

北投、陽明山地區金屬材質腐蝕性評估研究

施漢章¹、黃鈺琳³、陳怡誠²、李中和²

¹ 中國文化大學材料工程所教授

² 新系環境技術有限公司

³ 中國文化大學材料工程所研究生

摘要

北投、陽明山位於台灣北部著名之溫泉區，硫害影響相當大，環境腐蝕性嚴重；然目前台灣對於北投、陽明山地區硫害的相關研究數據資料十分稀少，考量未來本地區可能有相關公共建設之開發，故金屬結構物耐久性防蝕措施，就格外顯得重要，因此本研究擬針對金屬材質較常用之銅、鋁、鋅以線材方式在含硫地區北投、陽明山進行實地臨場曝露測試，根據ISO及CNS規範進行腐蝕速率監測；並分析其腐蝕生成物之結構與化學組成，比較三種金屬之腐蝕速率與腐蝕機制。提供作為未來相關公共建設防腐蝕材質使用技術之參考。

關鍵詞：耐久性防蝕措施；曝露測試；腐蝕速率；腐蝕機制

The research of the corrosiveness of metal materials in Beitou and Yangmingshan area

Shih, Han-Jang¹, Huang, Yu-Lin³, Chen, Yi-Cheng², Lee, Jung-Ho²

¹The professor of department of chemical and material engineering in CCU

²Shin Hsi Environmental Technology Co., Ltd.

³The graduate student of department of chemical and material engineering
in CCU

Abstract

Located in the northern Taiwan, Beitou and Yangmingshan area are the most famous hot spring area which also bring the equivalent damage of sulfur for causing server environmental corrosiveness. However, it has relevantly rare research in accordance with this subject. Considering the possible construction of public facilities in this area in the coming future, it appears particularly important for the durability of corrosion of the metal construction. Hence, this research is targeting at the common metal wire materials such as copper, aluminum and zinc and using them to conduct the exposure test in the site according to ISO and CNS regulation. In the meanwhile, we also analyzed the complex of corrosiveness and its chemical composition for comparing the speed and system of corrosion in hopes to be provided as the technical reference for future constructions.

Keywords: The measures of the durability of corrosion, exposure test, the speed of corrosion, and the system of corrosion

1. 前言

北投、陽明山位於台灣北部著名之溫泉區(東經 121° 31' ;北緯 25° 08' 高度 184 公尺，離海岸線距離 11.3 公里)，硫害影響相當大，環境腐蝕性嚴重；目前國內對於硫害的相關研究，尤其以北投、陽明山地區數據資料十分稀少，考量未來此區域可能仍有相關公共建設開發，基於使用材質安全性及耐久性之考量，硫對材料的腐蝕性遂格外重要。

過去台灣地區公共建設常引用國外大氣腐蝕數據進行腐蝕速率評估與防蝕設計，結果常有未達設計年限，就已鏽蝕損害的情形。因此，本土化大氣腐蝕性的掌控，對金屬結構物耐久性防蝕措施，格外顯得重要。隨著氣候變遷與工業發展，若仍引用過去腐蝕調查數據，腐蝕速率的估算有可能產生過猶不足的疑慮[1]。

本研究計畫是為期一年，針對銅、鋁、鋅以線材方式在含硫地區北投、陽明山進行實地臨場曝露測試，並選擇大氣腐蝕性較為嚴重之 1 月開始執行，每季取樣分析，開始時以週、月為單位密集取樣，並根據 ISO 及 CNS 規範[2-8]進行腐蝕速率監測；分析其腐蝕生成物之結構與化學組成，以比較三種金屬之腐蝕速率與腐蝕機制。

2. 實驗設備與方法

2.1 試驗條件

所有試樣在曝露前應先用適合溶劑脫脂除鏽，重量秤至 0.1 毫克，若於做曝露試驗前就有看得見之腐蝕生成物，不得作為試樣。

2.1.1 材料種類

- 鋅：純度 99.995%(線徑 3mm)
- 銅：純度 99.5% 以上(線徑 3mm)
- 鋁：1050 鋁合金(線徑 2mm)

2.1.2 試樣形狀：螺旋狀試樣

線材之直徑為 2-3 毫米，將線材剪取約 1000 毫米，纏繞在直徑 24 毫米之圓棒，藉以製成螺旋狀試樣。

2.1.3 支撐物：圓棒規格、材質

圓棒直徑 24 毫米、長度約 90 毫米，材料為聚乙烯(PE)或聚烯胺樹脂之不導電塑膠材質，固定螺帽及插槽同為不導電材料。

2.1.4 試樣數量

每次曝露取樣，對不同材質試樣所採集之不得少於 3 個；依據採樣時間，總共採樣 6 次，每次 3 種不同材料試樣，每種材料 3 個試片，在 2 個地點作曝露測試，總計有 108 個試樣。

