防蝕工程 第二十卷第四期 第 377~384 頁 2006 年 12 月 Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol. 20, No. 4, pp. 377~384 (2006)

矽對熱浸鋁化鋼之高溫氧化行為的影響

陳世明¹、張祐語²、王朝正*¹、劉孝虹¹

Effect of Si on High-Temperature Oxidation Behavior of Hot-Dip Aluminized Low Carbon Steel

S. H. Chen¹, Y. Y. Chang², C. J. Wang^{*1}, S. H. Liu¹

摘要

本研究探討低碳鋼(SB450)各經熱浸純鋁/鋁-7wt%矽/鋁-10wt%矽塗層後,於750和850 °C 靜置空氣之高溫氧化行為。結果顯示,矽之添加至熱浸鋁化塗層,會影響其顯微結構, 使得合金化層轉換為細窄與平坦,與合金熱浸純鋁之合金化層厚度相比較,添加矽至鋁化 塗層中使得其合金化層厚度從50 μm 縮小至15 μm。三種鋁化塗層經組成相分析後,由表 面至基材側依序為Al、FeAl₃和 Fe₂Al₅。經各別高溫氧化實驗後,三種鋁化塗層均於表面上 形成一層連續性的氧化鋁皮膜;隨著氧化時間的增加,純鋁和鋁矽鍍層之合金化層厚度仍 舊各自保持為90和70 μm,並且伴隨著Kirkendall 孔洞在合金化層與基材及與皮膜的界面 處生成。藉由矽添加至鋁化塗層中,顯示隨著矽含量的增加能夠有效地抑制合金化層之 FeAl₂ 和 Fe₂Al₅組成相轉換成為 FeAl 之速率。三種鋁化塗層試片於750 °C 之氧化動力學皆依循 著拋物線率,同時碳鋼可藉由熱浸鋁化塗層的施加,將其在相同的氧化環境下的氧化增重 量降低為1/10倍。HDAI-10Si 經56小時高溫氧化後具有相對較高之氧化速率,歸因於脆性 的 Fe-Al-Si 合金化層之破裂與內氧化現象的產生。

關鍵詞:矽;Kirkendall效應;孔洞;合金化層;Fe₂Al₅;熱浸。

ABSTRACT

Low carbon steel was coated by hot-dipping into a molten bath containing pure Al, Al-7wt%Si, Al-10wt%Si, respectively. Oxidation was studied at 750 and 850 °C in static air. After hot-dip treatment, it was shown that addition of Si in the molten Al bath was responsible for the formation of a thinner intermetallic layer and smoother interface between the aluminide layer and the steel substrate. The thickness of intermetallic layer was decreased from 50 to 15 μ m. All the coating layers consisted of three phases, where Al, FeAl₃, Fe₂Al₅ were detected from the external topcoat to the aluminide/steel substrate. After high temperature exposure, a continuous alumina

¹國立台灣科技大學機械工程研究所

¹ Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan

² 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所

² Institute of Occupational Safety and Health, Taipei, Taiwan

^{*} 連絡作者:cjwang@mail.ntust.edu.tw

scale was detected on the surface of the aluminide layer. The thickness of the aluminide layer was about 90 and 70 μ m in each temperature test for Al and Al-Si specimens, respectively, while voids resulting from the Kirkendall effect formed at the interface between the aluminide layer and the steel substrate. The additions of Si into the coating layer were effective to restrained the transformation speed of FeAl₂ and Fe₂Al₅ to FeAl. The oxidation kinetics followed a parabolic rate law at 750 °C for all kinds of coating specimens, while the weight gain of the hot-dip aluminizing coating on the surface of carbon steel is only 1/10 that of the carbon steel under the same oxidation condition. HDAl-10Si specimen has relativity higher oxidation rate for up to about 56 h. Due to the brittleness of the Al-Si aluminized coatings on the carbon steel severe cracking and internal oxidation occurred.

Keywords: Si; Kirkendall effect; Voids; Intermetallic layer; Fe₂Al₅; Hot-dip.

