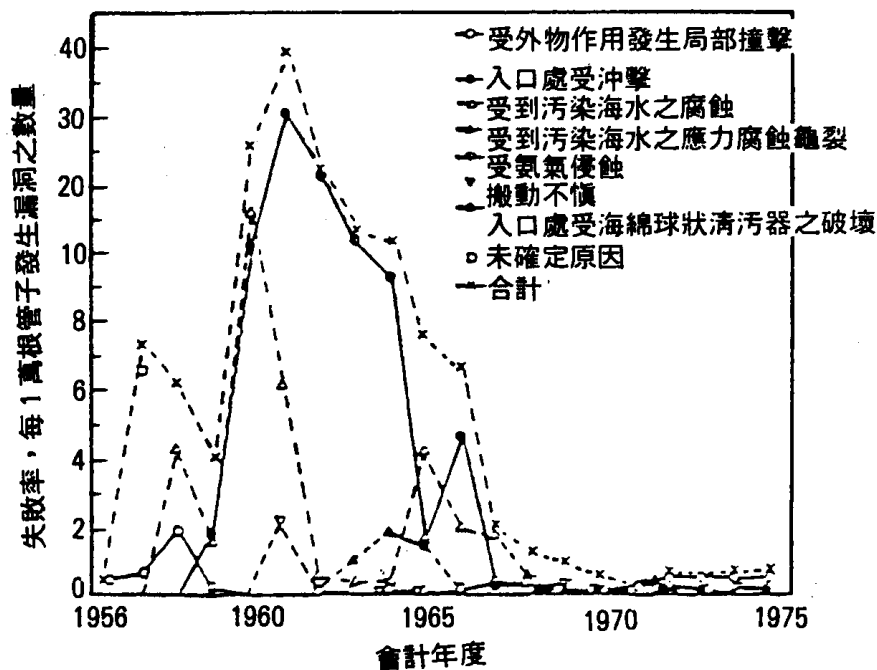


圖37 日本東京、千葉等88家電其公司之冷凝管發生故障原因統計

磨蝕之現象為在超過臨界流速情況下，腐蝕速率突然增加地很快。這種現象之範例以銅合金為例，如圖38所示。磨蝕速率不是單純地為流速之函數（32），例如降低PH

值可增強磨蝕之速率且似乎可降低臨界流速。含氧量降低亦有利，然而溫度之改變，則其影響性並不清楚。

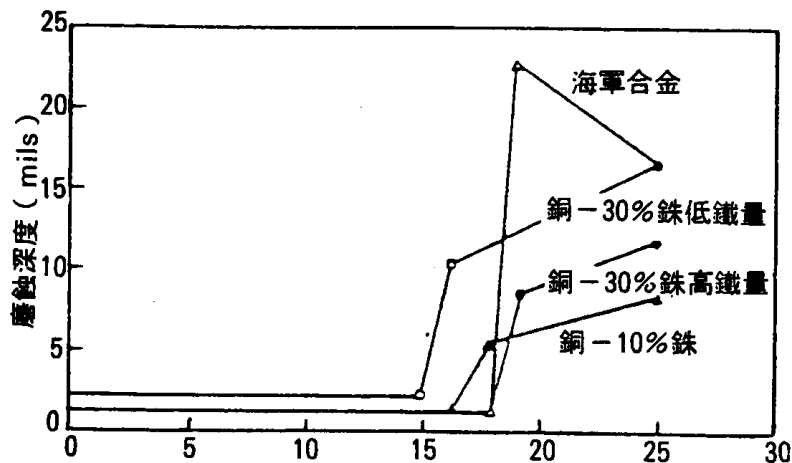


圖38 在美國北卡州Kure海灘，海水中流速對銅合金磨蝕之影響性

流體中挾帶固體（例如砂）及氣泡對磨蝕速率有相當大之影響性。圖39示含砂量對磨蝕速率之影響性，並可由其中劃出四個腐蝕區域

