

酸性溶液中氟化物對鈦之腐蝕效應

邱善得 洪輝能 洪瑛瑛

The Effect of Fluoride on the Corrosion of Titanium in Acidic Solution

San-Der Chyou, Hui-Neng Hong and Ying-Ying Hong

ABSTRACT

Due to the excellent corrosion resistance in high chloride environment, recently titanium was considered as a candidate material for flue gas desulfurization (FGD) system. Although titanium was highly chemically resistant, it was reported that titanium oxide was still attacked by concentrated sulfuric acid, notably by fluoric acid. Therefore this study was aimed to explore the effect of fluoride on the corrosion of titanium in simulated FGD acidic chloride solution.

Corrosion tests employed the electrochemical methods including cyclic polarization and open circuit potential measurement. Electrochemical measurements were performed under controlling the solution temperature. The critical corrosion concentrations of fluoride at various temperatures were also determined. Using the X-ray Photoelectron Spectrum (XPS), the corrosion products were identified as $TiO^{+2} \bullet H_2O$, TiO_2 , and $TiO \bullet SO_4$ (or $Ti(SO_4)_2$). A corrosion mechanism was proposed according to this analysis.

Key words:corrosion, titanium, fluoride, flue gas desulfurization (FGD), cyclic polarization, X-ray Photoelectron Spectrum (XPS)

一、前言

近年來台灣的火力電廠為減少硫氧化物的排放，開始在既有電廠加裝煙氣除硫(FGD): Flue Gas Desulfurization裝置⁽¹⁾。但FGD設備成本昂貴，以興達電廠1、2號機為例，即高達40餘億元台幣。由於濕式吸收法的FGD裝置吸收效率較好，所以興達電廠參考各國經驗，也採用濕式FGD設備。但濕式法有其缺點，因其含高濃度 Cl^- ， F^- 離子的強酸洗滌液具有強烈腐蝕性，

使得FGD系統的構造材料受到腐蝕的嚴酷威脅。由於要防止腐蝕，設計時即採用昂貴的耐蝕材料，此乃造成FGD系統造價昂貴的主因。依據過去10年來美歐等國的FGD材料使用經驗，使用合金者比使用有機內襯材料者稍多，而合金中又以使用鎳基合金的比例較大⁽²⁾。鈦合金因為對含 Cl^- 離子的侵蝕具有優異的抗蝕性能，因此順理成章也被一些電廠採用⁽³⁾。鈦合金的使用經驗顯示，有成有敗，其成敗的關鍵在於其洗滌液中含氟量對鈦有非常顯著的影響。

危害鈦合金的最大因素是氟離子，但是足以造成危害的臨界濃度是多少呢？操作溫度是否有影響？假設這兩個問題能夠明確回答，並確知F⁻離子如何侵蝕鈦金屬的反應機構，那麼事前決定鈦合金是否適用在某一特定電廠的FGD系統便非難事。因為吾人只要調查系統所含F⁻離子之多寡，即可推斷鈦合金是否適用於該系統。假設真的是這樣，那麼鈦合金因其產生之鈍態保護膜，優於鎳基合金者，故鈦合金即可能躍居最佳之FGD合金。

綜合上述，吾人乃令鈦金屬在含F⁻及Cl⁻之酸性溶液中進行各種電化學試驗，探討F⁻破壞鈦氧化膜的機構，研究時測量其自然腐蝕電位、循環極化曲線，並用X-光光電光譜(XPS)法分析其表面腐蝕生成物，藉以推斷其腐蝕機構。期能對鈦合金在電廠FGD合金的應用評估上，提出具體的評估準據。

二、實驗方法

2.1 試樣製備

本研究採用純度為99.9wt % 的商用純鈦為試驗材料，試片先車製成直徑為1.6cm的圓形薄片，再用# 160, # 320, # 600號砂紙依序研磨後，以丙酮、及去離子水依序洗淨後烘乾立即浸入溶液試驗。

2.2 自然腐蝕電位測量。

試驗溶液以去離子純水配製，各試液均先用試藥級硫酸調整其pH至2，再視需要加入NaF，使溶液之F⁻濃度達200至1000ppm間各需要濃度。試驗溫度以恆溫水槽控制於40、60或80°C。參考電極使用飽和甘汞電極。各試驗除測量其自然腐蝕電位外，並記錄電位隨時間變化之曲線，同時觀察試片試驗後之腐蝕情形。

2.3 循環極化試驗

試驗溶液亦以去離子純水配製，經硫酸調整至pH2後，加入0.1wt % Fe₂(SO₄)₃作為氧化劑，並加入3000ppm Cl⁻離子，然後視需要加入不同重量NaF配成各種F⁻離子濃度的溶液。試液亦用恆溫槽控制溫度於40°C下進行試驗。