1. 前言

低碳鋼具有較高合金鋼價格低廉之特點,因此 常被使用作為結構物用鋼^[1]。但是,當低碳鋼應用 於高溫之氧化環境時,因其表面無法形成具有保護 性之氧化皮膜,來增強其抗高溫氧化性質,所以會 限制其於高溫氧化環境之應用性^[2]。因此為改善低 碳鋼之抗高溫氧化性質,可藉由合金元素之添加或 表面處理之方式來達成^[34]。近年來許多表面塗層之 方法^[1-5],常藉由鋁元素的添加,使得低碳鋼在高溫 環境應用時能夠生成保護性的氧化鋁皮膜,來增加 其抗高溫氧化性質。在各種的表面塗層方法中,考 量其成本及應用性,熱浸鍍鋁為一種有效且經濟性 的方法,特別當其應用於高溫環境中,於鍍層表面 所形成的鋁層可有效地生成保護性的氧化鋁皮膜, 用來改善合金之高溫氧化行為^[6-7]。

在熱浸鍍鋁之過程中,是將欲浸鍍之金屬浸入 預備之熔融的鋁湯中,保持著適當之時間後,將試 片自鋁湯中抽離,藉由欲浸鍍之金屬與鋁湯的相互 擴散反應,在基材之表面上生成合金化層和具有鋁 湯成分的鋁層。根據鐵鋁之二元合金相圖,得知在 700 至 800 °C 的溫度範圍中,鍍層之合金化層的介 金屬相為 FeAl₂、Fe₂Al₅和 FeAl₃^[8]。從應用上的觀點 來考量,合金之鍍層的厚度具有重要的影響性,當 鍍層之厚度太薄時,將降低鍍材之保護性;相對地, 當鍍層之厚度太厚時,將因鍍層與基材間熱膨脹係 數的差異,使得鍍層產生裂縫造成局部性氧化現象, 因此選擇適當性的鍍層厚度可得到較佳之保護性。 已知熱浸鍍鋁時可藉由矽添加至鋁液中,使得矽佔 據 Fe₂Al₅之 C 軸的空缺位置而抑制其成長速率,進 而降低其合金化層之厚度^[9-10]。

然而,針對碳鋼之 Fe-Al-Si 合金化層的形成與 鍍層中矽含量對其高溫氧化行為之影響,卻少有系統的研究。因此本研究將探討碳鋼之合金化層含有 不同矽含量時,於 750、850 °C 靜置空氣時之高溫 氧化行為,利用熱重分析儀來評估合金的抗氧化性, 也針對合金化層的組成成分與顯微結構進行分析。

2. 實驗方法

本實驗採用碳鋼、純鋁和兩種分別含有7和10 wt%矽之鋁合金為實驗用材料,其主要化學成分如 表1所示。將碳鋼以水冷式砂輪切割機裁剪至約12× 10×2mm之尺寸,再經磨床研磨得到均一厚度、清

表 1. 合金之化學成分(wt.%)。

| Tuble 1 Chemieur compositions of unoys studied (wt. 70 | Table 1 | Chemical | compositions | of alloys | studied (| (wt.%) |
|--|---------|----------|--------------|-----------|-----------|--------|
|--|---------|----------|--------------|-----------|-----------|--------|

| Alloy | Si | Mn | Cr | Mg | Ni | С | Fe | Al |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Low carbon steel | 0.28 | 0.97 | 0.02 | - | 0.11 | 0.20 | Bal. | - |
| Al | - | - | - | - | - | - | - | >99 |
| Al-7%Si | 7.00 | - | - | 0.30 | - | - | 0.20 | Bal. |
| Al-10%Si | 10.00 | 0.50 | 0.40 | - | - | - | 0.70 | Bal. |

洗和烘乾備用。進行熱浸鍍處理的試片,先鑽孔後 以鐵絲吊綁,表面經塗敷一層加水攪拌均勻之助銲 劑(flux),待烘乾後,即置於升降機上以 18 cm/min 速度下降,各自沈浸於 700 °C 的純鋁、鋁-7 矽和鋁 -10 矽熔湯中熱浸 16 秒(試片經熱浸鍍後分別命名為 HDA1、HDA1-7Si和 HDA1-10Si或再簡稱為 A1、Al-7Si和 Al-10Si),而後以同樣速度自熔湯中抽離,最 後以硝酸+磷酸+水(容積比為 1:1:1,溫度 25 °C)將表 面雜質去除,並以大量清水洗滌後烘乾備用。