。含砂量在300ppm以上，其侵蝕速率為最高。如圖40所示，砂粒之直徑之影響性亦很重要，而含砂量之增加，將使腐蝕速率快速地增大。

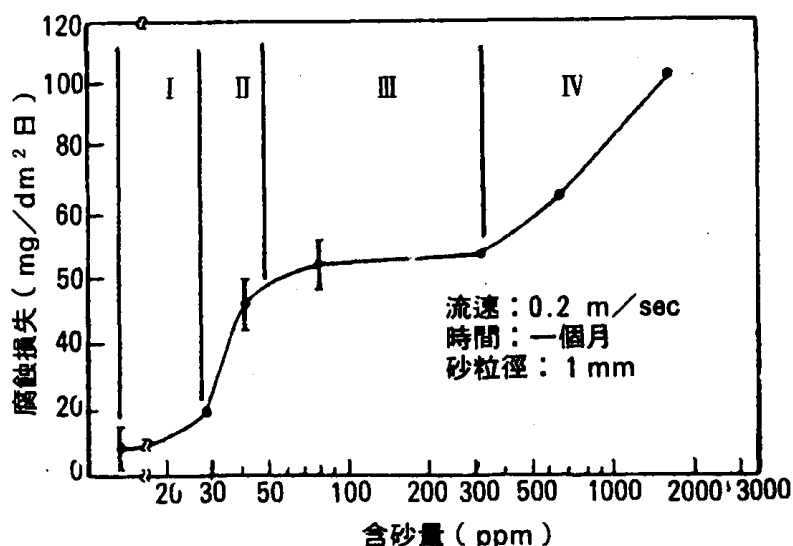


圖39 含砂量對鋁黃銅冷凝管腐蝕之影響性

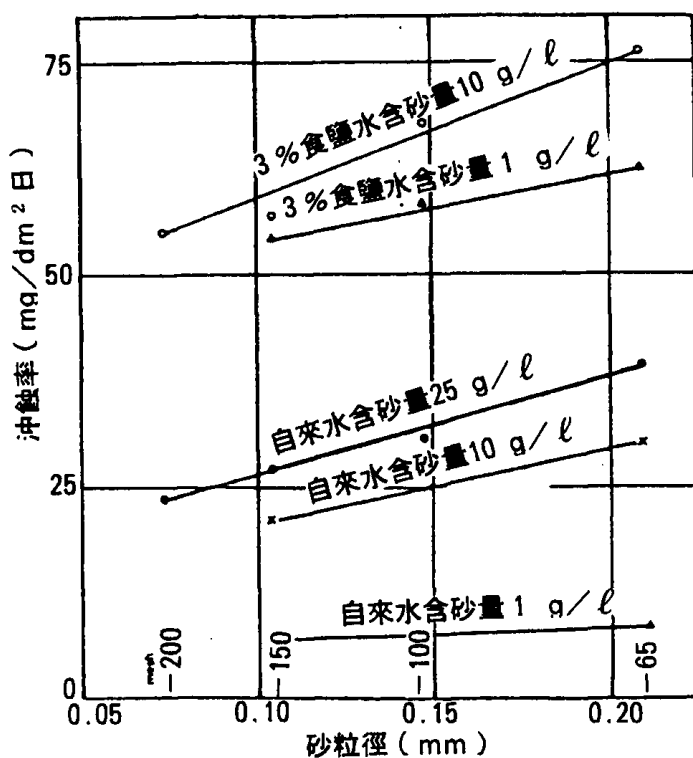


圖40 砂粒徑對沖蝕之影響性 (V = 2 m/sec 情況)

這些數據亦顯示含砂量與氯化物含量兩者間有協和效應，同時指出磨蝕速率決定於反應過程並非藉水動力之剪力刮掉表面層那麼地單純。

若磨蝕發生後未加以有效地控制，則材料發生破壞將造成經濟上

之損失。因此在這方面之研究已有許多學者投入，其目的在發展如何減輕及預防此種破壞形態之方法。例如在銅鎳合金中摻入鐵材（圖41）或鉻料（圖42），尤其含鉻之合金對於抑制發生磨蝕之效果上相當

