

不銹鋼罅隙腐蝕機理研究[†]

鮮祺振・張錦泉・劉治杞 論著

The Mechanism of The Crevice Corrosion of Stainless Steel

Chi-Chen Hsien, Jiin-Chyuan Chang and Jyh-Chii Liou

摘 要

罅隙腐蝕是造成不銹鋼嚴重腐蝕損害之主要原因。世界各國均積極從事罅隙腐蝕防治研究工作，然由於受到測試裝置及測試技巧限制，尚未能完全掌握罅隙腐蝕反應機理，本研究之目的即針對此一研究需求，開發設計適宜之罅隙腐蝕電化學研究測試裝置，在甚薄之罅隙液內，精心裝設測試電極、輔助電極及參考電極，並藉調整薄膜厚度及控制罅隙腐蝕因子，俾能執行各項 AC 及 DC 極化測試研究，此測試裝置所具功能尚可直接藉光學顯微影像解析技巧，進行真實時間罅隙腐蝕起始、孕育及生長階段之觀察，蝕孔大小、深度及分佈情形研究。

本文所進行之罅路隙腐蝕重要研究項目包括：罅隙液溶氧消耗速率、氯離子滲透速率、pH 效應、溫度效應、直接研判被動膜崩破程度、罅隙液臨界條件等，經一系列實驗結果証實本研究所設計之罅隙腐蝕測試裝置能滿足測試所需具備之條件，可整體考量所有直接及間接影響罅隙腐蝕因子，對進行罅隙腐蝕機理研究及腐蝕防治技術開發有直接助益。

ABSTRACT

Stainless steel may be severely damaged by crevice corrosion. The mechanism of crevice corrosion of 304 stainless in chloride containing environments usually occurs by the formation of oxygen concentration cell, followed by crevice solution acidification and a build-up of chloride ions within the crevice.

[†] 本文榮獲中華民國防蝕學會第一屆優良防蝕工程論文獎



鮮祺振：美國任色列爾工學院博士，中山科學研究院第四研究所組長，行政院科技顧問組兼任研究員。



張錦泉：民國66年畢業於淡江大學化學系，76年畢業於同校化研所。民國69年進入中科院第四研究所從事腐蝕電化學之研究工作迄今。

A novel electrochemical crevice cell has been designed and able to carry out in-situ AC and DC polarization measurements to examine the basic processes involved in the mechanism of crevice corrosion. The crevice cell has been used to study the depletion rate of oxygen within crevice, the permeation rate of chloride, and the effect of the pH value, oxygen and chloride concentrations on the ability of a passive film to resist the initiation and propagation of crevice corrosion in the microenvironment that exists in a crevice.

一、前 言

二次世界大戰後，防蝕科技有驚人之突破，開發及精進多種耐蝕材料，其中不銹鋼及鎳基合金被認為是極佳之抗蝕材料，一般均將此等合金視為解決腐蝕問題之萬靈丹，事實上不銹鋼及鎳基合金在許多使用環境中的確具不腐蝕之功效。但不銹鋼或鎳基合金組件在海水環境中發生局部性罅隙腐蝕之案例非常多⁽¹⁻⁴⁾，且造成損害相當嚴重。因此無論就使用功能之可靠度、使用安全、可用年限及腐蝕損失等方面來權量，應如何有效應用不銹鋼及鎳基合金，其中罅隙腐蝕之防止為首要關鍵。

本文除重點回顧罅隙腐蝕理論及測試技術外，並進行罅隙腐蝕機理之剖析。由於罅隙腐蝕測試電池裝置，必須要能涵括諸多縱橫交錯之複雜影響罅隙腐蝕因子之量測，非常不易設計一理想裝置達此一目的，因而直至今日為止，罅隙腐蝕研究仍未突破此一瓶頸。本研究針對目前罅隙腐蝕測試所遇困難

及其原因進行剖析，整體考量直接及間接影響罅隙腐蝕因子，精心設計罅隙腐蝕測試裝置，開發電化學測試技巧，測試及控制腐蝕因子滲透率，精確分析罅隙液陽離子濃度及酸鹼值，利用光學影像分析真實時間蝕孔成長、深度及分佈情形，藉助此一測試裝置之優點進行罅隙腐蝕機理研究，俾能有效控制罅隙腐蝕起始及生長速率。

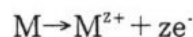
二、罅隙腐蝕理論與實驗技術

1. 罅隙腐蝕機理

一般罅隙腐蝕反應機理包括四個連續階段：

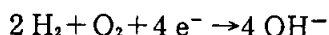
(1) 起始階段

初期時罅隙內部溶液溶氧量、酸度、氯離子濃度相當均勻，並且與母體溶液相同，罅隙內金屬與罅隙外部金屬均仍處於被動狀態，進行被動態氧化反應，反應速率緩慢，陽極反應可書寫為：



劉治杞：民國68年畢業於格致中學電子科，75年開始從事腐蝕電化學測試工作，目前服務於中科院第四研究所。

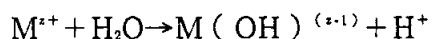
陰極反應因在中性溶液中，常為氧氣還原反應：



當然整個腐蝕反應所產生之正離子應與氫氧離子成電中性平衡。因此罅隙內、外進行相同反應，所不同的是罅隙內之供應受到限制，被動電流流過罅隙金屬表面，以相同速率消耗罅隙內溶液之溶氧量，若消耗速率大於氧擴散供應量時，持續進行上述反應會發生缺氧狀態，直至罅隙內溶液溶氧量耗光。但暴露於母體溶液之金屬表面，因還原反應消耗鄰近溶液溶氧時，氧氣會藉空氣溶解及擴散步驟來持續補充，且補充速率夠快，故金屬表面並不會呈顯缺氧狀態。如此造成罅隙內部與外部溶液氧氣含量產生顯著差異，形成氧氣差異電池，罅隙內金屬為陽極進行腐蝕反應，罅隙外金屬為陰極進行氧氣還原反應，起始罅隙腐蝕，上述消耗罅隙溶氧量所需時間，一般文獻將其稱之為罅隙腐蝕起始時間⁽⁵⁻¹⁰⁾。