循環極化試驗，以鈦試片作為工作電極，以碳棒作為輔助電極，並以飽和甘汞電極為參考電極。極化時以動態掃瞄方式控制工作電極電位，掃描範圍自-1.0V至1.2V，再由1.2V回掃至電流驟減時停止。掃瞄速率為1.0mV/sec。

2.4 XPS分析

腐蝕試驗後之試片，採用VGSCIENTIFIC公司出品之MICROLABMK III SAM/ESCA系統進行X-光光電光譜分析。一般吸附碳的C1s能譜位於284.6eV，本實驗所測得C1s能譜的偏移可作為電荷校正的依據。鈦的幾個可能化合物的結合能很相近，故測得能譜未作曲線配適(curvefitting)。氧的1s能譜則利用曲線配適，配合參考文獻，解析其可能的組成化合物。

三、實驗結果與討論

3.1 自然腐蝕電位

圖1顯示純鈦在四種不同條件下測得之自然腐蝕電位隨時間變化的情形。本試驗使用之溶液先用硫酸將去離子水調整至pH2，並在試驗A、B、C中各加入1000ppm氟離子，在試驗D中加入200ppm氟離子。試驗A、B、C分別在80、60、及40°C下進行，試驗D則於60°C下進行。試驗D所使用溶液因只含200ppm氟離子，故在試驗期間，自然腐蝕電位均保持在-300mV以上。但試驗A、B及C之情況與試驗D之結果迥異，由於溶液加入1000ppm的氟離子，各自然腐蝕電位在10

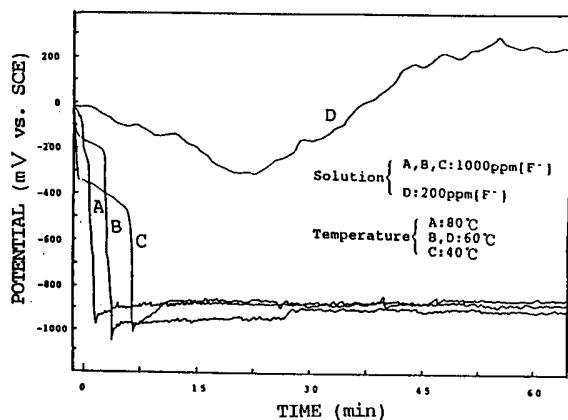


Fig. 1 Open circuit potentials as a function of immersion time for titanium in acidic solutions (pH 2, being adjusted with H_2SO_4) containing various levels of F^- ions at 40, 60 and 80°C.

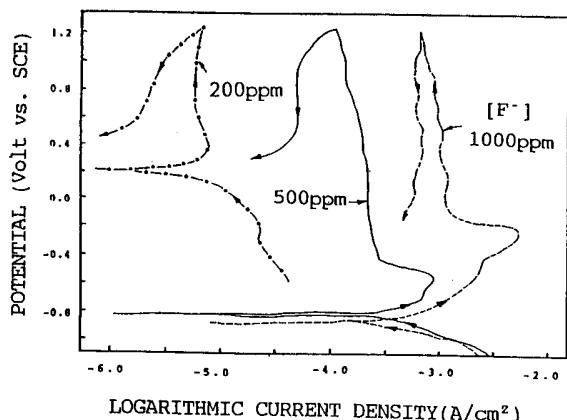


Fig. 2 Cyclic polarization curves for titanium in acidic solutions (pH 2, being adjusted with H_2SO_4), containing various levels of F^- ions, measuring at 40°C.

分鐘後均降至 -880mV 以下，而且比較 A、B、C 三曲線發現，升高試驗溫度有加速電位下降之趨勢。

本實驗結果顯示在 pH 2 之水溶液中，加入 200 ppm 氟離子，純鈦之表面氧化膜仍然處於穩定狀態，故腐蝕電位可保持在 -300mV 以上。但

若在 pH 2 水溶液中，加入 1000 ppm 氟離子，則氟離子可能破壞鈦表面之氧化膜，使得自然腐蝕電位迅速降至 -880mV 以下非常活潑之電位。而且隨著試驗溫度之升高，可加速其破壞氧化膜，使得電位下降得更快。浸漬時間超過 15 分鐘以後，各試驗測得腐蝕電位逐漸達到個別的穩定電位，各曲線趨於小幅振盪之水平線。各穩定電位均落在 $-900 \pm 20\text{mV}$ 間。進一步的試驗發現， 40°C 下 F^- 濃度若大於 240 ppm，自然腐蝕電位迅速下降達約 600 mV，此濃度即是在該溫度下純鈦產生純態 / 活態轉移的臨界濃度。同理亦可求得其它溫度下之臨界 F^- 濃度。

