

扣件針孔腐蝕

(第一部分)

文/王維銘

前言

扣件經常由於強度無法承受負荷所產生的破壞、磨耗、腐蝕、輻射損傷等因素造成其使用性降低或是無法使用，尤其以腐蝕影響時間最長且不易察覺。扣件使用材料之腐蝕耐受程度直接影響扣件使用安全及壽命。使用一般碳鋼或碳素合金鋼生產扣件所出現的腐蝕現象或腐蝕氧化反應就是生銹。扣件以其他材料為產品本體，例如：不銹鋼、銅或銅合金、鋁或鋁合金、鈦或鈦合金，當然也會腐蝕或氧化，但不稱為生銹。

腐蝕過程可列為化學反應，但更多時候應屬某種電化學反應，就是金屬間形成陽極和陰極的電池效應。電化學腐蝕與電鍍原理相似，都是由於材料本身足以產生電化學反應所導致，其差異只在結果的不同。腐蝕是金屬剝離，電鍍則是金屬覆層。日常生活中有許多足以產生電化學反應的環境，例如：不同金屬本來就具不同電位，如果環境中存在某些溶液，可能就會提供迴路條件而發生電化學腐蝕。此外，例如：高溫(本實驗所要探討的)、酸鹼等環境因素，也會加速電化學反應而增加腐蝕(或氧化)破壞程度。事實上，除了金屬會受腐蝕影響外，其他材料(如高分子、陶瓷)也會發生腐蝕。自然界多數物質都有變成氧化物或形成穩定化合物的傾向，除了金、鉑等貴金屬，自然界甚少有單純金屬存在。因此當我們由礦石或氧化物中提煉所需工程材料，例如：鐵、銅、鋁時，它們就開始有了回歸穩定趨勢，環境許可下，它們會再度變為金屬化合物，這種現象可說是發生腐蝕的基本原因。這些環境因素，例如：水份、高溫，或是酸鹼等化學物質的誘導，都可能引起金屬腐蝕。分析材料發生腐蝕的基本原因，主要可分為化學腐蝕和電化學腐蝕。化學腐蝕又稱直接溶解，電化學腐蝕通常是指兩種異質金屬或金屬中足以構成電位差的兩極，在電解質相連的環境中，形成陽極金屬持續失去金屬離子而被腐蝕的現象。鋼鐵的腐蝕主要也是由化學及電化學因素所引起。腐蝕型態可分八大類：均勻腐蝕、伽凡尼腐蝕、間隙腐蝕、孔穴腐蝕、晶界腐蝕、選擇性、沖磨腐蝕、應力腐蝕。扣件依材料及安裝使用環境，分別可能發現這八類腐蝕狀況：

- (1) **均勻腐蝕**：最單純的一種腐蝕，金屬表面出現一層均勻腐蝕產物，一般鋼鐵在大氣中的生銹均屬均勻腐蝕。
- (2) **伽凡尼腐蝕**：或稱異種金屬腐蝕，兩種金屬偶合接觸時，化學性質活潑的金屬會加速腐蝕，惰性比較大的金屬則減慢腐蝕。譬如銅管和鋼管相接，必然引起鋼管加速腐蝕。
- (3) **間隙腐蝕**：金屬縫隙處因滯流不通缺氧，形成氧濃差電池，特別容易腐蝕，如鋼管凸緣和墊圈接觸處。
- (4) **針孔腐蝕**：簡稱孔蝕、針蝕、斑蝕、麻點腐蝕、穿孔腐蝕或針穴腐蝕，它發生在不銹鋼等鈍化金屬，在氯離子溶液中會發生極度集中的腐蝕，在表面形成四散的孔穴，剛發生時不易察覺，等事態嚴重時就難以補救。
- (5) **晶界腐蝕**：金屬晶界附近的化學活性較強，因此容易發生腐蝕。不銹鋼焊道兩旁的腐蝕尤其明顯，它是由於焊道附近的晶界處，因為加熱反應而失去不銹鋼特性的結果。
- (6) **選擇性侵蝕**：合金中的某一元素被選擇性的侵蝕，通常是化學性活潑的成分被淬取出來，譬如黃銅為鋅銅合金，在一般水溶液環境中，其中的鋅因腐蝕而單獨析出，使黃銅失去強度。
- (7) **沖蝕**：金屬在流動的腐蝕環境中，因為沖擊而產生加速腐蝕結果，譬如泵浦葉片和管線轉彎處均是最容易發生沖蝕的實例。
- (8) **應力腐蝕**：當應力與腐蝕環境同時存在時，金屬將逐漸在達斷裂點前提早破裂，造成嚴重安全問題。振幅是一種應力的存在，它也會加速腐蝕進行。氫原子存在則會造成對金屬的另一種破壞。這些對金屬的破壞均是外在環境引起，其結果是產生金屬破碎，通稱為環境誘導破裂。



