

腐蝕概論

楊聰仁* 編譯

一、腐蝕的定義

腐蝕 (Corrosion) 是金屬與周圍環境 (Environment) 起化學性 (Chemical) 或電化學性反應 (Electrochemical reaction) 而被破壞性的侵蝕。由於物理原因所造成之損壞，不稱為腐蝕，而被敘述為磨耗 (Wear) 或擦傷 (Shalling)。在有些實例中，化學性侵蝕伴隨了物理性的損壞，例如腐蝕—沖蝕 (Corrosion-Erosion)，腐蝕—磨耗 (Corrosion-Wear)，或磨蝕 (Fretting-Corrosion) 等名詞所描述之現象。非金屬材料不包括在上述定義中，塑膠可能會膨脹 (Swelling) 或碎裂 (Crack)，木材可能會裂開或腐爛，花崗石可能會被沖蝕，但目前腐蝕這名詞僅限用於化學的侵蝕金屬。

生銹 (Rusting) 僅用來敘述鐵或鐵合金之金屬，並且其腐蝕生成物大部份是水合氧化鐵 (Hydrous ferric oxides) 所組成。因此非鐵金屬會腐蝕，但不稱為生銹。

二、腐蝕科學

因為腐蝕反應包括化學變化，所以欲瞭解腐蝕反應，必須先熟悉化學原理。因為腐蝕步驟大半是電化學反應，故瞭解電化學原理也非常重要，再者，因為金屬之成份和結構，時常決定腐蝕之行爲，所以亦需熟悉物

理冶金學之基本概念，因此化學和冶金學是研究腐蝕之基本學科。

腐蝕科學家 (Corrosion scientist) 是藉腐蝕機構 (Corrosion mechanisms) 之研究以徹底瞭解造成腐蝕之原因，以獲得有效防止或減少損害的方法；腐蝕工程師 (Corrosion engineer) 是運用累積之科學知識，藉實用和經濟方法以減少腐蝕之損害。例如腐蝕工程師大規模運用陰極防蝕法 (Cathodic protection) 以阻止埋設管路之腐蝕，或者他們實驗和發展一種新而較佳的油漆，或使用適當的腐蝕抑制劑 (Corrosion inhibitor)。腐蝕科學家，發展較好的陰極防蝕規範，指出何種化學性化合物之分子結構，其腐蝕抑制效果最理想，另外，合成耐蝕合金，推薦合金之熱處理方式及成份應如何組合，以改進其耐蝕性。科學家和工程師在診斷腐蝕損害和進行適當補救方法等觀點上，兩者是相輔相成的。

三、腐蝕研究之重要性

腐蝕研究之重要性可以從三方面來說，第一方面是經濟，包括可以減少管路、水槽、機器、船、橋樑、海洋建造物等金屬部份因腐蝕所造成之物質損耗；第二方面是增進機器運轉時之安全，因為腐蝕可能會導致悲慘之災害，例如壓力容器、鍋爐、裝放射

*逢甲大學材料科學系

性物質之容器，渦輪葉片和轉軸、橋纜索、飛機組件、汽車操縱機械；第三方面是保存(Conservation)，主要在於運用金屬資源——世界上些資源是有限的，它們之消耗應包含金屬生產和製造金屬構造物時，所伴隨之能量和水源消耗，所以致力於金屬製程、金屬利用設計及腐蝕物質之重建與再利用等方面的努力和改善，對整個社會資源保存是有很大的貢獻。

根據美國一項調查指出，因腐蝕所造成經濟上的損失可高達 GNP 的 4.2%，以我國為例，民國 77 年的 GNP 是 34240 億元新台幣，如果將腐蝕損失用在交通建設上，我們又可興建一條高速公路了。

通常腐蝕研究之原始動機是由於經濟因素。經濟損失可區分成(1)直接損失，(2)間接損失。直接損失意指修換腐蝕建造物和機械或它們組件所需費用，例如以防銹為主要目的時，重新油漆建造物所需費用，以及陰極保護管路所需之資金和保養費用均包含在直接損失內，直接損失亦應包含使用耐蝕金屬和合金而不用碳鋼所需之額外費用，碳鋼雖具有適當之機械性質，但抗腐蝕性不夠；也應包含碳鋼上鍍鋅或鍍鎳，水中添加腐蝕抑制劑等。