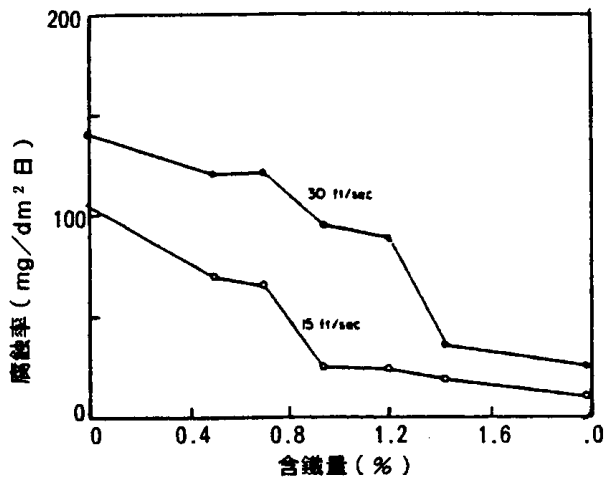


圖41 銅-10%鎳合金中含鐵量及海流速度對沖蝕阻抗之影響性

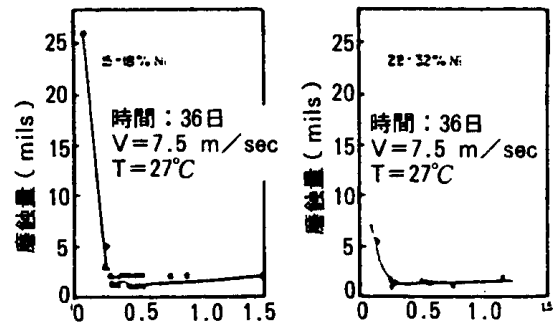


圖42 銅鎳合金中摻加鉻金屬對於海水磨蝕之阻抗

好。目前市面上已有此類金屬元素之銅鎳合金可購置。如圖42所示，僅需加上0.25%之鉻元素於銅鎳合金中，就幾乎可以完全地抑制磨蝕現象之發生，而如圖41所示，鐵元素之功效就沒有如鉻那麼可觀之劇變。前述在海水受硫化物污染之情況下更易使銅基合金發生磨蝕現象。如圖43所示，目前已發現僅需連

續或間歇性地注入亞鐵離子即可很有效地降低磨蝕速率。僅需摻入低至0.01ppm之濃度之亞鐵離子即可實質地排除此種現象之發生。如圖44所示為美國佛羅里達州Jacksonville發電廠自1955年二月份建造後管線破損現象持續地增加。而在當年11月加入硫酸亞鐵後則可使破管事件不再發生。注入亞鐵離子再加上安裝陰極防蝕則可很有效地減輕受砂粒所引起之磨蝕現象，如圖45所示。目前學者對於注入亞鐵離子可以抑制磨蝕之機構尚未很瞭解，但可能有兩個原因：①硫化物（例如FeS）之析出，可以具有清除易使銅合金發生磨蝕之污染物之能力。②摻入亞鐵離子可改善表面膜增進其鈍態。

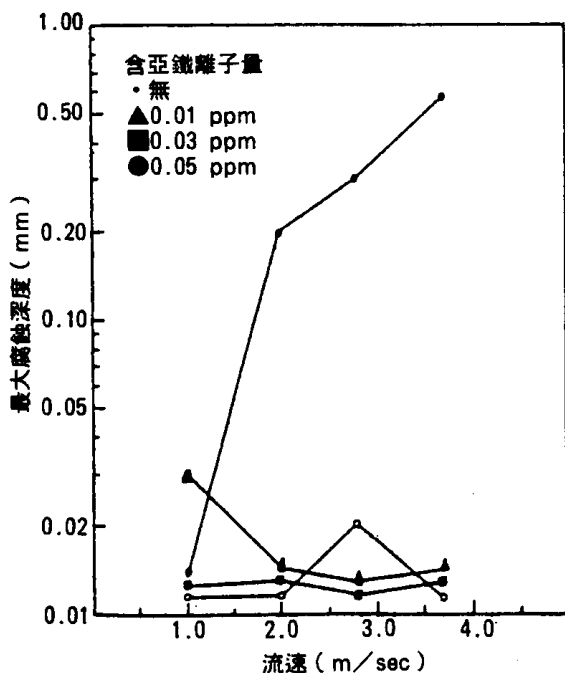


圖43 含亞鐵離子及流速對鋁黃銅之腐蝕率之影響性

現已有許多磨蝕機構提出說明臨界流速之存在有特別強調金屬表面承受水動力之剪應力，因而使其鈍態膜受折裂及曝露底層遭受磨損作用之現象。對於一條長途管線在紊流情況下，其管壁所承受之剪應力為