本文針對扣件產品可能的針孔腐蝕加以介紹，例如圖1，並提供針孔腐蝕評估方式。



圖1 螺絲針孔腐蝕案例

針孔腐蝕機制

金屬材料使用於環境時，在環境中腐蝕物造成材料發生的局部腐蝕，會讓金屬產生小孔。孔蝕的原動力為：小區域成為陽極；其他表面區域成為陰極，形成局部電化學反應。孔蝕不易偵測，且孔蝕可穿透至金屬內部，危害不容忽視。孔蝕通常腐蝕速率緩慢，重量損失十分微小，卻會深入破壞金屬結構。當伴隨其他類型腐蝕時，表面孔蝕經常被腐蝕產物覆蓋。

造成針孔腐蝕傳統的機制解釋為自發性電化學反應。氧化半反應發生在孔洞內，還原半反應發生在孔洞表面周圍。當孔洞向內成長時，孔洞內端腐蝕性環境的金屬離子濃度會逐漸增加而造成孔蝕速率提升。(如圖2) 因此，一般而言，扣件金屬材料安裝使用於不流動的腐蝕性環境較易發生孔蝕。又由於重力，孔洞傾向垂直方向生長。孔蝕常源自微小表面缺陷(刮傷表面或表面塗層)，拋光後的表面具有較優的耐孔蝕性。

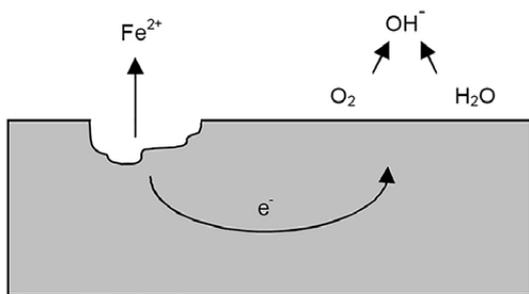


圖2 造成針孔腐蝕的機制示意圖

有些金屬或合金在特定環境下會失去原有活性，稱為鈍態。例如：不銹鋼、鋁、鎳、鈦及其合金具有鈍化行為，在氧化性環境中，表面形成薄而緊密附著的氧化層，保護金屬不受進一步氧化腐蝕。

但具有鈍化行為的金屬或合金還是會被腐蝕，而孔蝕被認為是此情況下局部的腐蝕(微米至毫米尺度)。例如：不銹鋼鎳鉻合金、鋁合金會在氯離子(Cl⁻)溶液中發生孔蝕。相比之下，氧化層不具保護力的合金/環境組合較少形成孔蝕。

除了氯離子，造成孔蝕的陰離子包含硫代硫酸根離子(S₂O₃²⁻)、氟離子(F⁻)及碘離子(I⁻)。硫代硫酸根是特別強烈的腐蝕劑，為黃鐵礦氧化或硫酸根離子還原的產物。硫代硫酸根在許多的工程設備會造成腐蝕問題，扣件使用於相同腐蝕環境可能受到影響；硫化物礦物冶煉設備、油井及運輸高硫原油的管線、牛皮紙造紙廠、甲硫氨酸及離胺酸製造設備等使用之扣件亦會面對相同的針孔腐蝕問題。

孔蝕是一種非常極端的局部腐蝕而在金屬表面產生孔洞的現象，扣件及材料在使用中若發生孔蝕，可以在很低的重量損失下造成扣件及材料的穿孔。孔蝕在金屬表面下方發展內凹下切是發生孔蝕後產生的其中一種特有現象，使得實際腐蝕發生情形比由表面腐蝕的觀察來得嚴重。孔蝕發展是自我催化的過程，腐蝕觀察一旦發現孔蝕，腐蝕的速率會加速。這種自我催化的機構，其反應式可表示如下