3.2 氟離子濃度及溫度之腐蝕效應

為了探討氟離子濃度及溫度對純鈦腐蝕之影響，本研究在含不同濃度氟離子之酸性溶液中，進行了一系列的循環極化試驗。試驗溶液使用去離子水，以硫酸調整至 pH 2，加入 0.1 wt % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作為氧化劑，再加入 300 ppm Cl^- ，最後視需要再添加適量的氟離子，配成不同氟離子濃度之試液。為瞭解溫度對腐蝕之效應，各極化試驗均在控制試驗溫度下進行。

圖 2 顯示三條典型的循環極化曲線，此等曲線均在 40°C 試驗溫度下測得。圖中顯示當氟離子濃度由 200 ppm 增加至 500 ppm 及 1000 ppm 時，自然腐蝕電位顯著降低，同時陽極電流密度也明顯地變大。進一步的試驗發現，在 40°C 下，240 ppm 為一臨界氟離子濃度，超過此濃度，自然腐蝕電位驟降，同時陽極電流密度驟增。若取出經極化試驗的純鈦觀察發現，高於臨界 F^- 濃度的試片表面變黑，試片已受到均勻腐蝕。另一方面，低於臨界濃度的試片表面則仍然保持其原來金屬光澤，顯示鈦在空氣中自然生成的氧化膜仍然具有保護功能。

由圖 2 之試驗結果，吾人發現，如果改變試驗溫度，對一系列含不同氟離子濃度溶液，進行

純鈦之極化試驗，由自然腐蝕電位及陽極電流之驟變，求得一系列之臨界氟離子濃度，即可當作溫度－氟離子濃度圖中之均勻腐蝕區與鈍態區之邊界線。圖 3 即是純鈦之溫度－氟離子濃度圖，圖中左下區表示鈍態區，右上區表示均勻腐蝕區，兩區域的邊界線則代表在特定溫度下，純鈦尚能保持鈍態保護狀態，試液中所允許存在之最高氟離子濃度。

3.3 XPS分析結果

由上述自然腐蝕電位及循環極化試驗結果，吾人獲知，在酸性溶液中，當氟離子濃度超過一臨界濃度時，純鈦之氧化膜即失去保護作用，從而發生均勻腐蝕現象。為探討氟離子如何使氧化膜喪失保護作用，遂進行以下腐蝕試驗，試驗後配合XPS分析決定其腐蝕生成物，並據以推想其腐蝕機構。

分析前之腐蝕處理

為了作XPS分析，乃對鈍鈦進行以下四種腐蝕試驗，試驗條件如下：(A)室溫條件下，在添加2000ppm氟離子之綠色溶液($11.5\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.2\% \text{HCl} + 1\% \text{FeCl}_3 + 1\% \text{CuCl}_2$)中浸漬24小時，(B)室溫條件下，在不含氟離子綠色溶液中浸漬24小時，(C)熱沸騰條件下，在添加2000ppm氟離子之綠色溶液中浸漬30分鐘，(D)室溫條件下，在添加2000ppm氟離子之綠色溶液中極化，極化條件為：純鈦電極電位自 -1000mV 掃瞄至 $+1200\text{mV}$ ，掃瞄速率為 1mV/sec 。

廣範圍XPS能譜

圖 4 至圖 7 及表 1 表示純鈦經過四種不同腐蝕試驗後，隨即進行XPS分析所獲重要結果。圖 4 為鈦經過試驗(C)侵蝕作用後，表面測得之XPS能譜圖，圖中顯示試驗後，XPS能譜出現含量較多之氧、硫、鈦、及外來的吸附碳的譜峰，另外

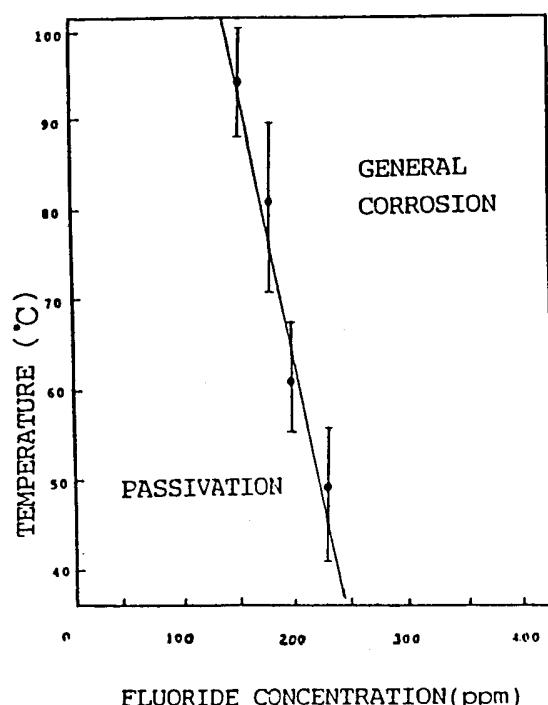


Fig. 3 The effect of fluoride concentration and temperature on the passive/active transition behavior.

