

在7月份的螺絲世界雙月刊中我們談到了針孔腐蝕的機制，並針對金屬扣件工件識別針孔腐蝕及檢查針孔腐蝕作介紹。除了使用目視和光學顯微鏡觀察外，其實還有許多已經開發且使用中的金屬扣件工件之現場現地非破壞檢驗，可以幫助進行金屬表面的裂縫或空腔(空隙) 檢測，而不會破壞使用中的金屬扣件工件材料。這些方法在定位及定義針孔蝕坑的形狀方面雖不如先前在7月號螺絲世界雙月刊中描述的一些方法有效，但它們值得考慮，因為它們經常在工件之現場現地檢驗原地使用，因此更適用於現場應用。

### ❖ 輻射放射線偵照 ❖

如X光射線，穿過物體。隨著材料厚度的增加，其緊急射線的強度會降低。如果有缺陷不完美區域會導致 X 射線吸收的變化，則可以檢測到X 射線吸收的變化。偵檢探測器或偵測底片用於提供內部缺陷區域的影像。可以檢查的金屬厚度取決於可用的放射線能量輸出功率強度。要檢測到針孔蝕坑則針孔蝕坑必須高於金屬厚度的 0.5%才能被偵測到，並且應小心確保針孔蝕坑不會與預先存在的毛孔混淆。

### ❖ 電磁式偵檢 ❖

1. 渦電流可用於檢測導電材料結構中的缺陷或不規則。當金屬工件暴露在不同的磁場中，通過將交替電流連接到線圈而產生磁場變化時，在金屬工件中誘發產生渦電流，進而產生自己的磁場。有缺陷的材料將產生一個磁場，其磁場不同於沒有缺陷的金屬工件參考物質，因此需要適當的渦電流檢測儀器來確定這些差異。
2. 在鐵磁性材料之工件中導入磁場也是另一種應用的方法。與磁場方向橫向的不連續性會導致部分表面上方形成磁漏現象。將鐵磁粒子放置在表面，以檢測磁漏狀況，並勾勒出磁力線不連續性的大小和形狀。藉由通過這種方法可以檢測到很小的缺陷。但是，該方法受磁場缺陷的所需方向性、金屬工件材料檢測前後可能需要退磁以及可檢查工件的形狀有限制及工件大小都有所限制。

### ❖ 超音波檢測 ❖

在使用超音波時，聲音能量脈衝產生音波透過耦合器介質（如油或水）傳輸到金屬表面。反射的回聲被轉換成電波信號，可以解釋為顯示缺陷或針孔蝕坑的位置。使用接觸和浸入方法，並應用各種技術。測試應從非針孔蝕坑的面端進行。測試時受針孔蝕坑的形態、選擇的超音波技術以及探針和缺陷探測器的性能影響。缺陷的大小和位置的資訊因而能被確定。但是，評估所預期的針孔蝕坑的技術能力應先被評定並制定參考標準進行比較。在技術應用的操作員及結果解釋方面的人員宜接受適當訓練。

### ❖ 滲透性檢測 ❖

表面已張開的缺陷使可以藉由通過應用滲透性穿透液(劑)來檢測，這種滲透性穿透液(劑)液體在多餘的穿透劑被移除後，隨後從表面逸散出來。缺陷是透過向表面噴灑與穿透劑中的染料有反應的顯色開發劑，或者穿透劑可能含有在紫外線下看到的螢光材料。缺陷的大小由顏色的強度及穿透液(劑)逸出率顯示。該技術僅能提供針孔蝕坑近似的深度及近似的大小狀況。

### ❖ 複製膜金相檢測 ❖

針孔蝕坑表面的影像狀況可以透過將符合針孔蝕坑形狀的材料塗抹到表面來創建複製針孔蝕坑形狀，並且可以在不損壞其形狀的情況下移除。但是，對於針孔蝕坑形狀有次表面或凹陷下切類型的針孔蝕坑形狀，此方法不起作用。包含原始表面的複製品的已移除的物質材料，在某些情況下，該複製品比原始表面更容易分析。複製對於分析微小的針孔蝕坑特別有用。