間接損失則難以估計，甚至大於直接損失的費用。間接損失之例子如下：

1. 停工：

換修原油精煉廠之腐蝕管路為直接損失，但由於換修管路而停工所造成的損失是遠大於直接損失。

2. 產品損失：

油、煤氣或水會自腐蝕之管路系統漏失直到修補完成，抗凍劑會自腐蝕之汽車冷卻器漏失，或煤氣自腐蝕管路漏入建築物地下室而引起爆炸。

3. 產品之污染：

由於銅管或黃銅裝置之輕微腐蝕所溶入少量銅，會損害整批之肥皂，銅鹽加速肥皂之敗壞和縮短使用前之貯藏時間。

4. 效率之損失：

現象之發生是因為腐蝕生成物之積聚減低熱交換，或是因為生銹阻塞了管路，須增加唧筒能力。更進一步例子為汽車內燃機活塞環與汽缸壁被燃燒氣體和冷凝物連續腐蝕，由於腐蝕造成失去臨界空間(Critical dimension)所引起之額外汽油和機油消耗量通常大於磨耗所造成之額外消耗量。

5. 過度設計：

這因素常見於反應容器、鍋爐、冷凝管、油井吸吹桿、埋設管路、水槽和海洋構造物等設計，因為無法確知腐蝕速率或腐蝕方法，裝置設計通常採用厚度數倍於正常操作壓力或外加壓力所需之厚度，以保證合理之壽命，若通曉腐蝕知識，則裝置壽命之估計會更加可靠。

本省地處亞熱帶，大氣潮濕，含鹽量高，因此對金屬材料深具腐蝕性，加以以強勁的東北季風，連最好的耐候鋼在海邊使用，亦須上漆為佳。本省又處西太平洋地震環帶上，因此建築物、橋樑、鐵公路等公共設施均受威脅，安全堪虞，由於特殊的地緣，我們的腐蝕問題也較歐美國家為嚴重。由此觀之，腐蝕的確影響我們的國民生計至鉅。傳統對付材料腐蝕的辦法，不外乎壞了就算，舊的不去新的不來，這類心態當然已不合時宜。理由簡單，因為我們的自然資源非取之不盡，用之不竭；加以以工資隨生活品質的提升也水漲船高，都反映了材料的成本。根據另一項統計顯示，因腐蝕造成經濟上的損失，其中約有 20% 可以經由防蝕技術的運用而減免下來，以我國為例，就

值 280 億新台幣，其餘的部份就有待日後防蝕技術的開發了。

四、腐蝕的分類

腐蝕的分類方法有許多種，其中一種為低溫腐蝕和高溫腐蝕，另外一種分類為直接結合 (Direct combination) 腐蝕及電化學腐蝕；然而最常以環境分類為 (1) 濕蝕 (Wet corrosion) 和 (2) 乾濕 (Dry corrosion)。

濕蝕發生於有液體存在的情形，通常為水溶液，最常見的例子為碳鋼在水中腐蝕；乾蝕存在於缺乏液相或是在露點 (Dew point) 以上的環境，蒸氣或氣體通常為乾蝕的腐蝕環境，乾蝕最常在與高溫環境有關的情形下發生，高溫氣體腐蝕和熔融鹽腐蝕是常見的例子。

存在少量的濕氣經常完全改變腐蝕現象，例如乾燥的氯氣比較不會對碳鋼產生腐蝕，但若有濕氣存在，則氯溶在水裏，大部份的金屬和合金都會產生嚴重的腐蝕，唯一例外的是鈦 (Titanium) — 在乾燥氯氣的腐蝕較在濕的氣體中嚴重。

五、腐蝕原理

影響腐蝕阻抗的因素相當多，研究必須具有許多領域的相關知識，如圖 1-1 所示：

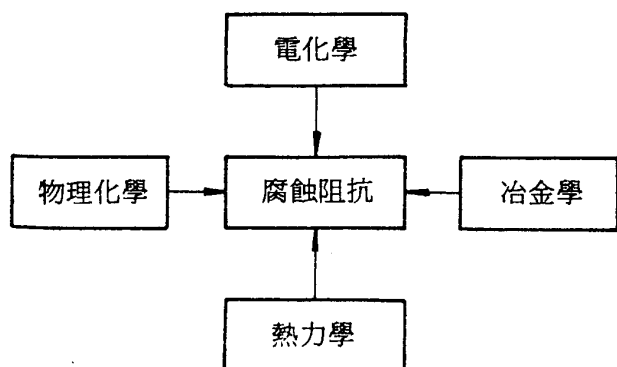


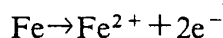
圖 1-1 影響金屬腐蝕阻抗的因子

而熱力學及電化學為瞭解及控制腐蝕最重要的部份。

熱力學的研究和計算可以指示反應發生的可能性。在許多腐蝕的情況，藉着熱力學的計算可以決定理論上腐蝕是否發生，但它卻無法告知腐蝕速率，所以必需藉由電化學去求出腐蝕速率。