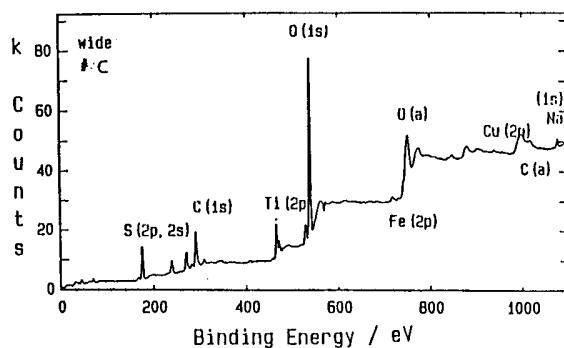


Fig. 4 XPS spectrum of titanium after immersing in boiling green solution containing 2000 ppm fluoride ions for 30 minutes (test C).

亦出現含量較少之鐵、銅及鈉的譜峰。鐵、銅及鈉的出現，推測可能是因為試驗(C)經沸騰腐蝕試驗時，溶液濃縮而促進這三種陽離子在純鈦表面析出。由於試驗(A)、(B)和(D)均在未濃縮條

Table 1 The related chemical species determined by their XPS binding energies of 2p3/2, 2p1/2 of Ti and S, and 1s of O for titanium after different corrosion treatments (unit:eV).

Samples	Ti 2p3/2 2p2/1	S 2p3/2 2p1/2		O 1s	
Test A	459.4 465.5 Ti(SO ₄) ₂ , Ti(OH) ₂ ⁺²	169.1 169.9 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄	—	532.1 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄ (91%)*	533.6 Ti(OH) ₂ ⁺² , TiO ⁺² • H ₂ O (9%)*
Test B	459.5 465.5 TiO ₂ , Ti(SO ₄) ₂ , Ti(OH) ₂ ⁺²	169.0 170.2 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄	530.5 (6%)*	532.0 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄ (82%)*	533.5 Ti(OH) ₂ ⁺² , TiO ⁺² • H ₂ O (11%)
Test C	459.4 465.4 Ti(SO ₄) ₂	168.9 170.1 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄	—	532.1 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄ (100%)	—
Test D	458.8 464.5 TiO ₂ , Ti(SO ₄) ₂ , Ti(OH) ₂ ⁺²	169.1 170.2 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄	530.4 (45%)*	532.1 Ti(SO ₄) ₂ or TiO • SO ₄ (35%)*	533.9 Ti(OH) ₂ ⁺² , TiO ⁺² • H ₂ O (20%)

A,B,C : immersion tests, D: dynamic polarization test

A : Green Solution**, + 2000ppm F⁻, room temperature, 24 hoursB : Green Solution**, free from F⁻, room temperature, 24 hoursC : Green Solution**, + 2000ppm F⁻, boiling, 30 minutesD : Green Solution**, + 2000ppm F⁻, being dynamically polarized from -1.0V to +1.2V vs. SCE at a rate of 1 mV/sec, room temperature

* : Integrated area ratio

** : Green solution: 11.5% H₂SO₄+1.2% HCl+1.0% FeCl₃+1.0% CuCl₂

Peak	Centre (eV)	FWHM (eV)	Hght %	G/L	Area %
01	532.0	1.96	96	41	82
02	530.5	2.00	7	28	6
03	533.5	2.07	13	31	11

100% Height (Counts): 59593

100% Area (keV/sec): 237.80

Reduced Chi Squared: 2.92

Peak	Centre (eV)	FWHM (eV)	Hght %	G/L	Area %
01	530.4	1.61	100	55	45
02	532.1	1.55	82	0	35
03	533.3	1.59	42	76	19

100% Height (Counts): 16460

100% Area (keV/sec): 104.60

Reduced Chi Squared: 3.81

件下進行，試驗後測得之XPS能譜即未發現鐵、銅及鈉，是以這種推論甚為合理。

硫能譜

能譜中出現硫的譜峰應是來自試液中之硫酸分子中所含之硫。為探討此硫是以何種形態附著於鈦表面，乃逐一詳細檢視經四種試驗後，於鈦表面測得硫之2p3/2及2p1/2 XPS能譜，並將其整