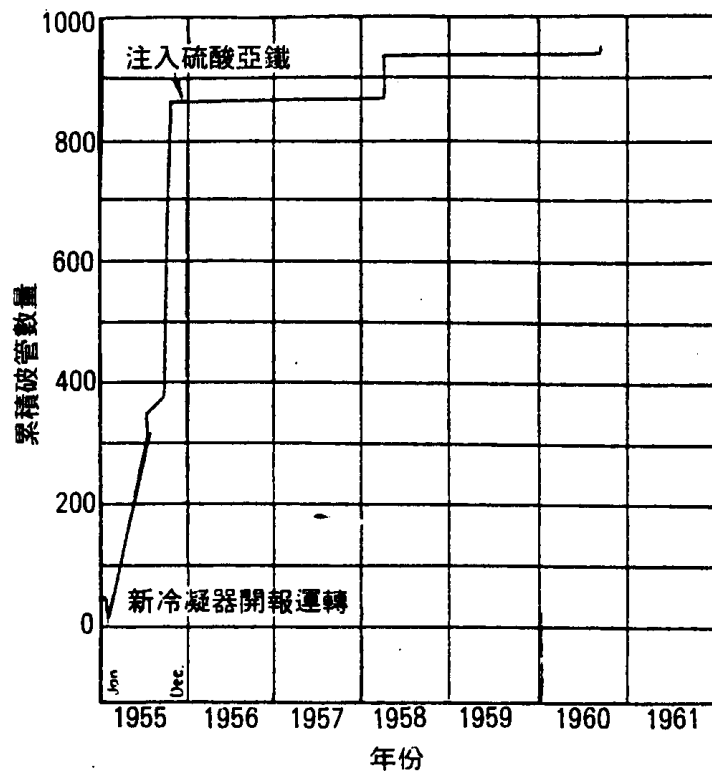


圖44 管線中注入硫酸亞鐵後抑制破管效果

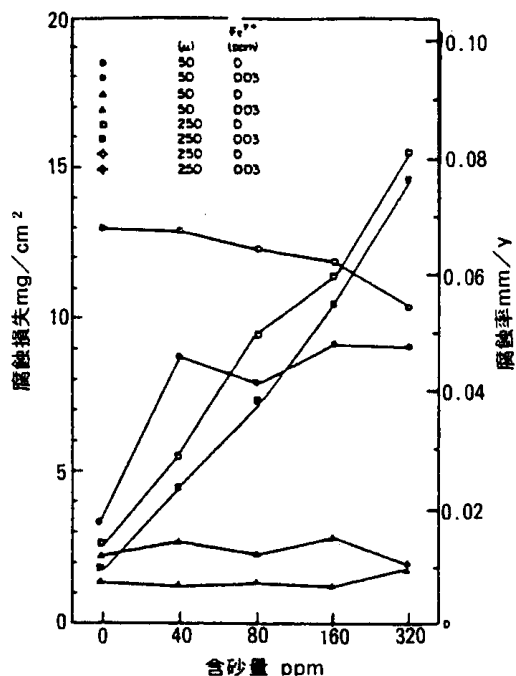


圖45 含砂量陰極防蝕及注入硫酸亞鐵等對於鋁黃銅入口處之影響性

$$\tau_w = f \left(\frac{\rho u^2}{2} \right) = \frac{\Delta P}{4 (L/D)}$$

式中 f : 摩擦係數為表面粗糙及雷諾數之函數。

u : 流速

ρ : 水流之密度

L : 管長

D : 管徑

ΔP : 在管長 L 之壓降

代表性之剪應力範例如在水流流速為10、20、50及100ft/sec情況下之剪應力分別為0.0067，0.027，0.017及0.67psi。如圖46所示，冷凝管之剪應力為自進口起算距離之函數，此外應力值相當地低（ $< 300 \text{ dyn/cm}^2$ ）（ $1 \text{ dyne/cm}^2 = 1.46 \times 10^{-5} \text{ psi}$ ），另外應力值在剛開始管徑之10倍之管長範圍內下降的很厲害。如Syrett所示（22），欲破裂此種黏著性之鈍態膜，此等剪應力似嫌太低（32）。因此開始發生磨蝕之原因並非純粹由物理因素所致，合金易發生磨蝕之原因視化學參數例如氯化物含量及硫化物濃度等