5.1 腐蝕速率表示法

金屬腐蝕的速率，若是以均勻腐蝕 (Uniform corrosion) 為例，則對一個金屬溶解反應 (以鐵為例) 之速率方程式可依下列步驟導出：



$$\frac{-d[\text{Fe}]}{dt} = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{e}^-]}{dt}$$

[Fe] 的濃度以反應之有效表面位置 (Availability of surface site) 來表示。

$$\frac{d[\text{Fe}]}{dt} = \frac{dw}{ASdt} \text{ (mole/sec} \cdot \text{m}^2\text{)}$$

$$\frac{-d[\text{e}^-]}{dt} = i \text{ (coul./sec} \cdot \text{m}^2\text{)}$$

A：克分子量，kg/mole

W：重量，kg

S：表面積，m²

t：時間，sec

所以腐蝕速率可以用重量損失速率及電流密度 (A/m²) 來表示，它們關係如下：

$$\frac{dw}{Sdt} = \frac{iA}{nF}$$

n：在平衡反應中釋放或結合的淨電子數

F：Farady's constant, 96500 coul./mole

常用的腐蝕速率表示如下：

1. 重量損失 (Weight loss)

$$R = k \frac{\Delta W}{st} \text{ (kg/sec} \cdot \text{m}^2\text{)}$$

R：腐蝕速率

k：常數

Δw ：重量損失 (kg, g, mg)

s：表面積 (m^2 , dm^2)

t：曝露時間 (sec; hr; day)

例： $mdd = mg/dm^2 \cdot day$

2. 穿透率

$$R = \frac{\Delta w}{\rho_{st}} \text{ (m/sec)}$$

ρ ：金屬密度， kg/m^3

例： $mpy = \text{mils/year}$

$$mpy = \frac{534 \Delta w'}{s' t' \rho'}$$

$\Delta w'$ ：重量損失 (mg)

s' ：表面積 (in^2)

t' ：曝露時間 (hr)

ρ' ：金屬密度 (g/cm^3)

3. 腐蝕電流密度 (Corrosion current density, $\mu A/cm^2$)

利用電化學極化方法，求得在總氧化速率等於總還原速率的電位，稱為腐蝕電位。在腐蝕電位淨電流為零，此時的總氧化速率等於總還原速率，又稱腐蝕電流密度。重量損失與腐蝕電流密度換算如下：

$$\frac{k_1}{st} = \frac{i_{corr} M}{nF}$$

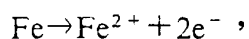
k_1 ：常 數 (0.0864)

M：分子數 (g/mole)

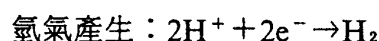
5.2 腐蝕發生的條件

因為腐蝕是電化學反應，所以腐蝕反應可以看成是一個電池反應，稱為腐蝕電池 (Corrosion cell)。要使腐蝕電池發生須具備下列條件（以鐵為例）：

1. 陽極：發生氧化反應

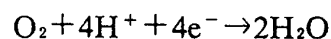


2. 陰極：發生還原反應

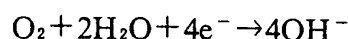


氧氣還原：

①在酸性溶液



②在鹼性或中性溶液



3. 電解質

4. 陽極和陰極連接而成的環路

5. 氧

如果只有上述四個條件，腐蝕反應將會很緩慢進行， O_2 的加入有加速腐蝕的作用， O_2 可移去陰極的 H^+ 及生成較多的 OH^- ；另一作用為從陽極移去較多的電子而加速腐蝕，這個步驟稱為去極化 (Depolarization)。