經熱浸鍍處理後之試片,於 750 及 850 °C 靜 滯空氣的氣氛中,進行 20 分、8、24 和 56 小時的 恆溫氧化,待實驗完後將試片空冷至室溫;同時亦 以熱重分析儀進行恆溫氧化,並以試片之氧化增重 量為評估其抗氧化能力之準則,來評估鍍層中矽含 量對其高溫氧化行為之影響。將實驗過程中所產生 的氧化產物及其合金化層,進行逐層研磨 X 光分析, 以了解合金化層中相的分佈情況;同時進行合金化 層及氧化物的表面及截面 OM 與 SEM 形態觀察與成分分析,及 EPMA 元素分佈分析,以了解合金化層的轉變與元素分佈行為。

3. 結果與討論

3.1 顯微組織與合金相的組成

碳鋼(SB450)各經熱浸純鋁、鋁-7wt%矽和鋁-10wt%矽塗層後,其鋁化層之組成相經分析後,由 表面至基材側依序皆為Al、FeAl₃和 Fe₂Al₅。圖1(a)~ (c)則為其橫截面之金相照片,顯示當碳鋼經熱浸鍍 純鋁後,其合金化層之厚度為 50 µm,其中 Fe₂Al₅ 佔有較大的合金化層之厚度比例,文獻指出當碳鋼 經熱浸鍍純鋁時,在鐵與鋁之組成相中因 Fe₂Al₅的 C 軸方向具有較大的缺陷濃度,使其優先成長而具 有較大的成長速率^[3]。再者,當碳鋼在熱浸鍍時, 文獻指出 Fe₂Al₅的 C 軸方向係垂直於合金化層與基



- 圖 1 HDA1、HDA1-7Si和 HDA1-10Si 試片及其於 750 和 850 ℃ 各經 20 分、24 和 56 小時氧化後之橫截面 金相照片。
- Figure 1 Cross-sectional optical micrographs of HDAl, HDAl-7Si, and HDAl-10Si specimens and oxidized at various durations of time at 750 and 850 °C.

材之界面,造成在合金化層與基材之界面處生成鋸 齒狀的界面^[11-12],因此如圖 1(a)所示在合金化層中可 觀察到黑色的空孔或孔洞的存在;相對地,當碳鋼 經熱浸鍍鋁-7 矽和鋁-10 矽後,其合金化層之厚度則 皆為 15 μm,顯示其熱浸鋁化塗層藉由矽添加至其 中,會影響其顯微結構而抑制合金化層的成長,使 得合金化層轉換爲細窄與平坦,其原因乃是由於矽 會佔據 Fe₂Al₅之 C 軸的空缺位置,抑制 Fe₂Al₅的優 先成長^[13],因此其合金化層與基材之界面則爲一平 緩的界面。

將碳鋼經三種熱浸處理後的試片,分別於 750 和 850 ℃ 經 8、24 和 56 小時高溫氧化後,進行合 金化層之生成相分析,其結果如表 2 所示。顯示三 種試片於 750 ℃ 經 56 小時高溫氧化後,其合金化 層之生成相皆為 FeAl、FeAl,和 Fe,Al,,外層生成一 層薄的氧化鋁皮膜;但是在850 ℃ 經 8 小時高溫氧 化後,HDAI 試片則只能夠偵測到 FeAI 的存在, HD-7Si 矽試片則依舊可偵測到 FeAl,和 Fe,Al,的存 在;相對地,HDAI-10Si 試片於 850 ℃ 經 24 小時 高溫氧化後,則依舊仍可偵測到 FeAl,和 Fe,Al,。從 鋁鍍層的施加來提高碳鋼之抗高溫氧化能力的觀點 來審視,可知當合金置身於高溫環境中,是藉由氧 化鋁的生成來提供保護性。然而,隨著合金化層中 的鋁元素因氧化而消耗,加上鋁與基材中的鐵進行 相互擴散生成介金屬相的消耗,所以合金於高溫環 境中暴露一段長時間後,合金化層之組成相會從具 有較高鋁含量之 Fe₂Al₅ 及 FeAl₂,慢慢轉換成為 FeAl,最終轉換成為α相,使得合金化層中無足夠的 鋁量來反應生成氧化鋁,最後合金之高溫氧化行為 將類似於未經熱浸鍍處理的碳鋼。對於合金化層中 的鋁元素,會受到氧化以及與基材中的鐵進行相互 擴散生成介金屬相的消耗的雙重效應作用,文獻指 出可藉由交互擴散阻礙層(interdiffusion barrier)在基