2.1.5 試樣資料記錄

包含化學組成、重量、形狀及尺寸、測試前後表面狀況、腐蝕表面處理及測試方法。

2.1.6 對比試樣

將未腐蝕試樣通過與測試試樣相同的清洗過程，在清洗前後各秤重一次（有效數字5位），可得知在清洗過程中所損失的金屬質量，對比試樣的質量損失反應到測量試樣上，即可判斷出只因清洗方法而損失的質量。

2.2 試驗地點

本研究選定北投、陽明山地區硫磺氣較為嚴重的硫磺谷及地熱谷為研究地點，地熱谷選定新民國中做為採樣地點，硫磺谷則選定惇敘高工作為採樣地點。採樣點位置如圖1。

2.3 測試時間

大氣腐蝕速率是依材質而定，本案曝露的時程為期一年，取樣為單季（3個月）取樣，總共四季；並在首季的7天、14天、30天增加取樣，接著有第二、第三及第四季的取樣，總共7次取樣。

2.4 採樣方法

2.4.1 腐蝕速率與腐蝕性分類

利用化學反應，去除腐蝕生成物，再計算腐蝕速率且依腐蝕性分類)去做腐蝕性環境分類，螺旋狀試樣之腐蝕速率（ $\gamma_{\text{corr}}(\mu\text{m/y})$ ）。

D=密度(g/cm^3) 鋅=7.14 g/cm^3 , 銅=8.96 g/cm^3 , 鋁=2.70 g/cm^3

2.4.2 腐蝕生成物之清除

(1)一般方法

在持續流動的水中以軟毛刷刷洗金屬表面，可去除附着性低或塊狀腐蝕生成物。有時此種處理法即可移去所有腐蝕生成物，無需進一步處理。

(2)化學方法

將腐蝕試樣浸於特製的化學溶液中，移除腐蝕生成物，並把對底材金屬溶解降到最低，不影響腐蝕速率的計算方法及溶液種類。

(3)電解方法

電解方法也可用於移除腐蝕生成物，幾種常用於清除腐蝕生成物的電解方法。做電解清洗前，要先用軟毛刷將試片表面輕微附着塊狀腐蝕生成物移除；在電解清除過程後，以刷子清除殘餘表面的黏著物與沉積物。此法可防止可循環性的腐蝕生成物再度沉積至金屬表面上，而減少了質量損失。