當環境存在着較多的腐蝕媒體時，腐蝕反應更趨於複雜。

六、影響腐蝕的因素

6.1 與環境有關的因素

1. 溫度：

大部份化學反應速率隨溫度上升而呈指數變化增加，圖 1-2 為兩種形式的金屬腐蝕速率與溫度的關係。

2. pH 值：圖 1-3。

3. 腐蝕因子的濃度：

圖 1-4 為腐蝕因子濃度與腐蝕速率的關係。

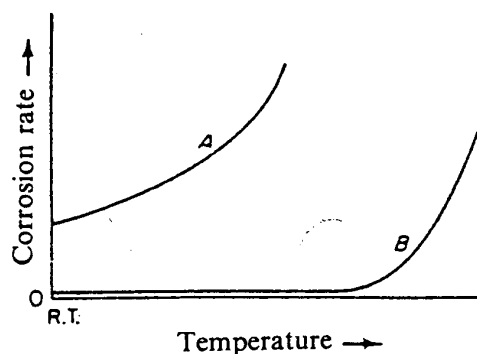
4. 接近金屬處的溶氧量：圖 1-5。

5. 接近金屬表面的溶液流速：圖 1-6。

6. 伽凡尼偶合效應：

由圖 1-7 可了解兩種異金屬的伽凡尼偶合效應。

7. 金屬表面是否生成有保護的沈積物或吸附物。



Examples

Curve A: 18 Cr-8Ni in H_2SO_4 Ni in HCl Fe in HF Curve B: 18Cr-8Ni in HNO_3 Monel in HF Ni in NaOH

圖 1-2 溫度對腐蝕速率的效應

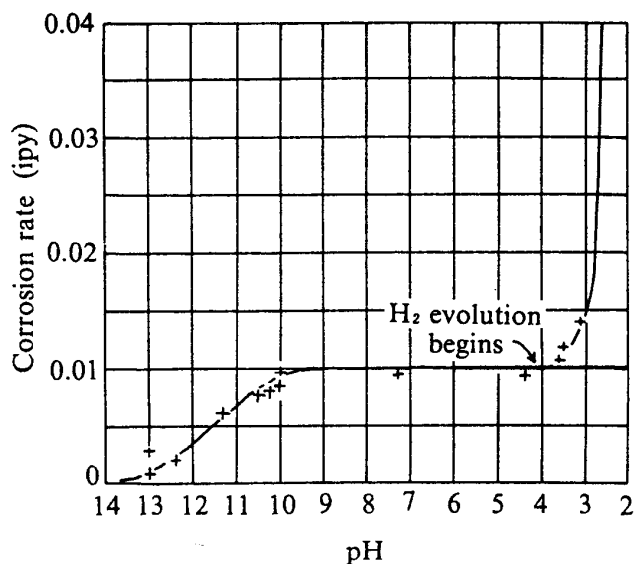
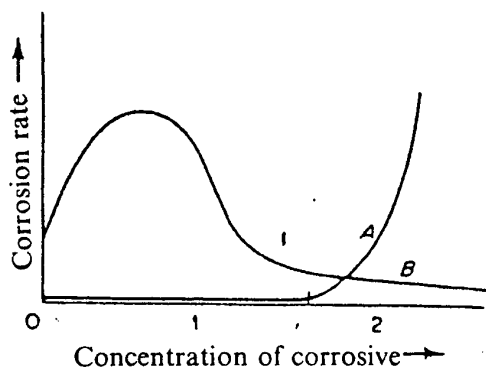


圖 1-3 PH 值對鐵在室溫通空氣之軟水中腐蝕的影響



Examples

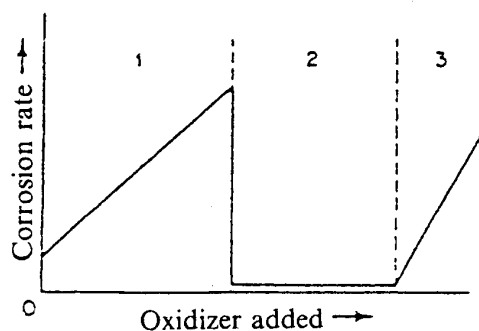
Curve A:

1: Ni in NaOH 18Cr-8Ni in HNO_3 Hastelloy B in HCl Ti in HCl 1-2: Monel in HCl Pb in H_2SO_4

Curve B:

Al in acetic acid and HNO_3 18Cr-8Ni in H_2SO_4 Fe in H_2SO_4

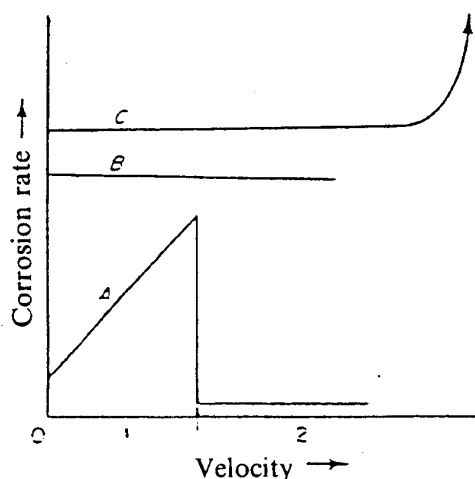
圖 1-4 腐蝕因子濃度對腐蝕速率的效應



Examples

1: Monel in $\text{HCl} + \text{O}_2$ Cu in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ Fe in $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 1-2: 18Cr-8Ni in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{+3}$ Ti in $\text{HCl} + \text{Cu}^{+2}$ 2: 18Cr-8Ni in HNO_3 Hastelloy C in FeCl_3 2-3: 18Cr-8Ni in $\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 1-2-3: 18Cr-8Ni in concentrated $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ mixtures of elevated temperatures

圖 1-5 氧化劑對腐蝕速率的效應



Examples

Curve A:

1: Fe in $H_2O + O_2$

Cu in $H_2O + O_2$

1-2: 18Cr-8Ni in $H_2SO_4 + Fe^{+3}$

Ti in $HCl + Cu^{+2}$

Curve B: Fe in dilute HCl

18Cr-8Ni in H_2SO_4

Curve C: Pb in dilute H_2SO_4

Fe in concentrated H_2SO_4

圖 1-6 流速對氧化速率的效應

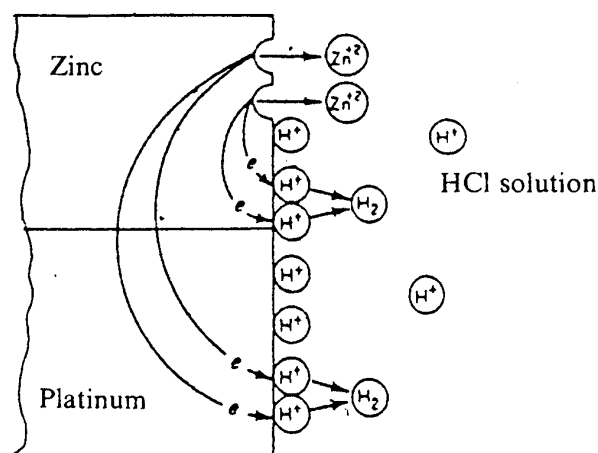


圖 1-7 鋅和白金偶合產生之電化學反應

疲勞 (Corrosion fatigue)。

4. 金屬表面化學和物理的均質性 (Homogeneity)。

5. 金屬在腐蝕溶液的電極電位 (Electrode potential)。如表 1-1 所示。

表 1-1 Standard EMF Series of Metals

	Metal-metal ion equilibrium (unit activity)	Electrode potential vs. normal hydrogen electrode at 25° C, volts
↑ Noble or Cathodic	Au-Au ⁺²	+1.598
	Pt-Pt ⁺²	+1.2
	Pd-Pd ⁺²	+0.987
	Ag-Ag ⁺²	+0.799
	Hg-Hg ₂ ⁺²	+0.788
	Cu-Cu ⁺²	+0.337
	H ₂ -H ⁺	0.000
	Pb-Pb ⁺²	-0.126
	Sn-Sn ⁺²	-0.136
	Ni-Ni ⁺²	-0.250
↓ Active or Anodic	Co-Co ⁺²	-0.277
	Cd-Cd ⁺²	-0.403
	Fe-Fe ⁺²	-0.440
	Cr-Cr ⁺²	-0.744
	Zn-Zn ⁺²	-0.763
	Al-Al ⁺³	-1.662
	Mg-Mg ⁺²	-2.363
	Na-Na ⁺	-2.714
	K-K ⁺	-2.925

七、腐蝕的八大形態

依金屬曝露於腐蝕環境中所呈現的形式，區分為八大類：

1. 均勻腐蝕 (Uniform Corrosion)

均勻腐蝕是腐蝕中最常見的形式，其特

6.2 與金屬本身有關的因素

1. 由冶金的因素所引起。
2. 不同的金屬，因接觸面間引起的腐蝕。
3. 有無循環性應力 (Cyclic stress) 或腐蝕

性是化學或電化學反應，在整個曝露表面或一相當大的面積，以均勻速率進行，金屬愈來愈薄，最後全部毀損。舉一個例子，碳鋼在空氣中或在許多水溶液中之腐蝕。一指定物質在某環境系統之使用壽命，可利用由工程曝露測定法，或實驗室中適當測定法，所得數據外插獲得。阻止或減少均勻腐蝕可藉①適當的物質，包括塗料 (Paint)，②抑制劑，③陰極防蝕法。