以上(1)(2)式是在孔蝕起始階段的氧化還原反應；反應進行一段時間後，蝕孔中的氧氣逐漸被消耗，取而代之的是(3)式反應式的進行。在(3)式反應式中，氯離子或腐蝕性陰離子進入蝕孔中和M保持電的中性。同時M+Cl⁻和H₂O反應生成沈澱物MOH(亦稱腐蝕生成物)以及H+Cl⁻。如此一來，孔蝕的蝕孔中腐性氯離子濃度和氯離子的濃度都持續增加，造成腐蝕不斷加速。

金屬扣件工件識別針孔腐蝕及檢查針孔腐蝕

3.1 低倍率放大或目視之初步檢查

3.1.1 目視檢查金屬扣件被腐蝕表面(可以使用或不使用低倍率放大鏡)，可用於確定腐蝕程度及針孔腐蝕的表面位置。通常建議拍攝腐蝕工件的表面，拍攝區域可以與乾淨表面進行比較、可以與去除腐蝕生成物後的表面進行比較、可以與完全未使用的新材料工件相同之表面區域比較。腐蝕生成物之去除可參照國際標準ISO 8407之方法要求，將腐蝕生成物去除後拍攝腐蝕工件的表面。

3.1.2 如果金屬扣件暴露於未知環境，則金屬扣件腐蝕生成物的成分可能對確定腐蝕機構及原因具重要意義。應遵循去除腐蝕生成物的建議，以推薦的程序方式以去除腐蝕生成物及保存腐蝕生成物。被去除的腐蝕生成物的物質，應保存以備將來識別。

3.1.3 為了充分暴露針孔腐蝕狀況，建議使用清潔程序以去除針孔腐蝕之腐蝕生成物。用水沖洗，然後以進行輕度機械式清潔附著的腐蝕生成物就足夠了。對於更多粘附的腐蝕生成物，需要化學清潔。國際標準ISO 8407亦提供了一系列化學清潔過程。化學清潔過程應進行初步測試，以確保金屬扣件的金屬基材，也避免化學清潔品的侵蝕。

3.2 光學微觀檢查針孔蝕坑的大小和形狀

3.2.1 檢查已清潔的金屬扣件表面，以確定針孔蝕坑的大小分佈。依照過程順序，透過光學顯微鏡或工具光學顯微鏡使用低倍率放大（約x20），進行更詳細檢查。針孔蝕坑可能有各種大小形狀，例如：圖3。對金屬扣件表面的目視檢查可以顯示圓形、被拉長或不規則的開口，但目視檢查很少能準確指示針孔腐蝕表面下的腐蝕程度。因此，通常需要透過橫截面的針孔蝕坑觀察以確定其實際形狀。例如圖4顯示了幾種常見的針孔蝕坑橫截面的形狀、變化。(資料來源ISO 11463:2020)

3.2.2 藉由透過顯微鏡的目鏡計算針孔蝕坑的密度是很困難的，但是使用塑膠網格工具可以使任務變得更容易。將包含正方形面積的網格放置在觀察區照片上，計數並記錄每個方塊中的針孔蝕坑的坑數，並系統地穿過放大倍率及網格面積的計算，直到覆蓋所有表面。這種方法最大限度地減少了眼睛疲勞，而不必擔心失去針孔蝕利害關係的區域範圍。亦可對針孔蝕利害關係嚴重區域擴大放大更高倍率的照片也可用於減少眼疲勞。另一種方法是在利用電腦影像分析處理，並測量針孔蝕坑的數量和空間分佈。適當時如果結合光學深度測量，可以確定針孔蝕坑的數量、深度和空間分佈。