# 扣件針孔腐蝕 (第二部分)

文王維銘



## ❖ 非現場現地之檢驗技術 ❖

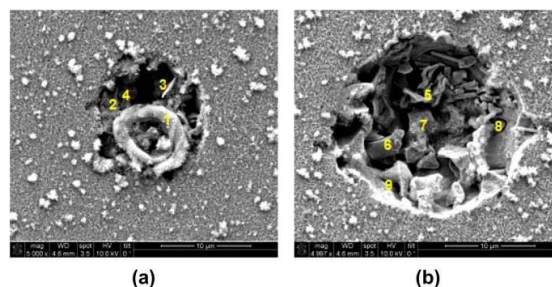
幾種複雜的技術可用於檢查金屬扣件工件中針孔蝕坑的大小、形狀和分佈。其應用將涉及將金屬扣件工件從使用中的現場現地運送到實驗室或專門的分析設施。其中一些技術如以下描述說明。

### 1. 掃描式電子顯微鏡

掃描電子顯微鏡（SEM）可用於獲取包含針孔蝕坑形態及相位對比度資訊的影像。這是一種非常有用的技術，用於獲取針孔蝕坑表面的影像，該技術可用於確定針孔蝕坑的尺寸以及金屬微觀結構中不同階段的任何關係。藉由透過結合X光射線能量散射光譜儀（Energy Dispersive Spectrometer, EDS）或X光射線射線波長散射光譜儀（WDS），可以確認針孔蝕坑中任何腐蝕生成物的元素組成和分佈。例如圖1顯示，SEM顯微照片顯示AISI 1045碳鋼工件與100 mM濃度的NaCl反應而被誘發形成具有代表性的針孔蝕坑：反應時間(a) 0.1 hr及(b) 3.3 hr，時間造成針孔蝕坑徑向擴展。在(a) 圖中，照片位置1到位置4的區域分別由SEM-EDS測量分析具有以下成份Mn：0.1%、2.3%、22.1%、17.3%以及S：0.1%、0.2%、0.1%、0%。在較長的腐蝕反應時間後，(b)圖中，照片位置5到位置9的區域分別由SEM-EDS測量分析Mn及S含量：分別為Mn：2.2%、5.0%、2.8%、2.8%、1.3%、及S：0.1%、0.1%、0.01%、0.2%、0.0%（重量%）。Mn及S的相對高重量%與在此針孔蝕坑中內含物質是MnS存在的。然而，在較深的針孔蝕坑中以及發生針孔蝕坑凹陷下切的地方，電子發射被遮罩在探測器上，這會限制對針孔蝕坑形狀的成像技術的有效性。

圖1 AISI 1045碳鋼工件與100 mM濃度的NaCl反應而被誘發形成具有代表性的針孔蝕坑SEM顯微照片

〔資料來源：世錫精密股份有限公司收集之技術論文“Direct observation of pitting corrosion evolutions on carbon steel surfaces at the nano-to-micro- scales”照片提供〕



### 2. X光射線斷層掃描技術

X光射線斷層掃描技術是一種非破壞性技術，與重建軟體相結合，可實現針孔蝕坑的3D成像。3D圖像是透過使用高強度X光射線源在樣品中切片而建構的，X光射線源可能是傳統實驗室中的X光射線管，也可以來自同步加速器X光射線源。由於X光射線衰減，所以工件的厚度可能有限。可能需要平行於表面的分區來減少厚度。然而，該技術是複雜形狀針孔蝕坑3D成像有效力的工具。

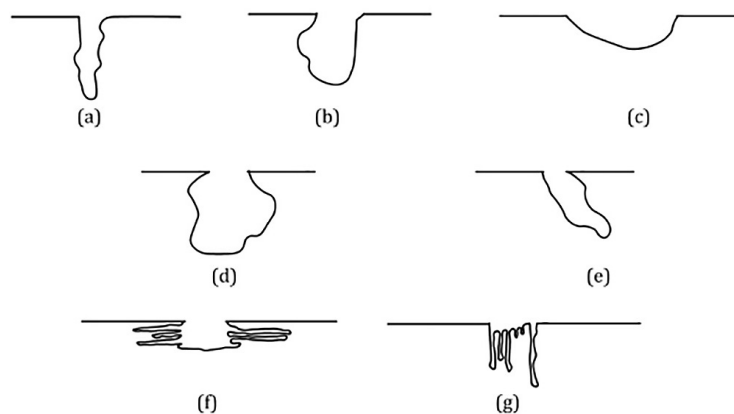
### 3. 影像分析

影像分析是利用光學顯微鏡、電子顯微鏡或X光射線斷層掃描技術等測量技術拍攝的圖像，經過後期處理以提取定量資訊的技術。該技術可用於自動分析或後處理圖像，以減少時間和成本。它還允許分析更多的圖像，從而提高測量的統計可靠性。影像分析使微觀圖像更能夠快速處理，並能夠產生比手動方法更準確、統計更可靠的數據。