其它形式腐蝕，性質上較奇特且不易預估準確，它們也有成局部性侵蝕，腐蝕僅限於特別區域或部份之表面。

2. 伽凡尼 (Galvanic) 或雙金屬腐蝕

當兩電化學活性不同之金屬連成電通路，並曝露於電解液中，通常（但不是絕對的）較活性 (Active) 的物質之腐蝕速率會大大的增加，遠超過其單獨（未偶合）時之腐蝕速率，較貴重 (Noble) 物質腐蝕速率會減少，產生電流和腐蝕之驅動力 (Driving force) 是兩金屬間之電位差。圖 1-8 為錫和鋅分別被覆於鐵上，產生伽凡尼腐蝕之情形。

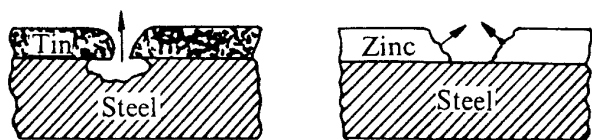
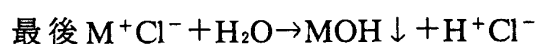
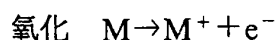


圖 1-8 在鍍錫和鋅之鋼片在穿孔處產生伽凡尼腐蝕（箭頭指出受腐蝕侵蝕處）

3. 間隙腐蝕 (Crevice Corrosion)

這可能是組成的金屬由於幾何不連續 (Geometrical discontinuities) 或不溶性物質沈積在表面，使得各處之環境化學物種濃度不同。當表面不同位置之環境化學物種具有不同濃度時，可能會優先溶解，這種情形最顯着的例子是氧化物種濃度不同，在這種情

形下，氧化物種缺乏處會發生加速溶解，這表示優先溶解將發生在機械凹穴或沈澱物底部，這些氧化物種包括氧氣、氯氣、鉻酸根、鐵離子和過氧化氫，這些濃度差異電池與通常腐蝕相較，可供給相當快速之優先貫穿。圖 1-9 和圖 1-10 為間隙腐蝕的情形，反應機構如下：



因為 H^+ 出現，所以 pH 下降，可能降低至 2 左右。金屬或合金藉氧化物膜或被動膜以達抗腐蝕性時，最易發生這種形式腐蝕，這類膜會被高濃度氯或氫離子所破壞而加速溶解，18-8 不銹鋼在熱鹽水中之腐蝕便是其中常見的例子之一。

