

行政院原子能委員會 委託研究計畫研究報告

用過核燃料中期貯存設施鋼質護筒之大氣腐蝕行
為研究(5/5)

The Study on Environmental Corrosion Behavior of Metal
Shielding Canister in Spent Fuel Dry Interim Storage Facility

計畫編號：**912002FCMA001**

受委託機關(構)：國立清華大學工程與系統科學系

計畫主持人：開執中 教授

聯絡電話：(03)5715131 轉 4280

E-mail address：jjkai@ess.nthu.edu.tw

報告日期：91 年 12 月

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II

文字目錄

一、緣起與目的	1
二、實驗方法與過程	3
2-1 鋼材製備	3
2-2 室內模擬含 NaCl 水汽環境之腐蝕實	4
2-3 實際大氣環境下之腐蝕動力學實驗	4
2-4 腐蝕試片之觀察與組成分析	5
2-5 孔蝕量測方式	5
三、實驗結果	6
3-1 模擬含 NaCl 水汽環境下之腐蝕動力學實驗	6
3-2 實際大氣環境下之腐蝕動力學實驗	7
四、實驗討論	9
4-1 表面預塗耐熱漆對鋼材在室內模擬NaCl水汽環境下的耐蝕 性應	12
4-2 戶外實際大氣環境	12
4-3 室內與戶外環境之比較	13
五、結論與建議	15
六、參考文獻	17

圖表目錄

表目錄

表-1	500°C 耐熱漆之化學成分.....	18
表-2	模擬含 NaCl 水汽環境的實驗參數.....	19
表-3	真實大氣腐蝕實驗的實驗參數.....	20
表-4	比較表面處理條件對塗漆未鍍鹽之(a)A516 鋼材與(b)304SS 在含 NaCl 水汽環境下 300°C 至 400°C 之腐蝕速率常數值.....	21
表-5	A516 碳鋼與 304 不銹鋼於溫度 200°C ~400°C 時模擬含 NaCl 水汽環境下，使用 20 年後推測之腐蝕層厚度.....	22
表-6	A516 與 304SS 之母材與銲道於實際大氣環境下，使用 20 年 後推測之腐蝕層厚度(依前一段拋物線速率常數來 計算).....	23
表-7	孔蝕生成後，孔蝕深度與腐蝕時間之關係式.....	24

圖目錄

圖-1	塗漆與未塗漆之 A516 鋼材與 304SS 試片在含 NaCl 水汽環境 下，於溫度 300°C 及 400°C 時單位面積重量增加與(時間) ^{1/2} 的 關係曲線.....	25
圖-2	塗漆未鍍鹽之 A516 鋼材在模擬含 NaCl 水汽環境下溫度 300	

°C 腐蝕 6619 小時之 X-光繞射分析圖.....	26
圖-3 塗漆未鍍鹽之 304SS 在模擬含 NaCl 水汽環境下溫度 300°C	
腐蝕 6619 小時之 X-光繞射分析圖.....	26
圖-4 鍍鹽之 304SS 與 316SS 在溫度 200°C 模擬含 NaCl 水汽環境	
腐蝕之單位面積重量增加與時間二分之一的關係曲線.....	27
圖-5 實際大氣環境下 A516 及 304ss 母材及銲道試片在 200°C 單位	
面積之腐蝕重量增加與時間的關係.....	28
圖-6 為 A516 鋼材及 304SS 母材、銲道及熱影響 區試片在實際大	
氣環境下，於 200°C 腐蝕 1473 天後的表面外觀.....	29
圖-7 A516 在實際大氣環境腐蝕之橫截面.....	30
圖-8 A516 在實際大氣腐蝕下母材與銲道之孔蝕增長趨勢圖.....	32

中文摘要：

本研究針對未來台電公司之用過核燃料乾式中期貯存設施功能安全評估技術之建立進行研究。主要是研究設施中之鋼質護筒的腐蝕行為。當中期貯存設施通過審查，建造完成後使用時，將面臨各種外在環境因素的影響，使包封容器材質劣化。雖然在執照審查時已經過安全評估，該項設施足可存放使用至設計年限(目前以二十年為準)；但實際情況如何，仍然必須有真正的實驗結果驗證及長期的監測，並定期予以重新評估，方能確保此項設施功能之安全性。

本研究以乾式中期貯存之貯存鋼質護筒為主要研究對象，分別就(1)護筒之鋼質材料的大氣腐蝕其長期監測方法建立及實驗驗證(2)材料受應力腐蝕破裂之影響(3)護筒壽命評估模式之建立。此研究完成後，將可提供一套完整的評估模式及理論基礎和實驗數據。將來用在實際的設施功能安全性評估方面，可針對各種不同之狀況或意外事故予以評估鋼質護筒之壽命及其安全性。

英文摘要：

The purpose of this research is centered on the establishment of a safety evaluation technique for the spent fuel dry interim storage facility after its completion. The main object of this research is the durability and the sealing ability of metal shielding canister. It is well known that although, the facility has been designed and evaluated to be operate for the design lifetime under normal circumstance, however, the actual situation is still relying on the long term monitoring and testing in order to ensure its performance can meet the safety requirements.

This research is concentrated on the material degradation of metal shielding canister. In a five-year term, we will study the following items : (1) to establish the method for long term monitoring and testing of environmental corrosion of the material, (2) the stress-corrosion-cracking possibility of the canister material, and (3) to establish an evaluation model for the lifetime prediction of the metal shielding canister. The results of this project can be used for the future practical application for evaluating the safety and lifetime of the metal shielding canister in dry interim storage facility for spent nuclear fuels.

一、緣起與目的

為了確保用過核燃料乾式貯存設施功能之完整性及安全性，除了審查申請執照時的各項細節外，在設施完成使用後，亦應有一套長期監測及測試計畫以定時及不定時分析評估各種狀況下，該設施功能是否足以達到安全之要求。在中期貯存的年限內，除了燃料護套必須維持完整性外，鋼質護筒本身也不允許有破損或龜裂的情況發生。乾式中期貯存設施之貯存容器分成內部是鋼質的屏蔽護筒，而外部則是水泥護箱或金屬護箱。其中鋼質屏蔽護筒主要目的是包容一鈍態環境（內部充以氬氣或氮氣）使用過核燃料貯存於其內不會有腐蝕的問題發生。另外也必須能阻擋部份的 γ 射線及中子。而水泥或金屬護箱之主要目的則是在阻擋輻射線，作為外界的屏蔽體^[1-2]。

對於鋼質屏蔽護筒的分析研究，在各個廠家設計製造時已有許多研究成果，而且必須合乎審查時的各項嚴格要求方能獲得建築許可，而在設施完成後，應如何長期監測，定期檢驗測試，才能確保其功能之安全性，則少有資料。主要是因為目前真正開始使用之中期貯存設施並不多，其中有許多是屬於實驗性質，少數電廠的中期貯存設施其放置年限不長。而台電公司在這方面也無經驗，為確保未來設施建造完成後使用時之安全性，應先在這方面進行研究，針對可能發生之問

題，事先建立一套完整的評估模式，就像在用過核燃料鋳合金護套上所做的評估模式一樣。如此一來，則將來在實際運轉後，遇有任何狀況或經由長期監測所得之結果，均可予以量化評估。並可評量該設施是否可以繼續安全運作，甚至於可提供在初期使用執照屆滿後，應否予以換照之參考。