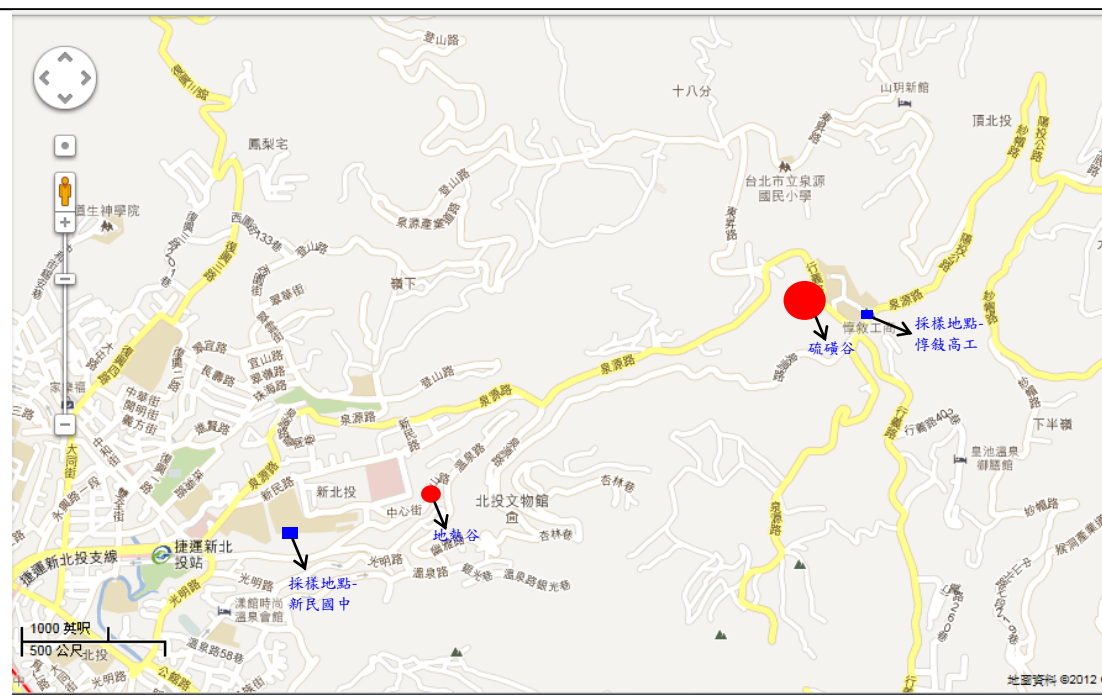


圖 1 本研究試驗地點相關位置圖

2.4.3 表面結構分析、腐蝕生成物成分分析

(1) XRD 分析儀

X-ray 為一種電磁波 ($\lambda \sim 1.0\text{\AA}$)，由高能量電子撞及金屬靶材所產生。根據繞射布拉格角度(2θ)，可分辨物質的種類與結構或鑑別樣品純度，亦能決定晶格常數；利用繞射線之波形，可決定晶粒大小、晶格扭曲、或是晶格應力；利用繞射線之強度，可定量混合物中各組成之比例。布拉格定律，其中 d 為晶面間距， n 為繞射位階。本案使用之 XRD 其 X-ray 光源使用銅為靶材，其 $K\alpha$ 波長為 1.54096 ，操作電壓 30kV 、操作電流 10mA 、掃描範圍為 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 、掃描速度 $0.0167^\circ/\text{sec}$ 及間隔 0.5sec 掃描一個點，對三種金屬材料進行粉末繞射分析，並以 JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards) 卡比對。最後再對曝露試驗過後之試樣做繞射分析，探討其表面腐蝕生成物之種類及結構組成。

(2) 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

SEM 主要是以電子束來對試樣做掃描，偵測信號為二次電子、穿透電子、X-ray 等，將其放大同步顯示在螢幕上，目前 SEM 之訊號處理，大多以數位取代類比方式，其特性為表面或縱切面形貌影像觀察。本案所使用 SEM 真空條件在 9.63×10^{-5} torr，操作電壓 15kV ，觀察三種金屬材料 Al、Zn、Cu 在各種不同條件下之曝露試驗腐蝕過後之表面型態分析，藉此了解三種金屬材料 Al、Zn、Cu 在不同的含硫環境中，表面腐蝕生成物在不同試驗天數和不同地點之結構變化和緻密度。