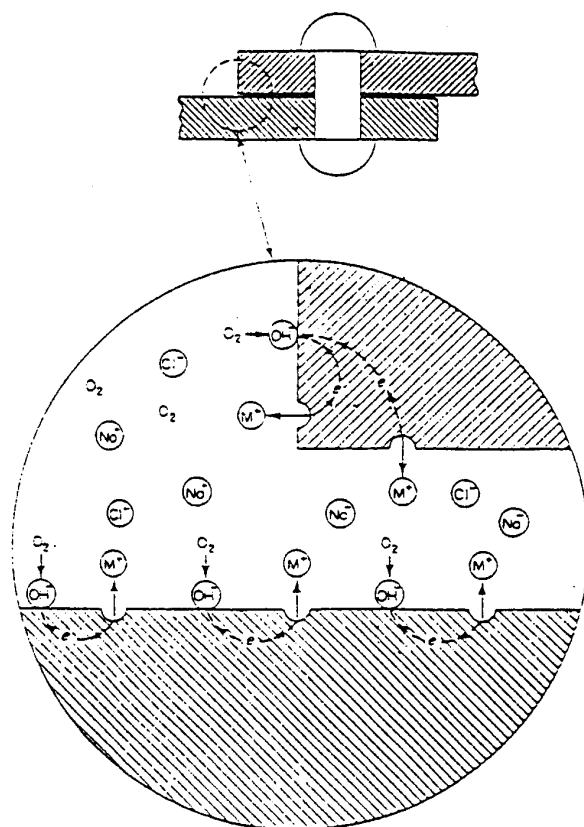


圖 1-9 間隙腐蝕之初期

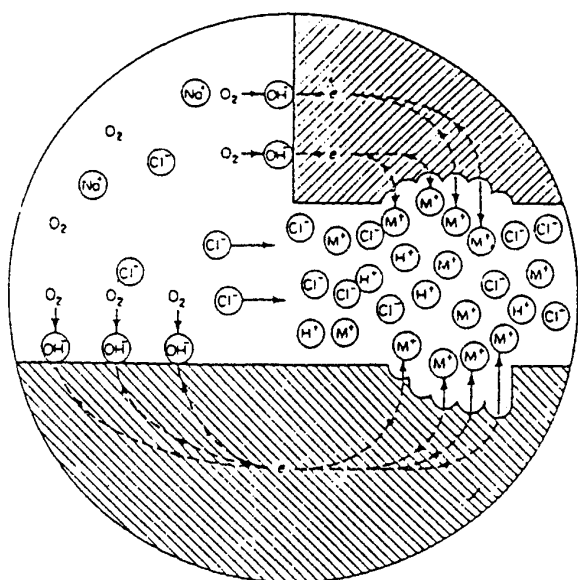


圖 1-10 間隙腐蝕發生後之狀況

4. 孔蝕 (Pitting)

許多金屬—環境系統，腐蝕進行之形式稱為孔蝕。此種腐蝕反應是局部的，結果在金屬上造成孔洞 (Holes)。洞之直徑可能小，也可能大，介於 0.001 到 0.1 吋之間，但通常都相當小。凹陷有時是獨立，也可能相互間非常接近，使金屬看起來成粗糙表面。侵蝕深度與直徑比值 L/D 趨近為 1 或更大些。孔蝕是最具破壞性，也是最難以預測的腐蝕形式，通常一個金屬裝置，雖然腐蝕所造成之重量減少百分比很小，但因為有一處貫穿孔，便整個失去效用了。通常孔蝕不易觀察，因為它們直徑很小，有時會被腐蝕生成物所覆蓋。

孔蝕之特性是由事實上得知的，僅做單一重量減輕測定是不足夠的，因為雖然全重量減輕很小，但金屬可能局部被完全貫穿。孔蝕常發生在能形成被動態之金屬，如不銹鋼、鋁金屬、鈦合金等，曝露在一可破壞被動態之環境。最為熟悉之孔蝕劑為氯離子。

通常孔蝕之生長是沿重力方向，多數孔

蝕之發生和成長以水平面開始向下進行，孔蝕需要一段起始期，祇要一發生便會加速進行。孔蝕之自行加速進行 (Autocatalytic nature of pitting)：孔蝕是陽極反應的獨特形式，它是自身催化步驟，也就是在凹陷內，腐蝕步驟產生了刺激，並獲得持續活性所需的條件。圖 1-11 說明這情形，金屬 M 是在通空氣之氯化鈉溶液中被凹陷腐蝕，在凹陷內發生快速地溶解，而氧氣在鄰近表面發生還原作用。這步驟是自行刺激和自行持續，在凹陷內快速水解，會在這面積上產生額外之正電荷，因此造成氯離子移入凹陷內以保持電中性，產生 MCl 水解而得高濃度氯離子，氯離子和氫離子二者皆可加速大多數金屬和合金之溶解，整個步驟隨時間而加速進行。因為氧氣在濃溶液中溶解度趨為零，故在凹陷內無氧氣還原作用，陰極氧氣還原是在凹陷鄰近處發生，而抑制該處之腐蝕，因此孔蝕可陰極保護鄰近之金屬表面不發生腐蝕。

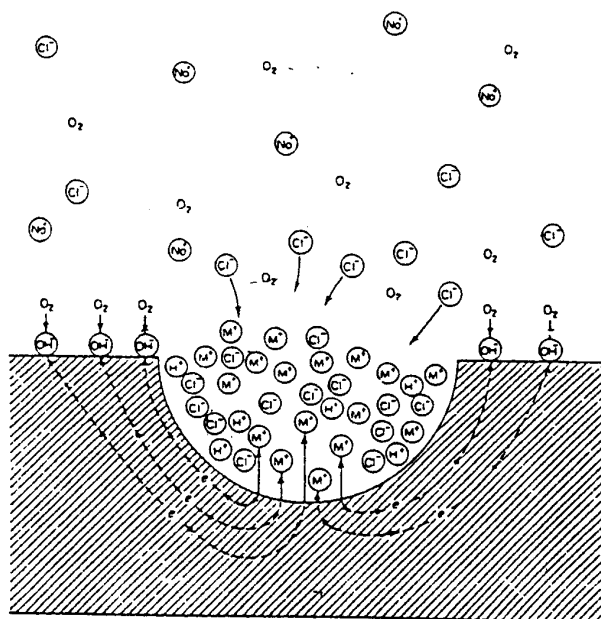


圖 1-11 在蝕孔產生自發腐蝕之狀況

5. 晶間腐蝕 (Intergranular Corrosion)

