

半導體廠製程廢水排放管線腐蝕肇因分析 Corrosion Leakage of the Wastewater Discharge Pipe in a Semiconductor Plant

林妤蓁^{1,2}、劉正章^{*1}、程子萍¹、蔡習訓²

Yu-Chen Lin^{1,2}, Cheng-Chang Liu^{*1}, Tzu-Ping Cheng¹, Hsi-Hsun Tsai²

中文摘要

304 不銹鋼具有均衡的耐蝕性及加工性及經濟性，因此為工業界使用最廣泛的不銹鋼結構材料，但若使用環境條件未受適當控制，可能使得不銹鋼產品提早腐蝕損壞。本文即探討某半導體廠採用 304 不銹鋼為製程廢水排放管線之結構材料，使用約 3 年時間即發生腐蝕穿孔現象。分析項目包含背景資料收集、目視檢查、化學組成分析、腐蝕形態及顯微組織觀察等，綜合各項結果顯示：發生腐蝕穿孔的管線屬於備用管線，管線底部長期有廢水殘留，在空氣和廢水交界處因氧濃差效應而形成許多蝕孔，最終導致腐蝕穿孔。此外，廢水含有的固體物容易沉積於管線底部，而沉積物與管線表面形成間隙環境，同時也因氧濃差環境而增加腐蝕速率，而此現象為 300 系列不銹鋼常見的洩漏破壞模式。

關鍵詞：半導體廠、廢水排放管線、304 不銹鋼、間隙腐蝕、孔蝕破壞。

Abstract

Type 304 austenitic stainless steel is a commonly used as construction material for many sectors of industries which demonstrate a desirable compromise among corrosion resistance, mechanical properties, and cost advantage. However, premature failures may occur under adverse operating conditions. This case study is to investigate the leakage cause(s) of a wastewater discharge stainless steel pipeline in a semiconductor plant. The analysis works include background information collection, visual inspection, chemical composition analysis, morphological and microstructural examination. The failed pipe, sampled from a backup wastewater line, shows huge amount of corrosion products and sediments on the inside surface, and an obvious waterline

收到日期：110 年 02 月 10 日

修訂日期：110 年 04 月 15 日

接受日期：110 年 05 月 20 日

¹ 工業技術研究院 材料與化工研究所

¹ Material and Chemical Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

² 明志科技大學 機械工程系

² Department of Mechanical Engineering, Ming Chi University of Technology

*聯絡作者：wayne_liu@itri.org.tw

corrosion is also found at the bottom half of pipe. The oxygen concentration cell is convinced to initiate corrosion pits at waterline and eventually perforate the pipe wall. Lots of sediments are formed and resulted in crevice corrosion between sediment and pipe wall to corrode pipe wall, but to a lesser extent. Therefore, this backup pipeline is believed to contain residual wastewater for a prolonged duration after leak or functional testing in the construction phase.

Keywords: wastewater pipe; Type 304 stainless steel; stagnant condition; crevice corrosion; pitting corrosion.

1. 前言與背景資料

半導體廠講求產品良率和設備可靠性，對於製程潔淨度的要求十分嚴格，也因此眾多半導體製程設施皆須仰賴不銹鋼的優異耐蝕性，所以不銹鋼成為設備材質選用之大宗。然而若未留意不銹鋼的使用條件限制，或者疏於腐蝕管理，常常會造成不銹鋼設備提早或是在無預警的情況下發生損壞。以半導體廠製程設備為例，為因應製程需求而使用大量強酸或強鹼之化學藥劑，其皆須達到環保法規要求才能予以排放，其廢水種類就包含了含氟酸廢液之製程廢水、不含氟酸廢液之製程廢水、廠務系統產生的一般廢水、電鍍銅製程之廢水、化學機械研磨液之廢水等。其中含氟酸廢水之處理方式大多是加入鈣與氟離子結合成氟化鈣，再加入聚氯化鋁和高分子聚合物，將氟化鈣凝沉沉澱；不含氟酸之廢液則是如硫酸、鹽酸、氨水、雙氧水等，須由鹼液來中和；現階段已經有多種節水技術和廢水處理技術，可以應用於各種廢水處理和回收再利用上，然後排放一定比例的達到排放管制標準的廢水。由於廢水排放管線需要輸送多種混和廢液，其化學組成、溫度、pH 值與沉積物常因操作條件的變化而隨時改變，因此這種廢水環境條件多變的狀況下，對於廢水排放管線具有相當程度的腐蝕管理挑戰。