理於表 1 中。表中四組數據顯示硫的2p3/2及2p1/2能譜分別為169.0±0.2eV及170.1±0.2eV。對照Perkin-Elmer公司所提供之標準能譜⁽⁴⁾，可以確定硫是以硫酸根的形式於鈦表面析出。雖然硫酸根可於鈦表面析出，但試液中同為陰離子之F⁻及Cl⁻離子均未在XPS分析中出現，這可能是此二離子與鈦所形成的化合物很容易水解所致。

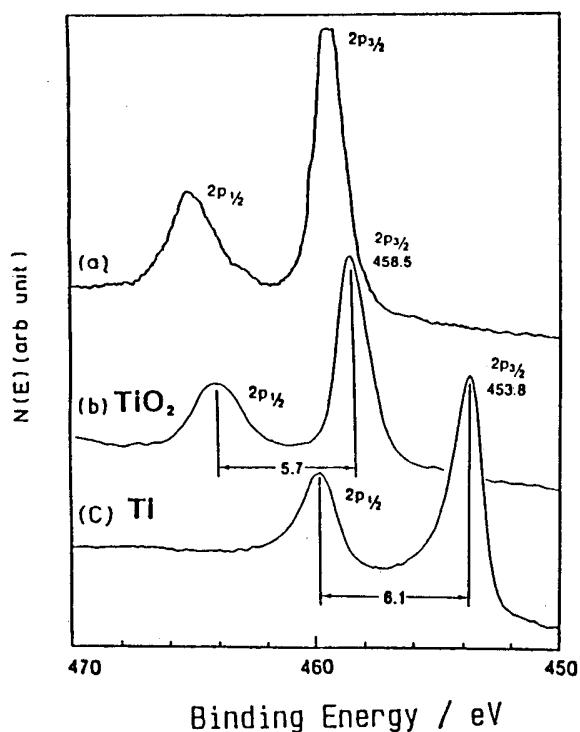
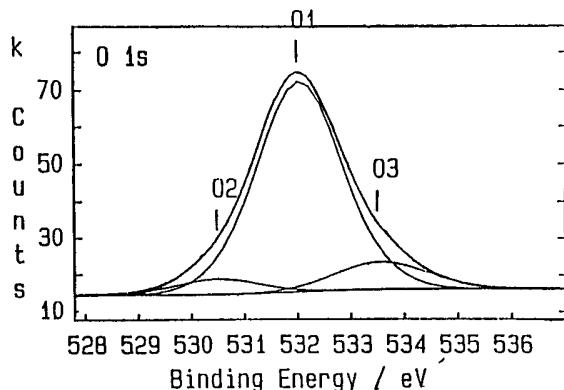


Fig. 5 XPS spectra of Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2} for (a) titanium specimen after immersing in green solution containing 2000 ppm F⁻, at room temperature, for 24 hours (test A) (b) TiO₂ standard (c) Ti standard.



100% Height (Counts) : 59593
100% Area (keV/sec) : 237.80
Reduced Chi Squared : 2.92

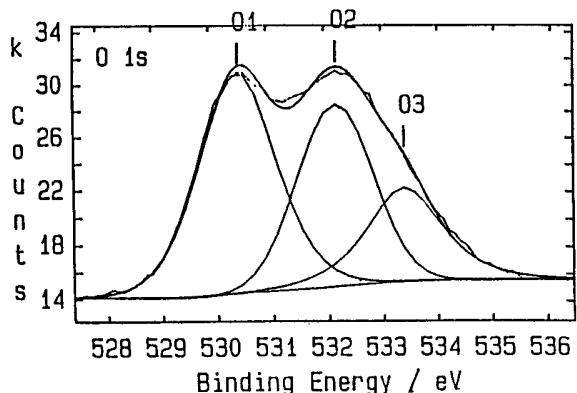
Fig. 6 O 1s spectrum of titanium after immersing in boiling green solution free from fluoride ions for 30 minutes (test B)

鈦能譜

圖 5 中之(a)能譜為鈦經過試驗(A)腐蝕作用後，表面測得之Ti2p_{3/2}及2p_{1/2}能譜圖。為了比較方便，圖中(b)及(c)亦分別列入TiO₂及Ti標準試片之能譜圖。圖中顯示純鈦的2p_{3/2}結合能為453.8 eV，而TiO₂之2p_{3/2}結合能為458.5 eV，TiO₂中之Ti的氧化數為+4價，與元素鈦比較，其產生之化學結合能偏移了4.7 eV。經過試驗(A)作用的Ti其2p_{3/2}結合能為459.5 eV。而經過其它各種腐蝕試驗作用後，測得鈦之2p_{3/2}及2p_{1/2}結合能均列於表 1 中。由於各試驗與元素鈦比較的化學結合能偏移為5.8±0.2 eV，據此數據並參考相關文獻⁽⁵⁾推測，經過以上四種腐蝕試驗後，鈦的表面生成物的氧化狀態可能由+4價之化合物所組成。