本項計畫之重要部份在於國外之研究並不多，並無詳細資料可查。必須在國內計畫針對台灣特殊之氣象、地震等等條件，分別就各個可能發生之損壞因素予以各別評估，並蒐集已知之數據、建立不足之實驗數據，綜合在一起，將設施之安全性予以量化。同時可以根據所建立之模式，計算該設施之使用壽命是否仍然符合要求，以達到管制之功能。而今年度(第五年)的工作項目及預期成果如下：

- (1) 室內部分增加316不銹鋼之腐蝕行為評估，以增列該對照數據資料庫之建立，並持續對前一年表面塗層之A516及304不銹鋼試片進行監測。
- (2) 每隔一段時間（視情況約二至四個月）取出實驗中之部分試片分別進行觀察；清洗、秤重。若有需求，則進行破壞分析檢驗，深入瞭解其腐蝕情況及可能之反應機制。
- (3) 完成五年之大氣腐蝕實驗結果，配合腐蝕行為之反應機制及

大氣腐蝕實驗結果建立鋼質護筒之壽命評估模式彙整各項可能破損機制，並從所建立之壽命評估模式中，管制台電未來用過核燃料中期貯存設施之安全性。

(4) 建立長期監測模式及方法，供管制單位之依據，以評估台電公司在設施完成後運轉時所監測計畫之可行與否。

二、研究方法與過程

本年度室內模擬實驗增加316不銹鋼在含NaCl水汽環境之腐蝕行為，並持續對前一年表面塗層之A516及304不銹鋼試片進行監測。完成五年來A516與304不銹鋼實際大氣環境下，腐蝕反應機制研究，建立腐蝕數據庫。

而實驗流程可分為下列四個方面：

- 一、 鋼材製備
- 二、 模擬含 NaCl 水汽環境之腐蝕動力學實驗
- 三、 實際大氣環境下之腐蝕動力學實驗
- 四、 腐蝕後顯微結構之觀察與分析

2-1. 鋼材製備

本實驗所使用的鋼材是由中國鋼鐵公司提供，計有 A516、304ss 及 316ss 三種，而實驗中所用之塗漆(500°C 耐熱漆)則由柏林公司所提供(其主要之化學成分如表-1 所示)^[3]。

2-2. 室內模擬含 NaCl 水汽環境之腐蝕實驗

過飽和氯化物水溶液製作方法：

過飽和氯化物水溶液的製作方法是利用一般化學工廠所販售的 NaCl 物品，將其倒入燒杯中加水，再用攪拌器攪拌，即可得到過飽和氯化物的水溶液。

在模擬含 NaCl 水汽之環境下，試片均在玻璃管中測試，而腐蝕反應源，是利用乾燥的空氣通入恆溫在 88°C 下的過飽和氯化鈉水溶液中，來獲得相對溼度 100% 以模擬含 NaCl 水汽之環境^[4]。同時採用高靈敏度的石英彈簧來連續地量測因腐蝕而導致的重量增加變化量，以求得單位面積重量增加量 ($\Delta W/A$) 與時間 (t) 的關係曲線，進而判定整個腐蝕的動力學行為及腐蝕反應常數。實驗的參數如表-2 所示。

2-3. 實際大氣環境下之腐蝕動力學實驗

腐蝕實驗是在鄰海且與大氣流通的加熱爐中進行。整套實驗裝置安置在國立台灣海洋大學綜合二館六樓屋頂(約距東海海面 300 公尺之垂直距離)，以不連續稱量方式來量測因腐蝕而導致的重量變化量，且每種鋼材皆備有 20 片試片，以增加其量測之準確性，如此，藉以不同時間下求得各階段平均的單位面積重量增加量 ($\Delta W / A$) 與時間 (t) 的關係曲線，與模擬實驗作比較。實驗的參數如表-3 所示。

2-4. 腐蝕試片之觀察與組成分析

腐蝕後的試片，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 含 X-光能量分佈光譜儀 (EDS) 來觀察。此外，本研究亦使用 X 光繞射分析儀來分析腐蝕物的組成相。

2-5. 孔蝕量測方式

為了評估戶外實際大氣環境下鋼材腐蝕的機制及不均勻腐蝕造成孔蝕之凹陷問題，本研究亦針對部分鋼材於實際大氣腐蝕 983 天、1251 天、1487 天與 1614 天後之母材與銲道區域，以快速切割機切其明顯之孔蝕附近，並依 ASTM 之標準試片處理研磨至 1500 號 SiC 砂紙，再用

Al₂O₃ 拋光至 0.03 μm，之後利用 SEM 觀測其橫截面，分別量測兩種鋼材之母材與鐸道材因腐蝕所產生孔蝕之縱向深度（垂直腐蝕層之深入深度），且每個天數皆取三個孔蝕深度值，並求其平均值及最深值。

三、實驗結果

3-1 模擬含 NaCl 水汽環境下之腐蝕動力學實驗

預塗漆（500°C 耐熱漆）與未塗漆之 A516 及 304ss 試片（未預鍍鹽份）在模擬含 NaCl 水汽環境下，於 200°C~400°C 時單位面積之腐蝕重量增加與時間二分之一次方的關係曲線，以拋物線式增重作圖法，繪於圖-1。而鋼材在各種實驗條件下的腐蝕速率常數，如表-4 所示，發現在相同溫度下，塗漆未鍍鹽之 A516 鋼材其腐蝕速率較 304SS 為快，但兩者差異不大，顯示塗漆後試片之耐蝕性能大幅提升；其中，以 A516 鋼材在 300°C 為例，表面塗漆後腐蝕速率為 4.75×10^{-14} g²/cm⁴/sec，而未塗漆則為 8.35×10^{-14} g²/cm⁴/sec，可知表面預塗漆可使 A516 鋼材之腐蝕速率降低約 1.76 倍。

由圖-2 之 X-光繞射分析圖得知，塗漆未鍍鹽之 A516 試片在 300°C 腐蝕 6619 小時，模擬含 NaCl 水汽環境下的腐蝕產物以 TiO₂ 及 SiO₂ 為主，並有少量的 Fe₂TiO₅。圖-3 為塗漆未鍍鹽之 304SS 試片在 300°C 腐蝕 6619 小時後的 X-光繞射圖，由圖中亦可發現主要的產物為

TiO₂ 及 SiO₂ 為主，易含有少量的 Fe₂TiO₅，比較 A516 及 304SS 在 300 °C 與 400 °C 模擬含 NaCl 水汽環境下，其腐蝕產物皆相同，由此可知，經過塗裝處理後之試片，表面所生成之氧化物幾乎都是耐熱漆原料中的成分僅有少量的 Fe 與氧離子及 TiO₂ 反應生成 Fe₂TiO₅^[5] 其可能反應式為：



，因此，基材中除少量 Fe 與外界的氣體反應而生成氧化鐵外，其他腐蝕物皆無生成，故塗漆對 A516 及 304SS 未鍍鹽試片而言，其腐蝕速率有明顯降低的趨勢。

另外，316 不銹鋼鍍鹽在含有 NaCl 水汽環境中，動力學亦遵守著拋物線行定律，且與 304 不銹鋼鍍鹽比較，如圖-4 所示，發現其反應速率相差不大。顯示 304 與 316 不銹鋼在模擬 NaCl 水汽環境中的抗腐蝕能力相當。

3-2. 實際大氣環境下之腐蝕動力學實驗

A516 鋼材與 304SS 之熱影響區試片在實際大氣環境下，於 200 °C 時單位面積之腐蝕重量增加與時間的關係曲線繪於圖-5，圖中顯示 A516 鋼材及 304SS 試片在前一段時間內(以 A516 母材為例，約為 434 天，而 A516 鐸道約在 355 天，而 304 不銹鋼時間較 A516 短，約在 150