(2) 孕育階段

罅隙內部金屬進行陽極腐蝕反應，產生金屬陽離子，陽離子穿過被動膜溶入罅隙液，但因罅隙液缺氧，不能進行相對之還原反應，還原反應是發生在罅隙外金屬表面上，生成氫氧離子，此負離子在母液中，如此罅隙內陽離子數逐漸增多，在無陰離子生成情形下，導致罅隙液含過多陽離子存在，為維持安定低能狀態，會發生兩種效應：(1)為維持罅隙液成電中性，陰離子，主要為氯離子，會自母液以電移方式進入罅隙液內，其數量是以維持陽離子及陰離子成電中性為原則(2)當罅隙內溶液含氯離子濃度高時，有趨勢使金屬陽離子與氯離子及水分子形成錯離子，此一步驟可視為陽離子進行水解作用：



陽離子水解反應最震撼的作用是產生氫離子，使罅隙液酸化，增強罅隙液侵蝕性，破壞金屬被動膜，加速腐蝕之進行，由於罅隙液氯離子濃度及 pH 值效應在罅隙腐蝕孕育階段持續不斷地增強，使罅隙液侵蝕性逐步增加，罅隙內金屬恆定為陽極⁽⁵⁻¹⁰⁾。

(3) 生長階段

當罅隙液侵蝕性變成非常高時，亦即酸度達 pH 值小於 2，氯離子濃度高，罅隙液足以使金屬被動膜崩破，而加速罅隙腐蝕生長速率，此種狀態之溶液稱之為臨界罅隙腐蝕溶液⁽⁵⁻¹⁰⁾。

(4) 持續階段

罅隙液由於氫離子濃度增加，加速金屬溶解速率，使罅隙腐蝕問題更惡化，此現象伴隨著罅隙內氯離子濃度之增加，使活性罅隙腐蝕發生自行催化反應，亦即祇要罅隙腐蝕一旦起始生長，便會發展成自我維持之腐蝕反應，罅隙內部金屬為陽極進行快速腐蝕，以保護罅隙外部金屬為陰極，並進行氧氣還原反應，如此腐蝕持續不斷進行造成嚴重損壞⁽⁵⁻¹⁰⁾。

2. 罅隙腐蝕實驗

(一) 測試裝置應具備條件

罅隙腐蝕測試技巧需涵蓋下列考量項目：

- (1) 必須設計理想測試裝置兼顧電極、環境及罅隙幾何等因素，俾能進行真實時間量測罅隙腐蝕速率。
- (2) 可藉電化學測試方法研析罅隙腐蝕起始、孕育生長速率及機理研究。
- (3) 可藉加速試驗方法模擬及預估罅隙腐蝕速率及侵蝕程度。
- (4) 可藉光學顯微鏡進行真實時間罅隙腐蝕金相組織解析。
- (5) 可控制及測量罅隙液量、溶氧量、氯離

子濃度、酸鹼度，陰、陽離子濃度及滲透速率。

(6) 研析合金組成成份、溶液組成成份、罅隙間隙、深度、罅隙金屬／非罅隙金屬面積比值，化學反應平衡常數、溫度、壓力等因子對罅隙腐蝕速率之影響。

(二) 測試裝置設計

欲設計一理想罅隙腐蝕測試電池裝置，能滿足涵括上述所有測試所需考量項目，的確非常艱難，不易突破諸多技術困難，本研究精心設計能滿足罅隙腐蝕測試研究所需裝置，逐一地建立上述考量項目所需之測試技術能量，其裝置如圖 1 所示⁽¹¹⁾。本裝置分隔式電池，亦即罅隙金屬與非罅隙金屬分處於兩獨立單元，兩電極端點與電化學儀器相連成電子通路，罅隙液與母液藉薄膜(membrane)相連成離子通路，為能滿足電化學測試、化學分析、金屬表面影像分析測試裝置之設計特點分述如下：

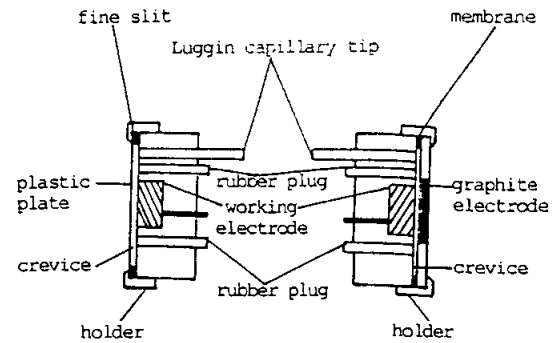
(1) 電極裝置

① 測試電極：截面積為一平方公分之 304 不銹鋼圓柱形金屬電極其化學組成如表 1 所示，藉環氧樹脂(CIBA, CY-248 & HY-248, U.S.A)膠鑄於直徑為 3 公分之塑膠基座中心部位，構成罅隙單元(如圖 1 A)，測試電極需磨成理想之平面，俾能獲得一定之罅隙間距。

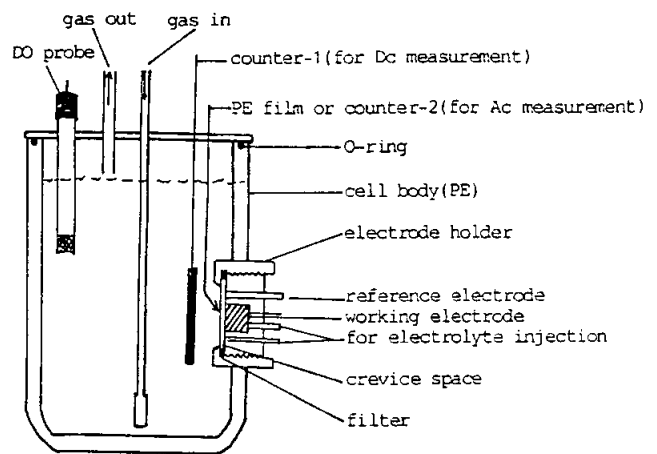
② 參考電極：飽和甘汞電極鹽橋安置於測試電極邊緣緊鄰處，俾減低 IR 降且使測試電極保持與參考電極同處於罅隙薄液內。

