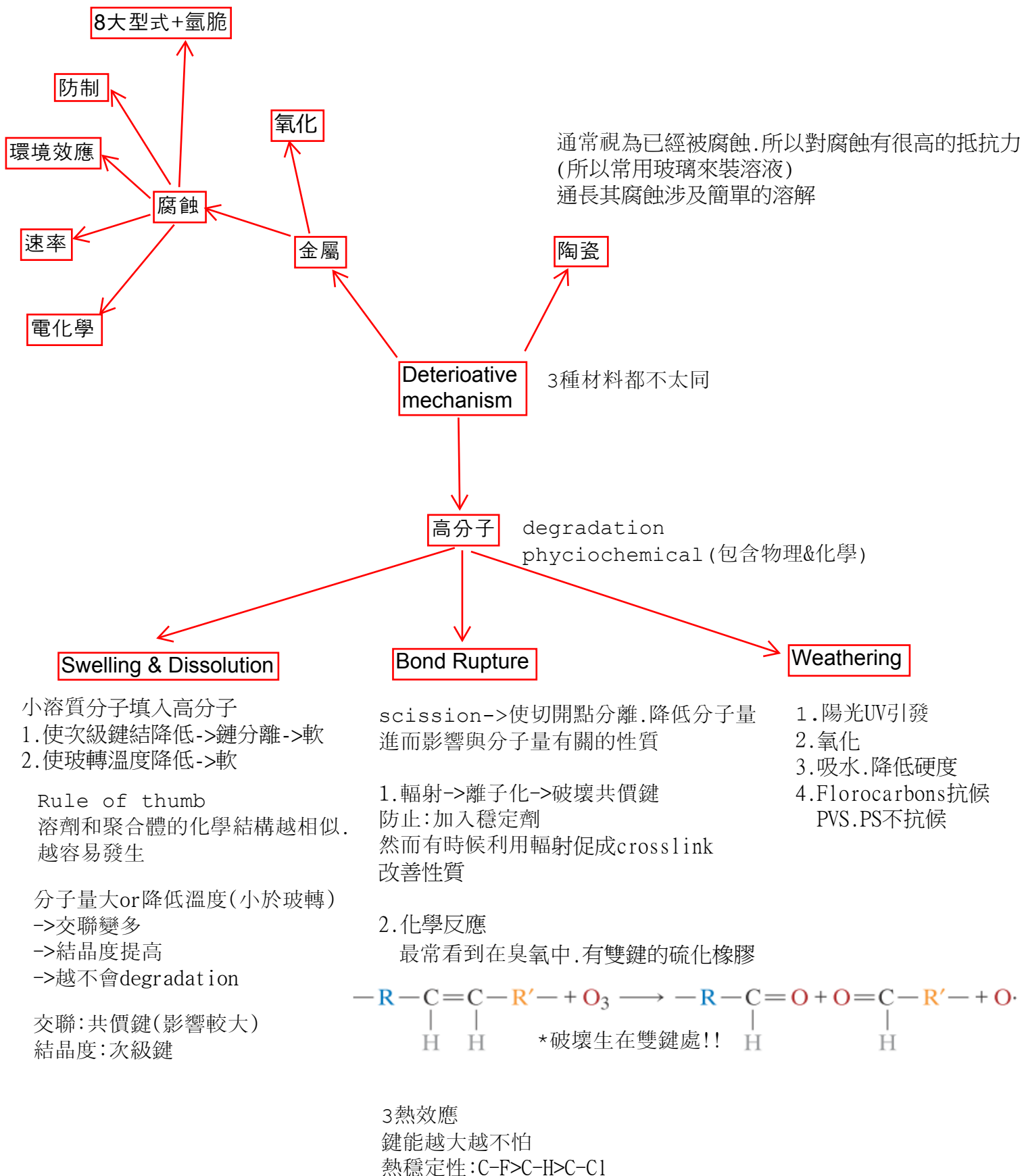


CH.17 材料的腐蝕與劣化



金屬的 corrosion

電化學

幾種還原反應

1. 氫離子
2. 氫原子在酸中
3. 氫原子在鹼(中性)
4. 金屬還原成低價or中性

The Standard emf Series

Galvanic序列(較實用) 注意與標準EMF有異!