以熱力學推測可能之腐蝕生成物

Silverman⁽⁶⁾曾計算25°C下，水溶液中之各種與氧化數為+4的鈦形成的可能氫氧化物的莫耳生成自由能(J/mole)，由其計算結果獲知五種最有可能生成的化合物為固體的Ti(OH)₄、可溶的Ti(OH)₄、Ti(OH)₃⁺、TiO₂、和Ti(OH)₂²⁺，這5種化合物均有很低的莫耳生成自由能，其值依序為 -1.26×10^6 、 -1.24×10^6 、 -1.02×10^6 、 -8.89×10^5 、和 -7.91×10^5 。參考電位-pH圖(Poubaix圖)⁽⁷⁾，知此五種化合物中，僅Ti(OH)₂²⁺可能在本研究所使用之酸性溶液中安定存在。其實此氫氧化鈦離子可看成是TiO⁺²•H₂O之水合的氧化鈦離子。由前面硫的能譜分析，已證實SO₄²⁻之存在，因此推測氧化數為+4的鈦會與SO₄²⁻形成TiO⁺²•SO₄或Ti(SO₄)₂。這兩種化合物可以看作



Peak	Centre (eV)	FWHM (eV)	Hght %	G/L %	Area %
01	530.4	1.61	100	55	45
02	532.1	1.55	82	0	35
03	533.3	1.59	42	76	19

100% Height (Counts) : 16460
 100% Area (kceV/sec) : 104.60
 Reduced Chi Squared : 3.81

Fig. 7 O 1s spectrum of titanium after being dynamically polarized in green solution containing 2000ppm F⁻, at room temperature (test D).

是SO₄²⁻離子取代TiO₂中的一個或兩個氧原子所形成的。詳細的化合物鑑定，在本文下一段中將配合氧的能譜分析再予確認。

氧化能譜

鈦試片經過各種腐蝕試驗後，自其表面測得之氧的XPS能譜，經過曲線配適，可以推測各種鈦氧化合物的種類，另由曲線配適所得各成分曲線之積分面積比，亦可供估計其相對含量比例。表 1 已列入O的1s能譜經過曲線配適後，所推測出來的可能鈦氧化物及其相對含量比。圖 6 和圖 7 即是經過試驗(B)及試驗(C)之腐蝕作用後，測得之氧的1s能譜作過曲線配適後的結果。由曲線配適所得三個組成波的波峰中心值為530.4±0.

1eV、532.4±0.1eV、及533.7±0.2eV，經查照標準能譜⁽⁴⁾及文獻資料^(5,8,9)，此三個結合能值應分別屬於TiO₂之鈦氧鍵，硫酸根離子中的硫氧鍵，以及複合水分子中的氫氧鍵。綜合前面Ti 2p3/2、2p1/2之能譜分析、及熱力學推測結果，吾人可以確定與此三結合能相關連的三類化合物分別為TiO₂、TiO • SO₄(或Ti(SO₄)₂)以及TiO⁺ • H₂O。

由表 1 中，比較經過四種腐蝕試驗後，發現鈦表面所生成的三類化合物之比例有明顯的差異，以下將就其顯示之意義作一探討。四種腐蝕試驗均使用綠色溶液為基本溶液，由其組成來看，均含有很高含量的Cl⁻離子，另因含11.5% H₂SO₄及1.0% HCl，所以pH值甚低。除了試驗(B)外，其餘三種試驗均使用含2000ppm F⁻離子之試液。對試驗(A)而言，由於同時受F⁻及Cl⁻離子作用，經過24小時後，原來鈦表面自然形成的TiO₂悉與F⁻及Cl⁻離子作用，破壞Ti和O間之鍵結，所以最後的XPS分析未發現TiO₂。與試驗(A)比較，試驗(B)因為試液中不含F⁻離子，在Cl⁻作用下，Cl⁻對Ti和O間鍵結之破壞力相對弱很多，因此經過24小時後，表面化合物中仍有6%的TiO₂殘存在鈦表面。對試驗(C)而言，因試樣受熱濃溶液作用30分鐘，TiO₂也已全部被破壞，另因濃縮作用，在水溶液中生成的TiO⁺ • H₂O水合離子會逐漸脫水，變成TiO⁺後再與濃縮的SO₄²⁻離子結合，故XPS分析結果發現，腐蝕物全為Ti(SO₄)₂或TiO • SO₄。試驗(D)試片的XPS分析結果發現含45% TiO₂，35% Ti(SO₄)₂及20% Ti(OH)₂⁺。此結果表示陽極極化有助於TiO₂安定化，減緩其受F⁻及Cl⁻作用而崩解。