實驗流程如圖 2~圖 3 所示。試片施放情形如圖 4 所示。

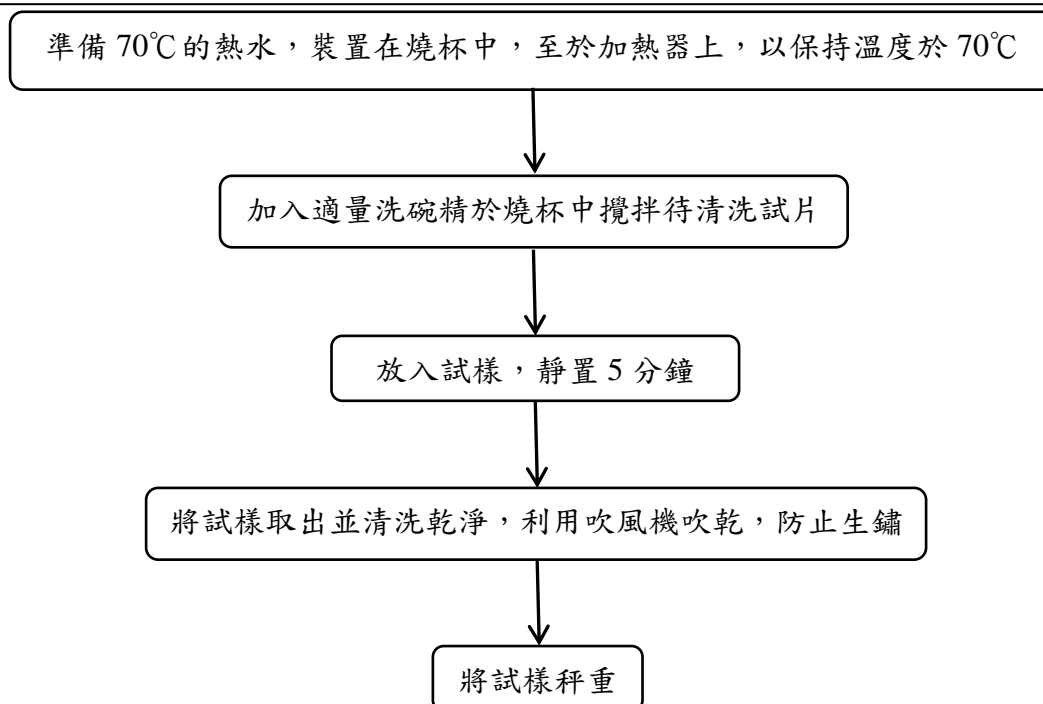


圖 2 試樣曝露之前處理流程

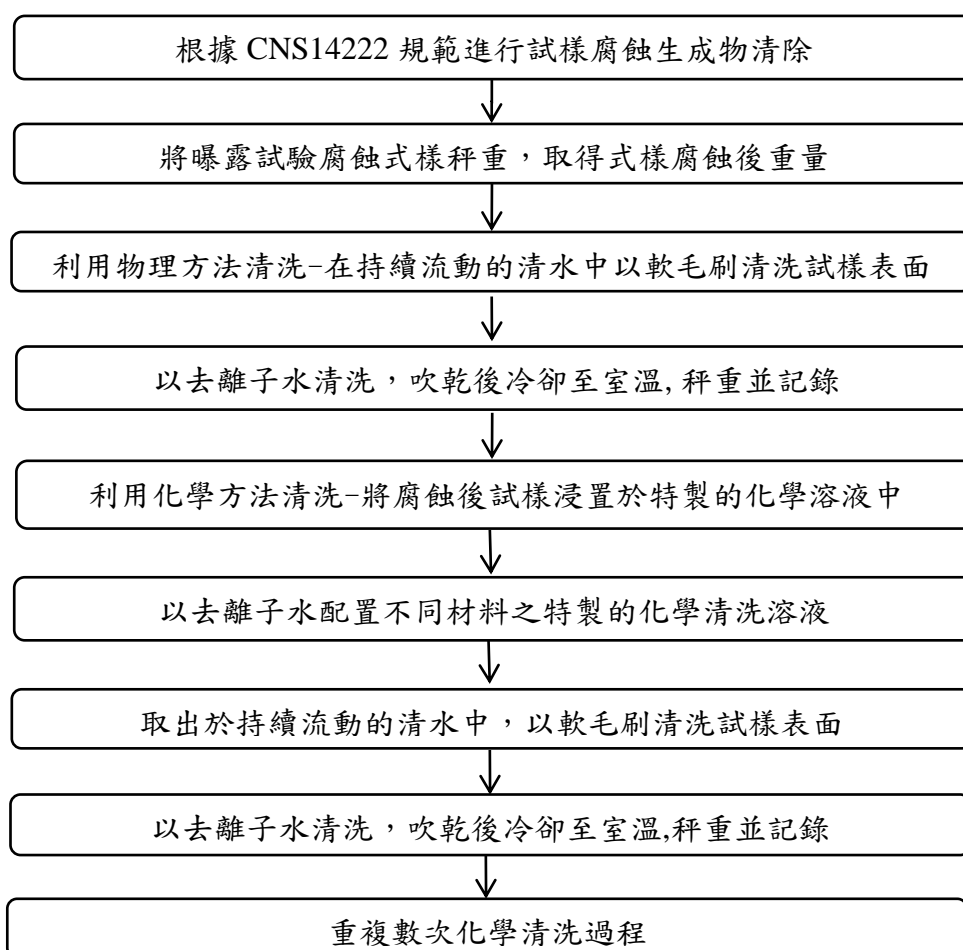


圖 3 腐蝕生成物清除法作業流程



圖 4 試片施放情形

3. 結果與討論

3.1 重量損失

本研究將進行曝露試驗後之試樣取回，並依序以物理清洗 1 次及化學清洗 3 次，並於最後計算其平均重量損失。其物理清洗是將腐蝕後之試樣在流動中之清水中以軟毛刷刷洗；化學清洗是將腐蝕後試樣浸置在特製化學溶液中。

3.1.1 鋅重量損失

Zn 之平均重量損失差異如圖 5；可發現鋅於惇敘高工之重量損失，隨著時間有愈來愈少的跡象，反觀新民國中之重量損失卻是在 14 天後逐漸升高，但有逐漸緩增的跡象。於 90 天中曝露試驗還未到達穩定狀態，因此腐蝕還在持續進行；其試驗皆在實驗誤差內。

3.1.2 鋁重量損失

鋁之平均重量損失差異如圖 6，由圖可得知鋁於兩地的重量損失不大，最多只有約 2.77%，且於惇敘高工之重量損失隨著曝露時間曾長而有漸緩的趨勢；而於新民國中有些許的起伏；於 90 天中曝露試驗還未到達穩定狀態，因此腐蝕還在持續進行；其試驗皆在實驗誤差內。