Nernst

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

CPR = $\frac{KW}{\rho At}$ (length/time) (mm/year)

$r = \frac{i}{nF}$

注意i為電流密度
平衡時->交換電流 注意!實際上無net電流!!

Activation

反應速率受速度決定步驟(最慢)限制
為低速率高濃度的決定速率因素

polarization

電極電位偏離其平衡的值

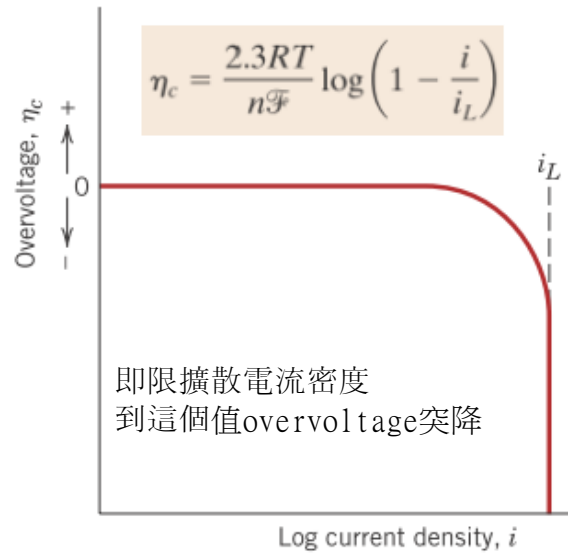
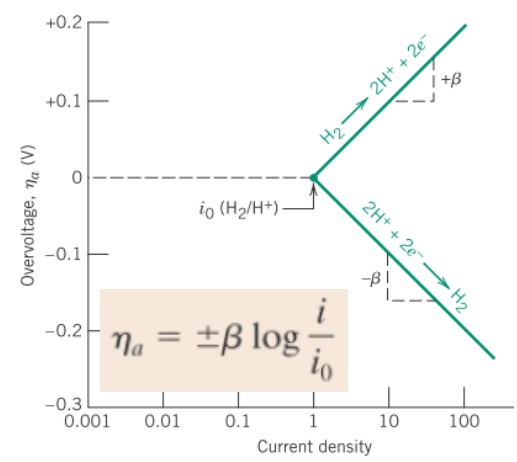
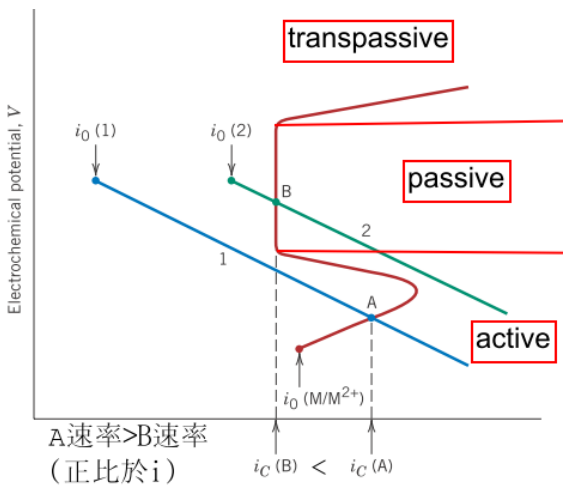
Concentration

由擴散所限制
低濃度高反應速率時的限制速率因素
低濃度時產生depletion zone

速率

passivity

產生氧化層阻止腐蝕
EX. stainless steel
Cr. Fe. Ni. Ti
鋁合金



即限擴散電流密度
到這個值overvoltage突降

環境效應

1. 流動速率
2. 溫度
3. 腐蝕物
4. 冷加工->高能態->易受attack (相較於退火狀態的)

腐蝕防制

1. 材料
2. 環境
3. 設計
4. 鍍層
5. inhibitors
6. 陰極保護

1. 消除化性活躍物種
2. 參與氧化或還原
3. 形成薄保護層

1. 犧牲電極
2. galvanizing EX. 鋼上熱浸Zn
3. 外加DC電源

八大型式&氫脆
next page

*濃度極化通常不是氧化反應的決定步驟
因為氧總是足夠的!