本文即探討某半導體廠之備用廢水排放管線於設置 3 年後，多處管壁發生穿孔洩漏之肇因分析案例。根據該工廠工程設計，整廠設置有兩條 16 英吋 SCH 10 (公稱壁厚 6.35 mm) 之廢水排放管線，材質皆為 304 不銹鋼之有縫鋼管，一條為

平時不間斷使用之排放管線，使用已 10 年，目前仍正常服役，無發生任何洩漏或損傷紀錄，而另一條為 3 年前增設之備用排放管線，期間僅進行功能測試過數次，而測試完畢後，雖會以清水沖放管線內部殘餘之製程廢水，但沖放後並不會刻意將殘水排空，推測有少量殘水長時間滯留管線，現今該管線已多處發生洩漏情況。

2. 分析方法

洩漏的不銹鋼廢水排放管段裁切後，目視觀察內壁和外壁形貌，以適當切割工具進行細部取樣工作，而後利用光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM) 觀察樣品截面顯微組織形貌；以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察洩漏處之微觀形貌，並利用能量分析光譜 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 分析其腐蝕產物之化學組成。

3. 分析結果

3.1 目視檢查

廢水排放管線採用無塗裝和保溫層的裸管，本案分析的洩漏管段之內壁和外壁形貌如圖 1 所示；從管線內壁和外壁可明顯觀察到洩漏位置不在有縫鋼管之銲道區域，因此可優先排除洩漏肇因與有縫鋼管之銲接製程和銲道組織有關。洩漏點於管外壁是以蝕孔 (pitting) 形貌呈現，其周遭乃至整體外壁表面並無其它明顯腐蝕的跡象，顯示外部大氣環境之腐蝕程度並不嚴重，因此判斷蝕孔是由內壁開始，並向外壁方向成長，最後貫