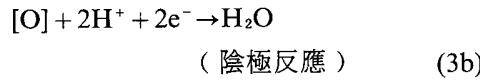
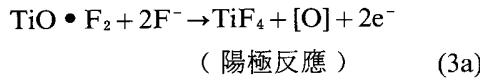
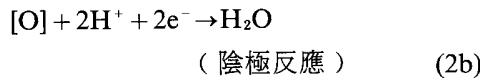
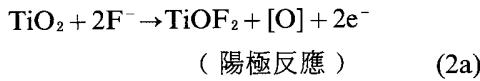
3.4 腐蝕機構

依據上面XPS的分析結果，吾人鑑定出純鈦在含F⁻及Cl⁻之含強酸水溶液中，所生成的各種化合物，據此乃可以下面五個步驟表示其反應機構。

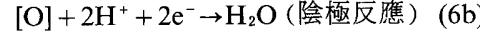
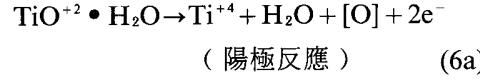
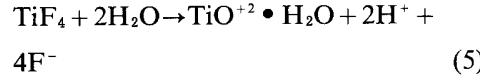
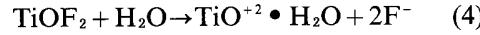
步驟 1：鈦在潮濕的空氣中或含氧水溶液中自然生成保護膜



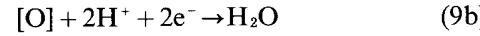
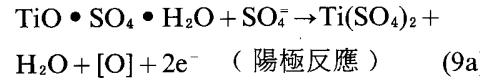
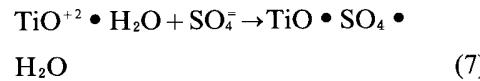
步驟 2： TiO_2 在酸性溶液中受到 F^- 的攻擊而取代其氧原子，生成氟鈦中間反應物



步驟 3：氟鈦中間反應物水解生成鈦氧水合離子或鈦離子



步驟 4：鈦氧水合離子，或鈦離子與硫酸根離子結合覆蓋在鈦表面



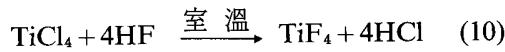
步驟 5：未被硫酸根覆蓋之鈦離子會溶解進入水中，使新鮮的鈦曝露於酸性水溶液中，此時鈦即再與水中溶氧作用而自步驟(1)重新開始進行另一循環之反應。

圖 4 中最大的譜峰來自與純鈦結合的氧原子，高含量氧是鈦與氧有良好的化學親和性⁽¹⁰⁾所反映出來的自然現象。事實上，新鮮的鈦金屬若

曝露在空氣、濕氣或水溶液中，鈦即會迅速地和空氣中的氧氣或水中溶解之氧氣作用，在表面形成一層非常穩定，強結合力的緻密氧化鈦保護膜。被破壞的氧化膜，只要環境中含有百萬分之幾的氧氣，即能很快的形成新的氧化膜而將破壞部位重新修補好⁽¹⁰⁾。在大部份的水溶液中， TiO_2 是最典的氧化物，但是 Ti_2O_3 和 TiO 也有存在的可能⁽¹⁰⁾。雖然天然生成的 TiO_2 厚度尚不及 $10\text{nm}^{(10)}$ ，但卻有非常高的化學安定性。本研究使用XPS分析已證實 TiO_2 之存在，但未發現 Ti_2O_3 及 TiO 。雖然 TiO_2 有很好的化學安定性， TiO_2 仍會受含 F^- 及 Cl^- 離子的強酸水溶液侵襲而失卻保護作用。其受 F^- 作用之過程可以步驟 2 與步驟 3 描述之。

衆所周知的是不銹鋼表面所形成的氧化鉻保護膜，在含有 Cl^- 離子的環境下，會失去保護作用⁽¹¹⁾。但是對鈦而言，其表面生成之氧化膜卻能忍受相對較高的 Cl^- 離子侵襲，而仍然保持其鈍態行為。這可能是 Ti 和 O 的較強鍵結力，使得 Cl^- 離子難以取代氧化膜中的氧原子所致。Uhlig 曾解釋⁽¹¹⁾，當試液中有 F^- 存在時， F^- 離子較諸 Cl^- 或 $\text{SO}_4^{=2-}$ 更易穿過鈦表面的氧化膜孔隙或缺陷位置，使得氧化膜呈膠狀分散狀態，增加其物質滲透性，降低其保護能力。

步驟 2 中藉 F^- 與 Ti 生成 TiOF_2 或 TiF_4 ，並以步驟 3 方式水解，可以說明其破壞 TiO_2 的過程。化學工業製造 TiF_4 是讓 TiCl_4 與 HF 在室溫下進行取代反應，依方程式(10)製得，