八大型式

uniform attack 隨機的 EX. 鐵鏽rusting, 銀失去光澤tarnishing
最common的型式

Galvanic corrosion 避免的方法

1. 序列相近
2. 陽極面積大(面積小→電流密度高→腐蝕速率高)
3. 不同金屬間絕緣
4. 陰極保護

好的實例 1. dry cell 2. cathodic protection

Crevice corrosion 間隙影高濃度的氫離子, Cl離子→腐蝕性
發生於金屬低濃度位置(可利用Nernst得證)

Pitting 孔內氧化, 表面還原→局部向下穿透

Intergranular



產生碳化物!

Cr為啥耐蝕?
very thin
高adherent

Cr貧乏區因缺乏Cr而遭腐蝕 EX. stainless steel的weld decay

解決方法: 1. 熱處理使Cr再溶解 2. 減少碳 3. 添加更易形成碳化物的合金 EX. Ti, Ni

Selective Leaching EX. dezincification of brass 黃銅脫Zn (dealloying)

Erosion-Corrosion 結合化學和流體攻擊

stress corrosion 拉伸應力和腐蝕環境

Hydrogen embrittlement 氫原子間隙擴散穿過晶格→延晶, 穿晶(主要)破壞
機構: 溶解氫對差排運動的干擾

氫源: pickling, 電鍍, H氣氛, 硫化氫

比較容易發生在高強度鋼(Martensite); m越ductile越不怕(FCC)

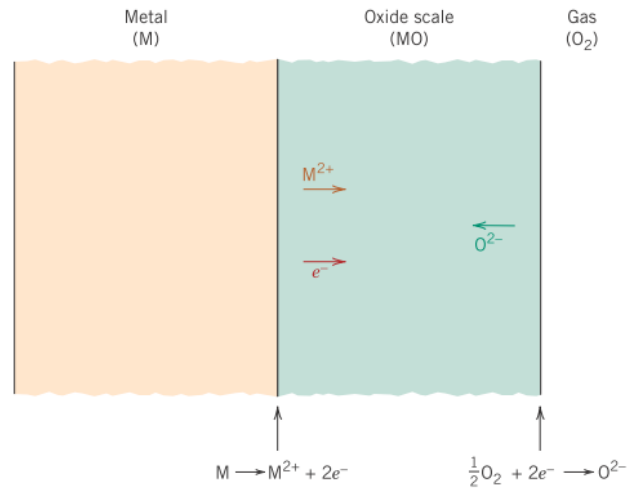
避免方法: 1. 熱處理 2. 除去氫來源 3. 烘焙驅除H4. 選擇更能抵抗的合金

smith

*Fretting corrosion: 再接觸表面, under load, 重複的相對移動 EX. vibration & slip
一些氧化層break away 成為abrasive particles

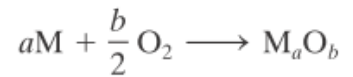
金屬的氧化

機構



Types of Scale

氧化物和金屬的體積比



$$P-B \text{ ratio} = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O}$$

$$P-B \text{ ratio} = \frac{A_O \rho_M}{a A_M \rho_O}$$

(非二價金屬)

<1: 多孔無保護

=1: best

>1: 有壓應力

>2~3: 剝落

P-B=1~2間會形成保護模!

kinetics

無氧化障壁 P-B<1 or >2