③ 輔助電極：為配合電化學 AC 及 DC 極化曲線測試，輔助電極之設計分為兩種：

(a) 進行 AC 阻抗測試時，為達電流、



A



B

圖 1 罅隙腐蝕測試電極及裝置圖

電位成理想分佈，使用石墨薄片電極，直接安裝於罅隙腐蝕液內，故三種電極全在罅隙內組成測試電池。

(b) 進行 DC 動電位極化測試時為避免輔助電極反應干擾，造成罅隙液之改變，使用白金薄片電極，置於母液中。

(2) 電解液

① 母體溶液：

母體溶液盛於聚乙烯圓筒狀測試容器，使用 3.5% 氯化鈉溶液，可調整及測試溶液含氧量、氯離子濃度、pH

值。

②罅隙溶液

罅隙液進出口是在工作電極塑膠基座之背面，俾便調整罅隙液溶氧量與 pH 值，並且依測試之需要，隨時抽取罅隙液進行陽離子、氫離子及溶氧量分析。

(3)裝置組合

①罅隙金屬單元：此單元由三部份組成：

- (a)塑膠基座：塑膠基座上鑄有測試電極、參考電極鹽橋及罅隙液進出口，基座邊緣車出公牙螺紋。
- (b)罅隙面板：為達隔開罅隙液與母液，並能進行光學顯微影像解析測試，使用透明塑膠薄片為罅隙面板。
- (c)擴散薄膜：使用美國 Millipore 公司產製各類薄膜，作為控制溶氧、氫離子、氯離子、陽離子等擴散速率之隔膜。
- (d)塑膠接座：塑膠接座內面車出母牙螺紋，俾能與罅隙面板、擴散薄膜及塑膠基座，藉螺牙成機械密合，組成罅隙金屬單元。並藉扭力扳手施加一定扭力（呎-磅）以控制罅隙間距。

②非罅隙金屬單元：此單元由二部份組成

- (a)測試容器：聚乙烯圓筒狀測試容器，可盛400毫升母體溶液，容器邊緣之中間部位可安裝罅隙金屬單元。
- (b)容器頂部蓋板：此蓋板之主要目的有二，其一是使母液與大氣環境隔離，其二是安裝五個密封式接頭，其功能為(1)做為氮氣進出口調整母液溶氧量(2)插裝溶氧測試探頭(3)插

裝溶液 pH值測試電極(4)插裝白金輔助電極或不銹鋼片作為非罅隙金屬。

(4)恆溫裝置

測試時需先將3.5%氯化鈉溶液恆溫在欲測試之溫度，並調整溶氧量及酸鹼度到預定濃度，俾做為罅隙液及母液，再將整個測試裝置直接置入恆溫控制箱，進行測試範圍為20℃至80℃。

(三)測試儀器設備

- (1)電化學測試使用儀器為美國 EG&PARC 公司 Model 378交流阻抗測試系統。
- (2)直流 E-I 極化曲線測試使用美國 EG&G PARC 公司 Model 342腐蝕測試系統進行(1)線性極化曲線(2)動電位極化曲線(3)循環動電位極化曲線。
- (3)伽凡尼電流測試是以義大利 AMEL 公司 Model 668零電阻安培計進行量測。由伽凡尼電流決定罅隙腐蝕起始時間及生長速率。

以上電化學實驗所有的電位值均以飽和甘汞電極（SCE）為參考電極。

- (4)蝕孔情形及金相研究是以 Nikon(Japan) 光學顯微鏡配合國產 INTEC DO9100 影像解析系統進行研析。

(四)化學分析

- (1)罅隙液溶氧濃度測試所使用儀器為 SUNTEX SD-70 (R.O.C.)
- (2)罅隙液酸鹼度測試所使用儀器為：BECKMAN, Model 3000, (U.S.A.)
- (3)罅隙液陽離子 Fe^{+2} 、 Cr^{+3} 、 Ni^{+2} 離子濃度測試，硫化物分析所使用儀器為：ICP-AES, JARREL ASH 2000 (U.S.A.)

(五)測試材料及電解液調配

本實驗所使用之304不銹鋼其化學成份分析如表 1 所示。

表 1 304不銹鋼化學成份分析表

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
0.05	1.57	0.02	0.01	0.53	18.1	8.12	0.25	bal

- (1)合金成份：決定合金成份與罅隙腐蝕關係。
- (2)薄膜材料：薄膜材料親水性、厚度、毛孔徑、毛孔分佈情形等均影響測試電池之質傳。本實驗使用之薄膜材料為 Mili-pole 公司產製。
- (3)本實驗使用的電解液除特別標示外，均為 3.5% NaCl，其 pH 值則分別以稀鹽酸或氫氧化鉀溶液調整，所使用的藥品均為試藥級，溶氧量則以高純度氮氣驅除氧方式調至所需濃度。

三、結果與討論

1. 罅隙液溶氧消耗速率

罅隙液溶氧量在罅隙腐蝕起始階段初期主要控制溶氧消耗速率因子有三：(1)罅隙間隙寬度及深度，亦即罅隙空間內罅隙溶液體積及其溶氧濃度。由此兩者可計算出罅隙溶液氧量(2)溶氧擴散進入罅隙內部之速率，以決定其補充速率(3)罅隙金屬被動電流，在初期階段，腐蝕電化學反應全在罅隙內進行，罅隙金屬上同時進行氧化及還原反應，氧化電化學反應速率，即為被動電流數值。還原反應為氧氣還原電化學反應，由於氧化反應速率與還原反應速率相等，故罅隙內氧氣消耗速率即為被動電流數值。歐符⁽⁶⁾ (J.W. Oldfield) 等人實驗證實罅隙腐蝕電池罅隙液溶氧消耗殆盡所需時間與被動電流數值成直線正比關係，被動電流為 0.1 微安培/平方公分時，溶氧消耗殆盡所需時間是被動電流為 10 微安培/平方公分時之 100 倍。