天)單位面積之腐蝕增重量隨時間的增加而呈現拋物線式的增加(其使用 20 年之預估腐蝕層厚度如表-6 所示)，但之後的腐蝕增重則漸趨於平緩，推測兩式鋼材的腐蝕機制可能產生變化。圖-6 為 A516 鋼材及 304SS 母材、銲道及熱影響區試片在實際大氣環境下，於 200°C 腐蝕 1473 天後的表面外觀，由圖中可知，A516 鋼材的腐蝕型態明顯比 304SS 嚴重，呈現有許多孔洞且均勻地分佈在 A516 試片表面上，同時 A516 銲道的腐蝕情形亦有類似孔蝕的情形發生，且其孔蝕的密度較母材更多；另一方面，304 不銹鋼不論在母材及銲道試片上均無明顯孔蝕發生，部分區域仍保有原金屬光澤；此外，由於熱影響區試片之尺寸相對地非常小，使得兩式鋼材之熱影響區試片之孔蝕現象則不易觀測。

為了釐清孔蝕發生的原因及其深度對兩式鋼材試片的腐蝕效應，本研究亦精確地量測母材與銲道縱向孔蝕裂縫之長度，部分孔蝕之 SEM 橫截面圖如圖-7 所示其量測結果整理如表-7 所示，其中，發現 A516 鋼材在銲道處之孔蝕深度及其裂縫皆比母材長而明顯，且隨著腐蝕天數的增加，有增加的趨勢，A516 之銲道試片經實際大氣腐蝕 1614 天後，最深之孔蝕長度可達 165.52 μm ；母材則可達 65.12 μm ，由量測 A516 母材及銲道材在不同腐蝕天數與其孔蝕深度之關係，可預估孔蝕增長之趨勢，如圖-8 所示。由表-7(c)推測若 A516 鋼材在實際大氣腐蝕 20 年後，母材將可能產生平均 0.616 mm (最大深度為 0.695 mm)的孔蝕

深度，而鐳道的孔蝕深度平均將可達 1.216mm (而最深為 1.244mm)由圖-8 之曲線迴歸可知，A516 鋼材之孔蝕深度與時間呈現近乎直線式的數學關係，故推導 A516 鐳道材其孔蝕深度與時間之數學式為：

$$D = 0.185 \times (T - 725) \text{-----}(2)$$

而 A516 母材其孔蝕深度與時間之數學式為：

$$D = 0.097 \times (T - 947) \text{-----}(3)$$

其中，D 為孔蝕深度(μm)，T 為天數(day)，而 725 與 947 則為圖上因直線迴歸至開始發生蝕孔時鋼材腐蝕天數，由此亦可知 A516 鋼在鐳道區域發生孔蝕的啟始時間較母材為短，其成長速率亦較陡，孔蝕深度亦較深。

四、實驗討論

4-1 表面預塗耐熱漆對鋼材在室內模擬 NaCl 水汽環境下的耐蝕效應

基於前面的敘述，在塗裝未鍍鹽之 A516 鋼材及 304SS 試片在模擬含 NaCl 水汽環境下，於各實驗溫度的腐蝕動力學皆符合拋物線型定律如圖-1 (a)與 (b) 所示，由此可知，整個腐蝕反應是由固態擴散所主導。

塗漆未鍍鹽試片在模擬含 NaCl 水汽環境下，溫度 300°C 時 A516 鋼材之腐蝕速率皆較 304SS 之腐蝕速率稍快，依 X-ray 分析結果顯示 (如圖-2)，鋼材在 300°C 時，對 A516 鋼材塗漆未鍍鹽試片其腐蝕後的產物主要是 TiO_2 及 SiO_2 及少量的 Fe_2TiO_5 。而 304SS 塗漆未鍍鹽試片在 300°C 及 400°C 腐蝕後的產物主要亦為 TiO_2 及 SiO_2 及少量 Fe_2TiO_5 (如圖-3 所示)；並由 X-ray 分析結果得知，在同一種預塗耐熱漆條件下，兩種鋼經腐蝕後所生成的產物皆相同；而 TiO_2 及 SiO_2 皆為原耐熱漆成分， Fe_2TiO_5 則係氧化鐵與 TiO_2 反應生成所致(如結果所述)。

本研究在實驗室模擬 100% 相對濕度且含飽和 NaCl 水汽環境，其主因是要來探討在高濕度及高鹽份環境下，A516 碳鋼及 304 不銹鋼的腐蝕行為，並希望能求出其腐蝕機制及反應常數值，其結果如表-4 所示，以供實際應用時，現場之評估與監測。由表 4 中可知，A516 鋼材在未塗漆及預塗漆之腐蝕速率常數(K_p 值)於 300~400°C 約在 $4.29 \times 10^{-13} \sim 4.75 \times 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$ 之間，而 304 不銹鋼在同一溫度區間內約在 $7.56 \times 10^{-14} \sim 1.74 \times 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$ ，明顯地較 A516 鋼材耐蝕；基於此一數據範圍，也可評估在實驗室內模擬 NaCl 水器環境下，鋼材在容許使用年限(20 年)內其腐蝕層厚度，可經由其腐蝕速率常數經單位轉換後計算之。其相關轉換之方程式如下^[6]：

$$X = (k' \times t)^{1/2} \text{-----}(4)$$

$$\text{而 } k' (\text{cm}^2/\text{sec}) = 1/2k_p \times [\overline{VZ_x}]^2 / (M_x)^2 \text{-----}(5)$$

其中 K_p =腐蝕速率常數($\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$)

X =腐蝕物厚度

t =時間

\overline{V} =氧化膜之莫耳體積

M_x =氧的原子量

Z_x =氧的價數

由 X 光分析得知，未塗漆之腐蝕物以 FeOOH (即 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，而預塗漆之腐蝕物 Fe_2TiO_5 (即 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ，而 TiO_2 即 SiO_2 係由原耐熱漆中既有之成分)，故以 Fe_2O_3 (其莫耳體積為 $33.57 \text{cm}^3/\text{mole}^{[7]}$) 為主要腐蝕產物，而當在未塗漆時，於 100% 相對溼度條件下，將會有部分 H_2O (水汽) 與氧化鐵反應(即生成帶結晶水之氧化鐵)^[8]，反之，鋼材預塗漆後，水汽將因耐熱漆扮演阻礙角色而無法附著，進而降低鋼材之腐蝕反應速率，使鋼材在塗漆後有較佳的抗蝕性。經由轉換後求出 20 年後不同區域之兩式鋼材的腐蝕深度如表-5 所列；由表中可知實驗室內評估在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 間 A516 母材之腐蝕深度為 $0.15 \sim 0.49 \text{mm}$ 、鉸道約為 $0.3 \sim 0.58 \text{mm}$ 而熱影響區約為 $0.36 \sim 0.59 \text{mm}$ 之間，而 304 不銹鋼之腐蝕深度更低，母材約為 $0.1 \sim 0.2 \text{mm}$ 、鉸道約為 $0.11 \sim 0.23 \text{mm}$ 而熱影響區