穿管壁而洩漏，如圖 2 所示。

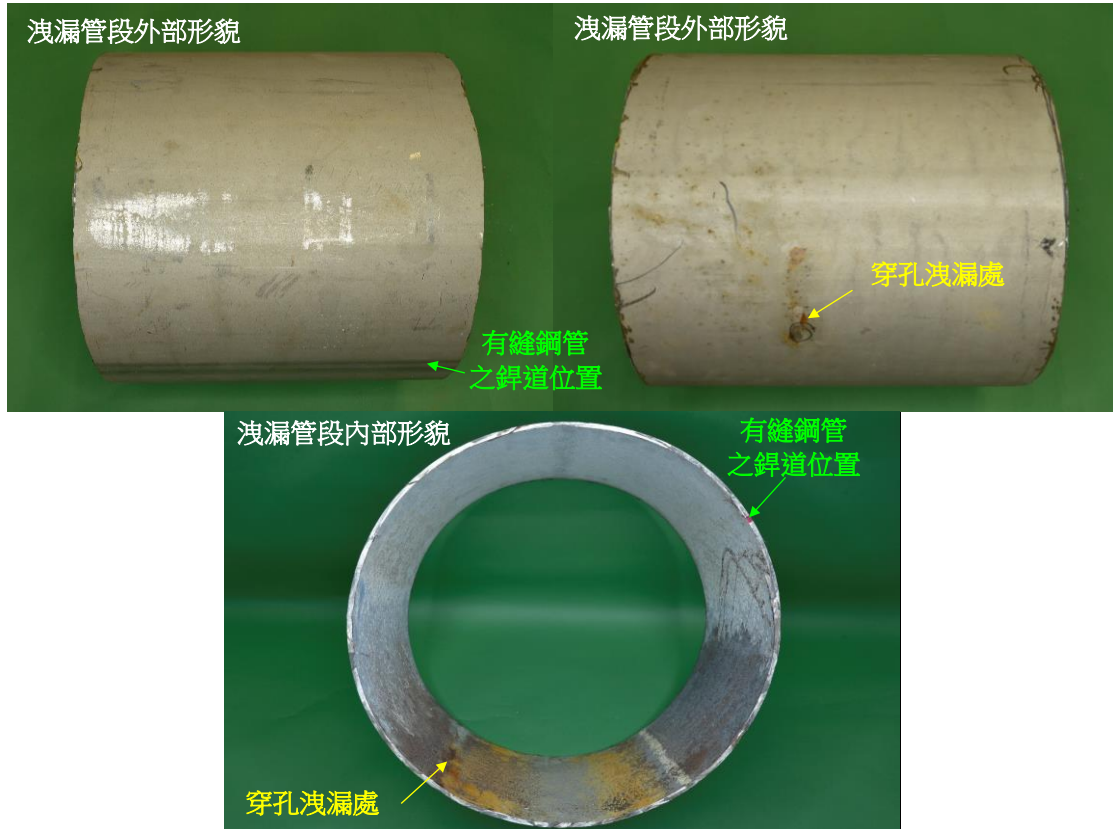


圖 1 排放管洩漏處管段內壁和外壁形貌。
Figure 1 The pictures of OD and ID of as-received discharge pipe.

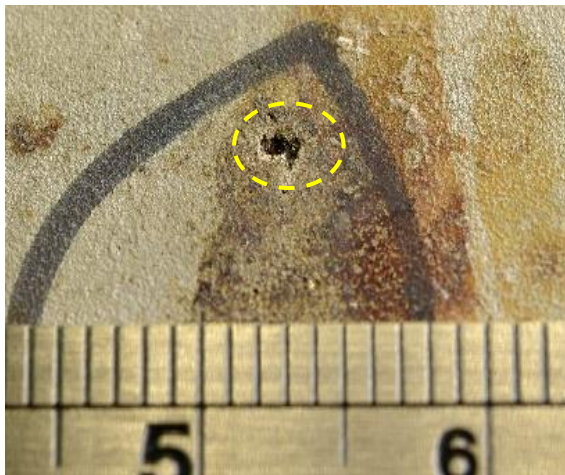


圖 2 管外壁洩漏處之蝕孔形貌。
Figure 2 The picture of pit observed from OD of the pipe.

觀察鋼管內壁可發現有不同色澤的物質所附著，管線上半部以白色附著物為主(見圖 1)，而

管線下半部除了因長期積水而顯露明顯的水線 (waterline)外，附著物以紅棕色的腐蝕產物(即鐵銹)居多；除此之外，管外壁所發現之蝕孔位置恰好對應於內壁的水線位置，如圖 3 與圖 4 所示。完成排放管線的腐蝕形態目視檢查後，由洩漏蝕孔處進行管壁截面切割取樣，可發現孔蝕起點(內壁)和終點(外壁)並不在同一個截面上，顯然蝕孔成長路徑並非垂直於管壁的直線路徑，符合不銹鋼孔蝕破壞無固定成長路徑的典型樣貌，如圖 5 所示。進一步於洩漏點周遭區域(即水線附近其他位置)以鋼刷清除附著物及腐蝕產物，也可觀察到許多尚未貫穿的蝕孔，如圖 6 所示，顯示孔蝕腐蝕為不銹鋼管主要腐蝕機制之一。

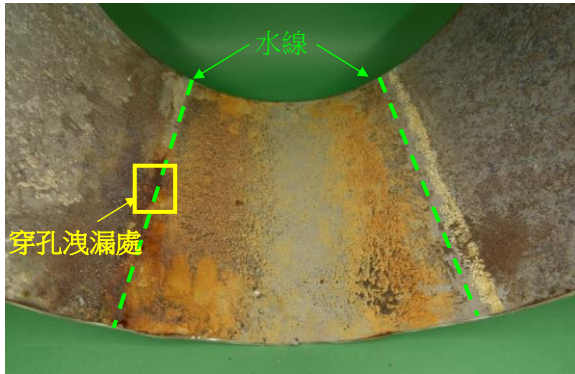


圖 3 洩漏管段下半部內壁形貌，洩漏處位在水線上。
Figure 3 Lower part of pipe, and leakage point is located adjacent to the waterline.