本研究所用罅隙腐蝕裝置內含罅隙液 150 微升，溶氧濃度為 8 ppm，其所含溶氧相當之電量為 15 毫庫侖，在不考慮氧氣擴散進入罅隙內情形下，若罅隙金屬被動電流為 10 微安培/平方公分，測試電極表面積為 1 平方公分時，需時 1500 秒鐘使罅隙液內溶氧耗光，但若被動電流為 0.1 微安培/平方公分時，則需 150000 秒鐘。

使用黃金為還原電極，置於罅隙液內恆定在 -850 毫伏 (飽和甘汞電極) 進行還原罅隙液溶氧測試，使用恆定電位庫侖儀 (EG&G PARC model 273, U.S.A.) 記錄還原電量，所得還原電量庫侖數與還原時間曲線，均具三個不同斜率段，第一段表示罅隙液溶氧快速消耗階段，第二段表示罅隙液殘氧量與母液溶氧擴散進入罅隙液氧量兩者共同進行還原階段，第三段罅隙液殘氧全部耗光，完全靠母液溶氧擴散進入罅隙液進行還原階段如圖 2 說明，罅隙液還原溶氧濃度為 8 ppm 時，計算所能提供之還原電量為 15 毫庫侖，而由實驗數據得知第一階段斜率在 14 毫庫侖位置有明顯轉折點，實驗與計算兩者結果非常接近，證明罅隙測試裝置與測試技巧均非常理想。

2. 氯離子效應

活性-被動合金發生罅隙腐蝕其必備條

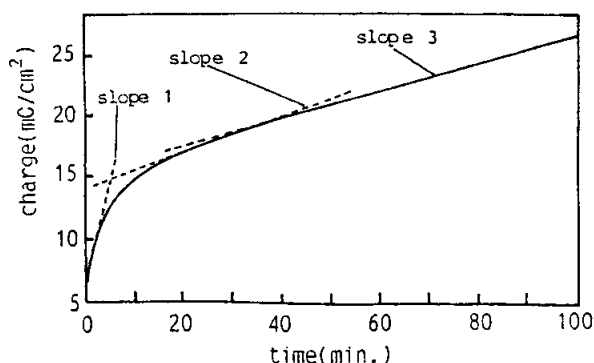


圖 2 罅隙液溶氧還原電量與時間關係圖

件是需在氯離子溶液進行，其原因可從下述觀點來解析：(1)氯離子會與溶氧競爭地吸附在被動膜上，由於減低金屬離子-金屬晶格鍵強度，而降低被動膜之保護特性(2)氯離子會穿透被動膜到達金屬/被動膜界面處，而使被動膜崩破(3)金屬陽離子與氯離子結合形成高阻抗鹽膜，此鹽膜溶解速率即為蝕孔生長速率，由這些觀點得知罅隙腐蝕起始階段被動膜之破壞及腐蝕生長階段，氯離子均擔任重要角色⁽¹²⁾。

圖 3 曲線 1 說明 304 不銹鋼在 pH=10 氫氧化鉀溶液中電位與時間關係顯示金屬表面得穩定被動膜，但將上述被動處理過之 304 不銹鋼電極浸於 pH=2，氯離子濃度為 0.06 M 溶液中被動膜仍能保持完好，如曲線 2 所示，但若置入 pH=2，氯離子濃度為 0.6 M 溶液，則被動膜明顯地在五個小時便被破壞，金屬處於活性腐蝕，電位約為 -500 毫伏，如曲線 3 所示。此實驗結果與瓦遜等人 (M. Watson)⁽¹²⁾ 所定 304 不銹鋼罅隙液臨界 pH 估為 2.05 非常一致。

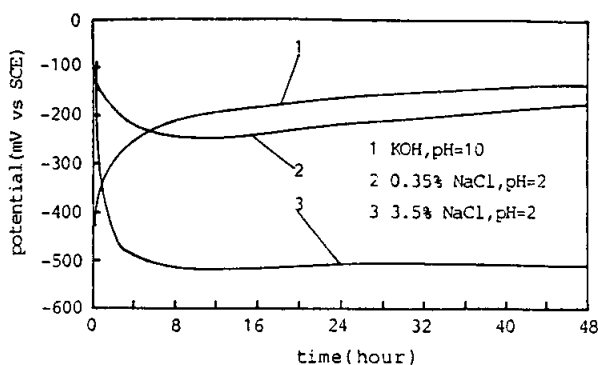


圖 3 氯離子對 304 不銹鋼腐蝕電位之影響

3. pH 值效應

由於罅隙液酸化反應，使 304 不銹鋼隨罅隙腐蝕進行到不同階段，而處於不同之 pH 溶液，故 pH 值是決定被動膜是否崩破

及再生能力之重要關鍵因素⁽¹⁴⁾。將 304 不銹鋼先在 pH=10 氫氧化鉀溶液長成被動膜後，分別浸泡於不同 pH 值之 0.6 M 氯化鈉溶液，以決定被動膜崩破所需之 pH 值，由圖 4 曲線 1 得知溶液 pH 值為 6 時，被動膜相當穩定，溶液 pH 值為 4 時，亦無破壞被動膜之趨勢，如曲線 2 所示，但當溶液 pH 值降為 2 時，被動膜被破壞，如曲線 3 所示。