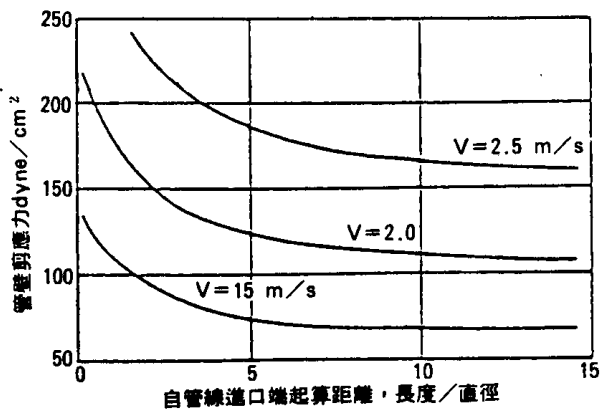


圖46 各種流速下，管壁剪應力與自進口端起算距離之關係

而定。故可很清楚地證明化學及電化學在此重要現象上所佔之角色。

流體流動除了可在界面上建立剪應力外，亦能增加陰極去偏極（Cathodic depolarizer）（溶解氧）達到表面之質量輸送率增加且因而使得腐蝕電位朝正值方向移動。若合金易於發生電化學之鈍態崩潰，則在腐蝕電位（ E_{corr} ）超過崩潰電位時將會發生一臨界流速。因此發生磨蝕情況之流速將依臨界崩潰電壓（ V_c ）以及當 $E_{corr} > V_c$ 時，作用在脆弱的鈍態膜上之剪力等因素而定。因為氯離子或許是硫化物能使鈍態崩潰電壓轉向較負值。此類因子將有使合金易於在低流速下產生磨蝕之效。同樣地一旦發生崩潰之正確條件（ $E_{corr} > V_c$ ）成立，則流速所挾帶之砂能助於脆弱的鈍態膜發生機械性的破裂。加入次要合金成份（例如圖42中銅鎳合金中加入鉻）所能產生之抑制效果可依Urquidi及Macdonald之溶質與空隙交互作用模式（Solute-Vacancy interaction model）而定性（33），此係所增大之阻力可使鈍態崩潰造成溶質（ Cr^{6+} ）與易變之陽離子空洞間發生離子

耦合（ion pairing）之現象。

4. 渦凹腐蝕（Cavitation）

例如在海水幫浦或船舶之螺旋槳使用相當高之流速下易造成驟然地破壞稱為渦凹腐蝕（Cavitation）。此一現象之發生主要為靠近金屬表面之氣泡發生破裂之故。崩潰之氣泡能在界面上產生相當的機械應力而使鈍態膜發生破壞並因而使易受反應之金屬暴露於環境中。渦凹腐蝕最初被認為是一機械現象，因在惰性環境之金屬或合金中一樣可發現它之存在。然而許多文獻（34-37）顯示渦凹腐蝕係因機械與電化學兩大因素合成作用所致。

電化學因素對渦凹腐蝕之影響性之證據相當多，其中包括Glikman（24）曾說明大多數金屬或合金材料在海水中之重量損失比在淡水中較為嚴重，他提出下列幾項電化學機構①靠近凹洞處之局部水流將造成較高之質量輸送率②氣體自凹洞擴散掉③在溶液中有反應物生成④鈍態膜破裂而導致更加活性之金屬面暴露。而Nyborg等研究（39）說明可根據微流線及水動力定律了解提高質量輸送率之可能性。此外Weissler（40），Cindstrom及Elpiner（42）等則辯稱在溶液中有反應類之生成物，超音波之化學效應如同輻射般。故渦凹作用可產生 H_2O_2 ，其出現量與溶氧量及渦凹強度等成正比。如果此項機構成立，則陰極去偏極之濃度增加將使腐蝕電位轉為正向，然而並非經常可觀察到電位朝正向。由許多研究資料顯示，許多金屬及環境所發生之渦凹腐蝕之腐蝕電位轉

向負向。此現象可在含氧之NaCl溶液中之銅合金及在除氧之NaCl溶液中之鈍態合金（鈦、鋁、鐵及不銹鋼）觀察到。在鈦，鋁之情況下在缺氧環境時，電位之移動相當大（分別約為 -500mv 及 -900mv ）。然而若含微量之氧氣則電位移動量較小。此種觀測結果與引起鈍態膜破壞之渦凹腐蝕相一致，因而暴露底層之金屬。

金屬材料（諸如鈦，鋁，18-8不銹鋼）開始時呈現活性態，一旦暴露在渦凹場中，則常使腐蝕電位轉向正向。此一結果也許是由於陰極去偏極傳至金屬表面之速率之增

加，無論在任何情況下，腐蝕速率增加的很快，此說明腐蝕電位之移動不能完全歸因於鈍態化所致。

減緩渦凹損壞通常可選用耐蝕合金。此類合金能顯示很大之鈍態性或鈍態膜破壞後再鈍態化之速率而能對渦凹傷害具有較大阻抗者。此種與再鈍態化之速率之關係可提供新的抗渦凹合金發展之指針。陰極防蝕對降低渦凹所造成之損壞亦相當有效。而且目前該項技術已廣泛地應用於保護海水冷凝器之蒸汽側表面之臨界構件。該處為在一高流速區、渦凹腐蝕為一大問題。

徵 稿 啟 事

「防蝕工程」季刊徵求與腐蝕或防蝕有關的論文或報導。內容與以下有關之題目皆受歡迎：(1)腐蝕原理，(2)表面處理，(3)防蝕技術，(4)材料選擇，(5)損壞分析，(6)技術發展等。若經刊載，將致稿酬，歡迎各界專家人士踴躍賜稿。

自第二卷第三期起，「防蝕工程」季刊將由工業技術研究院工業材料研究所主編，來稿請寄“新竹縣竹東鎮工業材料研究所吳覺宇先生收”。