圖 4 圖 3 黃色框選處之近拍外觀，洩漏處被厚實的腐蝕生成物覆蓋。
Figure 4 Magnified-view of yellow zone of figure 3, leak point is covered by corrosion products.



圖 5 洩漏點經截面切割後之外觀。
Figure 5 Cross-sectional view of leak point on the pipe.

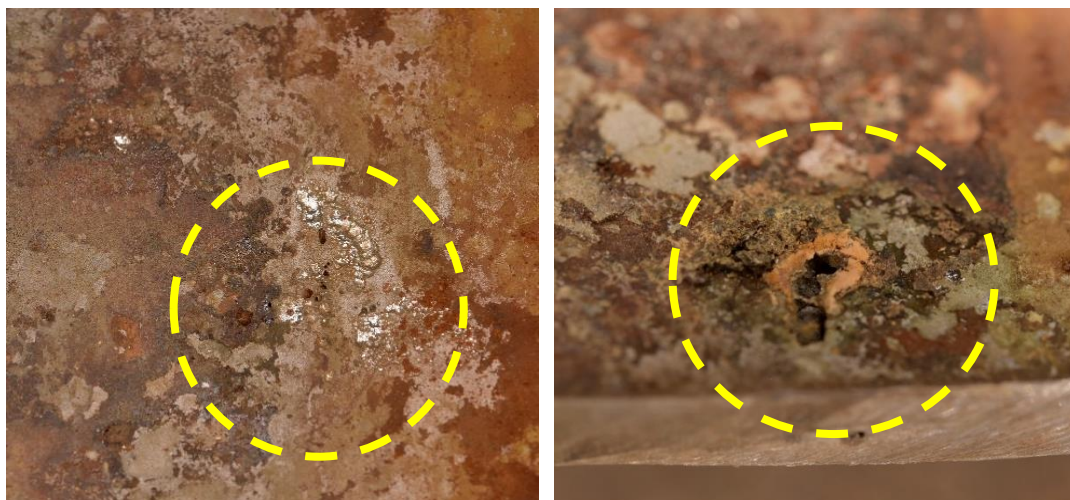


圖 6 洩漏點附近尚存在其他未貫穿之蝕孔。
Figure 6 Other pits adjacent to the leak point.

3.2 管內壁附著物分析

鋼管內壁不同顏色附著物之 EDS 化學組成分析結果如圖 7 所示，可發現管線上半部(點 4)白色附著物主要由氧(O)、鋁(Al)、磷(P)、硫(S)、鈣(Ca)、矽(Si)、氟(F)、鈉(Na)、鎂(Mg)，及微量鐵(Fe)等元素所組成，推測應為排放廢水所含離子(例如磷酸、硫酸、氫氟酸及其他用來酸鹼中和之鹽類等)與研磨液(例如氧化鋁及氧化矽等)等的沉積物，於乾燥後附著於整個內壁表

面；而管線下半部(即低於水線位置之區域，點 1 ~ 點 3)則除了白色附著物外，多了紅棕色的腐蝕產物，其元素組成除含有與白色附著物相似的組成元素外，鐵、鎳(Ni)、鉻(Cr)元素的含量相對地增高許多，因此研判紅棕色腐蝕產物為不銹鋼腐蝕生成的鐵銹。