### 4. 輪廓儀

輪廓儀測量工件的物理表面幾何型態或形貌。輪廓儀可被分類為「接觸式」或「非接觸式」。接觸式分析涉及接觸式探針，具有已知的尖端尺寸，與工件表面接觸，然後在表面上柵欄式掃描。接觸式探針尖端在接觸表面高和低特徵時的位置及位移被監控並記錄為其位置的函數。通過這些數據，可以測量表面的物理特徵，如粗糙度，以及任何感興趣的特徵，針孔蝕坑可以識別和量化。

非接觸式方法記錄相同類型的資訊，雖然它們通常採用鐳射光學方法，如無限焦顯微鏡，並且它們不需要與樣品表面直接物理接觸。這種技術通過在不同的光學焦距平面上積累圖像和白光干涉測量來開發三維表面3D剖面，比較樣品表面反射的光和參考鏡反射的光的相差，並記錄由於表面形態而導致的路徑長度差異。功能鐳射顯微鏡可提供類似的資訊。



關鍵 (a) 窄, 深  
(b) 橢圓  
(c) 寬, 淺  
(d) 次表面  
(e) 凹陷下切  
(f) 微觀結構水平排列  
(g) 微觀結構垂直排列

圖2 幾種常見的針孔蝕坑橫截面的形狀、變化。

〔資料來源ISO 11463 : 2020〕



這技術的缺點是只能描述能夠從光學上檢測到的內容，並且主要適用於針孔蝕坑類型如圖2(a)到(c)。

## ❖ 衡量針孔腐蝕程度的方法 ❖

### 1. 質量損失法

金屬質量損失通常不建議用來作衡量針孔腐蝕程度的指標，除非一般腐蝕輕微且針孔腐蝕相當嚴重。如果均勻腐蝕顯著，則針孔腐蝕對金屬總損失的貢獻很小，無法從質量損失中準確確定針孔腐蝕危害程度。在任何情況下，質量損失只能提供有關針孔腐蝕造成的金屬總損失的資訊，而不能提供針孔蝕坑的密度和滲透深度的資訊。然而，不應忽視大規模損失，因為它可能具有價值。例如，在實驗室測試中沿著被針孔腐蝕表面的質量損失，適當足夠的目視比較，以評估合金抗針孔腐蝕的特性。質量損失可能也有助於檢測次表面形態針孔腐蝕的存在。

### 2. 針孔腐蝕之蝕坑深度

#### 2.1 金相分析法

針孔腐蝕之蝕坑深度可以藉由垂直剖開預選的針孔腐蝕之蝕坑、鑲埋針孔腐蝕之蝕坑橫截面及拋光表面來確定，例如圖3。更好的或替代的方法是稍微遠離針孔腐蝕之蝕坑，慢慢研磨，直到針孔腐蝕之蝕坑在橫截面。分切針孔腐蝕之蝕坑可能很困難，蝕坑最深處可能會被疏漏掉了。蝕坑的深度使用帶有校準目鏡的顯微鏡在平坦的拋光表面上測量。方法非常準確，但需要良好的操作技能、良好的蝕坑選擇判斷力及分切入針孔腐蝕之蝕坑的良好技術。其侷限性是，它很費時，可能沒有選擇最深的針孔腐蝕之蝕坑，而且蝕坑可能沒有在最深處被分割。這種技術將導致工件試樣之被測樣本被破壞。

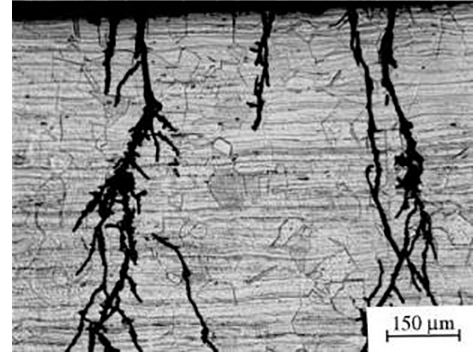


圖3 316L 銹鋼工件針孔腐蝕之蝕坑在橫截面微觀金相  
資料來源：防蝕工程第二十四卷第一期 (2010年3月)