為 0.34~0.55mm 之間。

4-2 鋼材在戶外實際大氣環境的腐蝕特性

圖-5 為實際大氣腐蝕下 A516 碳鋼與 304 不銹鋼在母材與銲道區皆呈現兩段的腐蝕動力學，第一段遵守拋物線行定律的均勻腐蝕，其中由腐蝕速率常數經單位轉換後計算後，A516 碳鋼在母材區的腐蝕深度約為 0.036mm 而在銲道區約為 0.028mm，如表-6 所示；如前所述，在實際大氣環境下，兩式鋼材腐蝕重量增加之數據皆呈現前一段穩定的拋物線增重，而後一段趨於平坦而無增重的現象(如圖-5 所示)。雖然後段之動力學增重並不明顯，但母材及銲道試片上發現清楚的孔蝕生成，並由 SEM 下觀測 A516 之橫截面，皆可發現有明顯的孔蝕及部分裂縫存在(如圖-7 所示)，可推測其腐蝕行為已由均勻腐蝕轉變為孔蝕行為。而表-7 為 A516 母材與銲道在 983 天、1251 天、1487 天和 1614 天之平均孔蝕深度，並藉此推測孔蝕的增長速率，如圖-8 所示。其中 A516 母材在 434 天至 947 天並無法量測到孔蝕深度，可推測 A516 母材在這段時間內應該是由均勻腐蝕轉換為孔蝕的潛伏期；而 A516 銲道區在 355 天至 725 天為其孔蝕的潛伏期，顯示其潛伏期較母材短。另一方面，304 不銹鋼在實際大氣腐蝕下，亦呈現兩種不同的腐蝕行為，在前一段遵守拋物線的均勻腐蝕下，推測 20 年後母材區的腐蝕深度約

為 0.016mm，而銲道區約為 0.017mm(如表-6)；但其後段之腐蝕動力學增重亦不明顯，然而在一連串母材與銲道試片的 SEM 橫截面顯微分析中，並沒有觀察到任何明顯的孔蝕情形，因此，我們推測若不是 304 不銹鋼的抗蝕性極優，則就是它要發生孔蝕現象的潛伏期很長，無法在現階段的五年計畫中量得明顯的孔蝕深度，這個問題仍待進一步研究。

4-3 室內與戶外腐蝕環境下造成差異之比較

從上面的結果與討論可知，200°C 之兩式鋼材在戶外真實環境的腐蝕速率(以前一段拋物線之腐蝕速率為主)較室內模擬含 NaCl 水汽所得之腐蝕速率為慢，其相差約有 1 個數量級(以計算 20 年後侵蝕總深度做比較)，造成兩種不同環境下的腐蝕速率差異原因可能如下：在室內模擬環境下空氣流量是控制 200c.c./min 通過過飽和氯化鈉水溶液所形成 100% 相對濕度的腐蝕環境是在穩定而加速腐蝕條件下進行量測，然而在戶外實際大氣環境卻是受到溫度控制不易(變動可達 $200 \pm 30^\circ\text{C}$)、天氣濕度不定和空氣流通量改變的真實腐蝕環境，其結果自然較在實驗室評估的為低。

另一方面，針對在戶外實驗下，A516 有明顯的孔蝕情形發生，且孔蝕在鋼材曝露上述氣氛下達兩年之後才發生，而實驗室之監測考量時效問題及加速腐蝕(較嚴苛條件)並沒有持續到兩年的時間，故無孔蝕

現象出現。事實上孔蝕的發生機制往往受溫度、濕度及材料組成成份而有極大的差異性。

鋼材在 200°C 戶外含 NaCl 水汽環境下腐蝕時，起初因鋼材表面完全曝露在腐蝕環境下，此時所有表面皆能與腐蝕源發生反應，初始可能由界面反應，在非常短時間內生成極薄($\leq 100\text{nm}$)的腐蝕層^[9]，之後由於腐蝕層之厚度增加，改由金屬(鐵)離子往外擴散及腐蝕源之陰(氧、氯等)離子往內擴散來控制整個腐蝕，因此，304 及 A516 鋼材在前一段腐蝕時間內皆呈現穩定的拋物線式增重趨勢，此時皆屬於均勻腐蝕的範圍。

但當時間再增加時，長期監測一年後增重逐漸減緩，至兩年後發現兩式鋼材之增重情形趨於平坦(即增重不明顯)，且在 A516 鋼材(母材及含鋁道材)都有明顯的孔蝕現象，顯示 A516 鋼材在(母材 434 天、鋁道 355 天)之後由均勻腐蝕轉變成為不均勻腐蝕行為。根據文獻所載^[10]，孔蝕的發生一般須經一定潛伏期且多在鋼材表面能量較高的區域(如晶界、差排堆積、自由表面，甚至其他缺陷位置等)優先發生，故以本研究發現 A516 鋼材在經過一段潛伏期後，鋼材由均勻腐蝕轉變成為不均勻之孔蝕，顯示 A516 的抗蝕性質大幅降低。相對地，304 不銹鋼並無明顯的孔蝕發生，顯示 304 不銹鋼在相同條件下抗蝕性質較為優異。

此外，一般文獻^[11]發現 304 不銹鋼在室溫含氯環境下的水溶液亦

有孔蝕發生，且它的孔蝕速率會由氯離子濃度的增加，而有明顯地加速特性，且氯離子在 304 不銹鋼的蝕孔區會有“自行催化”^[12](autocatalytic nature)效應，使孔蝕發生極快(相對其潛伏期極短)。然而，在本研究中 304 不銹鋼在 200°C 高溫下，鋼材表面的相對濕度(水氣附著)較低，故反而不利孔蝕在其表面成核與成長的可能，因此，經過近五年來監測，並沒有任何孔蝕現象發生。

五、結論與建議

室內部分

1. 在模擬 NaCl 水汽環境下，304SS、A516 鋼材經塗漆後，確實能進一步地降低其腐蝕速率。
2. 316 不銹鋼與 304 不銹鋼鍍鹽後在模擬 NaCl 水汽環境下，其腐蝕速率相差不多，若以商用價值作為考量，將建議以 304 不銹鋼為主要鋼材使用。

戶外部分

由實際大氣之腐蝕實驗得知鋼材之腐蝕動力學於後期呈現近乎水平趨勢，但在含銻道之A516鋼材則呈現嚴重的孔蝕現象，並經孔蝕數據式的推導可知在使用20年後可能產生1.216mm之孔蝕深度，若要產生6mm的孔蝕深度預估將近有99年。但由於孔蝕的數目及深度的變化大且孔蝕通常需要一段潛伏期，一旦開始則孔蝕會以逐漸加速的方式成

長，故若使用於貯存核燃料之鋼質護筒以保守的評估而言，304不銹鋼較A516鋼更有效益。

六、參考文獻

- 1、 Sierra Nuclear Corp., Structure Analysis & Thermal Evaluation, (1994) P. 3-28.
- 2、 劉炳志, 海洋大學材料工程研究所碩士論文(2000).
- 3、 柏林油漆公司塗漆施工規範(1995).
- 4、 林東和, 海洋大學材料工程研究所碩士論文(1997).
- 5、 G. C. Allen J. M. Dyke, S .J. Harris, and A. Morris, Oxidation of Metals Vol.29, Nos.5/6 (1988) 391.
- 6、 C. Wagner, Z. phys. Chem., **21**, 25, 1933.
- 7、 W., Deer, R., Howie, and J., Zussman, Rock Forming Minerals, 5 (1961) 73.
- 8、 Per Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Science Publishing Co., (1988).
- 9、 T. Valand, Corrosion Science, **9** (1969) P.577.
- 10、 Willian F. Smith, Foundations of Materials Science and Engineering, 2nd ed, p690, 1994.
- 11、 M. G Fontana and N. D. Greene, Corrosion Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill, 1978.
- 12、 M G Fontana, Corrosion Engineering, 3rd ed., p66~69 McGraw-Hill, 1987.