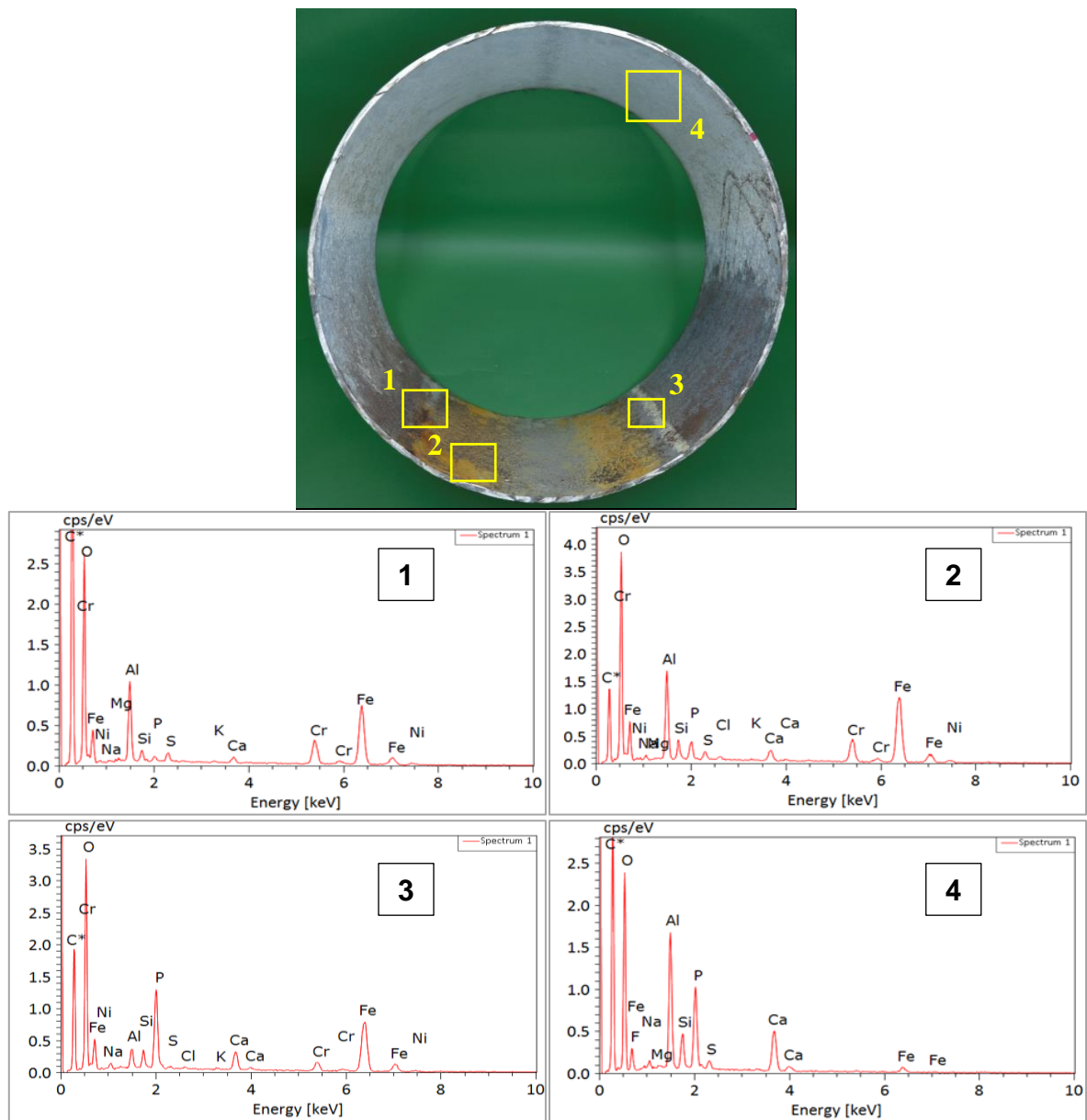


圖 7 管內壁附著物化學組成分析。
Figure 7 EDS analysis results of deposits on the ID for the pipe.

3.3 微觀組織觀察

參照 ASTM A262 規範[1]以草酸電解法侵蝕出廢水排放管線之金相顯微組織，如圖 8 所示，可觀察到為典型沃斯田體不銹鋼的等軸晶粒和退火雙晶形貌[2]，而且晶界侵蝕形態為階梯形狀 (step structure) 特徵，顯然 304 不銹鋼管的敏化程度極低，材料敏化並非促成蝕孔生成的因素之一；此外，由於有縫鋼管是由鋼板彎捲並銲接而成，故從顯微組織中可發現鋼板軋延成形的流線 (flow line) 特徵。進一步觀察和分析孔蝕內部之腐蝕生成物化學組成，可發現具有腐蝕因子硫 (S) 及氯 (Cl) 的訊號，如圖 9 所示，此為常見的誘發不銹鋼孔蝕腐蝕之離子。



圖 8 廢水排放管線之金相顯微組織。
Figure 8 Metallographic picture of the pipe.