3.1.3 銅重量損失

銅之平均重量損失差異如圖 7；由圖可觀察到銅於惇敘高工之重量損失比新民國中來的大，可以顯示惇敘高工之腐蝕情況較新民國中為嚴重，並且隨著時間重量損失趨近於穩定狀態。

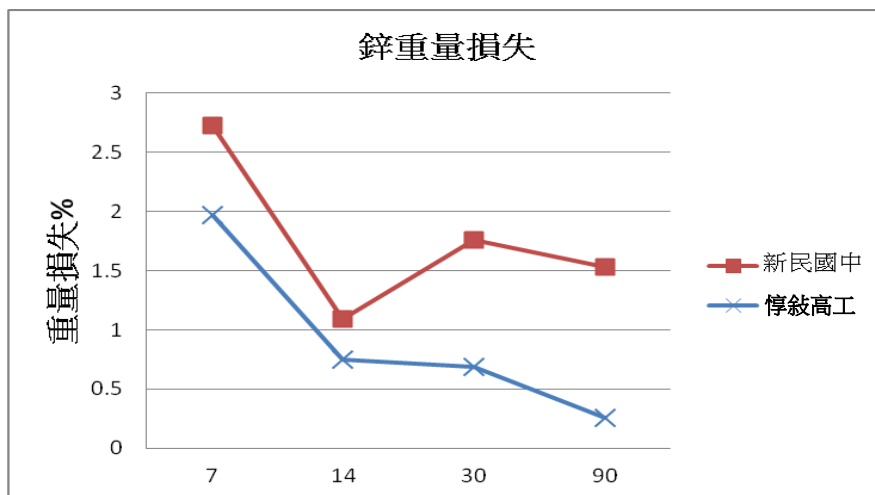


圖 5 鋅於不同地點與重量損失關係圖

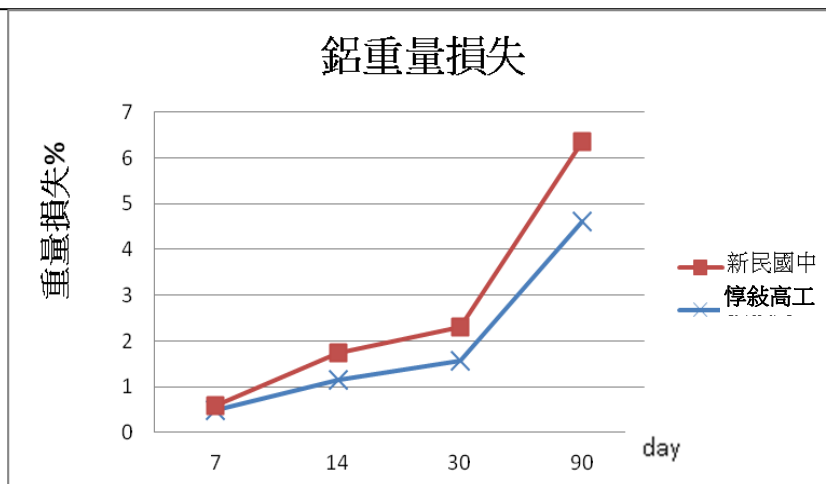


圖 6 鋁於不同地點與重量損失關係圖

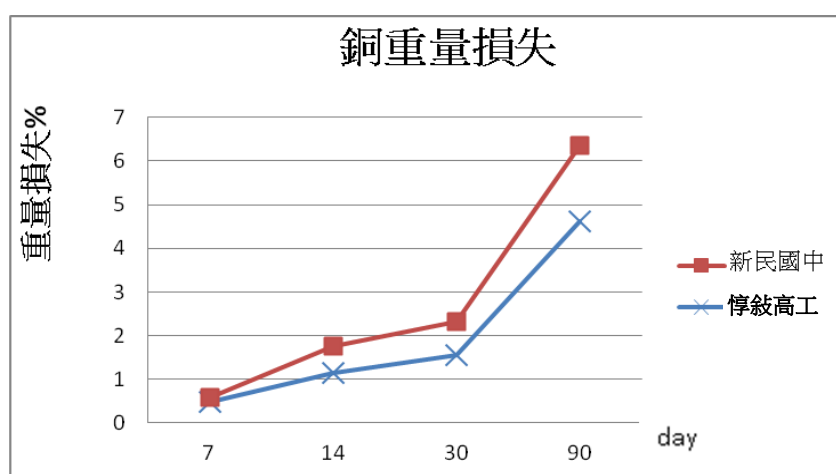


圖 7 銅於不同地點與重量損失關係圖

3.2 腐蝕生成物

3.2.1 SEM：分析其表面型態

(1) 鋅之表面型態分析

由鋅在惇敘高工曝露試驗後表面形態，可發現表面已有一層氧化層為保護層，並且隨著曝露時間，腐蝕層也有愈來愈厚的跡象，且進一步觀察腐蝕層緻密度也不是相當好，有些地方厚，有些地方薄，甚至生成物之間的鍵結力差，使表面有顆粒狀的生成物於腐蝕層的最上層。