表-1 500°C 耐熱漆之化學成分

500°C 耐熱漆	化學成份(wt%)	
	Zn	4.82
	Al	12.70
	Si	25.73
	P	6.79
	Ti	12.01
	O	37.95

表-2 模擬含 NaCl 水汽環境的實驗參數

鋼材種類	A516 壓力容器用鋼
	304ss 不銹鋼
試片尺寸	約 25mm(長) X 20mm(寬) X 0.2mm(厚)
試片重量	控制在 0.7 g 左右
彈性係數	0.0256 g / cm
恆溫槽溫度	88 °C
鹽份來源	過飽和食鹽 (NaCl) 水溶液
空氣流量	200 cm ³ / min.
環境濕度	相對濕度(R.H.) = 100 %
鹽沉積量	2 mg / cm ²
實驗溫度	200 °C、300 °C、400 °C
保溫裝置	150 °C

表-3 真實大氣腐蝕實驗的實驗參數

鋼材種類	A516 壓力容器用鋼
	304ss 不銹鋼
試片尺寸	母材、銲道約 75mm(長) X 50mm(寬) X 6mm(厚) 熱影響區約 40mm(長) X 15mm(寬) X 6mm(厚)
試片重量	母材、銲道約在 170g 左右 熱影響區約在 15g 左右
實驗溫度	200 °C
離海岸距離	約 300 m
離地高度	約 25 m
年平均溫度	22 °C
年平均雨量	3500 mm
年平均濕度	81 %
有無日照	無
有無雨淋	無

表-4 比較表面處理條件對塗漆未鍍鹽之(a)A516 鋼材與(b)304SS 在含 NaCl 水汽環境下 300°C 至 400°C 之腐蝕速率常數值。

(a)

單位：g²/cm⁴/sec

腐蝕溫度	表面處理條件	腐蝕速率常數值
300°C	塗漆	4.75×10^{-14}
	未塗漆	8.35×10^{-14}
400°C	塗漆	5.95×10^{-14}
	未塗漆	4.29×10^{-13}

(b)

單位：g²/cm⁴/sec

腐蝕溫度	表面處理條件	腐蝕速率常數值
300°C	塗漆	1.74×10^{-14}
	未塗漆	2.95×10^{-14}
400°C	塗漆	5.76×10^{-14}
	未塗漆	7.56×10^{-14}

表-5 A516 碳鋼與 304 不銹鋼於溫度 200°C~400°C 時模擬含 NaCl 水汽環境下，使用 20 年後推測之腐蝕層厚度。

A516 碳鋼	200°C	300°C	400°C
母材塗漆	-----	0.16 mm	0.18 mm
母材未塗漆	0.15 mm	0.43 mm	0.49 mm
銲道未塗漆	0.30 mm	0.45 mm	0.58 mm
熱影響區未塗漆	0.36 mm	0.48 mm	0.59 mm

304 不銹鋼	200°C	300°C	400°C
母材塗漆	-----	0.1 mm	0.18 mm
母材未塗漆	0.10 mm	0.13 mm	0.20mm
銲道未塗漆	0.11 mm	0.14 mm	0.23 mm
熱影響區未塗漆	0.34 mm	0.46 mm	0.55 mm

表-6 A516 與 304SS 之母材與鐸道於 200°C 實際大氣環境下，使用 20 年後推測之腐蝕層厚度(依前一段拋物線速率常數來計算)。

	母材	鐸道
A516 碳鋼	0.036 mm	0.028 mm
304 不銹鋼	0.017 mm	0.018 mm

表-7 孔蝕生成後，孔蝕深度與腐蝕時間之關係式。

(a)A516 母材

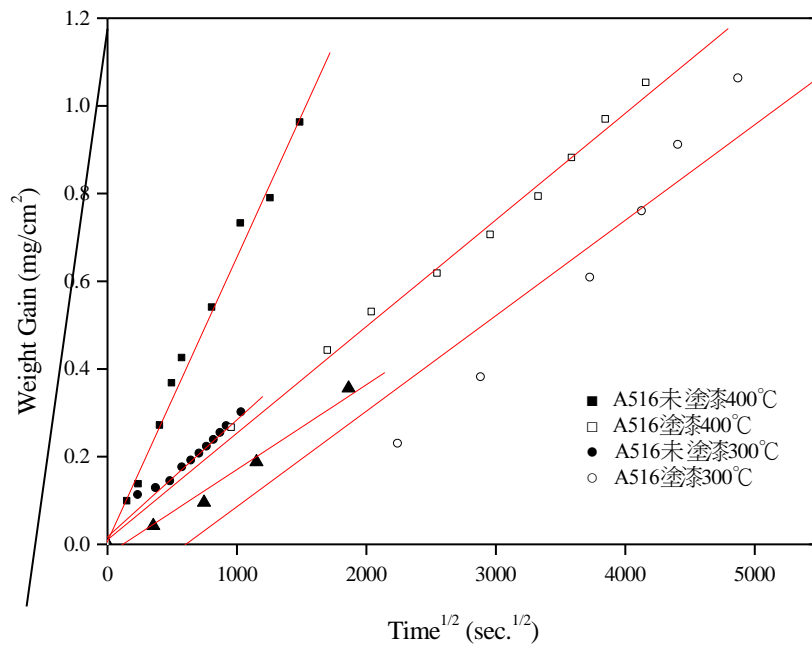
A516 母材	1251 天	1487 天	1614 天
1	33.55(最深)	50.46	58.34
2	26.74	59.38(最深)	65.12(最深)
3	24.58	57.41	64.37
平均	28.38 μ m	55.75 μ m	62.61 μ m
標準差	28.38 \pm 1.4	55.75 \pm 2.79	62.61 \pm 3.13

(b)A516 鐳道

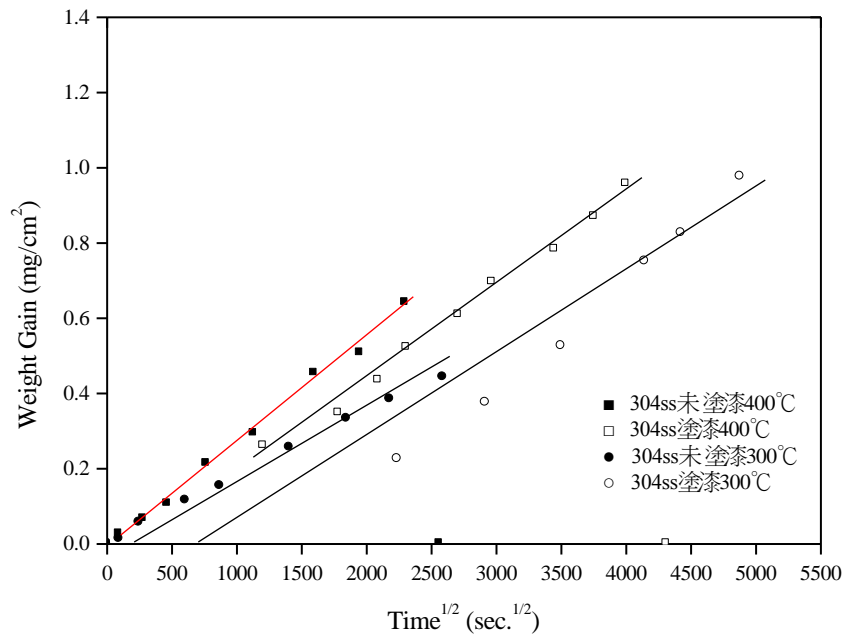
A516 鐳道	983 天	1251 天	1487 天	1614 天
1	45.71(最深)	108.32	135.43	165.52(最深)
2	37.42	115.29(最深)	146.57(最深)	157.53
3	44.76	95.98	142.64	155.01
平均	42.63 μ m	106.53 μ m	141.58 μ m	159.32 μ m
標準差	42.63 \pm 2.13	106.53 \pm 5.33	141.58 \pm 7.08	159.32 \pm 7.97