4. 綜合討論

腐蝕反應屬於電化學反應，其形成的四項條件為：陽極、陰極、電解液和導體。以本案的腐蝕環境而言，陰極區和陽極區由不銹鋼表面溶液的溶氧濃度差異所創造，分別為管件材料表面的富氧區(陰極)與缺氧區(陽極)，而電解液體為管內殘留廢水，導體則為不銹鋼管件本身材質。

間隙腐蝕 (crevice corrosion) 和孔蝕 (pitting corrosion) 好發於具有鈍化能力的材料，例如不銹鋼表面緻密之氧化鉻鈍化層。然而此鈍化層一旦被外界的腐蝕因子(例如氯離子)侵蝕破壞，一旦無法及時自我修復而形成局部微小蝕孔後，腐蝕反應將會在蝕孔底部產生酸性環境，並不斷自我催化導致腐蝕反應加速進行[3]，如圖 10 之示意圖所示。也因為蝕孔開口相當微小，且起始於內壁，一般很難被察覺，因此往往都是發生穿孔洩漏後才被發現，以本案為例，不銹鋼排放管的外表面相當完整，無明顯損傷，若不是發生洩漏，也許根本不會發現內壁已有孔蝕問題。

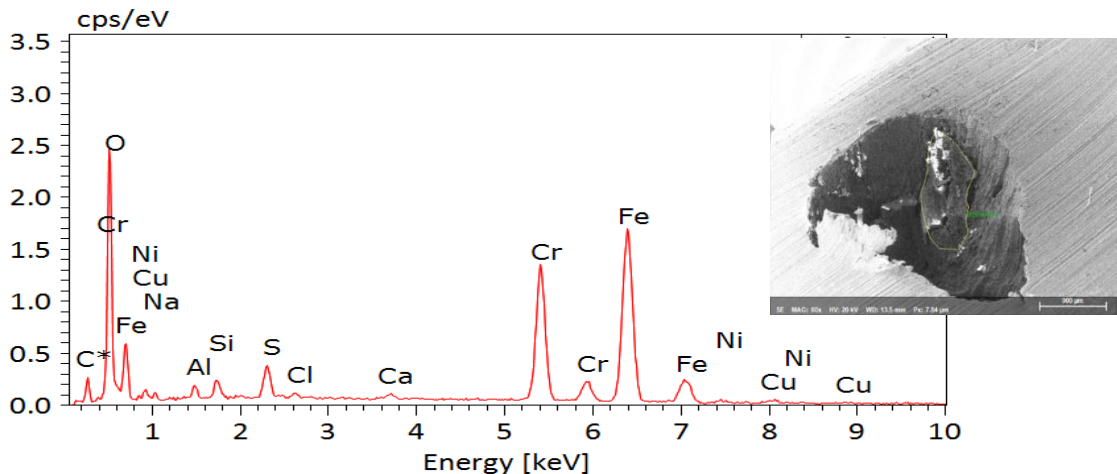


圖 9 蝕孔內部之腐蝕生成物成分分析。
Figure 9 EDS analysis results of corrosion product.

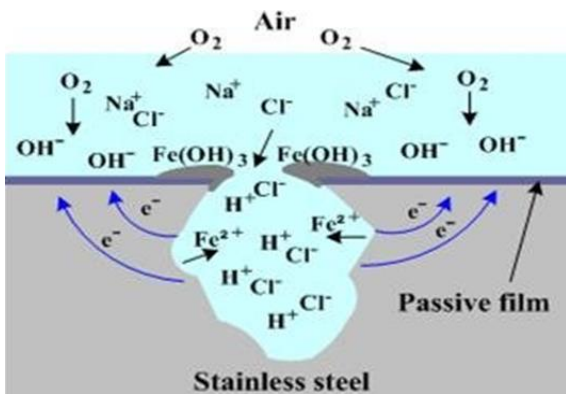
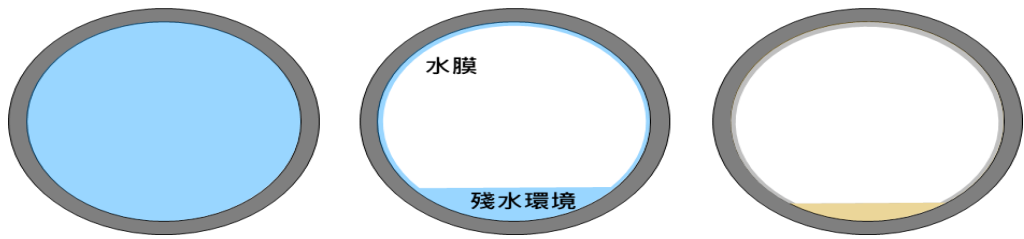