由此看來，就熱力學而言， TiF_4 顯然比 TiCl_4 更具安定性，此事實亦表示在 F^- 和 Cl^- 同時存在的酸性溶液中，形成氟化鈦或氯化鈦的競爭過程，以形成 TiF_4 的反應佔優勢。此外 TiOF_2 也是鈦和氟可能生成的化合物，其存在已獲學者證實⁽¹²⁾。由以上事實，吾人推測步驟 2 之鹵化反應應以生成 TiF_4 或 TiOF_2 為主要反應，生成鈦氯化物之反

應則不予考慮。生成 $TiOF_2$ 或 TiF_4 可以看作是 F^- 破壞鈦和氧間的鍵結，以兩個 F^- 取代一個氧，或以四個氟取代兩個氧的結果。決定氧被取代數目多寡的因素可能與氟離子濃度、溫度，以及酸的種類與濃度有關。

由於鈦氟化物易在潮濕的空氣中潮解或在水溶液中水解⁽¹²⁾，所以在步2、3中 $TiOF_2$ 及 TiF_4 僅是扮演中間反應物的角色，在 F^- 完成取代氧原子的工作後，氟化物隨即水解，生成 $TiO^{+2} \bullet H_2O$ 或 Ti^{+4} 離子，氟離子得以進入水溶液中。氟離子並未留在Ti表面的事實，已由本研究各XPS分析中均未發現到氟之存在獲得佐證。另一方面，水解生成之 $TiO^{+2} \bullet H_2O$ 或 Ti^{+4} 等正離子，則會與水溶液中之 SO_4^{2-} 陰離子結合，在鈦表面沈積出 $TiO \bullet SO_4$ 或 $Ti(SO_4)_2$ ，這點也已在前面的XPS分析中獲得證實。被 SO_4^{2-} 覆蓋而生成 $TiO \bullet SO_4$ 或 $Ti(SO_4)_2$ 的部份，Ti是受到保護的，這點吾人已在另一研究中證實⁽⁵⁾。未與 SO_4^{2-} 反應之 Ti^{+4} 處在不穩定狀態，則離開Ti表面，進入水溶液中而造成重量損失。而未被 SO_4^{2-} 覆蓋之 $Ti^{+2} \bullet H_2O$ 則暫時存在鈦表面，此點與XPS分析結果吻合。

四、結論

1. 自然腐蝕電位及循環極化測量發現在酸性溶液中，存在一臨界 F^- 離子濃度，超過此濃度，自然腐蝕電位產生鈍態／活態轉移，陽極極化電流也大幅增大，純鈦的 TiO_2 鈍態保護膜失去保護作用。
2. 升溫會降低純鈦鈍態保護失效之臨界 F^- 離子濃度，此效應已整理成溫度－氟離子濃度圖（圖3），本圖可供電廠評估能否採用鈦作為FGD材料之依據。
3. 腐蝕試驗配合XPS分析，已對鈦如何在含有

F^- 和 Cl^- 離子之酸性溶液中之腐蝕，提出一反應機構，此一機構可作為進一步尋求防蝕對策的必要理論基礎。

參考文獻

1. 邱善得，“排煙脫硫(FGD)系統防蝕技術發展現況”，防蝕工程，Vol.5, No.1, pp.1-15(1991)。
2. D.C. Agrawal, “A Chronological Survey: Solution to FGD Corrosion Problems Via New and Old Alloys”, Proceedings of the 1990 Air Pollution Seminar, 1990, Louisville, USA, Paper No.5.
3. A. Agrawal, G. Koch, S.W. Christoffersen, and P.T. Radcliffe, “Experience with Titanium Lining at Pepco's Dickerson Station”, ibid, Paper No.8.
4. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Mulenberg (eds), Handbook by Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota (1978).
5. S.D. Chyou, H.C. Shih and T.T. Chen, Corrosion Science, Vol.35, Nos.1-4, pp.337-347, 1993.
6. David C. Silverman, Corrosion-NACE 38, 514(1982).
7. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. NACE (CEBELCOR) Houston (1974).
8. K. Asami, S.C. Chen, H. Habazaki and K. Hashimoto, Corrosion Science, Vol.35, Nos.1-4, pp.43-49, 1993.
9. A.R. Brooks, C.R. Clayton, K. Doss, and Y.C. Lu, J. Electrochem. Soc., p.2459-2464, 1986.
10. Ronald W. Schutz, David E. Thomas, “Corrosion of Titanium and Titanium Alloys”, Metals Handbook 9th ed. Vol.13.
11. H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., 1971.
12. Paul G. Stecher (ed.), 8th ed. The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals and Drugs. 1976, p.1055.