(c) 預估孔蝕發生後 20 年之孔蝕深度

A516	20 年(平均)	20 年(最深)
母材	0.616mm	0.695mm
鐳道	1.216mm	1.244mm



(a) A516



(b) 304 SS

圖-1 塗漆與未塗漆之 A516 鋼材與 304SS 試片在含 NaCl 水汽環境下，於溫度 300°C 及 400°C 時單位面積重量增加與(時間)^{1/2} 的關係曲線。

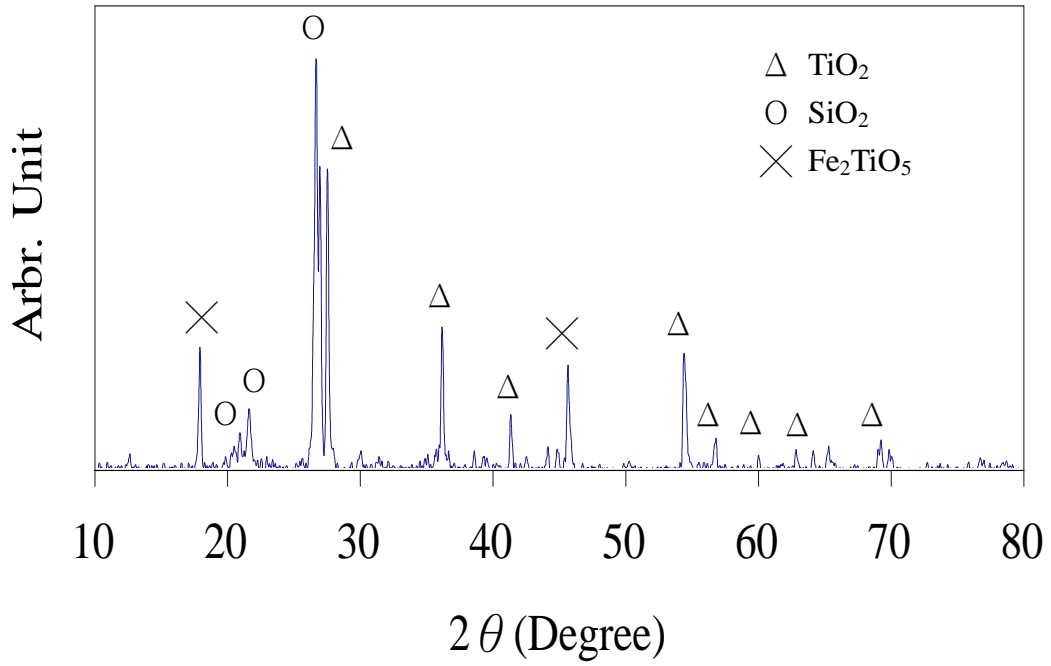


圖-2 塗漆未鍍鹽之 A516 鋼材在模擬含 NaCl 水汽環境下溫度 300°C 腐蝕 6619 小時之 X-光繞射分析圖。

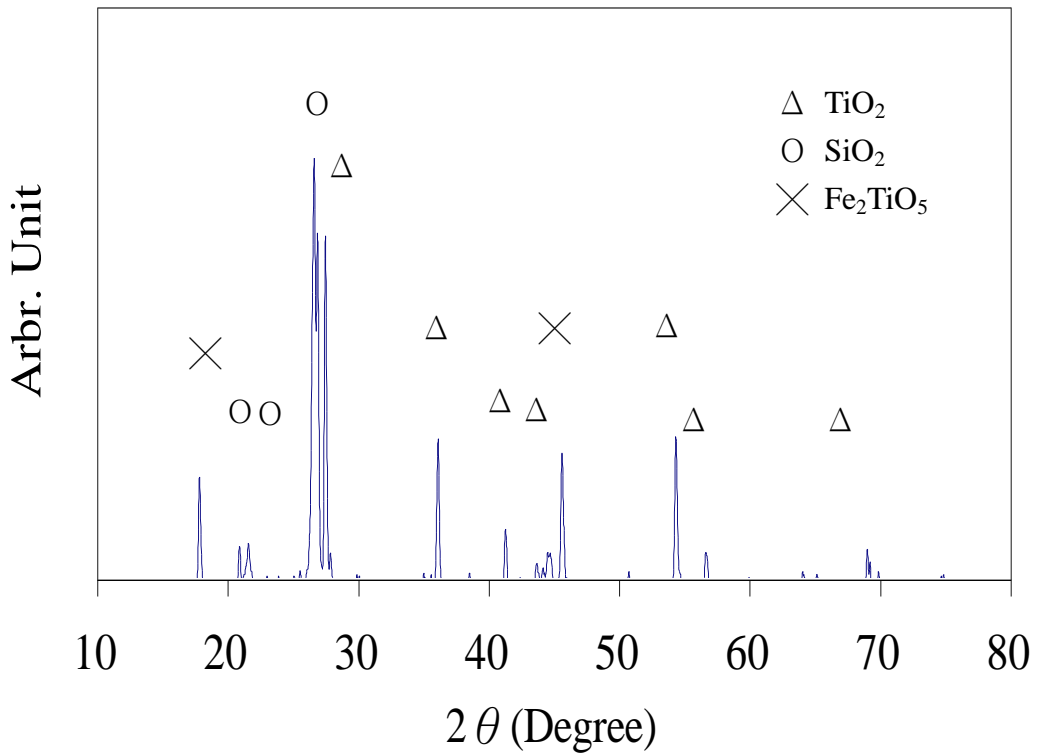


圖-3 塗漆未鍍鹽之 304SS 在模擬含 NaCl 水汽環境下溫度 300°C 腐蝕

6619 小時之 X-光繞射分析圖。