材與合金化層之界面處生成,來降低合金化層中鋁 元素的消耗^[14]。在本研究中並無觀察到在合金化層 與基材之界面處有著交互擴散阻礙層的生成,來阻 止合金化層中鋁元素的消耗,所以在此研究中鋁鍍 層的耐久性受到鋁與基材中的鐵進行相互擴散而生 成介金屬相的影響甚距。因此綜合上述生成相的分 析結果及提升合金抗高溫氧化能力的觀點,顯示藉 由矽添加至合金化層中,可減緩因合金化層中鋁元 素的消耗所造成的FeAl₂和Fe₂Al₅轉換成為單一FeAl 層的速率,使得合金化層具有足夠的鋁量來反應生 成氧化鋁。

三種試片於 750 和 850 °C 各經不同時間的高 溫氧化後,其橫截面之金相照片如圖 1(d)~(k)所示。 從對橫截面金相照片的觀察,可得到三種試片在其 合金化層中皆有著微裂縫的生成,其生成原因乃是 由於脆性之 FeAl, 和 Fe,Al, 與基材間,因熱膨脹係 數的差異所造成之現象[12];再者,當鐵與鋁間之相 互擴散速率的差異所造成的 Kirkendall 效應[15],例 如在 520~649°C 時, 鐵擴散進入鋁中的擴散係數 D₀ 為 53×10⁻⁴ m²s⁻¹, 而鋁擴散進入鐵中的擴散係數 D_n 在 730~1400°C 時只為 1.8×10-4 m²s-1 [16],將導致一 空孔的淨流量往鐵側移動,空孔的聚集則形成孔洞, 所以於合金化層與基材界面處有著孔洞的形成,所 以在合金化層與基材之界面處,皆可觀察到黑色的 空孔或孔洞的存在。如圖 2 所示, HDAI 試片於 750 ℃ 經 56 小時高溫氧化後,從其破斷面之 SEI 影像,可 觀察到在其合金化層與基材之界面處,有著因 Kirkendall 效應的作用而生成的孔洞。

針對 HDAl 試片之橫截面金相照片的觀察,顯 示 HDAl 試片之合金化層的厚度約為 90 μm,再以 該試片之短時間氧化檢視,如圖 1(d)所示,得知 HDAl 試片之合金化層的厚度,於 750 ℃ 高溫氧化 20 分 鐘後即為 90 μm,之後其厚度値並不隨著氧化時間

表 2. 三種試片於 750 和 850 °C 各經 8、24 和 56 小時高溫氧化後,其合金化層之 XRD 分析結果。

Table 2XRD analyses of the aluminide layer on three kinds of specimens after oxidation at 750 and 850 °C for 8, 24,and 56 h.

| Specimens | 750 °C | | | 850 °C | | | |
|-----------|---|------|-----------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | 8 h | 24 h | 56 h | 8 h | 24 h | 56 h | |
| HDAl | | | | | Al ₂ O ₃ , FeAl | | |
| HDAl-7Si | Al ₂ O ₃ , FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅ , FeAl | | l ₅ , FeAl | Al ₂ O ₃ , FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅ , FeAl | Al ₂ O ₃ , FeAl | Al ₂ O ₃ , FeAl | |
| HDAl-10Si | | | | Al_2O_3 , $FeAl_2$, Fe_2 | ₂ Al ₅ , FeAl | Al ₂ O ₃ , FeAl | |



圖 2 HDAI 試片於 750 °C 經 56 小時高溫氧化後,承受衝擊破壞後的破斷面 SEI 觀察。 Figure 2 SEI fractograph of the impact-fractured HDAI specimen after oxidation at 750 °C for 56 h.