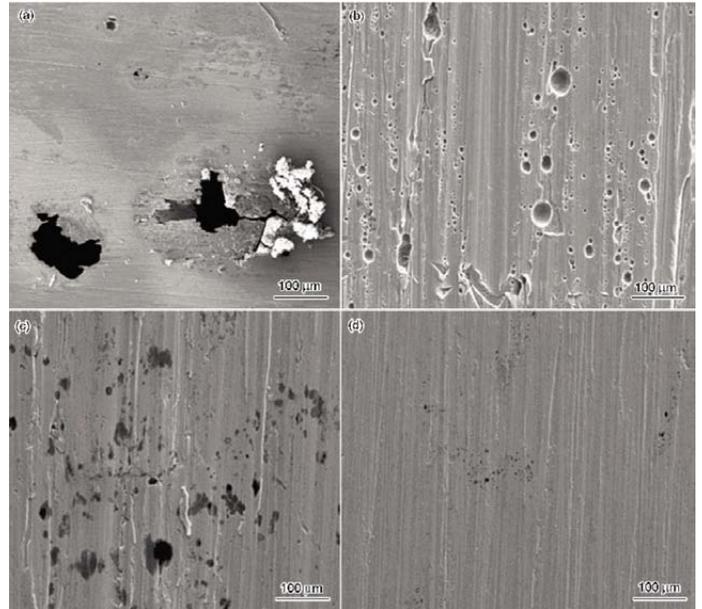


圖3 304不銹鋼工件表面受FeCl3腐蝕環境造成之各種大小形狀的針孔蝕坑

3.2.3 先進的光學顯微鏡技術，如無限聚焦顯微鏡及共聚焦鐳射顯微鏡，可用在光學觀測（與圖4(a)最相關）的限制範圍內，獲取針孔蝕坑表面的三維3D圖像，但不適用於凹陷下切之針孔蝕坑橫截面的形狀（圖4(e)）。這種測量可用於查看表面特徵及量化表面粗糙度、針孔蝕坑深度、表面輪廓等。

3.2.4 進行冶金材料工程學之檢查，準備金屬扣件的金相試片之備置，應選擇及切割金屬扣件包含針孔蝕坑之坑體為主題的代表性部分表面區域。如果要在橫截面中檢查腐蝕生成物，則可能需要在切割前將表面以鑲埋方式固定在鑲埋化合物中，然後再進行切割製作金相試片。從微觀上檢查，以確定針孔蝕坑與內含物或微結構之間是否存在關係，或者空腔的坑洞是否真的是針孔蝕坑，或者金屬扣件的金屬損失可能是由晶粒間腐蝕、合金元素喪失等造成。

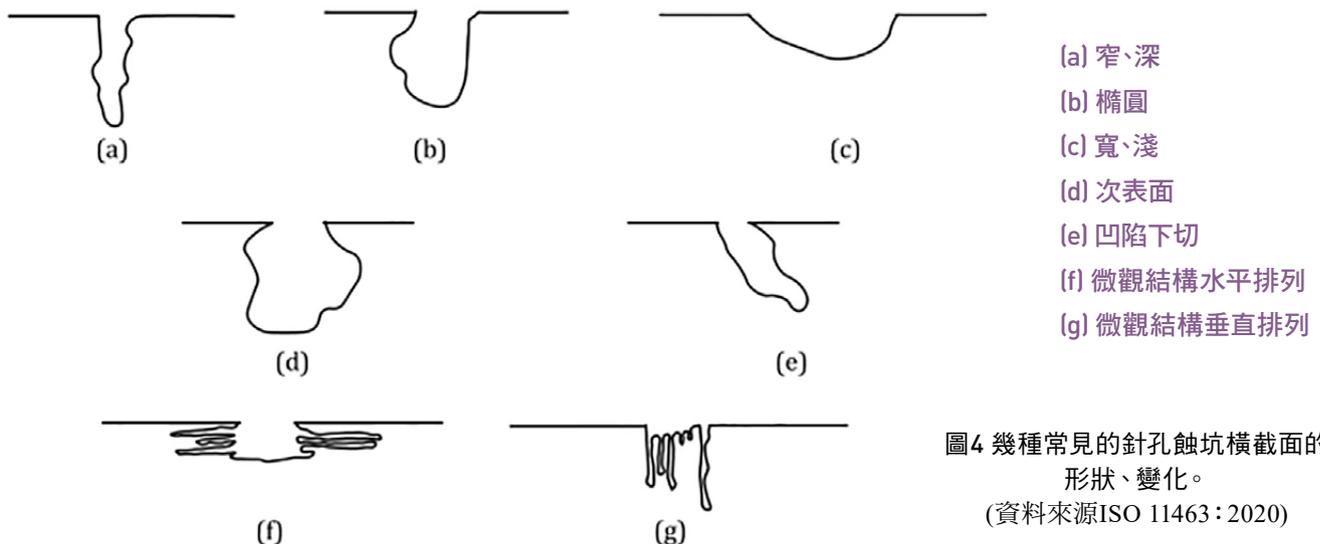


圖4 幾種常見的針孔蝕坑橫截面的形狀、變化。
(資料來源ISO 11463:2020)