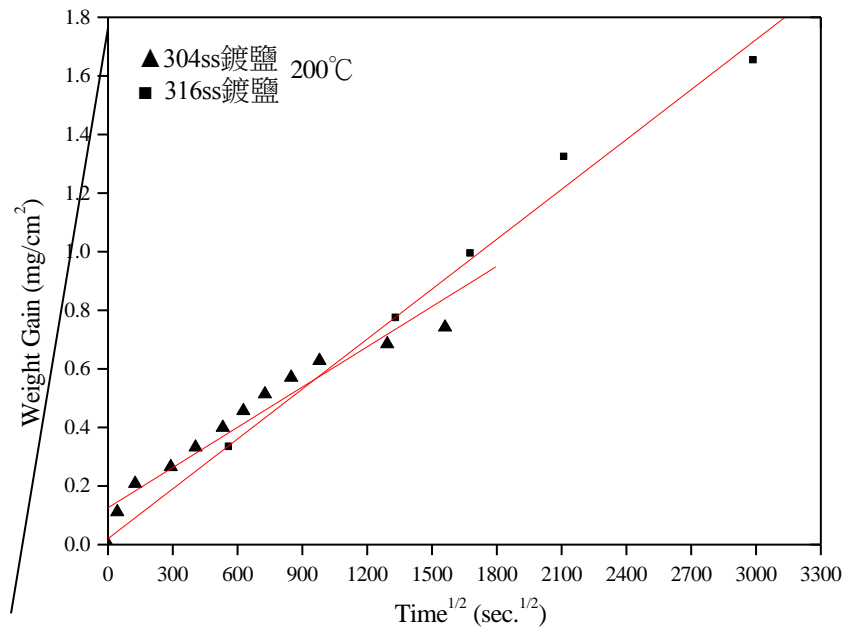
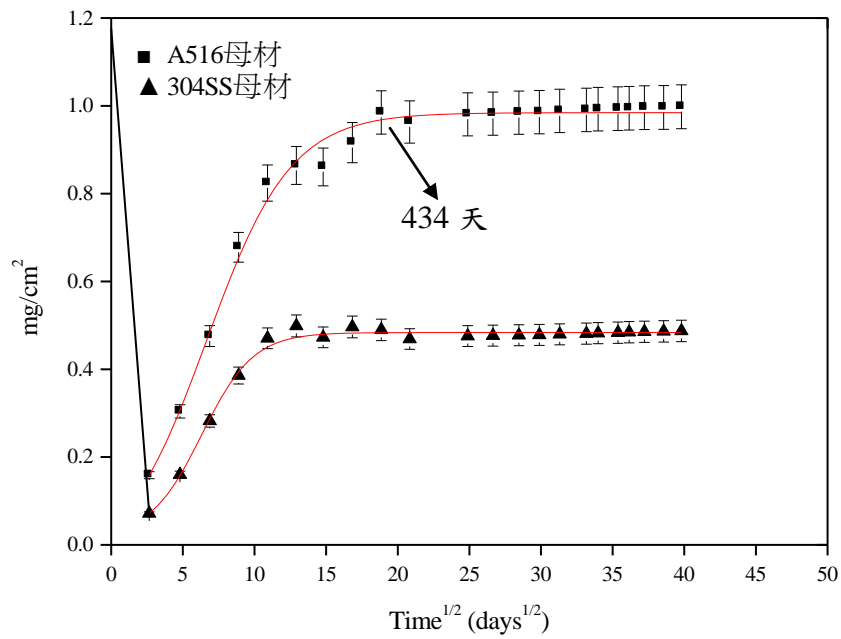
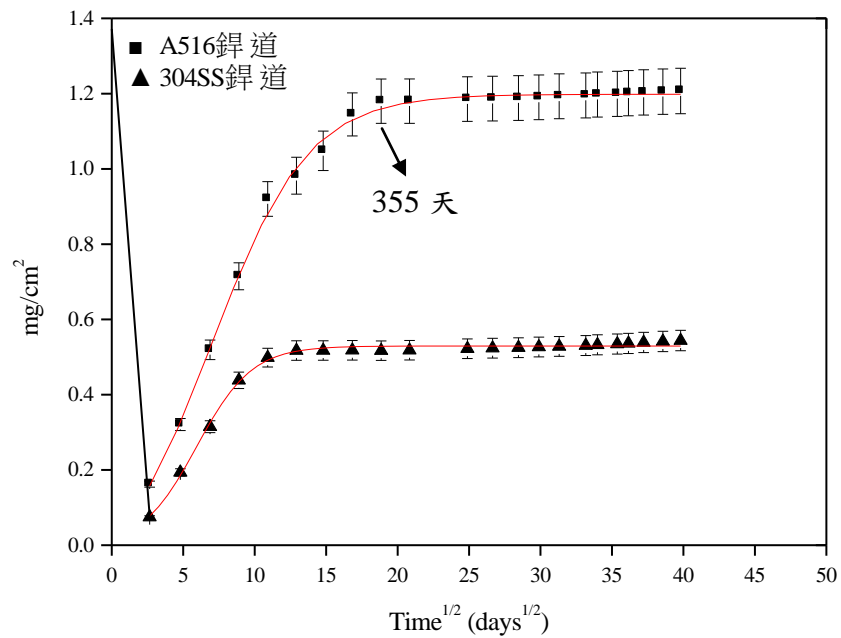


圖-4 鍍鹽之 304SS 與 316SS 在溫度 200°C 模擬含 NaCl 水汽環境腐蝕之單位面積重量增加與時間二分之一的關係曲線。



(a)母材



(b)銲道

圖-5 實際大氣環境下 A516 及 304ss 母材及銲道試片在 200°C 單位面積

之腐蝕重量增加與時間的關係。

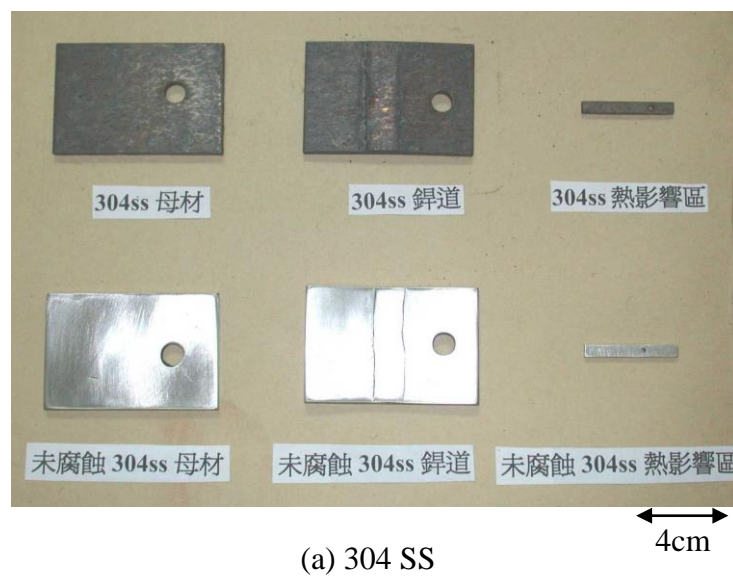
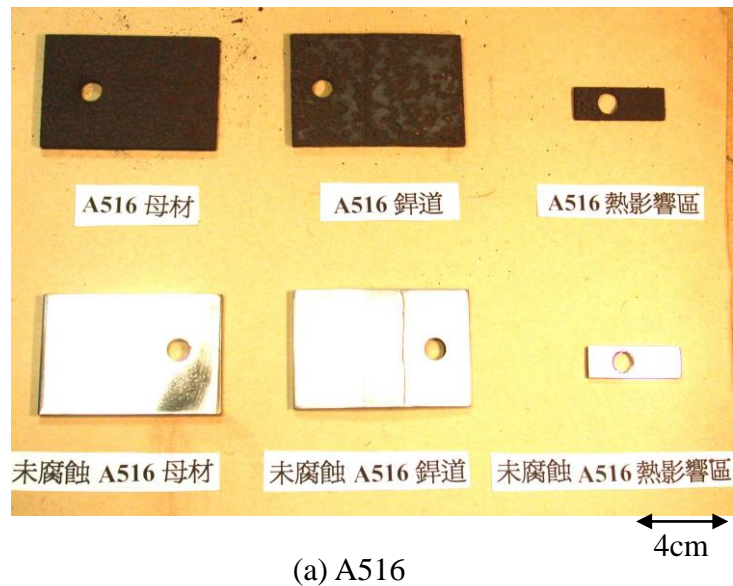
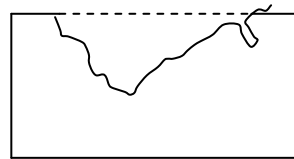
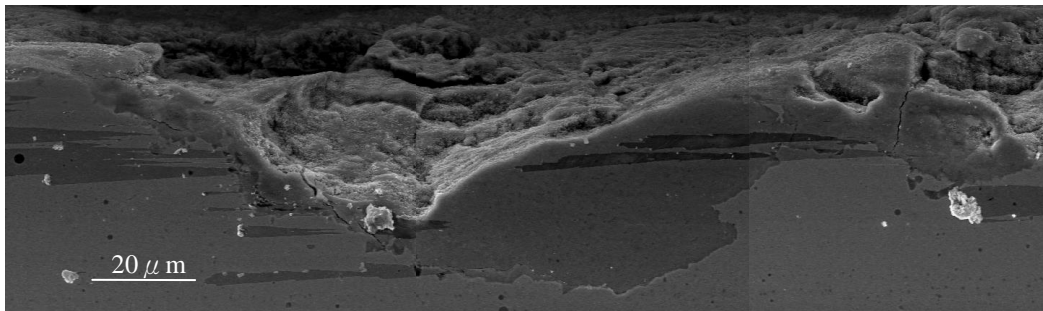