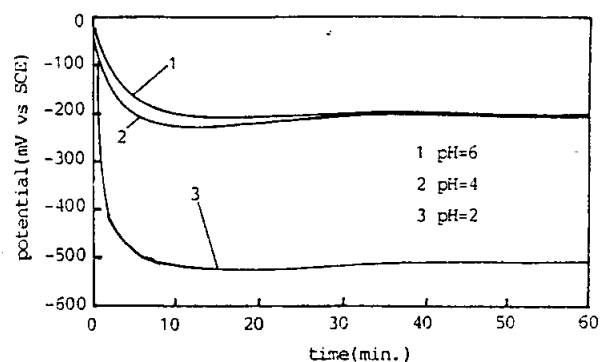


圖 4 罅隙液 pH 值對 304 不銹鋼被動膜腐蝕崩破之影響

4. 被動膜崩破程度 B%

洛德與艾克銳⁽¹⁵⁾ (S.E. Lott and R. C. Alkire) 實驗證明 304 不銹鋼在 0.1 N 氯化鈉溶液中當罅隙腐蝕起始後，被動膜會逐步地被破壞，在此階段內被動膜破壞因子中，最主要之關鍵為合金中鉻進行氧化所得鉻離子，不再形成不平衡氧化物作為被動膜，而是以鉻離子方式溶入罅隙液。鉻離子進行水解反應及酸化罅隙液，會進一步破壞被動膜，亦即罅隙金屬表面自被動狀態轉變為活性狀態過程中，會改變罅隙液內鐵、鎳、鉻三種陽離子濃度比值。

由上述實驗及罅腐蝕機理推斷，從罅隙液鉻含量便可直接推斷罅隙金屬被動膜崩破程度，本研究依此原理衍導下述公式：

$$B\% = \frac{100Q_{Cr,a}}{18.4Q_T} \times 100\%$$

此處 B% 表示罅隙金屬被動膜崩破程度

$Q_{Cr,a}$ 表示罅隙液鉻含量所相當之庫侖數

Q_T 表示測試期間全部罅隙腐蝕電量

現以 304 不銹鋼浸於 pH=6.5 及以氮氣驅溶氧之罅隙液 10 毫升中，並與母體非罅隙金屬偶合，經 50 小時後罅隙液陽離子濃度（如表 2）為例加以說明：

表 2 304 不銹鋼腐蝕所得罅隙液特性與還原電量關係

	Cr	Ni	Fe	pH 值	庫侖值
55 小時	0.1	0.2	0.6	3.11	6.609
7 天	41.3	14.4	143	3.78	—

註：溶液總體積為 10 毫升，濃度為 ppm。

$$Q_{Cr,a} = \frac{0.1 \times 10^{-6} \times 3 \times 10^5 \times 10}{52}$$

$$Q_T = 6.609 \text{ 庫侖}$$

$$B\% = \frac{100 \times 0.1 \times 10^{-6} \times 3 \times 10^5 \times 10}{52 \times 18.4 \times 6.609}$$

$$= 0.47\%$$

上述實驗繼續浸泡 7 天後 Cr^{+3} 與 Fe^{+2} 重量比值為 $41.3 : 143 = 0.28$ 已超過合金成份鉻與鐵 0.26 比值，證明被動膜已完全崩破。

5. 罅隙蝕孔深度與分佈

由於罅隙腐蝕屬局部腐蝕型態，且罅隙金屬面積（陽極）與非罅隙金屬面積（陰極）比值很小，促使罅隙金屬腐蝕電流密度增加，故通常蝕孔深度相當深，造成損害嚴重，一般實驗可藉目視做真實時間觀察罅隙金屬

蝕孔情形，以判斷腐蝕起始所需時間，在實驗後再藉精準度為 ± 0.01 微米之針尖測微器，量測蝕孔深度，或藉電子顯微鏡解析罅隙金屬表面形態（morphology）。安得遜⁽¹⁶⁾（A.B. Anderson）測試 304 不銹鋼在自然海水中浸泡三個月所得罅隙蝕孔最大深度與非罅隙面積／罅隙面積比值之變化關係，幾成直線關係。德勞門斯⁽¹⁷⁾等（D. Tromans et al.）使用電子顯微鏡觀察 AISI 304 不銹鋼在 1 M NaCl 溶液特弗龍／金屬罅隙裝置局部腐蝕形態，腐蝕初期少數微蝕孔沿罅隙金屬表面研磨傷痕成長，此後局部蝕孔密度逐漸增大，會促使研磨傷痕消失，並且罅隙腐蝕所造成之蝕點擴大生長，直到金屬成活性腐蝕，到末期蝕孔聯成蝕孔為止。

本研究使用日本尼康（Nikon, Japan）光學顯微鏡及影像儀分析，擬進行真實時間觀察 304 不銹鋼在罅隙液內蝕孔生長與罅隙電流關係，蝕孔大小及蝕孔面積、深度及分佈情形均可由電腦進行解析及統計，本研究目前所進行之罅隙腐蝕實驗，因測試時間較短，尚未發現試片表面有深蝕孔，蝕孔數目亦僅明顯看到兩點如圖 5 所示，在 400 倍大比例下觀察，得蝕孔直徑為 50 微米。

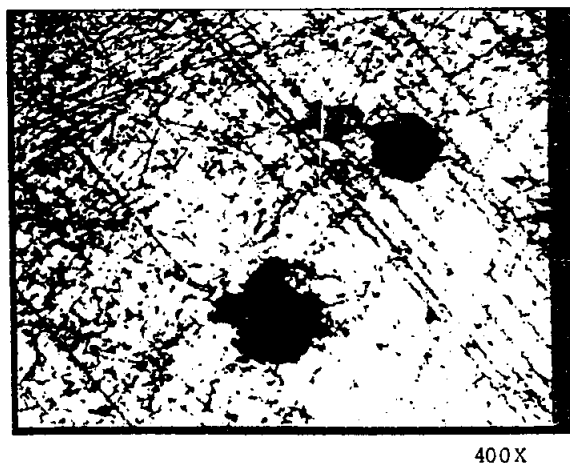


圖 5 304 不銹鋼罅隙蝕孔分佈圖

6. 電化學測試

電化學測試法非常適宜研析活性-被動合金局部腐蝕特性，其中動電位及定電位極化測試均可進行罅隙腐蝕研究，本研究電化學測試重點包括下述五個項目：

(一) 罅隙腐蝕電位

本研究量測304不銹鋼在 pH 值為 6，飽和溶氧量為 8 ppm 之 3.5% 氯化鈉溶液，所得平衡電位為 -160 毫伏（飽和甘汞電位），此為 304 不銹鋼被動電位。本研究進行罅隙腐蝕均將罅隙電位控制在 -160 毫伏電位，俾模擬罅隙金屬與非罅隙金屬偶合狀態下評估罅隙金屬在不同罅隙液環境中是處於被動或活性腐蝕狀態。