而鋅在新民國中曝露試驗過後之表面形態，則可發現，表面已有一層生成物，但依舊看見鋅的基材，覆蓋於表面之腐蝕層沒有很緻密及完整。隨著曝露試驗時間愈來愈長，覆蓋於鋅表面之腐蝕層愈來愈完整，其厚度也愈來愈厚。

(2) 鋁之表面型態分析

鋁於惇敘高工曝露試驗後之表面形態，則發現已有一些孔洞，隨著曝露試驗時間增加，表面孔蝕面積有增加，孔蝕的深度有加深。且氧化層破裂的面積也不是很多。

而鋁於新民國中曝露試驗後之表面形態，則可發現鋁表面有一層破裂層，且隨著曝露時間愈長，鋁表面產生孔蝕現象，並且隨著時間孔蝕愈來愈嚴重，孔蝕深度持續加深。鋁對於氯離子的抗蝕性很低，氯離子會導致鋁表面有孔蝕。

(3)銅之表面型態分析

銅於惇敘高工曝露試驗後之表面形態，可以看到表面之腐蝕生成物已經幾乎覆蓋表面。並隨著曝露試驗時間，腐蝕層之厚度明顯的愈來愈厚，腐蝕層為多層疊加，層與層之間之吸附並不是很好，因此中間有空層存在。

銅於新民國中進行曝露試驗後之表面形態，則可發現於7天曝露試驗後，銅表面已經有一層腐蝕生成物包覆，其結構鬆散，表面為容易剝落。隨著曝露時間愈來愈長，腐蝕生成物的覆蓋率和厚度隨之增加，腐蝕層之覆蓋率幾乎為100%。

3.2.2 XRD分析

(1)鋅表面腐蝕生成物種類

鋅於惇敘高工曝露試驗後之XRD，可以發現其腐蝕生成物有ZnS和ZnO，並隨著曝露試驗時間增長，氧化鋅逐漸被取代，而硫化鋅強度愈來愈強，因此可以知道表面生成物從氧化鋅和硫化鋅並存，逐漸鋅和硫持續反應。在曝露90天後，表面依舊有鋅的存在，鋅與環境之反應還在持續發生。

另鋅於新民國中曝露試驗後之XRD，可以發現在90天曝露試驗內，各種生成物強度沒有太大的變化，ZnS和ZnO晶面結構不像於惇敘高工環境中複雜，鋅強度隨著時間有愈來愈小的跡象，是表面氧化層及腐蝕生成物不停地產生，而一直覆蓋在表面。鋅曝露試驗後XRD成分分析如圖8所示。

(2)鋁表面腐蝕生成物種類

鋁於惇敘高工XRD可以很清楚的看到，鋁和硫不會反應，因此於鋁的表面並無硫化物的存在。並且隨著曝露試驗增長， Al_2O_3 之強度愈來愈強，代表氧化皮膜愈來愈厚，而鋁以元素存在愈來愈少。

另鋁於新民國中曝露試驗後之XRD，由可以發現在新民國中曝露試驗的鋁，表面含有許多不同晶格的 Al_2O_3 ，但強度都低於在惇敘高工曝露試驗；表面依舊有鋁元素的存在，但強度也都較惇敘高工低。