圖 10 孔蝕腐蝕的自催化反應。
Figure 10 Autocatalytic reaction occurs in a corrosion pit.

綜合觀察到的使用狀況和腐蝕現象，推測提早破損洩漏之備用廢水排放管之腐蝕情境如圖 11 所示。備用廢水排放管線一旦完工後，偶而進行排放操作和定期功能測試，內部加壓滿管輸送廢水，但是當停止輸送液體時，即便曾以清水沖放管線內部殘餘之製程廢水，仍無法保證可以

沖排乾淨，導致少量廢水殘留於管線底部。長期靜滯的殘留廢水將於水面(及臨近水線處)形成氧濃差效應，靠近空氣的水面因含氧量較充足而為陰極，而稍遠離水面處則因含氧較低而為陽極，因此屬於陽極的管壁表面優先形成蝕孔，如圖 12 所示。由此推知始終維持在操作狀態(流動狀態)的廢水管線缺乏形成溶氧濃度差的條件，因此無虞產生孔蝕腐蝕現象，多年運轉結果也證實不曾發生穿孔洩漏問題。

另一方面，由於管件底部相對能夠堆積較為厚實的沉積物，因此沉積物與鋼管表面形成的間隙環境將提供另一種氧濃差效應，如圖 13 所示，不過此氧濃差效應僅能加成於靠近水線區域的腐蝕速率，實際管線的正底部即使具有大量沉積物堆積，但也無發現蝕孔貫穿現象，顯示單靠沉積物堆積形成間隙所造成氧濃差效應不及水與空氣交界處的嚴重程度。



(a) 起初加壓滿管輸送廢水 (b) 排放完廢水有殘水流於底部，上半部也有殘留的水膜 (c) 靜置殘水形成沉積物，上半部之水膜形成白色結晶

圖 11 廢水排放管使用狀況示意圖。

Figure 11 Schematic diagram of operation scenario for wastewater discharge pipeline.

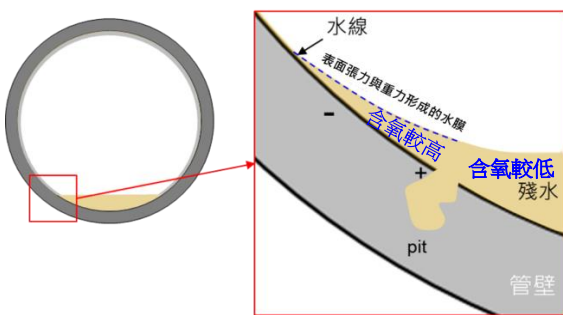


圖 12 殘留廢水形成之腐蝕環境示意圖。
Figure 12 Schematic diagram of corrosive environment resulted from accumulated residual wastewater.

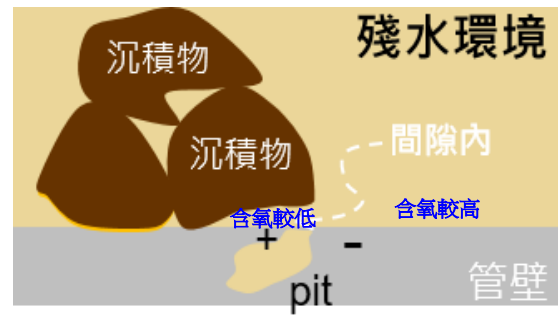


圖 13 沉積物與鋼管表面形成間隙腐蝕示意圖。
Figure 13 Schematic diagram of crevice corrosion occurs between deposits and OD of the pipe.