#### 2.2 機械加工法

2.2.1 此方法需要扣件工件具有相當規律的形狀。通常涉及扣件工件破壞。測量未受一般腐蝕影響的兩個區域之間的扣件工件厚度。選擇扣件工件一側相對不受影響的部分表面，然後將針孔腐蝕之蝕坑位於精密車床、銑床或磨床的相對面表面加工，直到所有腐蝕跡象消失。軟金屬工件可能會遇到一些加工擦傷及加工拖尾效應的難度，針孔蝕坑可能會被抹失。相反而言，內含夾雜物可以從金屬工件中去除，而卻混淆檢查作業。從原始工件厚度減去未受影響表面間之工件厚度量測為最大針孔蝕坑深度。除非在第一側加工過程中厚度已減少50%或更多，在未加工表面重複此過程。

2.2.2 此方法同樣適用於確定工件試樣中針孔蝕坑深度分佈。數一數可見的針孔蝕坑，然後按測量階段將金屬表面加工開（每個步驟中去除的材料量將決定坑深的不確定性）。繼續此過程，並針對每個針孔蝕坑中已移除的材料深度，使其不再可見。針孔蝕坑的深度將位於上次觀測的深度和不再可見的物質深度之間。

### 3. 螺旋測微器或深度測量儀法

3.1 此方法基於使用連接到微米或校準深度計的尖針探頭穿透深入針孔蝕坑腔穴中。徹底清除周圍的腐蝕生成物或其碎屑，然後將儀器放在針孔蝕坑唇部未受影響的區域。將尖針探頭插入針孔蝕坑中，直到它到達底部。尖針探頭之行程距離是針孔蝕坑的深度。最好使用恆定張力儀器，以盡量減少在針孔蝕坑底造成金屬工件被刺穿透。結合此技術使用立體顯微鏡可能很有利，這樣可以放大針孔蝕坑，以確保針點位於針孔蝕坑的底部。該方法僅限於有足夠大開口的針孔蝕坑，以容納尖針探頭沒有障礙物。那些具有凹陷下切型態或具微結構強力方向排列的針孔蝕坑被此方法隱匿了。

3.2 用在這種方法的另一種變通方法是將探針連接到球測儀上，並通過測微器和電池將其連接到工件。當探頭接觸蝕坑底部時，它完成電路，探頭運動是測量蝕坑深度。這種方法僅限於非常規則形狀的蝕坑，因為與蝕坑的一側或導電碎屑接觸會產生錯誤的讀數。

### 4. 顯微鏡法

4.1 當蝕坑太窄或難以用探針類型的儀器穿透時，這種方法特別有價值。只要光線可以聚焦在蝕坑底，這種方法是適宜使用的。在圖4(e)中，此法是不可能的。

**4.2** 使用放大倍率範圍從 x 50 到 x 500 的冶金顯微鏡及校準的微焦旋鈕(例如：偏差 < 0.001 mm)。如果後者不可用，可以將測微器連接到顯微鏡上，以顯示相對於顯微鏡主體平台的運動位移。

**4.3** 在金屬表面定位蝕坑，並在顯微鏡的物鏡下以低放大倍數（例如 x 50）為中心。增加目標透鏡放大倍率，直到蝕坑區覆蓋視野的大部分區域。將工件試樣表面聚焦在蝕坑的唇部，首先使用粗調聚焦旋鈕，然後使用顯微鏡的細調聚焦旋鈕。記錄從細調聚焦旋鈕的初始讀數，用細調聚焦旋鈕重新聚焦在蝕坑底部，並記錄讀數。細調聚焦旋鈕上的初始讀數和最終讀數之間的差異是蝕坑深度。

**4.4** 每個蝕坑重複 6.4.2 的步驟，以確定蝕坑深度的分佈。此外，許多當代儀器都配備了軟體，用於從光學顯微鏡影像中自動測量蝕坑深度。

**4.5** 此技術的另一種變化方式是使用干涉光學顯微鏡。光束被分割，一部分投射到標本上，另一部分投射到參考鏡的表面。這兩個表面的反射光被重新組合，並光學干涉形成干涉條紋，提供工件表面的形貌圖。這些干涉條紋可用於測量金屬工件表面的垂直偏差。然而，該方法僅限於較淺的蝕坑，即深度小於 25  $\mu\text{m}$ ，因為干涉條紋的數量增加到難以計數的地步。

## 5. 針孔蝕坑密度、針孔腐蝕因子、針孔腐蝕機率

有幾種方法可以描述針孔腐蝕之蝕坑密度給予定量表達，以蝕坑密度其意義或用於預測材料工件的壽命。儘管經常發現，但是這幾種方法沒有一種方法本身是足夠完整滿足工件壽命的預測，常用的方法如下：