晶間腐蝕由於晶粒界限處有不純物而發生，或在晶粒界限面積處增加或減少合金之一種成分元素所發生的。幾乎廣為人知的晶間腐蝕理論，是基於晶間界限中缺乏鉻，添加鉻於普通鋼是要其在許多環境中參與抗腐蝕作用，通常不銹鋼需鉻量應大於 10%，含鉻量愈低抗蝕性愈差。當這些鋼加熱到 950°F 至 1400°F 溫度範圍時，若含碳量大於 0.02% 或更高時，不溶性碳化物 (Cr_{23}C_6) 自固體中析出。由於鉻自固體溶液中被移走，使得金屬晶粒界鄰近面積含鉻量降低，而不足以抵抗腐蝕環境而被腐蝕。如圖 1-12 所示，因 304 不銹鋼含碳量為 0.06 到 0.08% 會產生碳化鉻析出；而易發生晶間腐蝕。一般降低晶間腐蝕的方法為①加入安定劑，例如鈦，因為鈦容易與碳結合。②降低含碳量至 0.03% 以下。③注意銲接技巧（即控制溫度變化）。

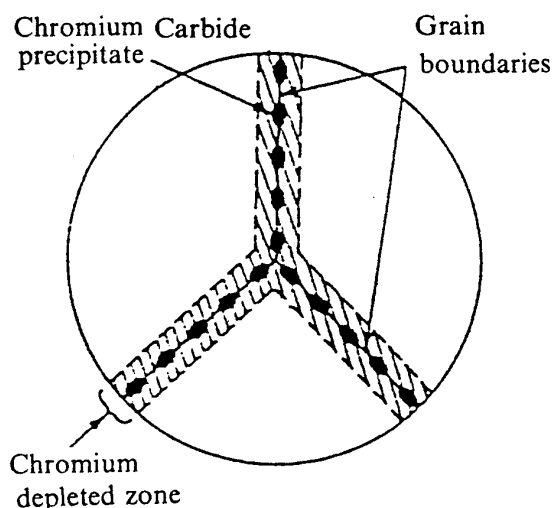


圖 1-12 敏化 304 不銹鋼之晶粒界之示意圖

6. 剝離 (Selective Leaching)

剝離是腐蝕過程自一固體合金中移去其

組成份之一元素。某一些合金，其合金組成元素之活潑性有甚大之差異。黃銅 (Cu-Zn) 是一很好的例子，在某種環境下，較活性元素（鋅）將優先溶解，留下較貴重元素（銅），消耗較活性成份，此作用可向內部侵蝕相當深的距離，因而造成機械性質之衰退。

7. 沖蝕腐蝕 (Erosion Corrosion)

金屬通常由於生成被動膜而具有抗蝕性。若腐蝕流體和金屬表面有相對速度的作用，即流體移動快速造成連續式的機械磨損，因此將保護膜層破壞，因此在這種情形下的腐蝕，要比靜止環境下的腐蝕速率快了許多。圖 1-13 為一冷凝管壁磨損腐蝕的情形。

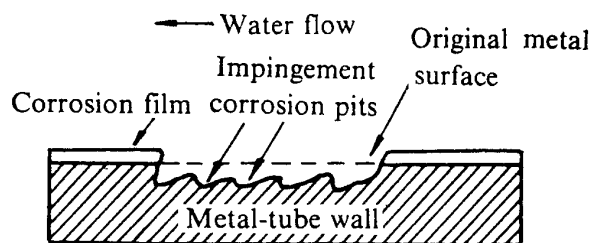


圖 1-13 冷凝管壁之磨損腐蝕

8. 應力腐蝕 (Stress Corrosion)

應力腐蝕是指腐蝕破裂的發生須同時存在張性應力和腐蝕媒質。某種金屬一環境系統中，環境本身侵蝕性非常小，除非有外加應力，否則不會有顯着的腐蝕，有外加應力時，一狹窄破裂延續進行直至貫穿金屬。最常發生這樣情況是環境本身不具強腐蝕性，而合金本身很容易成被動狀態，應力腐蝕破裂在晶粒界，或晶粒本身均可進行。