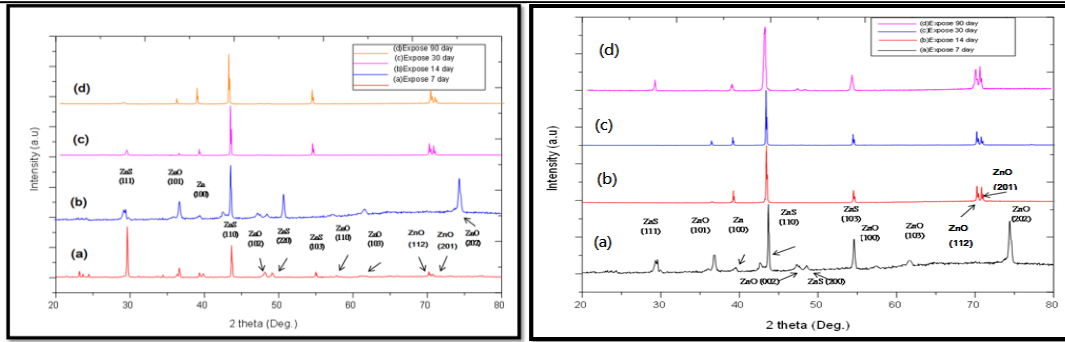
鋁曝露試驗後XRD成分分析如圖9所示。

(3)銅表面腐蝕生成物種類

銅於惇敘高工曝露試驗後之XRD，可以得知銅主要之腐蝕生成物有4種，分別為 Cu_2S 、 CuS 、 Cu_2O 、 CuO ，曝露試驗初期，腐蝕層主要為 CuO ，而隨著曝露試驗時間的增長， Cu_2S 之強度愈來愈強，為主要的腐蝕生成物， Cu_2S 為非穩定之型態， Cu_2S 會再反應成 CuS ，因此反應還在持續進行；而銅元素之強度愈來愈低，其表面腐蝕層覆蓋愈完整；但是還是有銅元素的Peak，代表腐蝕層不是整片覆蓋於金屬表面，金屬表面會裸露在外。

銅於新民國中曝露試驗後之XRD，可以得知銅主要之腐蝕生成物有5種，分別為 Cu_2S 、 CuS 、 Cu_2O 、 CuO 、 $CuCl$ ，由 $CuCl$ 的行程得知新民國中含有Cl的存在，但其強度隨著時間漸漸的消失；而 Cu_2O 也隨時間持續反應成 CuO ，因而強度愈來愈小； Cu_2S 隨著曝露試驗時間強度愈來愈強也顯示其環境硫之濃度很高。