與溫度的增加而改變。綜合 EDX 成分分析與生成相 的結果,可觀察到 FeAl 在其合金化層與基材之界面 處生成,歸因於合金化層中的鋁元素與基材中的鐵 元素進行相互擴散,所以生成較低鋁含量的 FeAl 在 其界面處;此外,也可觀察到因 Kirkendall 效應的 作用,在其合金化層中和合金化層與基材之界面處 所生成的黑色的空孔或孔洞的存在;此外,針對 HDAI-7Si 和 HDAI-10Si 試片之橫截面金相照片的觀 察,如圖 1(g)所示,顯示 HD-7Si 試片於 750 ℃ 經 20 分鐘高溫氧化後,其合金化層之厚度約為 70 µm, 隨著時間與溫度的改變其合金化層之厚度並不產生 變化。兩者試片在其合金化層與基材之界面處,也 會因 Kirkendall 效應的作用,有著大量的孔洞生成。 當孔洞的聚集形成一連續性的裂縫時,則會造成鍍 層的剝落。如圖 1(j)所示, HDAI-10Si 試片於 850 ℃ 經 24 小時高溫氧化後,其合金化層與基材之界面 處,因孔洞的聚集而形成裂縫,造成成鍍層的剝落, 雖然鍍層中仍舊具有較高鋁含量的 $FeAl_2$ 和 Fe_2Al_5 的存在,但是此時鍍層已不具保護性。如圖 1(k)所 示,在橫截面之金相照片中可觀察到氧化瘤的生成, 乃是由於合金化層之破裂與內氧化現象的產生。配 合 EPMA 之元素分佈分析的實驗結果,如圖 3 所示, 也顯示在其合金化層與基材之界面處,有著氧的存 在。氧之擴散路徑,歸因於氧沿著存在於合金化層 中的微裂縫,擴散進入到合金化層與基材之界面處。 依據 EDX 成分分析與生成相的結果,如圖 4 所示,



HDAl-10Si specimen oxidized at 750 °C for

56 h.



- 圖 4 (a) HDAI-7Si 試片於 750 °C 經 24 小時氧
 化後之橫截面影像;(b) 經 EDS 線掃描後,
 Al、Fe 和 Si 各元素的相對成分值。
- Figure 4 (a) Cross-sectional micrograph of HDAI-7Si specimen oxidized at 750 °C for 24 h; and (b) its corresponding EPMA quantitative analysis results showing the concentration variations of Al, Fe, and Si elements.

兩者試片從合金化層外側至基材側皆生成四層的結 構形態,由外至內依序為FeAl、FeAl₂+Fe₂Al₅、FeAl 和基材。觀察到FeAl在合金化層之外側和合金化層 與基材之界面處生成之現象,如前述乃是由於合金 化層中之鋁元素因氧化的消耗和與基材進行相互擴 散所造成。除此之外,在橫截面之金相照片中也可 觀察到,因鋁元素的氧化消耗,造成的FeAl₂和Fe₂Al₅ 轉換成FeAl,伴隨地黑色鬆散組織形態在合金化層 之外側的形成^[17]。兩者試片之成分分析與EPMA元 素分佈分析的結果,也顯示矽所分佈之區域僅為FeAl



圖 5 合金於 750 ℃ 經 56 小時高溫氧化後之氧 化動力學曲線。

Figure 5 Oxidation kinetics of the alloys after oxidation at 750 °C for 56 h.

存在之區域,亦即矽固溶於 FeAl 相。此現象可從 Fe-Al-Si 三元合金系統中,鐵-鋁之介金屬如 FeAl 對 矽的溶解度可達 17 at.%;相對地 Fe₂Al₅對矽的溶解 度僅為 1~7 at.%^[18],因此矽元素的作用性除了抑制 鋁鍍層生成之厚度外,並無其餘的作用性,造成檢 視中矽僅固溶於 FeAl 存在之區域。

3.2 氧化動力學

碳鋼及三種經熱浸鍍處理後之試片於 750 ℃ 之氧化熱重動力學曲線,如圖 5 所示。顯示碳鋼未 經熱浸鍍處理經 56 小時高溫氧化後,其氧化增重量 約為 26 mg/cm²;相對地,HDAI-10Si 試片經 56 小 時高溫氧化後,其氧化增重量則僅為 2.6 mg/cm², 因此碳鋼可藉由熱浸鍍處理的施加,將其抗氧化能 力提高 10 倍。圖中也顯示三種經熱浸鍍處理後之試 片,其氧化熱重動力學曲線皆遵循著拋物線率。三 種試片中,HDAI 試片具有相對性較低的氧化增重 量,亦即隨著鍍層中矽含量的增加,其氧化增重量 亦隨之增加。因此鍍層中藉由矽的添加,並沒有改 善熱浸鋁化鋼之抗高溫氧化性。