5. 結論

備用廢水排放管線底部因長期有廢水殘留，在水面交界處產生氧濃差效應，此外廢水中的夾雜物容易沉積於管線的底部，與管線表面形成間隙環境，進一步加成氧濃差效應，而諸多腐蝕條件之結合可以促成水面交界處成為最適的腐蝕區域，再加上廢水中含有硫、氯及氟等腐蝕因子，將提升腐蝕速率，最終導致腐蝕穿孔，而此現象為 300 系列不銹鋼常見的間隙腐蝕和孔蝕腐蝕破壞模式。

6. 改善方式與建議

本案腐蝕形態為 304 不銹鋼發生間隙和孔蝕現象，主要肇因為備用排放管長時間存在滯留的殘水所致。以廢水排放管的用途而言，電解液勢必長期存在，極困難徹底排除廢水和維持乾燥狀態，因此要防止或減緩腐蝕的發生可從移除陰陽極或是電子通路(導體)的方向著手，能夠有效防制的方法有：

6.1 更換為高 PREN 合金

氯離子為造成不銹鋼發生孔蝕腐蝕的主要原因之一，文獻資料^[4]顯示提高不銹鋼的鉻(Cr)、鉬(Mo)、氮(N)等合金元素為增加孔蝕抵抗能力的重要方法，其抵抗能力可由抗孔蝕當量(Pitting Resistance Equivalent, PRE)來表示：

$$PRE = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 16 \times \%N, (\text{wt}\%)$$

其 PREN 數值是經由不銹鋼和鎳基合金所含之合金元素含量計算得出，數值越高代表其抗局部腐蝕之能力越強。常見耐蝕合金的排名為 SUS304 (PRE = 18) < SUS316 (PRE = 23) < 2205 (PRE = 30) < 2507 (PRE > 40) < 254SMO (PRE = 42) < C276 (PREN = 59) < C22 (PREN = 65)。因

此若將排放管線之材質改為高 PRE 值的耐蝕合金，例如：將原本之排放管由 304 不銹鋼升級為 2205 雙相不銹鋼或 254SMO 超級沃斯田鐵不銹鋼，其抗孔蝕腐蝕能力將大幅增加，可有效提升服役壽命，但缺點是 PRE 數值越高之合金，其材料成本和建置成本越貴，且在酸鹼值和化學組成多變的廢水環境下，環境腐蝕性高低變異量頗大的情況下，需要升級至何種等級的耐蝕合金需要進行進一步的評估，方能確保投資成本和防蝕效能之間達到平衡，以保證獲得最適化的服役時間。

6.2 更換使用高分子塑料管或內襯管

將排放管線材質更換由 304 不銹鋼管為高分子塑料管或者內襯鋼管(lined pipe)，其目的在於直接移除陰陽極與電子通路，即可避免掉金屬腐蝕之問題。不過其缺點在於此種高分子管或內襯複合管的價格亦高，而塑料管之間或內襯層與鋼管之間的接合強度需考慮，且塑料管長年放置於戶外容易有老化之情況，相對維護成本會較高。

6.3 主要與備用排放管定期交互使用

除了更換廢水管線材質的方法外，還可從腐蝕管理層面著手。將主要排放管與備用排放管定期交換操作使用，以減少管內靜滯殘水的存留時間，其目的在於使廢水中之腐蝕因子(主要為溶氧和氯離子)不易長期停留於管件表面，減少孔蝕腐蝕的產生，以延長管線之服役時間。但由於廢水處理系統通常操作條件多變，因此另需專家人力投入協助確認適宜的管理策略，且無法確切決定定期使用之時長，因此也無法確保服役壽命。

參考文獻

- [1] ASTM A262-10: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.
- [2] 江榮信、林進祥、葉政宏，“不銹鋼產品(200系及304)簡易判定之研究”，經濟部標準檢驗局新竹分局，2014年。
- [3] 柯賢文、王朝正，in：“腐蝕及其防制”，全華圖書(台灣，台北，2014) p.128。
- [4] Pierre R, Roberge, in: Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 2000.