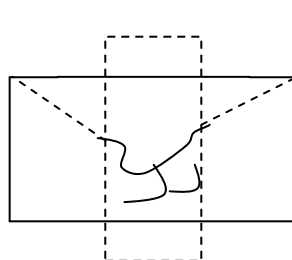
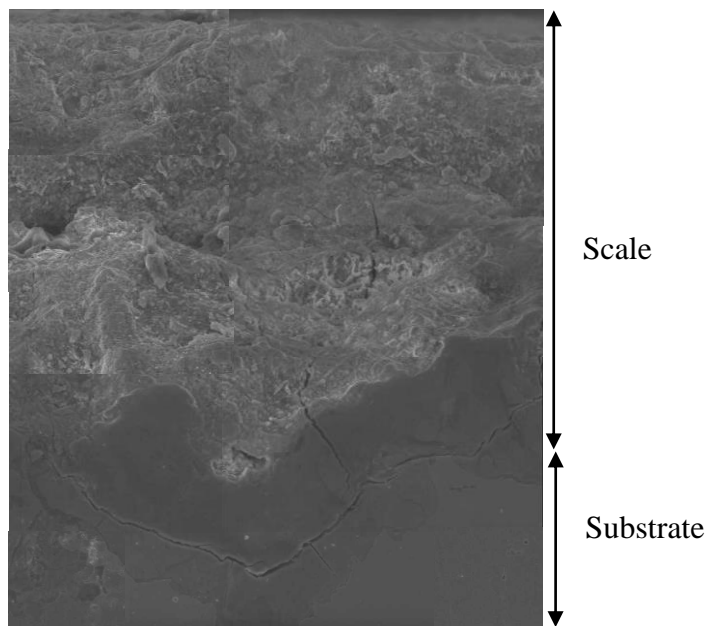
圖-6 為 A516 鋼材及 304SS 母材、銲道及熱影響區試片在實際大氣環

境下，於 200°C 腐蝕 1473 天後的表面外觀。



→ 示意圖

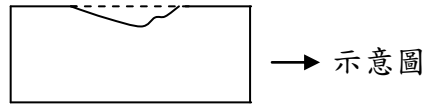
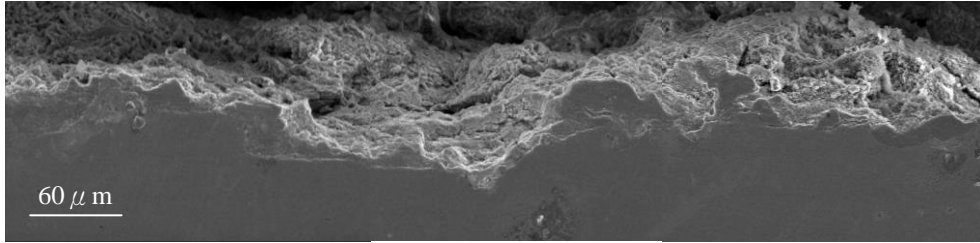
(a) 鐳道腐蝕 983 天



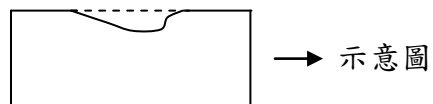
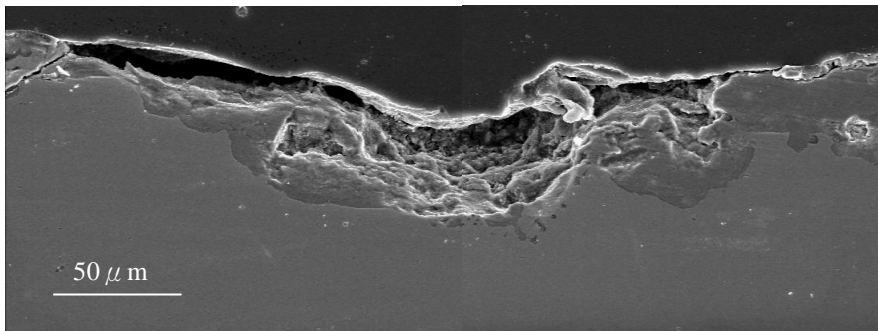
→ 示意圖

(b) 鐳道腐蝕 1208 天

圖-7 A516 在實際大氣環境腐蝕不同天數之橫截面



(c) 母材腐蝕 1487 天(續上頁)



(d) 母材腐蝕 1614 天(續上頁)

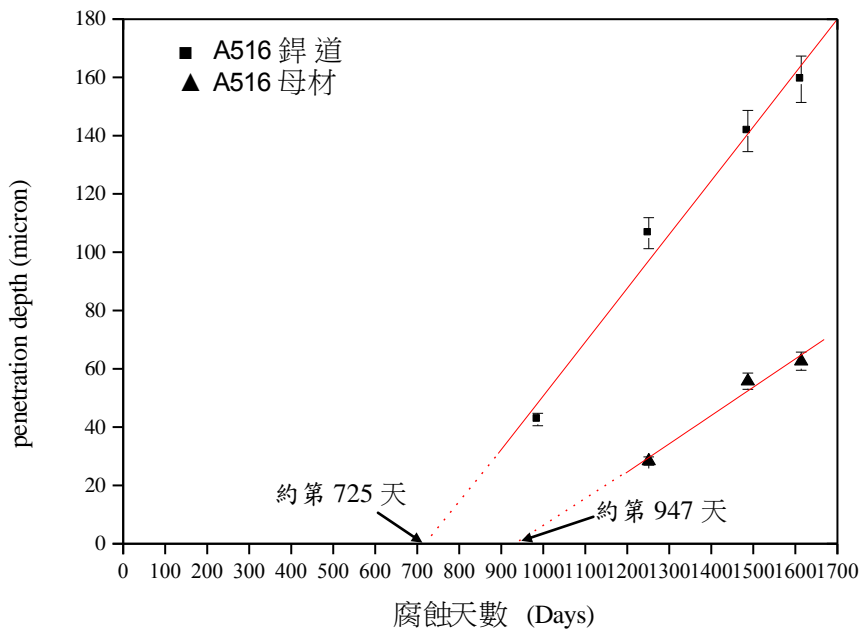


圖-8 A516 在實際大氣腐蝕下母材與銲道之孔蝕增長趨勢圖