4. 結論

碳鋼藉由施加含有不同矽含量的熱浸鋁化塗 層,並於高溫氧化環境中辨別鍍層中矽含量的多寡 對其高溫氧化行為的影響。其實驗結果綜合整理如 下:

- HDAI-7Si 和 HDAI-10Si 試片,於 850 ℃ 各經 8 和 24 小時高溫氧化後,在其合金化層中仍可偵 測到 FeAl₂和 Fe₂Al₅的存在;相對地,HDAI 試 片於 850 ℃ 經 8 小時高溫氧化後,只能偵測到 單一 FeAl 層的存在。顯示合金化層中藉由矽添 加至其中,可減緩 FeAl₂和 Fe₂Al₅相轉換成為單 一 FeAl 層的速率。
- 鐵與鋁間進行相互擴散時,會因彼此間擴散速率 的不同所導致的 Kirkendall 效應,使得在合金化 層與基材之界面處有著孔洞的生成與聚集的現 象,進而影響鍍層的保護性。
- 熱重動力學曲線顯示,碳鋼可藉由熱浸鋁化塗層 的施加,將其高溫之氧化增重量降低為1/10倍。 藉由矽添加至鍍層中,無法改善熱浸鋁化鋼之抗 高溫氧化性,歸因於鍍層因矽的添加,易在合金 化層與基材之界面處產生大量的孔洞與聚集的現 象,使得合金化層產生剝落與內氧化之行為,因 此鍍層的矽含量愈高,其氧化增重量亦愈高。

誌謝

本研究承蒙國科會計劃編號 NSC 93-2216-E-011-023 經費補助,特此致謝。

參考文獻

- C. J. Wang and C. C. Li, Surf. Coat. Technol., 177-178 (2003) 37.
- S. Kobayashi and T. Yakou, Mater. Sci. Eng., A338 (2002) 44.
- A. Bahadur and O. N. Mohanty, Mater. Trans. JIM., 32 (1991) 1053.
- W. Deqing, S. Ziyuan, and Z. Longjiang, Surf. Sci., 214 (2003) 304.

- ASM, in: Metals Handbook, 9th ed., Vol. 5, 1982, p. 333.
- C. J. Wang, J. W. Lee, and T. H. Twu, Surf. Coat. Technol., 163-164 (2003) 37.
- 7. T. C. Simpson, Corrosion, 49 (7) (1993) 550.
- B Thaddeus and Massalski, Binary Phase Diagram, Vol. 1. ASM International, 1990, p.148.
- G. Eggeler, W. Auer, and H. Kaesche, J. Mater. Sci., 21 (1986) 3348.
- D. O. Gittings, D. H. Rowland, and J. O. Mack, Tran. ASM, 43 (1951) 587.
- 11. S. C. Kwon and J. Y. Lee, Can. Met. Quart., 20 (1981) 351.
- V. N. Yeremenko, Y. V. Natanzon, and V. I. Dybkov, J. Mater. Sci., 16 (1981) 1748.
- M. V. Akdeniz, A. O. Mekhrabov, and T. Yilmaz, Scri. Metall. Mater. 31 (1994) 1723.
- V. Shankar, A. L. E. Terrance, and S. Venkadesan, J. Mater. Sci., 29 (1994) 5424.
- 15. A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, Trans. AIME, 171 (1947) 130.
- A. D. Le Claire, in: Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology (Ed. by H. Mehrer), 129 (1990) 26.
- 17. J. L. Jordan and S.C. Deevi, Intermetallics, 507 (2003) 11.
- S. Taniguchi, K. Uesaki, Y. C. Zhu, Y. Matsumoto, and T. Shibata, Mater. Sci. Eng., A266 (1999) 267.

收到日期:2005年8月25日 修訂日期:2005年12月20日

接受日期:2006年1月22日

防蝕工程 第二十卷第四期 2006年12月