圖 6 說明 304 不銹鋼在飽和溶氧 3.5% 氯化鈉溶液中，pH 值對平衡電位之影響，曲線 3 為不銹鋼在 pH 值為 2 溶液，電位向負電位方向移動，金屬表面活性面積增加，直到金屬表面均處於活性狀態為止，曲線 1 為溶液 pH 值為 6 時，其情形剛好相反，電位向正電位方向移動，金屬表面被動面積持續增加，直到金屬表面處於被動狀態，而溶液 pH 值為 4 時，初期氫離子有微助活性面積進行腐蝕，但很快地便產生被動膜，金屬處於不穩定被動狀態，如曲線 2 所示。

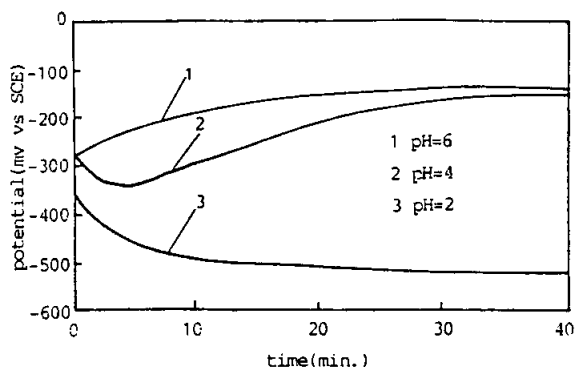


圖 6 304 不銹鋼在不同 pH 值溶液（3.5% NaCl）之電位—時間圖

(二) 罅隙腐蝕電流

罅隙腐蝕起始時間之測試方法可從兩個合理假設來加以設計(1)罅隙腐蝕起始階段完成時，罅隙金屬氧化電流大於 10 微安培/平方公分(2)罅隙腐蝕起始後，罅隙液內缺氧，還原反應幾乎完全在罅隙外部金屬上進行，亦即罅隙金屬為陽極，罅隙外部金屬為陰極。

上述條件完全吻合伽凡尼電池原理，故本研究即依此原理將罅隙裝置浸於母液中，並與大面積被動狀態不銹鋼連成電通路形成伽凡尼電池，罅隙金屬為陽極，母液中不銹鋼為陰極，兩電極端點與零電阻電流儀串聯相接，由伽凡尼電流增為 10 微安培/平方公分所需時間即可明定為罅隙腐蝕起始時間，此方法簡便、可靠。

本研究使用罅隙金屬與非罅隙金屬表面積比值 1:250，罅隙液為 pH=6.5，溶氧量为 6 ppm，3.5% 氯化鈉溶液 150 微升。母體溶液為 pH=6.5 含飽和溶氧之 3.5% 氯化鈉溶液，罅隙金屬與非罅隙金屬偶合後，其伽凡尼電流隨時間變化情形如圖 7 所示。初期被動電流為 1 微安培/平方公分，然後逐漸上昇，約 34 小時罅隙腐蝕電流達 10 微安培/平方公分，故 34 小時即為罅隙腐蝕起始時

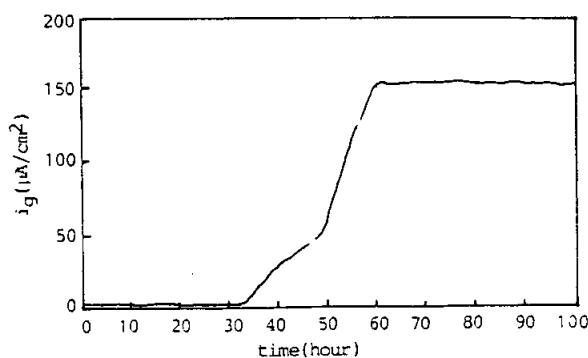


圖 7 304 不銹鋼罅隙電極與非罅隙金屬偶合之罅隙電流—時間關係圖

間，此後罅隙電流持續增加，顯示罅隙腐蝕之成長。

(三)動電位陽極極化曲線

測試動電位陽極極化曲線對罅隙腐蝕機理研究有很大之助益，可同時研析腐蝕電位、活性-被動變化、被動膜崩破電位、被動膜再生電位及決定臨界罅隙腐蝕溶液等重要參數。

304不銹鋼在 $\text{pH}=10$ 鹼性溶液中動電位極化曲線如圖8所示，明顯地當電極電位高於-100毫伏飽和甘汞電極時，金屬便處於被動狀態，且維持被動狀態之電位範圍，由-100至700毫伏，並且當電位自1,000毫伏逆向掃描時，極化曲線後滯作用 (hysteresis) 非常小，被動再生電位 E_p 值約為720毫伏，由於此穩定性，本研究觀察被動膜崩破現象研究時，均以 $\text{pH}=10$ 氫氧化鉀溶液為被動膜生長條件。

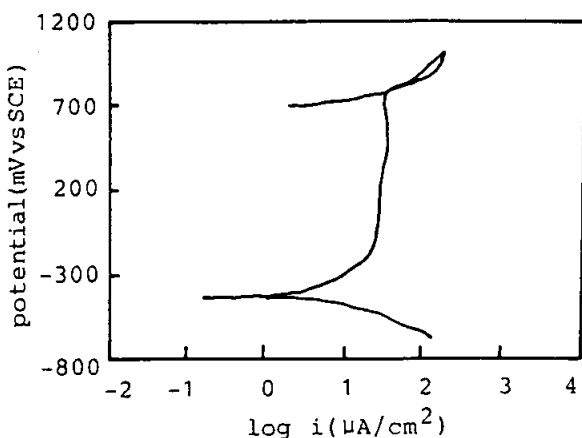


圖8 304不銹鋼在 KOH 溶液 ($\text{pH}=10$) 之動電位掃描極化曲線圖

圖9曲線1說明304不銹鋼在 $\text{pH}=5.5$ ，溶氧量為6.5 ppm之3.5%氯化鈉罅隙液內動電位陽極極化曲線，零電流電位 (rest potential) 約為-210毫伏，陽極極化曲線