**5.1 標準圖卡對照法：**國際標準 ISO 11463(圖4)及美國 ASTM G46 標準均有標準圖卡對照，以圖4為例，針孔腐蝕依蝕坑密度、大小和深度對針孔腐蝕之蝕坑進行評級分類。圖4的A列及B列與金屬表面的蝕坑程度有關，即A列是對單位面積的網格數量進行評級的一種手段；B列是顯示這些網格中蝕坑平均大小的一種手段；C列對侵蝕的強度或平均深度進行評級分類。典型的等級可能表達內容是評級分類 A-3、B-2、C-3，蝕坑密度為  $5 \times 10^4$  pits/ $\text{m}^2$ ，平均蝕坑開口  $2 \text{ mm}^2$ ，平均蝕坑深度 1.6 mm。這種方法以熟悉圖表提供了有效的溝通方式，並且是存儲數據以與其他測試結果進行比較的簡單方法。然而，標準圖卡對照法僅能對比平均值，而針孔腐蝕而言，各項最大值（例如最大蝕坑深度）通常比平均值更重要。

**5.2 金屬液滲檢測測計算法：**依據 ISO 11463：2020 第 6.3 節之方式，計算針孔腐蝕因子。

**5.3 統計計算法：**依據 ISO 11463：2020 第 6.4 節之方式，計算針孔腐蝕機率。

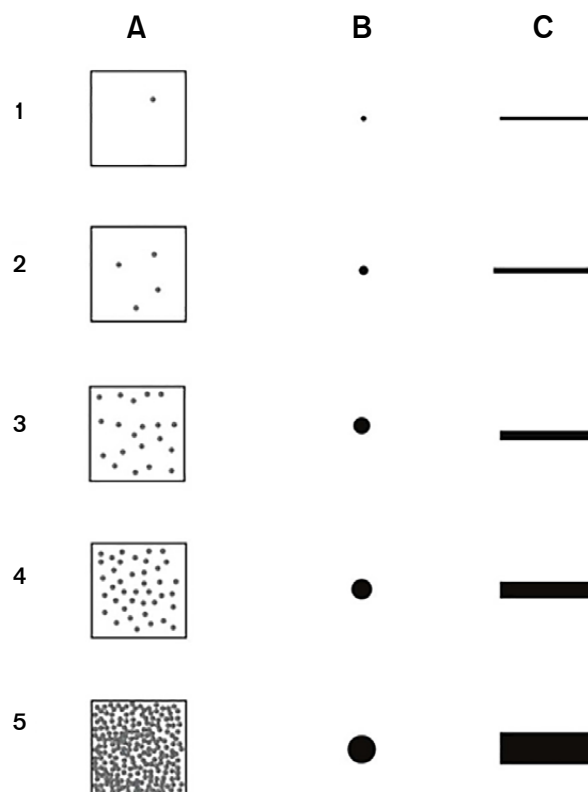


圖4 針孔腐蝕依蝕坑密度、蝕坑大小及蝕坑深度之評級分類對照圖卡

(資料來源：國際標準 ISO 11463)

## ❖ 扣件成品檢驗針孔腐蝕之品質觀察 ❖

氯離子或腐蝕性離子很容易穿透不銹鋼、銅或銅合金、鋁或鋁合金、鈦或鈦合金等金屬表面鈍化膜，或阻止其生成。原料為不銹鋼、銅或銅合金、鋁或鋁合金、鈦或鈦合金等材料生產之扣件，成品檢驗通常以鹽霧試驗或酸雨循環試驗確認耐蝕程度，而一般扣件生產廠商及品管判定常常僅以銹化狀況(紅銹或白銹)判定，忽略扣件表面的腐蝕生成物及腐蝕生成物去除清洗後的扣件表面狀況。表面鈍化膜可以視為一層氧原子的吸附膜，由於氯離子或腐蝕性離子具有與鐵、鉻、不銹鋼等合金成分很大親和力，因此可以穿透這層氧的吸附膜。氯離子或腐蝕性離子一旦和金屬接觸，就會促使金屬離子水解的作用，使其脫離金屬表面，如此一來增加金屬陽極反應的交換電流，使陽極反應加快，金屬失去鈍化，成為活性的針孔腐蝕反應。使用容易造成針孔腐蝕反應之材料(不銹鋼、銅或銅合金、鋁或鋁合金、鈦或鈦合金等材料)為原料的扣件，在鹽霧試驗或酸雨循環試驗後，應該更注意觀察腐蝕生成物及腐蝕生成物去除清洗後的扣件表面狀況判定。 ■