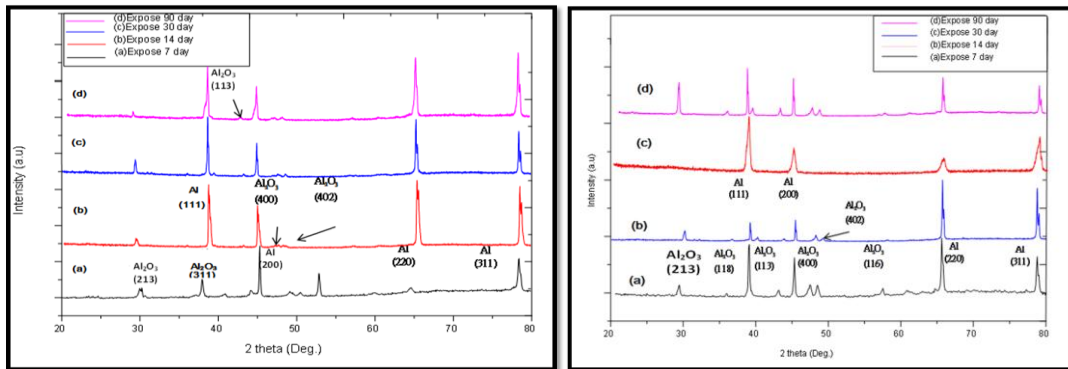
銅曝露試驗後XRD成分分析如圖10所示。



惇敘高工曝露試驗

新民國中曝露試驗

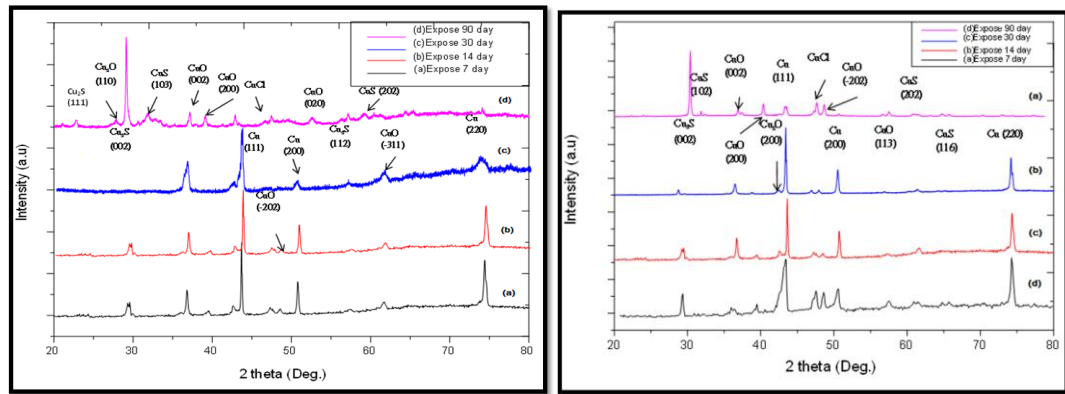
圖 8 鋅曝露試驗後XRD成分分析圖



惇敘高工曝露試驗

新民國中曝露試驗

圖 9 鋁曝露試驗後XRD成分分析圖



惇敘高工曝露試驗

新民國中曝露試驗

圖 10 鋁曝露試驗後XRD成分分析圖

4. 結論

目前本研究雖僅完成第一季之結果分析，但大致仍可得到以下幾點小結：

- (1) 由肉眼可以明顯看見銅及鋅有明顯的生成物；銅之生成物為黑色（硫化銅、氧化銅）與藍色（硫化亞銅），並很容易脫落和粉化；鋅表面為白色的生成物；鋁表面有些許白色的氧化鋁形成。
- (2) 由實驗數據可得知，銅的腐蝕和預期一樣的相當嚴重，鋅之生成物緊密接合與新表面上；鋁幾乎是沒有硫化物產生，且都是以鋁元素和三氧化二鋁的形態存在。

- (3)由XRD圖可知，銅之生成物為氧化銅、氧化亞銅、硫化銅、硫化亞銅，並且依曝曬試驗時間不同，而形成之主要腐蝕生成物也不同，但可發現的：於惇敘高工的腐蝕生成物強度，比新民國中來的高，代表惇敘高工的腐蝕情形比新民國中來的嚴重；鋁的變化量都不是很大，且並無硫化鋁的產生，代表鋁是抗硫害的，相對的鋁對於氯抗性卻是低的，並依照許多文獻顯示，在氯鹽環境中，會有許多孔蝕現象；在大自然中，鋅是以化合物型態存在，所以在鋅的XRD圖可發現，幾乎沒有鋅元素的peak。並且因環境因子的影響，形成之化合物大多是硫化鋅，少量的氧化鋅。
- (4)鐵、銅、鋅之臨界相對濕度都在 50-60%之間，而台灣之年平均相對濕度約 \geq 80%，加上日、夜溫差大，大氣腐蝕速率會增加。
- (5)東北季風較夏季季風對大氣腐蝕有較大的影響；秋冬腐蝕速率應該較春夏兩季嚴重。
- (6)硫害不屬氣象資料，本研究結果可提供北投、陽明山硫害地區之最新腐蝕數據，建立腐蝕資料庫。
- (7)鋁、銅、鋅三種材質的腐蝕速率比較及其表面層之結構分析，有助於一般金屬材料防蝕設計。

參考文獻

- [1]羅俊雄、劉益雄、陳新北、陳桂清、柯正龍”台灣地區大氣腐蝕季節性之比較”，防蝕工程，第二十五卷第二期，第 55-68 頁(2011)。
- [2]中華民國國家標準 CNS 13401- 1994 金屬及合金之腐蝕—大氣腐蝕性之分類。
- [3]中華民國國家標準 CNS 13753- 1996 金屬及合金之腐蝕—大氣腐蝕性（大氣腐蝕-測定標準試片之腐蝕速率以評估腐蝕性）。
- [4]中華民國國家標準 CNS 14122-1998 金屬及合金之腐蝕—大氣腐蝕—試片腐蝕生成物清除法。
- [5]中華民國國家標準 CNS 14123- 1998 金屬及合金之腐蝕—大氣腐蝕測試(現場測試之一般要求)。
- [6]ISO9223/1992: Corrosion of metals and alloy – Corrosivity of Atmospheres-Classification.
- [7]ISO9225/19992: Corrosion of metals and alloy –Corrosivity of Atmospheres-Measurement of Pollution.
- [8]ISO9226: Corrosion of metals and alloy –Corrosivity of Atmospheres- Determination of Corrosion rate of Standard Specimens for the Evaluation of Corrosivity.
- [9]N. D. Tomashov, Theory of Corrosion and protection of Metals, p368,Macmillan Co., 1967.
- [10]蘇富榮，”大氣環境與金屬腐蝕關係之探討”，國立台灣大學環境工程研究所碩士論文。(1988)
- [11]洪耀宗，”電信材料之大氣腐蝕及其防治研究”，國立清華大學博士論文。(2003)
- [12]睦明山，”利用 Ex-Situ EIS 研究鋅初階段之大氣腐蝕”，國立清華大學材料科學工程學系碩士論文。(1999)
- [13]安百剛、張學元、韓恩厚、李洪錫、宋詩哲，”鋁和鋁合金的大氣腐蝕研究現狀”，中國有色金屬學報第 11 卷第 2 期，p. 11-15，(2001)。
- [14]施漢章、吳曼源、鄭錦榮：鍍鋅鋼構物之表面氧化著色處理，德國專利, 4240903, 1996；日本專利,2098353, 1996.

[15]汪建民”材料分析”，中國材料科學學會，(2005)。

[16]柯賢文，”腐蝕以其防治”，泉華科技圖書股份有限公司，(2003)。