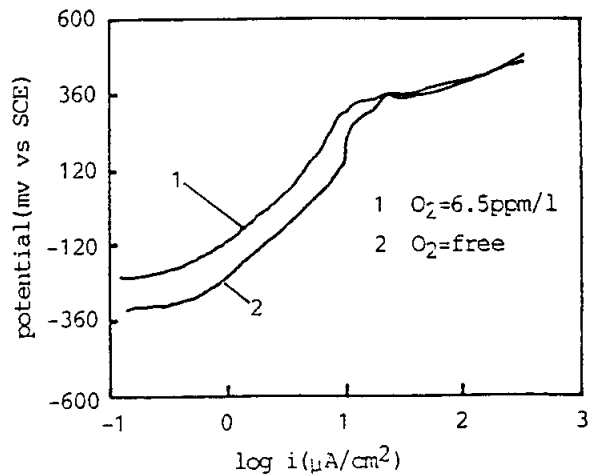


圖9 罅隙液容氧量對 304 不銹鋼動電位極化曲線圖之影響圖

$E-\log I$ 具一定斜率，電流與電位無鉛直部份，故金屬呈不穩定之被動狀態，被動電流隨電位增加而增加，趨向於破壞被動膜，到電位為280毫伏時，電流密度超過10微安培/平方公分，被動膜破裂，電流急速增加。

假若測試所用罅隙液仍保持為 $\text{pH}=5.5$ 之3.5%氯化鈉溶液，但罅隙液含氧量則使用氮氣完全將溶氧驅除，並且母液溶氧量仍為6.5 ppm時，進行動電位掃描所得陽極極化曲線，雖圖形仍相當相似，但零電流電位已下移為-340毫伏，曲線亦向活性電位平移，電極電位在120毫伏時，罅隙腐蝕電流便到達10微安培/平方公分，如曲線2所示，此一結果證明在罅隙液缺氧情形下，罅隙腐蝕更易發生。

(四)罅隙金屬被動再生保護電位， E_p

保護電位原始定義是藉循環動電位陽極極化曲線來觀察不銹鋼在氯離子溶液中阻止活性蝕孔生長並再生被動狀態之電位⁽¹⁸⁾。

本研究使用傳統電位掃描法進行304不銹鋼在 $\text{pH}=5.5$ ，3.5%氯化鈉罅隙液，且溶氧藉氮氣驅除條件下，所得陽極極化曲線

呈明顯滯後作用，逆向曲線與正向曲線交點於 $E_p = -100$ 毫伏，亦即當罅隙金屬電位超過 -100 毫伏時，罅隙腐蝕便會成長（圖10）。

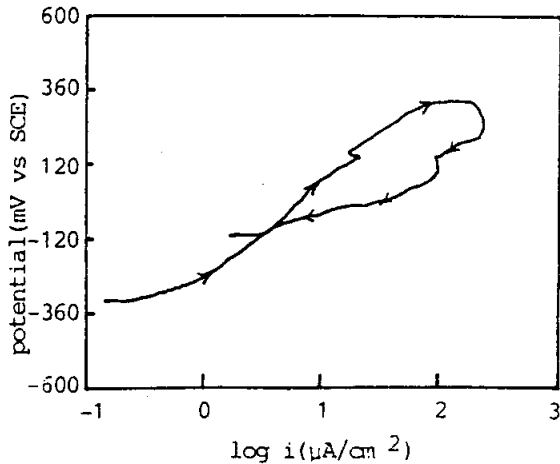


圖10 304不銹鋼電極在不含氧罅隙液之循環動電位陽極極化曲線

(五)交流阻抗測試

使用電化學交流阻抗光譜法（EIS）為檢測不銹鋼表面被動膜、罅隙腐蝕極化電阻及罅隙腐蝕因子擴散進入罅隙液之阻抗理想之方法。

圖11說明304不銹鋼在 $pH=2$ 溶液中之 Nyquist 圖形，其腐蝕極化電阻約為 $650 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，表示金屬表面處於活性腐蝕，而304不銹鋼在 $pH=10$ 之氫氧化鉀溶液中呈被動狀態，Nyquist 圖成線性。若將不銹鋼先在 $pH=10$ 溶液中長成被動膜再浸入 $pH=2$ ，3.5%氯化鈉罅隙液中，其 Nyquist 圖形，先成半圓表示被動膜已局部被破壞，但半圓在低頻部份具尾狀直線，表示在此頻率範圍 Warburg 阻抗居重要影響地位，亦即腐蝕因子擴散速率是決定罅隙腐蝕速率之因子（圖12）。

為能進一步研析罅隙腐蝕生長情形，本

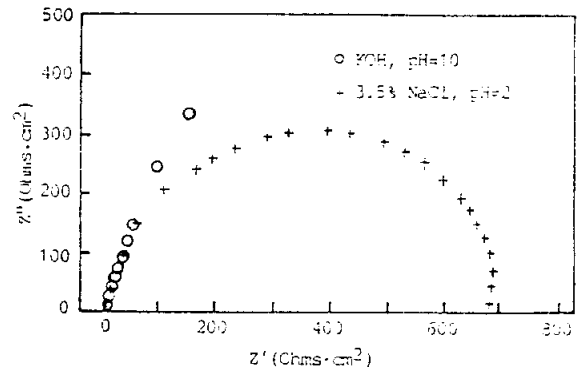


圖11 304不銹鋼在3.5%NaCl、 $pH=2$ 溶液之 Nyquist 圖

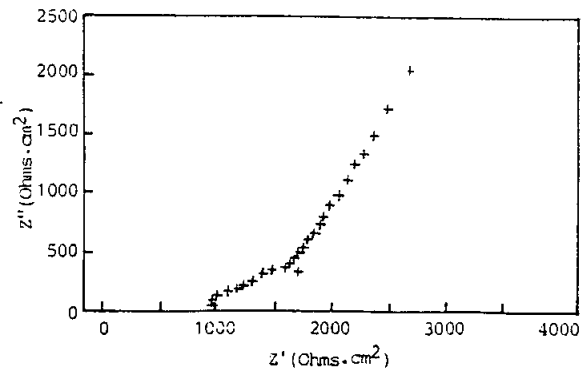


圖12 304不銹鋼電極在罅隙液（3.5% NaCl、 $pH=2$ ）之 Nyquist 圖

研究將罅隙金屬及非罅隙金屬均先在 $pH=10$ 溶液中長成被動膜，然後將非罅隙金屬暴露在含飽和氧之母體氯化鈉溶液中，而罅隙金屬則置入含6.5 ppm 溶氧，3.5%氯化鈉中性罅隙液內，兩者使用零電阻電流儀接成通路，使罅隙金屬進行腐蝕並使用交流阻抗在不同時間追蹤及解析罅隙腐蝕，由實際數據圖13說明經24小時作用時間，被動狀態尚無顯著變化，但隨時間增加，Nyquist 圖形逐漸成半圓，經280小時，阻抗已降為 $9 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，被動膜已明顯崩破。

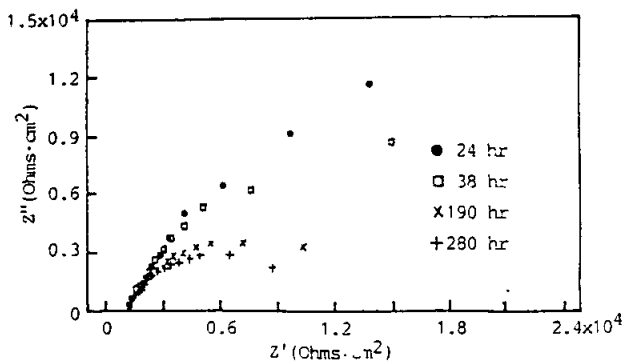


圖13 304不銹鋼罅隙電極與非罅隙金屬偶合後在不同的時間所得之 Nyquist 圖

五、結 語

- (1)不銹鋼及鎳基合金在海域環境具相當理想之腐蝕抗性，廣用做為海水管線、冷凝設備、螺栓及一般需耐溫、耐蝕器材，然此等合金易發生局部性罅隙腐蝕，產生嚴重損害為近年世界各國腐蝕之重點研發工作。
- (2)罅隙腐蝕研究因受到腐蝕液體積非常小，罅隙間距甚薄在1到10微米間，使電化學測試受到很大的限制，不易執行，一般均在母體溶液中進行模擬測試，即使文獻中所設計之模擬罅隙腐蝕測試裝置，亦不易充份控制及測試腐蝕影響因子，故罅隙腐蝕反應機理及防蝕研究尚處於待突破之瓶頸階段。
- (3)本研究開發設計罅隙腐蝕測試裝置，配合電化學測試技巧，將可直接測試及控制腐蝕因子滲透率，俾能精確分析罅隙液陽離子濃度、酸鹼度變化，並可利用光學與影像分析真實時間蝕孔成長、深度及分佈情形。本文主要目的在簡介罅隙腐蝕裝置，並利用此一裝置進行一系列研究，初期結果證實此一測試裝置非

常適用進行罅隙腐蝕機理研究，俾能對有效控制罅隙腐蝕起始及生長速率有所貢獻。

- (4)罅隙液原溶氧量及氧氣滲透進入罅隙部位之速率為控制罅隙腐蝕及成長之主要關鍵因素，本研究所設計之罅隙液溶氧消耗率及氧氣滲透速率測試方法對罅隙腐蝕研究有很大助益。

六、誌 謝

本文作者特別感謝王明仁先生、魏明國先生、孫玉釵小姐等在實驗方面之協助及葉芬華小姐之協助打字工作。

參考文獻

- (1)F. L. LaQue, Marine Corrosion-Causes and Prevention, John Wiley & Sons, New York (1975), p.164.
- (2)J. Kruger (Editor), Localized Corrosion, NACE, Houston (1974).
- (3)F. W. Fink and W. K. Boyd, The Corrosion of Metals in Marine Environments, Bayer & Co., Inc. Columbus, Ohio (1970), p.23-24.
- (4)H. H. Unlig (Editor), Corrosion Handbook, Wiley, New York (1948), p. 413-416.
- (5)I. L. Rosenfeld, I. K. Marshakov, Corrosion, 20(4), 1964, 115t.
- (6)J. W. Oldfield, W. H. Sutton, Br. Corros. J., 13, 1978, p.13.
- (7)J. W. Oldfield, W. H. Sutton, Br. Corros. J., 13, 1978, p.104.
- (8)R. M. Kain, T. S. Lee and J. W. Oldfield, Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering (Edited by R. Baboian) Houston, 1986, p.261.
- (9)J. Oldfield, International Materials Reviews, 32(3), 1987, p.153.
- (10)F. Mansfeld (Editor), Corrosion Mech-

- anisms, Marcel Dekker, Inc., New York (1997), p.285-328.
- (11) C. C. Hsien, J. C. Chang and C. C. Liu, The 180th Meeting of the Electrochemical Soc., Phoenix, Arizona, Oct. 1991, p.13-18.
- (12) J. W. Oldfield and B. Todd, Trans. Inst. Mar. Eng.(C), conf. 1984, p.139.
- (13) M. Watson and J. Postlethwaite, Corrosion, 46(7), 1990, p.522.
- (14) N. Azzerri, et al., Corrosion Science, 22, 1982, p.675.
- (15) S. E. Lott and R. C. Alkire, Corrosion Science, 28(5), 1988, p.479.
- (16) D. B. Anderson, ASTM STP-576 (1976), p.231-242.
- (17) D. Tromans and L. Frederick, Corrosion, 39(8), 1983, p.305.
- (18) B. E. Wilde, Corrosion. 28, 1972, p. 283-291.
- (編者註：作者表示將陸續刊出以本設計裝置進行研究獲致之數據和結果)